

Identificação de fontes de poluição em colectores com recurso a espectros *UV-Vis*

João Pedro Ferreira de Almeida

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia Civil

Orientador: Prof.^a Doutora Filipa Maria Santos Ferreira

Co-Orientador: Prof.^a Doutora Rita Sofia Dias Salgado Brito

Júri

Presidente: Prof. Doutor António Alexandre Trigo Teixeira

Orientador: Prof.^a Doutora Filipa Maria Santos Ferreira

Vogal: Prof.^a Nídia Dana Mariano Lourenço de Almeida

Julho 2016

Agradecimentos

Os agradecimentos aqui expostos dirigem-se àqueles que directa ou indirectamente contribuíram para a concretização do meu percurso académico e fazem de mim quem sou.

Em primeiro lugar tenho de agradecer à minha família, porque é graças a ela que me moldei e tornei quem sou, com todos os meus defeitos e virtudes. Especialmente aos meus pais por me incentivarem tanto, mesmo quando eu não acreditava em mim e me deram a possibilidade de me tornar engenheiro. À minha irmã pela motivação que me traz pela sua postura de guerreira e empenho em todas as vertentes da sua vida. À minha madrinha pelos desabafos e modelo de sucesso académico. Às minhas sobrinhas que tornam os dias melhores, e me fazem sorrir quando me chamam: "Titio".

Aos amigos que aturam todas as minhas singularidades. Em especial à Vanessa, a quem me confesso sem me sentir vulnerável. À Nisa pela cumplicidade, à Érica porque é um mimo. Também não esqueço o Pedro, o Tiago e o Sérgio pelos momentos partilhados enquanto estudámos e vivemos juntos, que ficarão para sempre guardados.

Não posso deixar de agradecer a todos os técnicos da SIMTEJO, pela disponibilidade e ajuda sempre que foi necessária na concretização deste trabalho.

À professora Rita Brito pela paciência inesgotável que sempre demonstrou comigo, mesmo quando me esqueci de uma reunião, ou quando colocava as questões mais absurdas.

Agradeço também à professora Filipa pela confiança depositada, prontidão, esclarecimentos e incentivos.

Obrigado a todos vós.

Resumo

No contexto da drenagem urbana, a protecção das águas superficiais dos efeitos das descargas de águas residuais tem assumido uma importância crescente. Em resultado da actividade humana verifica-se por vezes a contaminação dos meios hídricos, devido não só ao fenómeno de poluição difusa, mas também a descargas pontuais de efluentes (como os provenientes de indústria ou agro-pecuária e descargas de águas residuais urbanas insuficientemente tratadas).

Actualmente, a qualidade das águas é avaliada com base em parâmetros físico-químicos e microbiológicos. No entanto estes parâmetros e bactérias não permitem a identificação da fonte de contaminação existente nos efluentes. Por outro lado, como são testes e análises demoradas e não permitem obter resultados em tempo real não podem ser usados como sistema de alerta.

No presente estudo avalia-se se a análise de componentes principais (*ACP*) aplicada a espectros na gama Ultravioleta-Visível (*UV-Vis*) permite a identificação, em tempo real, de variações da qualidade da água e tipo de efluente, nomeadamente por aumento da carga orgânica.

Os resultados apresentados evidenciam que os espectros *UV-Vis* obtidos em amostras de águas residuais incluem informação que pode ser usada para a monitorização da água residual em sistemas de drenagem urbana. A aplicação da análise *ACP* sustenta o potencial da monitorização com espectros na gama *UV-Vis*, uma vez que esta abordagem permite a identificação de situações anómalas ou de alterações na matriz de qualidade do efluente, como as resultantes de descargas de caudais com poluentes industriais. A adequação do modelo *ACP* para a detecção de anomalias foi comprovada para três tipos de efluentes contaminantes de origem industrial, usando duas componentes principais. Através dos resultados obtidos julga-se que, se os espectros de efluentes industriais provenientes de indústrias conhecidas forem incluídos no modelo *ACP*, os scores obtidos nesse modelo podem ser usados para identificação, em tempo real, desse tipo de descarga.

Palavras-chave:

Espectro *UV-Vis*, análise de componentes principais, efluentes industriais, fontes de poluição.

Abstract

In the context of urban drainage, the protection of surface waters of the effects of wastewater discharges has assumed increasing importance. As a result of human activity, there is sometimes contamination of water resources due not only to the phenomenon of diffuse pollution, but also as a result of specific effluent discharges (such as those from different industries or farming and by some discharges of insufficiently treated urban wastewater).

Currently, wastewater quality evaluation is based on physicochemical and microbiological parameters (contaminants indicators). However, these parameters do not allow the identification of the source of contamination in the effluents. On the other hand, these tests are time-consuming analysis and do not provide real-time results, therefore they cannot be used as a warning system in a bathing areas or at the entrance of a wastewater treatment plant (*WWTP*).

The present study evaluates whether the principal component analysis (*PCA*) applied to the spectra in the range Ultraviolet-Visible (*UV-Vis*) allows the real time identification of wastewater quality variations or types, in particular due to the increase of organic load.

The results show that the *UV-Vis* spectra obtained from wastewater samples includes information that can be used to monitor variations of the quality of wastewater in urban drainage systems. The application of *PCA* presents the potential to monitor wastewater quality using *UV-Vis* range spectra, since this approach allows identification of anomalies or changes in effluent quality matrix that result from the discharge of industrial effluents. The suitability of the model for *PCA* anomaly detection has been demonstrated for two types of industrial effluents. From the results obtained it is believed that, if the spectra of known industrial effluents are included in the *PCA* model, the scores obtained in this model can be used to identify, in real time, this type of discharges.

Keywords:

UV-Vis Spectrum, principal component analysis, industrial wastewater, pollution sources.

Índice

1	Introdução	1
1.1	Motivação.....	1
1.2	Objectivos.....	2
1.3	Estrutura.....	2
2	Enquadramento	4
2.1	Características de qualidade de efluentes domésticos e industriais.....	4
2.2	Espectrofotometria UV-VIS	5
2.2.1	Enquadramento.....	5
2.2.2	Princípios básicos.....	6
2.2.3	Aplicabilidade em águas residuais.....	13
2.3	Análise de componentes principais- ACP	18
2.3.1	Fundamentos / Considerações introdutórias	18
2.3.2	Requisitos para a aplicação dos modelos ACP.....	22
2.3.3	Pré-processamento de matrizes	23
2.3.4	Determinação da complexidade do modelo	24
2.3.5	Aplicação da ACP em águas residuais.....	26
3	Caso de Estudo	28
3.1	Considerações gerais.....	28
3.2	Objectivo das campanhas.....	29
3.3	Localização da recolha das amostras	30
4	Metodologia	32
4.1	Procedimento.....	32
4.2	Campanhas experimentais e processamento das amostras	32
4.3	Aquisição de espectros UV-Vis	34
4.4	Análise preliminar dos espectros	37
4.5	Construção de modelos ACP	38
5	Apresentação e discussão dos resultados	41

5.1	Resultados das campanhas	41
5.2	Modelos <i>ACP</i>	44
5.2.1	Caracterização dos modelos.....	44
5.2.2	Modelo 1	45
5.2.3	Modelo 2	50
6	Conclusões e perspectiva de trabalhos futuros	54
6.1	Conclusões e perspectiva de trabalhos futuros	54
6.2	Perspectiva de trabalhos futuros	54
	Bibliografia	56

Índice de figuras

Figura 1 – Linhas de Fraunhofer (Massachusetts Institute of Technology)	6
Figura 2 – Onda electromagnética (Boutet, 2007)	7
Figura 3 – Espectro electromagnético (Ruryk, 2007)	7
Figura 4 – Interação de um fóton com uma molécula (adaptado de Burgess, 2007)	8
Figura 5 – Variação da absorvência em função da espessura da amostra	10
Figura 6 – Variação da percentagem de transmitância em função da espessura da amostra	10
Figura 7 – Fenómenos ópticos que podem acontecer quando a radiação incide numa amostra (adaptado de Datateca)	11
Figura 8 – Exemplo de um espectro de absorção de uma amostra.	11
Figura 9 – Esquema geral de um espectrofotómetro (Thomas M. , 1996).....	12
Figura 10 – Espectro <i>UV-VIS</i> de uma água residual e exemplos de diferentes parâmetros de qualidade correlacionáveis.....	17
Figura 11 – Exemplos de espectros <i>UV-Vis</i> de águas residuais com diferentes concentrações (adaptado de Vaillant, 2002)	18
Figura 12 – Transformação de coordenadas num modelo ACP	19
Figura 13 – Gráfico de dispersão de scores num modelo ACP	21
Figura 14 – Distribuição <i>Normal</i> (tracejado) e <i>t-student</i> (t_5)	22
Figura 15 – Esquematização do método <i>k-fold</i> (retirado de Pires, 2014)	Erro! Marcador não definido.
Figura 16 – Esquematização do método <i>random subsets</i> (retirado de Pires, 2014)	Erro! Marcador não definido.
Figura 17 – Esquematização do método <i>leave-one-out</i> (retirado de Pires, 2014)	Erro! Marcador não definido.
Figura 18 – Esquematização do método <i>contiguous blocks</i> (retirado de Pires, 2014)	Erro! Marcador não definido.
Figura 19 – Número de <i>CP</i> a incluir no modelo através do gráfico scree-test	25
Figura 20 – Variação de <i>RMSEC</i> e <i>RMSECV</i> , com o aumento da complexidade do modelo (adaptado de Brito, 2012).....	25
Figura 21 – Sistema de drenagem de Frielas.....	29
Figura 22 –Locais de recolha de amostras de ARD e ARI.....	30
Figura 23 –Câmara de visita utilizada para a recolha das amostras de efluente de matadouro.	31
Figura 24 – Esquematização da metodologia aplicada no estudo.	32
Figura 25 – Colector que descarga o efluente da indústria na rede de drenagem	33
Figura 26 – Recolha de amostras durante a campanha	33
Figura 27 – Amostras compósitas de efluente de queijaria com água residual doméstica.	34
Figura 28 – Amostras compósitas de efluente de matadouro com água residual doméstica.	34
Figura 29 – Equipamento submersível utilizado na aquisição dos espectros	35

Figura 30 – Equipamento submersível utilizado na aquisição dos espectros	36
Figura 31 – <i>Software</i> utilizado na aquisição dos espectros electromagnéticos	36
Figura 32 – Procedimento laboratorial para aquisição de espectros <i>UV-Vis</i> em laboratório num espectrofotómetro submersível, Spectro::lyser da S::can	37
Figura 33 – Desvios em duplicados de amostras.....	37
Figura 34 – Ruído em duplicados de amostras.....	38
Figura 35 – Procedimento para inclusão ou rejeição de espectros identificados como <i>outliers</i> no modelo <i>ACP</i>	40
Figura 36 – Espectro <i>UV-Vis</i> de algumas amostras de efluentes ARI de Desmanche de aves	42
Figura 37 – Espectros médios das diferentes águas residuais recolhidas	44
Figura 38 – Resultados do modelo 1: gráfico de <i>scores</i> das amostras de ARD utilizadas na construção do modelo, com a identificação do intervalo de confiança de 95%.....	46
Figura 39 – Resultados do modelo 1: gráfico de <i>scores</i> das amostras de ARI de Queijaria, com a identificação do intervalo de confiança de 95%.....	47
Figura 40 – Resultados do modelo 1: gráfico de <i>scores</i> das amostras de ARI de desmanche de aves, com a identificação do intervalo de confiança de 95%.....	48
Figura 41 – Resultados do modelo 1: gráfico de <i>scores</i> das amostras de ARI de matadouro, com a identificação do intervalo de confiança de 95%.....	49
Figura 42 – Resultados do modelo 1: gráfico de <i>scores</i> das amostras de ARI de vacaria, com a identificação do intervalo de confiança de 95%.....	50
Figura 43 – Resultados do modelo 2: gráfico de <i>scores</i> das amostras de ARD utilizadas na construção do modelo, com a identificação do intervalo de confiança de 95%.....	51
Figura 44 – Resultados do modelo 2: gráfico de <i>scores</i> das amostras de ARI de Queijaria, com a identificação do intervalo de confiança de 95%.....	52
Figura 45 – Resultados do modelo 2: gráfico de <i>scores</i> das amostras de ARI de desmanche de aves, com a identificação do intervalo de confiança de 95%.....	53

Índice de tabelas

Tabela 1 – Características de águas residuais de diferentes origens	5
Tabela 2 – Algumas moléculas com cromóforos que absorvem na gama <i>UV</i> , adaptado de Workman <i>et al.</i> , (1998)	9
Tabela 3 – Tipos de detectores de radiação na gama <i>UV-Vis</i> e suas gamas de funcionamento, adaptado de Workman <i>et al.</i> , 1998	13
Tabela 4 – Aplicações de espectrofotometria <i>UV-VIS</i> na monitorização da qualidade da água	16
Tabela 5 – Vantagens e desvantagens da espectrofotometria <i>UV-VIS</i> na monitorização da qualidade da água	17
Tabela 6 – Distribuição da amostra pelos grupos de treino, teste e previsão Erro! Marcador não definido.	
Tabela 7 – Características dos locais de recolha das amostras	31
Tabela 8 – Amostras compósitas de efluente industrial (ARI) e água residual doméstica (ARD).....	34
Tabela 9 – Características das campanhas experimentais	41
Tabela 10 – Absorvência de amostras de ARI de Desmanche de Aves a diferentes comprimentos de onda	42
Tabela 11 – Número de elementos	43
Tabela 12 – Modelos <i>ACP</i> para análise matricial.....	44

Abreviaturas

A-Amostra de efluente proveniente de indústria de desmanche de aves

ACP - Análise de Componentes Principais

ARD- Água residual doméstica

ARI-água residual industrial

CBO- carência bioquímica de oxigênio

CEHIDRO -Centro de Estudos de Hidrossistemas

COT- carbono orgânico total

CP -Componentes principais

CQO -carência química de oxigênio

DECivil -Departamento de Engenharia Civil, Arquitectura e Georrecursos

Dil-amostra diluída

ETAR-Estação de tratamento de águas residuais

F- amostra de água da ETAR de Frielas

M-amostra de água de efluente de matadouro

MT-amostra compósita

PLS – (partial least squares) regressão por mínimos quadrados parciais

Q-amostra de água de efluente de queijaria

RMSE -erro quadrático médio

RMSEC – erro quadrático médio de calibração

RMSECV - erro quadrático médio de validação cruzada

RMSEP - erro quadrático médio de previsão

SST -sólidos suspensos totais

UE – União Europeia

UV-radiação ultravioleta

V-amostra de água de efluente de vacaria

VIS-visível

1 Introdução

1.1 Motivação

A protecção das águas superficiais dos efeitos das descargas de águas residuais tem assumido uma importância crescente no contexto da drenagem urbana, mas é uma preocupação que não vem de agora, mas já desde o meio da segunda metade do século XX. Em 2009 cerca de 50% da população mundial vivem em áreas urbanas, o crescimento acelerado dos grandes centros urbanos, associado ao desenvolvimento desordenado, provocou profundas alterações no ciclo hidrológico natural, que afectaram a qualidade de vida das populações e geraram impactos nos recursos hídricos. Regista-se a contaminação dos meios hídricos, motivada por descargas de efluentes contaminados, algumas pontuais (agro-pecuárias, industriais e algumas descargas de águas residuais urbanas insuficientemente tratadas que ainda subsistem), mas sobretudo por poluição difusa (agricultura e, em alguns casos, agro-pecuária derivada à exploração extensiva ou ao espalhamento de efluentes), que põem em causa o cumprimento dos objectivos de qualidade fixados para o meio ambiente.

Para responder a essa crescente pressão os países desenvolvidos criaram legislação específica para tentar limitar os impactos sobre os meios receptores, tal como a Directiva-Quadro da Água da União europeia, de modo a controlar e melhorar a fraca qualidade da água, por forma a prevenir problemas de saúde pública e promover a manutenção e melhoria da qualidade da água de zonas balneares. Actualmente a qualidade das águas é auditada com base em parâmetros físico-químicos e na presença de bactérias indicadores de contaminantes fecais (*Escherichia coli* (E. coli) e Enterococos intestinais (EI)). No entanto estes parâmetros e bactérias não permitem a identificação da fonte de contaminação dos efluentes, o que é de extrema relevância para corrigir o problema. Por outro lado, estes parâmetros são testes e análises demoradas e não permitem obter resultados em tempo real, pelo que não podem ser usados como sistema de alerta numa zona banear ou mesmo numa entrada de uma estação de tratamento de águas residuais (ETAR). Por vezes as cargas poluentes afluentes às estações de tratamento são relevantes e apresentam elevada toxicidade, o que leva a entre outros problemas de *Toxicity Shock* (redução do crescimento dos organismos heterotróficos, geralmente provocado por pesticidas ou indústria têxtil) e *inhabitation* (semelhante ao fenómeno anterior mas de maior gravidade, normalmente causado por efluentes hospitalares ou de indústria) (Garcia-Alvarez et al., 2009). Estes fenómenos impedem o normal funcionamento e, por vezes, podem resultar na paragem das estações de tratamento e conseqüente descarga directa dos efluentes até que o problema esteja resolvido.

A forma do espectro na gama Ultravioleta-Visível (UV-Vis) altera-se em resposta a variações da qualidade da água, nomeadamente por aumento da carga orgânica. A utilização de sistemas de monitorização contínua, com base na aplicação de técnicas espectrofotométricas, em drenagem urbana, constitui um importante passo para o aumento do conhecimento sobre as condições de funcionamento e, também, para servir como alerta precoce para a possibilidade de ocorrência de situações anómalas. A informação espectral obtida permite estimar parâmetros de qualidade da água, como a carência bioquímica de oxigénio (CBO) e os sólidos suspensos totais (SST), com o apoio de técnicas de exploração

estatística, uma vez conhecida a relação esperada entre o formato do espectro e o valor obtido para o parâmetro analítico em laboratório. A técnica de análise de componentes principais (*ACP*), uma ferramenta com elevado potencial em drenagem urbana, que analisa uma matriz extensa de dados, reduz a informação a um número limitado de factores independentes, estuda as características mais marcantes dos dados e destaca o que relaciona (ou diferencia) as várias grandezas em análise, veio complementar e auxiliar este género de estudos.

Neste contexto, a utilização de técnicas simples, rápidas e relevantes tais como o recurso a espectrofotometria deve ser considerada quando se pensa num método de detecção e alerta de fontes de poluição em linhas de água (Thomas M. , 1996).

1.2 Objectivos

O objectivo desta dissertação é avaliar o potencial para identificação de descargas indevidas em linhas de água, com recurso a espectros *UV-Vis* em tempo real, de forma a constituir um sistema de alerta face a descargas industriais. Os espectros seriam analisados através de procedimentos matemáticos que os caracterizam e diferenciam dos efluentes usuais, permitindo a identificação de uma descarga (indevida).

Em suma, o objectivo é propor uma metodologia que baseada na análise de componentes principais, e uma vez definidos os espectros *UV-Vis*, os comparar com as amostras previamente recolhidas, e analisar o potencial de identificação em termos de carga poluente.

1.3 Estrutura

A presente dissertação é constituída por 6 capítulos.

O capítulo 1 é reservado à relevância do tema, objectivos propostos na realização da dissertação e á estrutura da mesma.

No capítulo 2 é feito um enquadramento do tema e apresentadas algumas considerações julgadas pertinentes. Primeiramente são abordadas as características e qualidades dos efluentes residuais mais típicos. É feita uma revisão bibliográfica acerca da espectrofotometria *UV-VIS* e seus princípios físicos, e a aplicabilidade que esse estudo tem tido na análise de águas residuais; de seguida apresenta-se o potencial da espectrofotometria na gama de radiação ultravioleta-visível para a estimativa de parâmetros de qualidade da água. Também neste capítulo é apresentado o modelo estatístico que poderá ser utilizado para análise e estimativa de dados, o modelo *ACP* (análise de componentes principais), e os critérios de eficiência e aplicabilidade desse modelo.

No capítulo 3 apresenta-se o caso de estudo, descrevendo a localização e enquadramento do mesmo, assim como os objectivos das campanhas experimentais aplicadas a esse local.

No capítulo 4 são descritas todas as metodologias aplicadas no estudo, desde o modelo de recolha de amostras até ao procedimento laboratorial das amostras. São também descritas as metodologias

aplicadas para efectuar a análise matricial da informação espectral recolhida no espectrofotómetro de bancada.

No capítulo 5 são apresentados os resultados da aplicação da metodologia descrita ao caso de estudo, bem como a respectiva análise destes resultados.

Por fim, no capítulo 6 é feita uma síntese do trabalho e referem-se as conclusões relativas ao estudo efectuado na presente dissertação.

2 Enquadramento

2.1 Características de qualidade de efluentes domésticos e industriais

De acordo com Agência de Protecção Ambiental dos Estados Unidos, o termo águas residuais é definido como a água gasta ou usada por uma comunidade ou indústria que contém matéria dissolvida e suspensão, cerca de 99% é líquido enquanto o restante 1% é de resíduos sólidos.

A água residual doméstica (*ARD*) é o termo usado para caracterizar efluentes provenientes de residências, edifícios comerciais, indústrias, instituições ou quaisquer edificações que contenham sanitários e/ou cozinhas. A sua composição é em grande parte constituída por líquidos de hábitos higiénicos e das necessidades fisiológicas como urina, fezes, restos de comida, lavagem de áreas comuns. A sua composição inclui sólidos suspensos, sólidos dissolvidos, matéria orgânica, nutrientes (nitrogénio e fósforo) e organismos patogénicos (vírus, bactérias, protozoários e helmintos).

Efluente residual industrial ou água residual industrial (*ARI*) é o despejo líquido proveniente das mais variadas fontes (Bjelefeldt, 2009) de um estabelecimento industrial, compreendendo emanações de processo industrial, águas de refrigeração poluídas, águas pluviais poluídas e esgoto doméstico. As águas residuais das indústrias variam grandemente tanto em caudal como em carga poluente. Assim, é impossível atribuir valores fixos para os seus constituintes. Em geral, águas residuais industriais podem conter sólidos suspensos, dissolvidos e colóides. Além disso, podem ser excessivamente ácidas ou alcalinas e podem conter concentrações elevadas ou baixas de cromóforos. Estes resíduos podem conter inertes, materiais orgânicos tóxicos ou possivelmente patogénicos e bactérias. Várias indústrias apresentam nos seus efluentes industriais metais pesados, sendo bastante tóxicos para os seres vivos, alguns considerados agentes cancerígenos. O crómio é o mais encontrado nesses efluentes, mas também se destacam o mercúrio, o chumbo entre outros.

As formas mais comuns para caracterizar a massa líquida são as determinações físicas (temperatura, cor, turbidez, presença ou ausência de sólidos, etc.), as químicas (pH, alcalinidade, teor de matéria orgânica, etc.) e as biológicas (presença de bactérias, protozoários, vírus, etc). De forma expedita três grandes indicadores são usados na caracterização de efluentes, a Carência Química de Oxigénio (*CQO*), Carência Bioquímica de Oxigénio (*CBO*) e os Sólidos Suspensos Totais (*SST*). Na Tabela 1 encontra-se uma compilação das gamas de valores dessas características, para efluentes domésticos e de diversas indústrias (Carawan et al., 1979; Quinn e Farlane, 1989; Sangodovin, 1992; Massé D, 2000; Metcalf e Eddy, 2003; Chavez et al., 2005; Bello e Oyedemi., 2009; Lopez-Lopez et al., 2010; Amenu, 2014; Bustillo-Lecompte e Mehrab., 2015).

Como se observa na Tabela 1, as características da *ARD* típica são bastante diferentes dos efluentes industriais, logo percebe-se que uma descarga grande de um efluente industrial possa criar problemas à *ETAR* a jusante que colecta e trata os efluentes da rede. Olhando para os valores mais extremos da tabela, observa-se que os efluentes de matadouros emanam grandes cargas orgânicas (CBO_5 elevado). Sendo a contribuição mais significativa para a carga orgânica o sangue, seguido por gordura e fezes. O

mesmo acontece em toda a indústria de laticínios, colocando estas duas indústrias uma elevada pressão sobre os recursos hídricos, não só devido às elevadas cargas poluentes que emanam, mas também devido ao intenso uso de água na sua actividade. Como exemplo, de acordo com World Bank Group (2007) são necessários 2,5 a 40 m³ de água por tonelada de carne produzida. A indústria do papel e a agricultura são outras duas indústrias que contribuem com grandes cargas poluentes. Ainda que as cargas poluentes sejam um pouco inferiores que as indústrias referidas anteriormente, devido ao mais intenso uso de água são tão ou mais relevantes que as anteriores.

Tabela 1 – Características de águas residuais de diferentes origens

Tipo de efluente	CBO ₅ (mg/l)	CQO (mg/l)	SST (mg/l)	Autores
ARD fraca	110	250	390	Metcalf e Eddy, 2003
ARD Média	190	430	350	
ARD Forte	350	800	1230	
Laticínios	600- 4800	2500- 25000	1200- 1800	Australian and New Zealand Environment and Conservation Council , 1999; Yorgun <i>et al.</i> , 2008; Swati <i>et al.</i> , 2014
Matadouro	500- 4500	500- 15000	270- 6400	Farzadkia <i>et al.</i> , 2016
Algodão	200- 1000	400- 1800	200	Bond e Straub, 1974; Krenkel <i>et al.</i> , 1980
Lavandaria	1600	2700	250- 500	Bond e Straub, 1974; Krenkel <i>et al.</i> , 1980
Cervejaria	850	1700	90	Bond e Straub, 1974; Kiely, 1996
Refinaria	100- 500	150-800	130- 600	Bond e Straub, 1974
Papel	250- 15000	400- 2000	2000	Kiely, 1996; Choudhary e Kumar, 2015

2.2 Espectrofotometria UV-VIS

2.2.1 Enquadramento

Na química, espectrofotometria é a medição quantitativa da reflexão ou transmissão de luz num dado material em função do comprimento de onda.

Ainda que o espectro da luz esteja presente desde sempre no arco-íris, só no século XVII o homem começou a estudar esse efeito. Newton é tradicionalmente reconhecido como o precursor do estudo da espectrofotometria, no entanto Athanasius Kircher (1646), Jan Marek Marci (1648), Robert Boyle(1664) estudaram o espectro solar ainda antes de Newton começar os seus estudos nessa área. Em 1666 Sir Isaac Newton mostrou que a luz branca do sol poderia ser dispersa numa contínua série de cores, Newton introduziu a palavra “spectrum” (espectro) para descrever este fenómeno. Ele demonstrou que quando a luz incidia sobre o prisma, o prisma não estava a criar, mas sim a separar as componentes da luz branca nos seus constituintes. Só no século XIX é que a medição da dispersão da luz foi reconhecida e standarizada. Joseph Fraunhofer observou que o espectro da radiação solar, quando suficientemente

dispersa, era atravessada por um largo número de linhas pretas, posteriormente conhecidas com linhas de Fraunhofer (Figura 1).

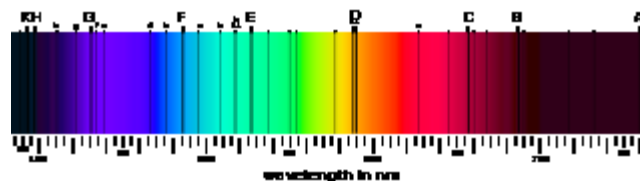


Figura 1 – Linhas de Fraunhofer (Massachusetts Institute of Technology)

O químico inglês William Hyde Wollaston, em 1802, foi a primeira pessoa a notar a existência destas várias linhas escuras no espectro solar, mas foi Fraunhofer que, utilizando prismas e de medidas precisas de ângulo, redescobriu independentemente as diversas linhas escuras fracas e fortes desse espectro. Ele identificou cerca de 570 dessas linhas, associando as linhas mais proeminentes as letras de “A” até “K”, denominação ainda hoje utilizada. Como alternativa aos prismas de vidro, Fraunhofer desenvolveu uma rede de difracção que permitia a medição directa de comprimentos de onda do feixe difractado, o que tornou mais fácil comparar medições de diferentes espectros. Em 1859, Kirchhoff relacionou a absorção e emissão através da seguinte lei: o poder de emissão e o poder de absorção da luz a um dado comprimento de onda é o mesmo para todos os corpos à mesma temperatura. Mais tarde, Kirchhoff e Bunsen descobriram que cada elemento químico possui o seu padrão espectral e lançaram as bases para a espectrofotometria analítica. Em 1860 publicaram as suas descobertas em relação ao espectro de oito elementos químicos conhecidos, demonstrando assim que a espectrofotometria poderia ser usada para determinar os componentes atómicos e moleculares dos elementos. Em 1930 uma investigação sugeriu que algumas vitaminas, nomeadamente a vitamina A absorvem radiação ultravioleta. O governo dos Estados Unidos da América interessou-se por este fenómeno pois viu na espectrofotometria uma forma de avaliar os rácios vitamínicos dos seus soldados. O incentivo dado pelo governo à investigação culminou em 1940 com o lançamento comercial do primeiro espectrofotómetro *UV-Vis*. Actualmente, a espectrofotometria é usada em várias áreas, desde a biologia, a química, a engenharia dos materiais, ou por exemplo astronomia. Sendo esta técnica ainda hoje utilizada para estudar estrelas e planetas distantes, tendo os telescópios um espectrofotómetro incluído.

2.2.2 Princípios básicos

I Fundamentos

A espectroscopia baseia-se no facto da radiação electromagnética interagir com os átomos e moléculas de forma discreta, e de produzir perfis de absorção e emissão característicos (Burgess, 2007). A radiação é definida como a emissão e transmissão de energia através do espaço sob a forma de ondas. Em 1873 Maxwell sugeriu que a luz visível seria constituída por ondas electromagnéticas. De acordo com a teoria de Maxwell, uma onda electromagnética tem uma componente de campo eléctrico e uma componente de campo electromagnético (Figura 2). Essas duas componentes têm o mesmo comprimento de onda e frequência (e por isso a mesma velocidade), mas propagam-se em planos perpendiculares entre si.

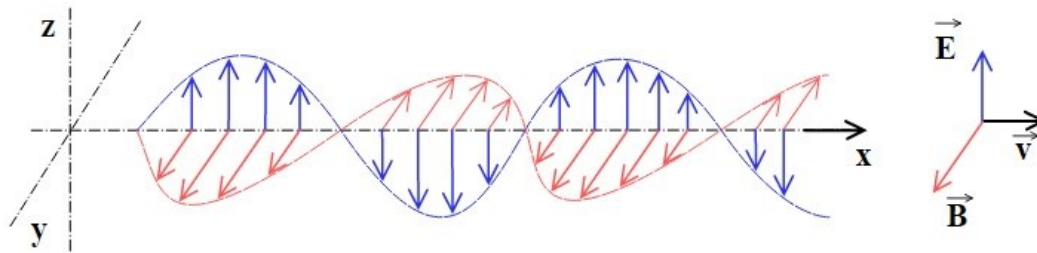


Figura 2 – Onda eletromagnética (Boutet, 2007)

A emissão de energia sob a forma de ondas eletromagnéticas é denominada radiação eletromagnética. As ondas eletromagnéticas propagam-se a uma velocidade de cerca de 3×10^8 m/s, o que corresponde à velocidade da luz no vácuo. Essa velocidade varia de um meio para o outro, mas essas variações são praticamente insignificantes.

O espectro eletromagnético, Figura 3, é muito vasto, existindo vários tipos de radiação eletromagnética, que diferem entre si no comprimento de onda e frequência. As longas ondas de rádio são emitidas por antenas, mais curtas, as ondas de luz visível são produzidas pelo movimento dos elétrons dentro dos átomos e moléculas. As ondas mais curtas e que possuem maior frequência, são associadas aos raios gama, e que resultam das mudanças no seio dos núcleos atômicos. Quanto maior a frequência mais energética é a radiação. Na espectrofotometria UV-VIS recorre-se a uma pequena parte desse espectro, à radiação ultravioleta (UV) e visível (VIS).

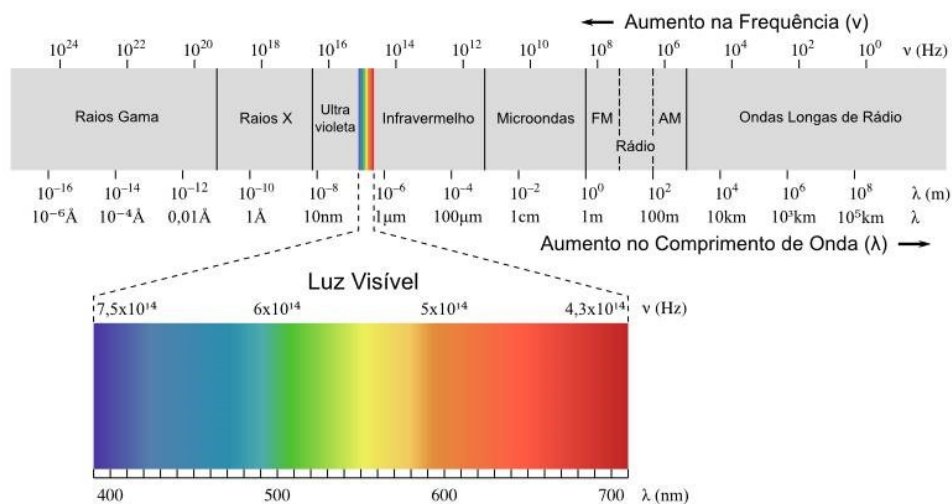


Figura 3 – Espectro eletromagnético (Ruryk, 2007)

A espectroscopia baseia-se no aumento de energia em função do aumento da frequência da radiação incidente. Quando uma substância química absorve energia os seus elétrons excitam-se e ocorre uma transição de uma orbital de mais baixa energia para outro de maior energia. O aumento de energia é definido pela equação:

$$E = h\nu \quad \text{Equação 2.1}$$

Onde:

- E- é a energia (em joules);

- h - é a constante de Planck (6.63×10^{-34} J.s);
- ν - é a frequência (em segundos⁻¹).

A diferença na energia molecular $E_2 - E_1$ irá corresponder exactamente à energia do fotão que interagiu com a molécula Figura 4.

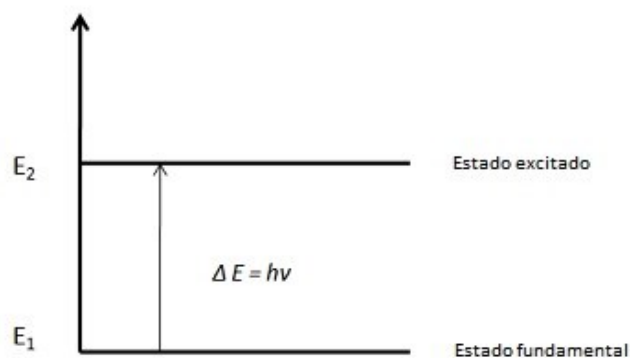


Figura 4 – Interação de um fotão com uma molécula (adaptado de Burgess, 2007)

A interação entre um fotão e a nuvem de electrões da matéria é específica e discreta, ou seja, de acordo com Max Planck os átomos e moléculas podem absorver (ou emitir) energia em parcelas bem definidas. Planck deu o nome de *quantum* à mais pequena quantidade de energia que pode ser emitida (ou absorvida) na forma de radiação electromagnética, o que significa que a energia emitida é sempre em múltiplos de $h\nu$; por exemplo, $h\nu, 2h\nu, 3h\nu, \dots$, mas nunca por exemplo $1,67h\nu$. Pode ser feita a analogia com a carga eléctrica, cujo valor só pode ser múltiplo inteiro de e (carga de um electrão).

Sendo assim, o comprimento de onda de cada absorção é dependente da diferença entre os níveis de energia, logo algumas transições requerem menor energia e conseqüentemente aparecerão em comprimentos de onda mais longos. Se a molécula foi apenas capaz de uma única transição electrónica, o seu espectro aparecerá como apenas uma linha. No entanto os espectros moleculares não derivam apenas de uma transição electrónica entre estados fundamentais e estados excitados, pequenas transições ocorrem entre estados vibracionais dentro de cada nível de energia e entre subníveis rotacionais. Transições electrónicas ocorrem para maiores energias (ultravioleta) que as vibracionais (infravermelhos) ou rotacionais (microondas). Sendo assim, os espectros observados na gama *UV-Vis* são a combinação de todos os tipos de transições (Burgess, 2007).

As transições electrónicas relacionadas com o espectro *UV-Vis* só são possíveis se a molécula envolvida no processo de absorção possuir um cromóforo. Cromóforos são as peças essenciais na criação dos espectros, e estão associados à estrutura molecular e aos tipos de transições entre orbitais moleculares. São caracterizados pela existência de electrões capazes de absorver determinada radiação, cuja energia corresponda à requerida para a excitação electrónica (Thomas, 1996). Na Tabela 2 estão alguns exemplos desses grupos funcionais.

Tabela 2 – Algumas moléculas com cromóforos que absorvem na gama UV, adaptado de Workman *et al.*, (1998)

Cromóforo	Gama de absorção
Alcinos (-C≡C-)	170
Nitrilos (R-C≡N)	160
Ácidos carboxílicos (R-C=O-OH)	200-210
Álcoois (R-OH)	180 (170-200)
Aminas (R-NH ₂)	195
Nitritos (R-NO ₂)	271
Grupo Azo (R-N≡N-R)	340

De acordo com a Teoria das Orbitais Moleculares, as orbitais moleculares resultam da interacção das orbitais atómicas dos átomos envolvidos na ligação e estão associados às moléculas como um todo. As orbitais podem ser divididas em ligantes e anti-ligantes. As ligantes têm menor energia e maior estabilidade do que as atómicas a partir dos quais se formam, já as anti-ligantes exibem propriedades inversas. As ligações Sigma (σ) formam-se quando as moléculas coalescem topo a topo para formar uma ligação covalente. A nuvem electrónica está concentrada entre os núcleos dos átomos envolvidos na ligação. A ligação Pi (π) é uma ligação covalente formada por orbitais que coalescem lateralmente, têm a nuvem electrónica acima e abaixo do plano dos núcleos.

Existem três estados fundamentais de orbitais moleculares: sigma (σ) ligante, pi (π) ligante, não ligante (n), e dois tipos no estado excitado: sigma (σ^*) antiligante, pi (π^*) antiligante, cujas transições serão observadas na região UV. Estes quatro tipos de transições possíveis exibem diferentes valores de ΔE , e por sua vez de comprimento de onda (Burgess, 2007).

Apenas parte das transições de compostos orgânicos do tipo $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ são visíveis na gama espectral UV-Vis pelo que, então apenas compostos orgânicos não saturados que contenham o grupo cromóforo conseguem absorver radiação nesta região do espectro e, dessa forma, ser detectados aquando da aquisição do espectro UV-Vis (Thomas, 1996).

Sendo assim, hidrocarbonetos saturados (óleos, combustíveis), hidratos de carbono (açúcar) e praticamente todas as espécies minerais, excepto oxianióes como nitrato e nitrito, não absorvem radiação na região UV-Vis.

As técnicas de espectroscopia usadas são baseadas na lei de Beer-Lambert (equação 2.2). De acordo com essa lei, para um único comprimento de onda e para uma única espécie é válida a seguinte relação:

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon bc \quad \text{Equação 2.2}$$

Onde:

- A - é a absorvência (A.U)
- I_0 - é a intensidade da luz incidente a um dado comprimento de onda
- I - é a intensidade transmitida pela amostra
- ε - é absortividade molar em unidades de $\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$.
- b - é o comprimento do caminho da amostra (cm)
- c - é a concentração (mol dm^{-3})

Esta equação baseia-se nas seguintes suposições:

- A radiação incidente é perfeitamente monocromática;
- Não existem perdas devido a dispersão ou reflexão da luz;
- A radiação incide de forma normal à amostra;
- Não existem interações moleculares na amostra;
- A temperatura permanece constante.

Sendo assim, para um único comprimento de onda e um único componente, a absorvência rege-se por uma função linear da concentração do componente, Figura 5, ao contrário da transmitância que se rege por uma função logarítmica (Figura 6). Logo, devido a essa razão usa-se a absorvência, pois de um forma linear por exemplo se pode calcular a concentração da amostra.

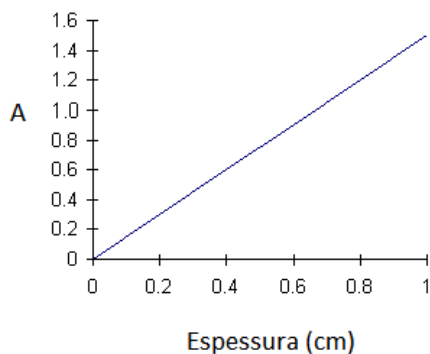


Figura 5 – Variação da absorvência em função da espessura da amostra

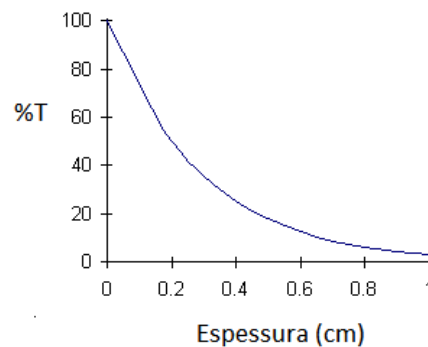


Figura 6 – Variação da percentagem de transmitância em função da espessura da amostra

Estas assunções nem sempre se verificam todas, o que provoca desvios na linearidade da lei de Beer-Lambert, especialmente no caso de águas residuais na zona espectral *UV-Vis*. (Burgess, 2007). Alguns dos fenómenos ópticos que podem ocorrer e comprometer a linearidade da lei de Beer-Lambert estão evidenciados na Figura 7.

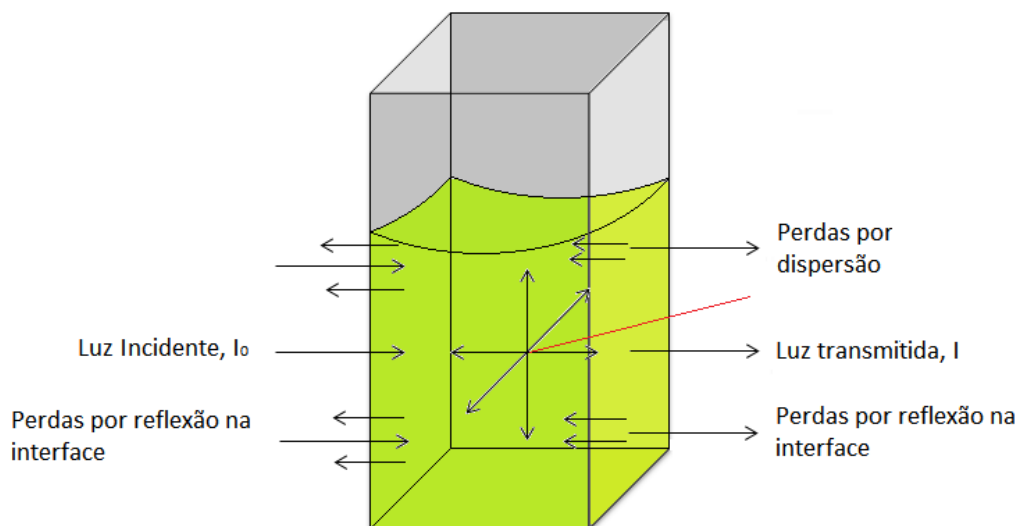


Figura 7 – Fenômenos ópticos que podem acontecer quando a radiação incide numa amostra (adaptado de Datateca)

A natureza e concentração dos compostos absorventes dissolvidos, conjuntamente com a heterogeneidade do material, são os dois fenômenos principais responsáveis pela forma do espectro *UV-Vis*, que são representados como comprimento de ondas versus absorvência, como se pode ver na figura 8. Materiais diferentes, com características químicas distintas, produzem espectros que podem ser detectados pela espectroscopia *UV-Vis*. Logo, esta parte do espectro concentra grande parte da informação relevante que pode ser usada para caracterização das águas residuais.

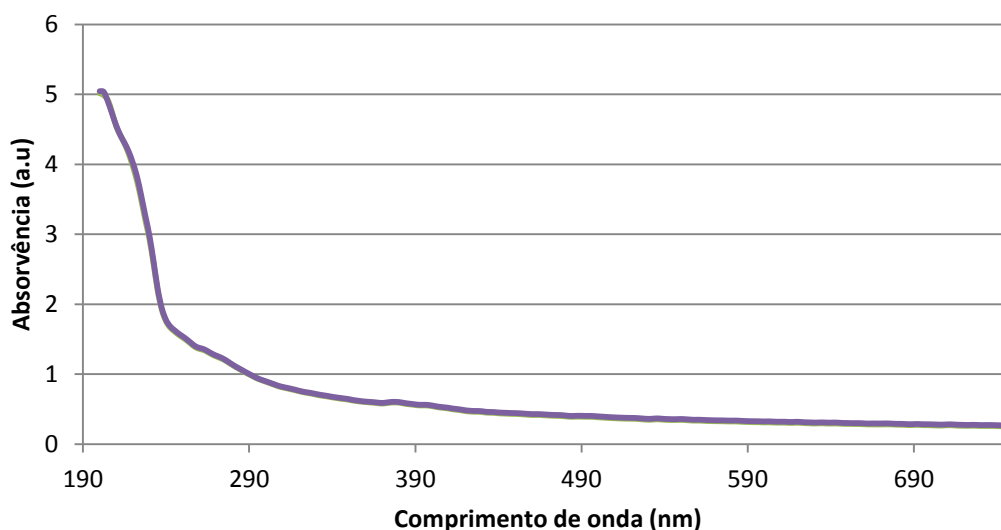


Figura 8 – Exemplo de um espectro de absorção de uma amostra.

II Instrumentação

O diagrama geral de funcionamento de um espectrofotómetro e os seus componentes fundamentais está esquematizado na Figura 9.

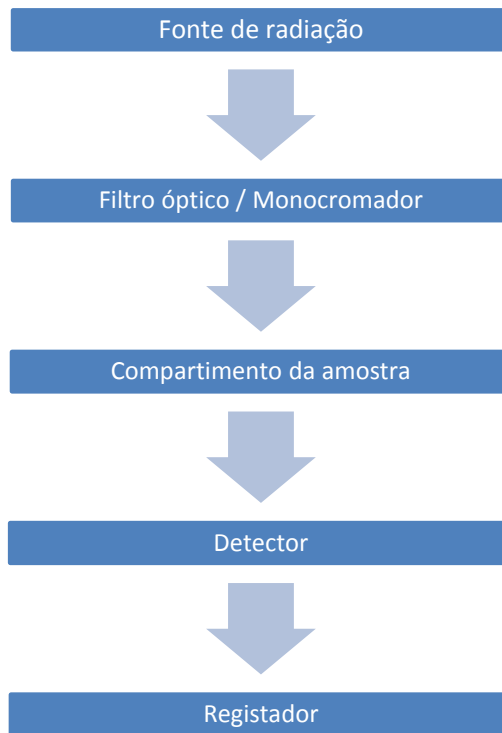


Figura 9 – Esquema geral de um espectrofotômetro (Thomas M. , 1996)

As fontes de radiação mais comuns utilizadas nos espectrofotômetros *UV-Vis* são de dois tipos:

- **Lâmpada com filamento de tungstênio**- emite a maior parte da radiação no infravermelho, todavia ela é usada na região entre 320 e 2400 nm. Para a lâmpada produzir radiação estável é necessário um rigoroso controle da sua fonte de alimentação através de circuitos reguladores.
- **Lâmpada de descarga de hidrogénio ou deutério**- são as mais utilizadas como fontes de radiação *UV*, quando se submete o gás hidrogénio ou deutério a uma descarga eléctrica produz-se um espectro contínuo na região *UV* cobrindo a faixa de 180 a 380 nm.

As radiações dentro do espectro contínuo podem ser separadas utilizando:

- **Filtros ópticos**- São dispositivos que seleccionam uma faixa espectral relativamente estreita da radiação contínua. Eles podem ser, **filtros de absorção**, são filtros que isolam uma certa banda espectral absorvendo preferencialmente radiações dos demais comprimentos de onda. E **filtros de interferência**, baseiam-se na interferência construtiva e destrutiva que ocorre durante a passagem de um feixe policromático pelo filtro.
- **Monocromadores**- São dispositivos que servem para separar uma radiação policromática em linhas ou bandas espectrais muito estreitas. O sistema monocromador consiste nos seguintes componentes básicos:
 - Uma fenda de entrada, que recebe a radiação contínua da fonte e fornece uma estreita imagem óptica;

- Uma lente colimadora¹, que torna paralelos os raios propagados através da fenda de entrada;
- Um elemento de dispersão (prisma ou rede de difracção), que desdobra a radiação contínua;
- Uma lente de focagem, para focalizar a radiação desdobrada numa fenda de saída;
- Uma fenda de saída, que isola a linha ou banda espectral de interesse.

Os recipientes usados nas medidas espectrofotométricas são denominados de cuvets. Os instrumentos mais simples (fotómetros ou colorímetros) utilizam cuvets cilíndricas, que são mais económicas. Os espectrofotómetros utilizam normalmente cuvets rectangulares com percurso óptico de 1cm. As cuvets são construídas de material transparente que deixa passar livremente a radiação na região espectral interessada. As cuvets devem ser alojadas em direcções perpendiculares à direcção do feixe, a fim de reduzir as perdas por reflexão.

Uma grande variedade de detectores de radiação UV-Vis está disponível no mercado. Instrumentos de alta performance utilizam um tubo fotomultiplicador. Os detectores mais comuns são descritos na Tabela 3.

Tabela 3 – Tipos de detectores de radiação na gama UV-Vis e suas gamas de funcionamento, adaptado de Workman *et al.*, 1998

Tipo de detector	Gama de comprimentos de onda (nm)
Fotodiodo de silício	350-1100
Tubo fotomultiplicador	160-1100
Dispositivo de carga acoplada ou CCD's (charge couple devices)	180-1100
Agrupamento de fotodiodos	180-1100

2.2.3 Aplicabilidade em águas residuais

O objectivo da monitorização da qualidade das águas é detectar os tipos e concentrações das substâncias que se encontram nelas dissolvidas. Os métodos tradicionais de determinação da qualidade das águas (químicos, cromatográficos, entre outros) têm a desvantagem de serem de operação complicada e demorados na obtenção de resultados, pois é preciso recolher as amostras e só depois analisá-las, não permitindo desta forma o controlo de qualidade em tempo real. Os compostos dissolvidos numa amostra de água residual apresentam características específicas de absorvência da luz em função da respectiva estrutura molecular, do comprimento de onda e da concentração do composto na amostra (Vanrolleghem e Lee, 2003), sendo portanto esta abordagem uma possível opção na monitorização dos efluentes.

¹ é um dispositivo, construído a partir de um material que absorve radiação (ex. fibra óptica), usado para direccionar e suavizar feixes de radiação.

A aplicação principal da espectroscopia é correlacionar o espectro de resposta *UV-Vis* (ex: absorvência) com o parâmetro a estimar (Thomas, 1996). Considerando apenas espectroscopia *UV*, o intervalo 200-300nm tem sido considerado particularmente interessante nesta área (Wu *et al.*, 2006).

Foi na década de 50 que os estudos da avaliação da qualidade dos efluentes através da absorvência de radiação foram iniciados (Dobbs *et al.*, 1972). Usando a absorvência no comprimento de onda 254nm foram identificadas correlações entre a absorvência e o carbono orgânico total (*COT*) (Dobbs *et al.*, 1972) e a carência química de oxigénio (*CQO*), para águas residuais municipais e industriais. No entanto, esta técnica é muito sensível aos valores de turbidez, então um segundo comprimento de onda pode ser usado como forma de correcção (Wu *et al.*, 2006). Esta relação foi determinada por Matché e Stumwöhrer, que usaram o comprimento de onda de 254nm conjuntamente com o comprimento a 350nm para a correcção dos valores dos sólidos suspensos totais (*SST*).

Apesar de ser muito interessante e simples de usar uma medição de absorvência a um ou dois comprimentos de onda, em vez dos procedimentos habituais de medição de *CQO* ou *COT*, calibrações frequentes devem ser implementadas para assegurar bons resultados (Thomas, *et al.*, 1993). De facto, uma abordagem a um comprimento de onda baseia-se no facto de que a poluição orgânica irá apresentar um pico de máxima absorvência, no entanto isto pode variar dependendo da matriz de composição do efluente (Fogelman *et al.*, 2006).

Durante a década de 80, com a proliferação de detectores de díodos combinados com microprocessadores potentes, relativamente compactos e de custo mais reduzido, permitiu que os espectrofotómetros na gama *UV-VIS* proliferassem e mais investigação foi sendo feita (Van Den Broeke *et al.* 2006). Esse incremento computacional permitiu uma mudança na abordagem dos espectros de absorvência, passou-se de análises baseadas na utilização de um ou dois comprimentos de onda, para a utilização de uma gama maior de comprimentos de onda. Apesar de o equipamento a utilizar ser mais de maior complexidade, os resultados são mais robustos (Thomas *et al.*, 1993). De facto, uma abordagem utilizando múltiplos comprimentos de onda consegue atingir melhores resultados que do que os procedimentos que utilizam apenas um comprimento de onda, especialmente para monitorização de efluentes caracterizados por variações constantes na composição (Langergraber *et al.*, 2004).

Diferentes procedimentos matemáticos têm sido utilizados para o processamento de espectros *UV-Vis* (Vaillant *et al.*, 2002). Usando o intervalo espectral de 205-330 nm, e o método de desconvolução para a determinação de *CQO*, *CBO* (carência bioquímica de oxigénio), *SST*, *COT* e Nitratos, (Thomas *et al.*, 1999) demonstraram que é possível obter correlações muito boas (coeficientes de correlação acima de 0,9), para todos os respectivos parâmetros, com o objectivo de melhorar a monitorização e controle dos afluentes de *ETAR*. O mesmo tipo de resultados para os mesmos parâmetros (acrescentando a concentração de crómio) foi obtido por (El Khorassani *et al.*, 1999) usando um método determinístico de desconvolução usando os mesmos comprimentos de onda.

A influência da turbidez na quantificação de *CQO* nos efluentes residuais usando o espectro *UV* e modelos de redes neuronais, foi investigado por Fogelman *et al.*, (2006). Os melhores resultados foram obtidos na gama 190-350 nm, quando comparados com a gama 200-350 nm. Os autores também concluíram que sem filtragem das amostras as melhores correlações apenas foram obtidas quando a turbidez é inferior a 150 NTU.

Considerando que o nitrato tem um máximo de absorvência nos comprimentos de onda ente 200-220 nm, (Karlsson *et al.*, 1995) usaram o espectro *UV-Vis* conjuntamente com a técnica de calibração multivariada regressão por mínimos quadrados parciais (*PLS – partial least squares*, em terminologia anglo-saxónica) para determinar concentrações de nitrato no intervalo 0,5 e 13,7 mg/l. Amostras *ARD* de diferentes *ETAR* foram recolhidas durante um período superior a um ano. Correlações (R^2) para a calibração *PLS* de espectros adquiridos na secção de entrada das *ETAR* foram sempre muito próximos da unidade.

Todas estas aplicações foram determinadas de forma *offline*, ou seja, amostras foram recolhidas e depois disso foram adquiridos os espectros. Entretanto, novos desenvolvimentos permitiram a construção de espectrofotómetros submersíveis, que permitem adquirir os espectros *online*. A utilização *in-situ* de espectrofotómetros foi usada com sucesso para a determinação de vários parâmetros químicos em águas residuais, tais como *CQO*, *SST*, nitratos e nitritos, usando o intervalo de comprimentos de onda de 200-400 nm (Rieger *et al.*, 2004). O mesmo tipo de espectrofotómetro submersível foi usado para adquirir espectros na gama *UV-Vis*, determinando *CQO* e nitratos numa *ETAR* de uma fábrica de papel (Langergraber *et al.*, 2004a). Mais recentemente (Maribas *et al.*, 2008) usaram um espectrofotómetro *online* para monitorizar rápidas mudanças no *CQO* total e nos *SST*, este trabalho mostrou também que mudanças rápidas na composição do efluente dificultam os procedimentos de calibração. Apesar disto, os resultados mostram que é possível atingir bons resultados qualitativos na monitorização. Usando a análise multivariada *ACP* aplicada aos espectros *UV-Vis* (Lourenço *et al.*, 2010) monitorizaram os *SST* numa *ETAR* municipal. Na Tabela 4 estão compiladas algumas das correlações e aplicações descritas acima.

Tabela 4 – Aplicações de espectrofotometria *UV-VIS* na monitorização da qualidade da água

Procedimento	Comprimento de Onda (nm)	Parâmetro	Aplicações	Autores
Absorção a um comprimento de onda	254	<i>COT</i>	Água residual	Dobbs, Wise 1972
	254	<i>CQO</i>	Água residual	Mrkva, 1975
	280	<i>CBO</i>	Efluente agrícola	Brookman, 1997
Absorção a dois comprimentos de onda	254 e 350	<i>CBO</i> e <i>COT</i>	Água residual	Matsché e Stumwöhrer, 1996
Primeira derivada	215-225	Nitratos	Água residual tratada	Thomas, 1986
Restituição polinomial de interferências	205-250	Nitratos	Água residual tratada	Thomas <i>et al.</i> , 1990
Desconvolução	205-330	<i>CBO, CQO, COT, SST</i>	Água residual	El Khorassani <i>et al.</i> , 1999
		Nitratos	Água residual tratada	Thomas 1996
		Crómio	Efluente de petroquímica	El Khorassani 1999
		Sulfatantes	Água residual	Théraulaz <i>et al.</i> , 1993 ; Thomas 1996
Acoplamento UV-UV	205-330	Amónio	Efluente de petroquímica	Thomas (1999)
Regressão <i>PLS</i>	200-400	<i>CQO, Nitratos, Nitritos, SST</i>	Água residual	Rieger 2004
	<i>UV-Vis</i>	<i>CQO, Nitratos, SST</i>		Langergraber 2004

A espectrofotometria *UV-Vis* quando comparada com outras técnicas tradicionais de monitorização de qualidade da água tem várias vantagens, nomeadamente a possibilidade de controlo *online*, no entanto as técnicas baseadas em *UV-Vis* precisam de ultrapassar alguns problemas de modo a serem mais aceites e implementados em ETAR (Vaillant *et al.*, 2002; Wu *et al.*, 2006). A Tabela 5 resume as principais vantagens e desvantagens do uso do espectro *UV-Vis* para a monitorização e controlo de qualidade da água.

Tabela 5 – Vantagens e desvantagens da espectrofotometria UV-VIS na monitorização da qualidade da água

Vantagens	Desvantagens
Técnica rápida e simples	Sensível à turbidez
Não é necessário pré-tratamento das amostras	Saturação de sinal e necessidade de diluição
Não é necessário adicionar químicos	Custos de manutenção ainda altos
Não produz resíduos	Necessária calibração
Equipamento pequeno e portátil	Acumulação de resíduos no sensor
Tempo de análise pequeno	
Não invasivo	
Medição de vários parâmetros com uma só amostra	

Actualmente, os espectrofotómetros na gama UV-VIS estão amplamente disseminados e são utilizados na monitorização de nitratos, turbidez e matéria orgânica. Ao contrário dos espectrofotómetros iniciais mais simples que apenas mediam a absorção num ou dois comprimentos de onda, os novos aparelhos fazem uma análise de todo o espectro. Ao usar todo o espectro de absorção em vez de comprimentos de onda isolados permite que mais informação seja obtida, o que melhora a precisão nas medições. Na Figura 10 mostra-se um exemplo de um espectro UV-VIS e de alguns parâmetros associados á absorvência a diferentes comprimentos de onda.

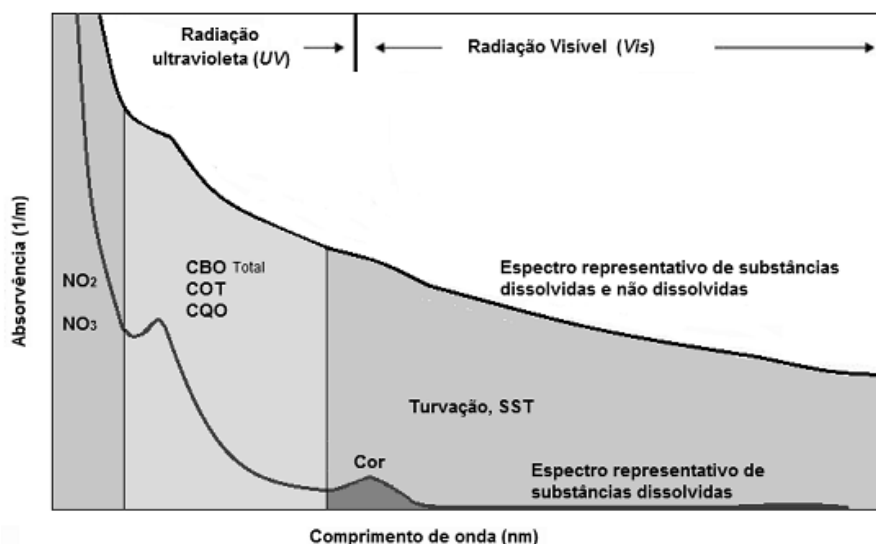


Figura 10 – Espectro UV-VIS de uma água residual e exemplos de diferentes parâmetros de qualidade correlacionáveis

A forma do espectro de absorção é assim como que uma assinatura ou impressão digital do efluente, para além de se poder determinar diferentes parâmetros biológicos com base em algoritmos matemáticos aplicados ao espectro de absorvência, ao conhecer-se a forma típica do espectro de um determinado efluente de um determinado local pode facilmente detectar-se alterações à composição do efluente com base nas alterações do formato do espectro de absorção (Rieger *et al.*, 2004). Podem também comparar-se amostras de água residual com matriz de qualidade idêntica, mas que apenas

diferem no grau de diluição, neste caso, a forma do espectro é igual, apenas se diferenciando pela posição mais elevada ou mais baixa na escala de absorvências. Conforme se ilustra na Figura 11, é possível verificar uma redução na diluição entre as 13h30 e as 15h30, e o posterior aumento até às 19h30.

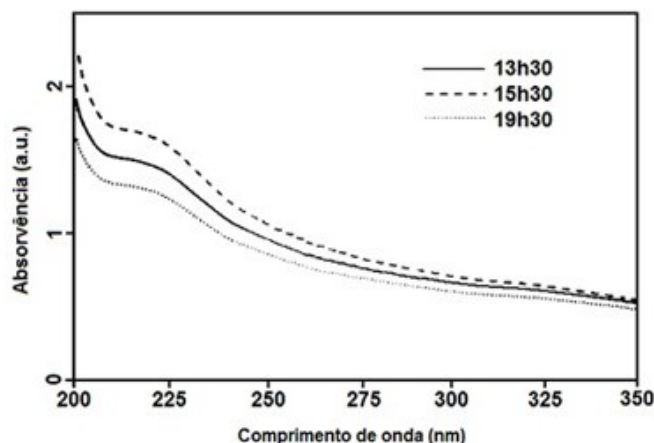


Figura 11 – Exemplos de espectros UV-Vis de águas residuais com diferentes concentrações (adaptado de Vaillant, 2002)

Portanto se estiver definido um espectro padrão para um determinado local de amostragem (ou um espectro normalizado padrão) podem detectar-se afluências atípicas. Por vezes as alterações verificadas no espectro podem não ser imediatamente relacionadas com uma substância ou proveniência conhecidas, mas poderão sempre ser utilizadas para a definição de alarmes (Langergraber *et al.*, 2004). Em Portugal, já foram efectuados estudos de aplicabilidade da espectrofotometria UV-Vis em sistemas de drenagem urbana, nomeadamente para fins de monitorização *in-situ* de variáveis de qualidade da água (Brito, 2012).

2.3 Análise de componentes principais- ACP

2.3.1 Fundamentos / Considerações introdutórias

As técnicas espectrofotométricas estão cada vez a tornar-se mais robustas em termos de recolha de dados (Kresta *et al.*, 1991; Wise *et al.*, 1996) e dessa forma originam facilmente um valor elevado de dados recolhidos, pois cada espectro recolhido tem associado valores de absorvência de centenas de comprimentos de onda. Considerando as suas diferentes aplicações, se por exemplo considerar-se que os espectros serão usados para identificação de substâncias, facilmente se percebe que o volume enorme de dados pode dificultar o tratamento de dados. Então, técnicas de redução de dados como as ferramentas de quimiometria são essenciais para extrair rapidamente e de forma clara a informação relevante. De acordo com a Sociedade Internacional de Quimiometria, “quimiometria é a ciência que relaciona as medições feitas num sistema ou processo aplicando métodos matemáticos e estatísticos”. Pode ser usada não só para conceber ou otimizar procedimentos de medida, mas também para realçar a informação mais relevante de todos os extensos dados recolhidos, tendo por isso bastantes campos de aplicação. Estas técnicas tiveram um desenvolvimento acelerado nas últimas décadas, nomeadamente devido ao avanço das tecnologias de informação, computação mais potente, técnicas de automação

laboratorial e o surgimento de *softwares* de fácil utilização (Einax e Geiß, 1997). O problema habitual da obtenção de tantos dados é um problema de compressão e extracção de informação. Geralmente são produzidos muitos dados correlacionados ou redundantes nesses dados adquiridos, esta informação tem então de ser comprimida de forma a reter a informação essencial e mostrá-la de uma forma clara (Geladi *et al.*, 1999). Muitas vezes a informação essencial assenta não nas variáveis individuais, mas como as variáveis variam e se relacionam umas com as outras, isto é, como covariam. Noutros casos, na presença de muito ruído nos dados recolhidos é desejável por exemplo poder efectuar uma medianização do sinal ou leitura.

Estão disponíveis várias ferramentas de quimiometria, a escolha da ferramenta a usar depende da natureza dos dados a analisar e do propósito final.

Em 1901, o matemático inglês Karl Pearson introduziu a ferramenta estatística *ACP* (Jolliffe, 2003) , um método estatístico multivariado que pretende detectar as características mais marcantes dos dados de modo a se tentar perceber o que relaciona ou diferencia os vários elementos da amostra dos dados em análise. Deste modo, a técnica pretende descrever e representar as inúmeras variáveis iniciais a partir de um menor número de variáveis hipotéticas chamadas componentes principais (*CP*), ortogonais entre si (Figura 12), sem perda significativa da informação contida no conjunto (Reis, 1990). Deste modo, observa-se o exemplo da FIGURA 12 onde, a primeira componente (*CP1*) é representada no eixo de maior variância capturada dos dados originais, a segunda componente (*CP2*) ortogonal à primeira representa o segundo eixo de maior variância, ou seja, o eixo com máxima quantidade de variância não explicada pelo primeiro.

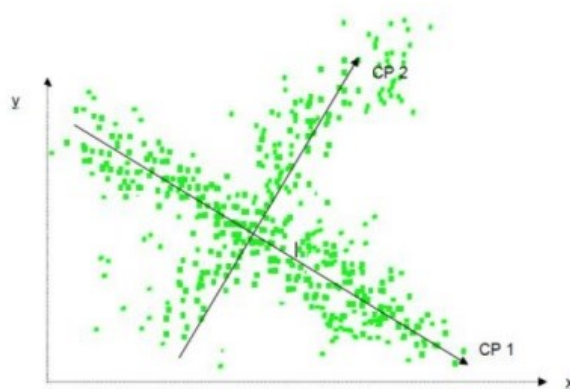


Figura 12 – Transformação de coordenadas num modelo ACP

Deste modo, um conjunto extenso de dados pode ser organizado numa matriz de dados bidimensionais onde as linhas são amostras e as colunas são as diferentes variáveis (absorvências, dados físicos, características químicas, por exemplo). Desta forma a técnica irá não explicar as correlações entre as variáveis, mas encontrar combinações lineares entre as variáveis iniciais que explicam o máximo possível da variação existente nos dados, reduzindo as variáveis e descrevendo-as de outra forma (Jolliffe, 2003; Davies e Fearn, 2005).

Um modelo *ACP* pode ser representado pela equação 2.3, (Wold H. , 1966):

$$X(n \times p) = T(n \times d).L^T(d \times p) + E(n \times p) \quad \text{Equação 2.3}$$

Onde:

- n - número de elementos na amostra.
- p - número de variáveis.
- d - número de componentes principais.
- T - matriz de scores (coeficientes multiplicativos).
- L - matriz de *loadings* (coeficientes multiplicativos).
- L^T - matriz de *loadings* transposta.
- E - matriz de erros ou resíduos.

Sendo assim, a *ACP* permite uma redução dos dados e variáveis investigando os relacionamentos entre si, procurando dessa forma descrever as relações entre os dados através de um menor número possível de componentes principais. A importância de cada *CP* quantifica-se pela determinada variância dos dados explicados, a primeira *CP* será a que captará mais variância, sendo a variância captada pelas seguintes *CP* de ordem decrescente, até que a última componente será a que menor contribuição dará para a explicação dos dados originais. Porque cada combinação linear explica o máximo possível da variância não explicada e terá de ser ortogonal a qualquer outra combinação já definida, o conjunto de todas as combinações encontradas constitui uma solução única (Abdi e Williams, 2010).

A contribuição de cada *CP* para um dado elemento da amostra é quantificada pelo respectivo *score*, e cada *CP* é caracterizada por um conjunto de valores para cada uma das variáveis, que são os seus *loadings* (Jolliffe, 2003). Sendo assim, variáveis que apresentem informação semelhante serão caracterizadas por *loadings* também semelhantes. Então a *ACP* permite identificar numa amostra se todos os elementos apresentam o mesmo comportamento ou tendência, ou se um sub-grupo se destaca por alguma razão, ou seja, se existem agrupamentos, os chamados *clusters*, devido a uma característica comum. Podendo esta análise também se aplicar ao grupo de variáveis em estudo (Wold *et al.*, 1987). O gráfico de dispersão de *scores* representa essa característica (Figura 13). Cada elemento da amostra é representado pelo *score* relativo a cada componente principal (*CP*), e surge como um ponto no gráfico, nas primeiras duas ou três *CP* geralmente está explicada a maior parte da variância dos dados. Ou seja, um elemento que necessitaria de valores em p entradas para ser representado graficamente, pode ser representado num espaço a duas ou três dimensões pelos seus valores de *score* relativos a duas ou três *CPs*, respectivamente. De forma semelhante, podem analisar-se gráficos de dispersão de *loadings*, para identificação de variáveis que se isolem como *outliers*. Nos gráficos de dispersão, conforme referido, os elementos *outlier* ou em agrupamento, surgem como pontos agrupados (Wold *et al.*, 1987). Desta forma, pode ser interessante averiguar porque essa amostra se destacou das outras. E assim, por exemplo, a *ACP* poderia ser utilizada como forma de detecção de anomalias em amostras de água, algo que será abordado à frente.

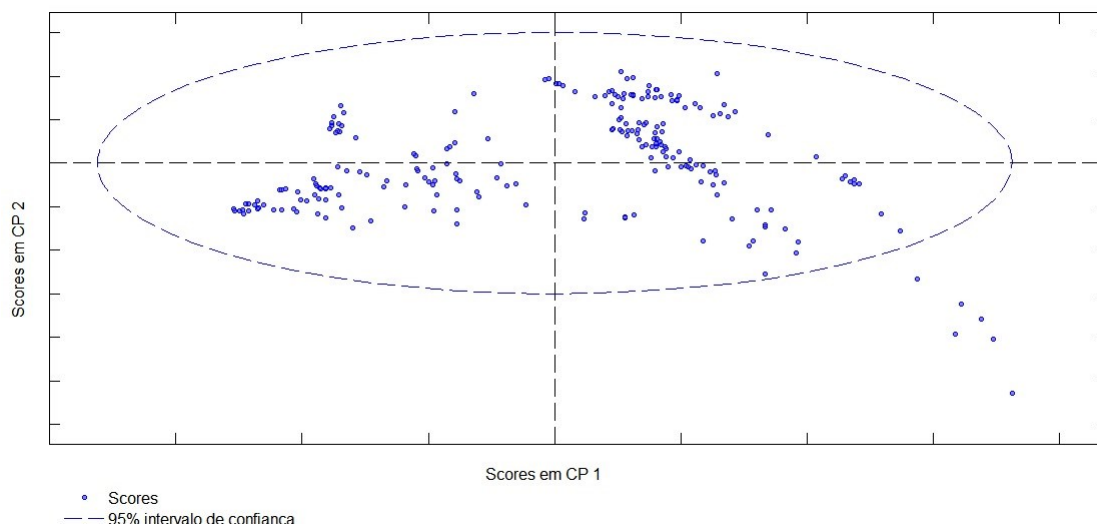


Figura 13 – Gráfico de dispersão de scores num modelo ACP

Num gráfico de dispersão de *scores* pode representar-se, sob a forma de elipse, o intervalo de confiança. Para a definição do intervalo da média de uma amostra aplica-se o Método da Variável Fulcral (André, 2008 citado por Brito, 2012). O método baseia-se na presunção de que os dados da amostra apresentam uma distribuição *Normal*.

Normalmente procura-se um intervalo de confiança que assegure que uma determinada percentagem dos valores da amostra está contida nesse intervalo. O intervalo mais comumente usado é o intervalo de confiança de 95% para um parâmetro ($\alpha=95\%$), e será esse o usado nos gráficos de dispersão de *scores*. Refere-se a um intervalo de valores no qual se considera, com 95% de confiança que o valor do parâmetro está incluído. Quando se conhece o valor de σ (desvio padrão) utiliza-se a equação 2.4 para se determinar o intervalo de confiança. Quando o valor de σ não é conhecido usa-se a equação 2.5.

$$\bar{X} - z \cdot \sigma \leq \mu \leq \bar{X} + z \cdot \sigma \quad \text{Equação 2.4}$$

$$\bar{X} - t_{n-1} \cdot S_x \leq \mu \leq \bar{X} + t_{n-1} \cdot S_x \quad \text{Equação 2.5}$$

Onde:

- μ - valor médio da população;
- \bar{X} - valor médio da amostra;
- σ - desvio padrão da população;
- S_x - desvio padrão da amostra
- z - valor cuja probabilidade de ocorrência na distribuição *Normal* padronizada é igual a $\alpha + \frac{(1-\alpha)}{2}$
- t_{n-1} - valor cuja probabilidade de ocorrência na distribuição *T-Student* com $n - 1$ graus de liberdade é igual a $\alpha + \frac{(1-\alpha)}{2}$.

Os valores de z e t_{n-1} estão tabelados em livros de estatística, em que por exemplo, $z = 1,96$ para um intervalo de confiança de 95%. O desvio padrão é dado pela equação 2.6.

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}}$$

Equação 2.6

Onde:

- X_i - é o valor do elemento i da amostra;
- n - é o número de elementos da amostra.

A amplitude do intervalo de confiança é dada pela Equação 2.7.

$$amplitude = 2 \cdot z \cdot \sigma \text{ ou } 2 \cdot t_{n-1} \cdot S_x$$

Equação 2.7

Na Figura 14 estão representadas duas funções, uma distribuição *T-Student*, $t(5)$ (linha sólida), outra a tracejado com a distribuição *norma*, $N(0; 1)$.

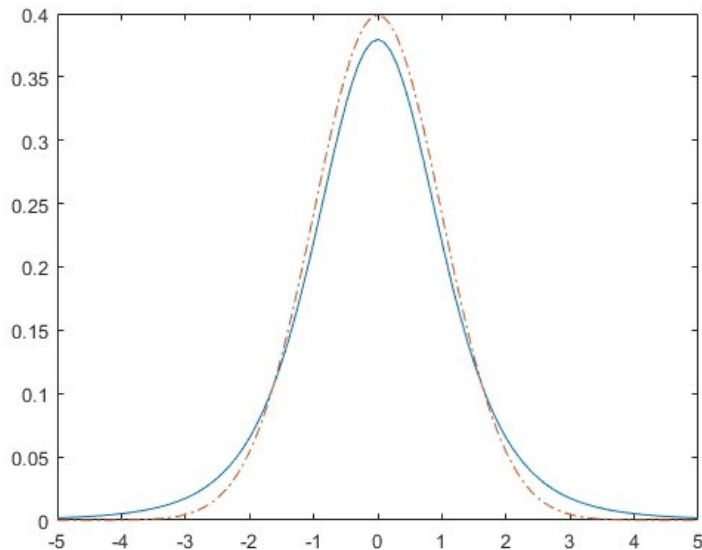


Figura 14 – Distribuição Normal (tracejado) e t-student (t(5))

2.3.2 Requisitos para a aplicação dos modelos ACP

Para se poder proceder á aplicação de modelos ACP tem primeiro de se verificar se os dados que se pretendem modelar obedecem a determinadas considerações e princípios. Como dito no subcapítulo 2.3.1 a ACP fundamenta-se em algoritmos baseados na relação linear entre as variáveis, dado que as CP são determinadas com base em combinações lineares, o mesmo se verifica nos modelos de previsão, assim, as séries de dados também devem apresentar uma relação linear entre as variáveis (Tobias, 1997, citado por Brito, 2012). Além disso, os dados devem ser independentes e apresentar distribuição normal, contudo, as séries de monitorização de qualidade da água podem apresentar dependência do tempo (Rosen e Lennox, 2001).

Não obstante, os requisitos dos modelos de regressão podem ser entendidos como idealizações matemáticas e o facto de não ocorrerem pode não comprometer significativamente a sua adequação (Rao et al., 2003 citado por Brito, 2012).

2.3.3 Pré-processamento de matrizes

Durante a aquisição de dados (neste estudo, espectros) é possível haver interferências e/ou erros nas medições. As técnicas de pré-processamento são então usadas para detectar e remover informação irrelevante (Büning-Pfaue, 2003) ou eliminar interferências que causam variações anormais nos espectros e podem comprometer a precisão dos modelos (Chen, Hu, Sha *et al.*, 2004). Como existem vários tipos de métodos matemáticos de pré-tratamento de dados é necessário entender quais métodos são mais adequados tendo em conta a natureza dos dados a tratar. Alguns dos métodos de pré-tratamento mais utilizados estão descritos abaixo.

- **Centralização na média** (mean centering): a centralização na média é usualmente aplicada para remover contribuições de ruído constantes, que são consideradas de pouco interesse para a interpretação da variação dos dados. No entanto a utilização deste pré-tratamento tem de ser ponderado com cuidado pois a centralização na média pode resultar na perda de informação quantitativa importante (Peré-Trepat *et al.*, 2004). A matriz de dados é centrada na média dos seus valores subtraindo-se o valor de cada elemento de cada coluna pela média da respectiva variável (coluna). Desta maneira, cada variável passará a ter média zero, ou seja, as coordenadas são movidas para o centro dos seus dados. Deste modo assegura-se que os resultados serão interpretados em termos de variação em torno da média, sendo recomendada para praticamente todas as aplicações (Nicolai *et al.*, 2007). A centralização na média é apenas possível se as variâncias das diferentes características medidas forem similares (Einax e Geiß, 1997). Esta ferramenta estatística é convenientemente usada quando todas as variáveis utilizam as mesmas unidades de medida, possuindo a mesma magnitude, permitindo assim que a presença de ruído não afecte negativamente a análise e que as diferenças nas intensidades relativas das variáveis sejam mais fáceis de perceber.
- **Normalização** (auto scaling): a matriz é normalizada pelo desvio padrão dividindo-se o valor de cada elemento centrado na média pelo desvio padrão da respectiva variável. Assim as variáveis tornam-se adimensionais com média nula e variância unitária, de forma a reduzir a influência de variações indesejadas presentes no conjunto de dados, garantindo que cada observação seja representada de forma adequada e consistente. Este método é utilizado quando se pretende dar o mesmo peso a todas as variáveis medidas, quando a dispersão das variáveis é muito diferente ou quando as variáveis diferem quanto à sua natureza, já que a ACP poderá conduzir a que as variáveis com maior variância assumam maior relevância.
- **Filtragem a ruídos na medição**: feito com recurso à derivação, ajuda a remover picos de sinal sobrepostos, sendo a primeira e a segunda derivada mais usadas (Büning-Pfaue, 2003), no entanto, espectros derivados de segunda ordem são os mais populares visto que conseguem corrigir efeitos de adição e multiplicação de sinal. Por exemplo, **filtro de Savitzky-Golay**

(Savitzky, 1964; citado por (Brito, 2012)), que se baseia na aplicação de uma média móvel calculada por regressão polinomial (de grau k , com pelo menos $k+1$ pontos equidistantes) e aplica derivadas para determinar o novo valor de cada ponto; o resultado será uma função similar aos dados de entrada, mas suavizada, apresentando a vantagem de preservar as características da distribuição inicial, como os máximos e mínimos relativos. Em termos de modelo *ACP*, o resultado será um modelo com menor número de componentes principais.

2.3.4 Determinação da complexidade do modelo

Como é facilmente compreensível, a complexidade de um modelo de *ACP* vai estar intrinsecamente ligado ao número de fenómenos independentes e subjacentes que o modelo tem de explicar. Logo, o número de *CP* usadas no modelo é uma medida da aferição da complexidade das relações existentes entre os dados (Lourenço *et al.*, 2008), isto é, mais componentes principais serão exigidas quanto maior for a sua complexidade. As primeiras componentes principais serão as que captarão maior variância dos dados, as restantes poderão ser descartadas sem se perder muita informação relevante, pois a variância capturada por estas *CP* é diminuta e a sua introdução no modelo pode não ser relevante e até desadequada (Van der Voet, 1994; citado por (Brito, 2012)).

Um modelo com um número reduzido de *CP* é mais simples e pode representar a maioria da variância dos dados, mas também pode explicar apenas uma percentagem reduzida dos mesmos. Por outro lado, um modelo com número de *CP* mais elevado irá possivelmente cobrir todas as pequenas variações nos dados e apresentar um *RMSECV* menor. No entanto, pode tornar-se desnecessariamente complexo, com consumo de elevados recursos computacionais, e estar a descrever ruído com as suas *CP* mais marginais (Brito, 2012).

Determinar o número mínimo de componentes principais a utilizar na representação de um conjunto de espectros com um nível adequado de precisão não é simples. Existem vários critérios para determinar o número de *CP* a reter no modelo *ACP*, entre eles:

- **Variância capturada:** a variância capturada pelo modelo deve ser superior a 90% (Jolliffe, 2003). A variância capturada por cada *CP* pode ser entendida como a fracção dos dados explicados por essa *CP*, sendo então a variância acumulada o somatório das variâncias capturadas por cada *CP*, (por exemplo, se a *CP1* captura 80% dos dados e a *CP2* captura 10%, um modelo com a *CP1* e a *CP2* captura 90% da variância dos dados).
- **Scree-test:** Através da representação gráfica da percentagem de variância explicada por cada *CP* (Figura 15), quando esta percentagem diminui e a curva passa a ser quase paralela ao eixo das abcissas, são de excluir as *CP* correspondentes.

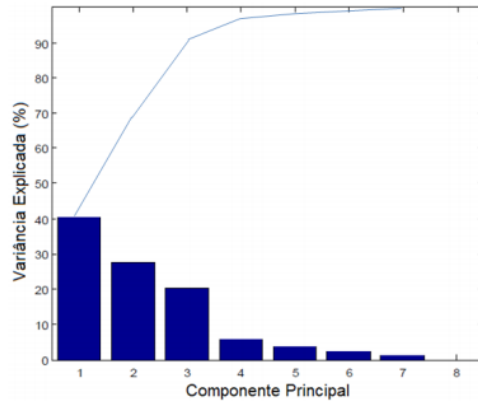


Figura 15 – Número de *CP* a incluir no modelo através do gráfico scree-test

- **Valor Próprio (*eigenvalue*):** analisando este critério é possível perceber se a *CP* capta a tendência principal dos dados ou apenas ruído. Os investigadores Matteau *et al.*,(2009) defendem que o parâmetro valor próprio permite aferir se a *CP* captura a tendência principal dos dados (valor próprio superior a 1, se os valores estiverem centrados na média) ou se captura maioritariamente erros ou desvios (valor próprio inferior a 1, na mesma circunstância). Deste modo, *CPs* com valor próprio inferior a 1 devem ser retiradas do modelo pois não descrevem uma variância sistemática do sistema.
- **Erros *RMSEC* e *RMSECV*:** Para cada modelo, devem verificar-se os erros, *RMSEC* e *RMSECV*. Como é possível ver na figura 16, tipicamente o erro de calibração (*RMSEC*) diminui à medida que aumenta o número de *CP* do modelo, enquanto o erro de validação (*RMSECV*) diminui até um determinado número de *CP*, a partir do qual aumenta. Idealmente deverá ser esse o número de *CP* a utilizar (Van der Voet, 1994), uma vez que para números superiores se pode entender que se está a forçar o modelo para as condições de calibração (Brito, 2012).

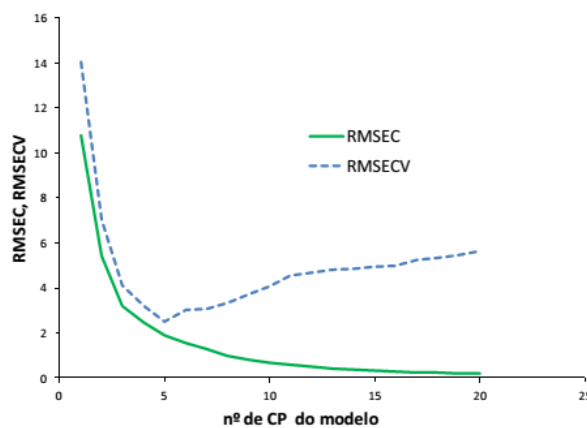


Figura 16 – Variação de *RMSEC* e *RMSECV*, com o aumento da complexidade do modelo (adaptado de Brito, 2012)

Segundo (Jolliffe, 2003) o número de *CP* adequado deve ser determinado com base no seguinte procedimento:

- Análise da fracção de variância capturada por cada *CP*: modelo que capture mais de 95% da variância dos dados.
- Análise do valor próprio associado a cada *CP*: escolha de *CP* que apresentem um aumento significativo do valor próprio.

Do exposto anteriormente, percebe-se que nem sempre a aplicação de todos os critérios irá corresponder à selecção do mesmo número de *CP*, sendo necessário então aplicar-se um compromisso entre complexidade e fiabilidade (Wise *et al.*, 2006; citado por Brito, 2012).

2.3.5 Aplicação da *ACP* em águas residuais

Como explicado no subcapítulo 2.3.1, a *ACP* sendo um método multivariado estatístico permite pegar num número elevado de dados e parâmetros e correlacioná-los. A monitorização da qualidade das águas residuais é um processo complexo e que envolve a monitorização de vários parâmetros físico-químicos, sendo por vezes esse número de dados tão elevado que se torna difícil analisá-los de forma expedita. A *ACP* tem sido usada como ferramenta de clarificação desses dados, tentando estabelecer relações entre os diferentes parâmetros. Em 2011 (Rosen e Lennox, 2001) usaram uma forma de *ACP* adaptativa durante situações em que as condições mudavam, ou seja, o modelo *ACP* mudava de forma recursiva para se adaptar às diferentes situações. A partir do momento em que eram conhecidas as relações entre as variáveis perceberam que bastava fazer uma mudança de escala nos parâmetros para dessa forma monitorizarem todo o processo de tratamento. Em 2006 (Lourenço *et al.*, 2006) usaram a *ACP* de forma a caracterizar amostras retiradas de uma estação de tratamento de parque de combustíveis cujas águas residuais incluíam óleos e efluentes domésticos. Com a aplicação da *ACP* mostraram que certos contaminantes poderiam ser identificados pelos respectivos *scores* e dessa forma avaliar e monitorizar o tratamento efectuado a esses efluentes.

Em Espanha, simularam o funcionamento de uma estação de tratamento de águas (Garcia-Alvarez *et al.*, 2009), simulando os diversos tipos de problemas e comuns falhas nas estações de tratamento, como por exemplo o *toxic shock*. Através da *ACP* conseguiram identificar através das ferramentas *Hotteling* e *Q residuals*, essas falhas, mostrando que esta ferramenta pode ser útil no alerta destes fenómenos. Em 2010, (Lourenço *et al.*, 2010) testaram o uso da *ACP* na monitorização dos *SST*, revelando esta ferramenta um grande potencial de implementação, sendo de aplicação simples e rápida.

Em 2014, na China (Liu, 2014) usaram com sucesso uma variação da *ACP* (*Bayesian ACP*) para detectar falhas no tratamento de duas ETAR. Nos Estados Unidos da América, foi testado se através da *ACP* aplicada a espectroscopia se conseguia perceber se as águas residuais de um determinado distrito se infiltravam no rio adjacente. O autor, Blake (2014) concluiu que era possível perceber pela *ACP* a matriz das águas residuais presente no rio. No mesmo ano, em Espanha (Platikanov *et al.*, 2014), tentaram modelar e prever concentrações de vários parâmetros relacionados com a qualidade da água, *COT*, *SST* usando a mesma técnica.

Em Portugal, Brito (2012) recorreu a técnicas espectrofotométricas na gama de radiação *UV-Vis* e à utilização de equipamento submersível *online* em redes de drenagem que permitiu verificar que mesmo em drenagem urbana, a análise espectral pode identificar afluências anómalas, através de modelos ACP, e permite estimar parâmetros como *SST* e *CQO*.

3 Caso de Estudo

3.1 Considerações gerais

O desenvolvimento e aplicação de medidas *online* para monitorização da qualidade de águas residuais através da utilização do espectro na gama de radiação ultravioleta – visível (*UV-Vis*) possui um elevado potencial, nomeadamente na possibilidade de estimar parâmetros cuja determinação não seja possível em tempo real. De modo a testar a aplicabilidade e a possibilidade da monitorização da qualidade de águas residuais através do espectro *UV-Vis*, foi identificada a bacia que drena para o subsistema de Frielas Figura 17, operado á data pela entidade gestora SIMTEJO – Saneamento Integrado dos Municípios do Tejo e Trancão, S.A. (do Grupo Águas de Portugal), actualmente LVT. A SIMTEJO colecta e trata águas residuais de parte dos Municípios de Amadora, Lisboa, Loures, Mafra, Vila Franca de Xira e Sintra. O subsistema é constituído pela Estação de Tratamento de Águas Residuais (*ETAR*), situada em Frielas, quatro estações elevatórias e cerca de 82 km de interceptores e emissários. Os eixos interceptores são os de Fanhões, Lousa, Rio da Costa, Frielas e EN8.

A *ETAR* de Frielas recebe efluentes de origem doméstica, pluvial e industrial, sendo efluentes de componente industrial de bastante relevância. Dado o enquadramento, torna-se um sistema pertinente para testar o espectro *UV-Vis* na identificação de efluentes de origem industrial.

Actualmente a *ETAR* possui uma capacidade de tratamento de 60.000 m³/dia (SIMTEJO, 2013), servindo aproximadamente 700.000 hab.eq, com um caudal de ponta de 2,3 m³/s. A área de atendimento deste subsistema é de cerca de 256 km², possuindo uma extensão de rede de 103,5km, efectuando tratamento secundário e desinfecção.

O Interceptor do Rio da Costa é responsável pela maior fracção de caudal afluente à *ETAR* de Frielas. Drena uma área de 39,2 km², pertencentes a 15 sub-bacias, apresenta um desenvolvimento longitudinal de cerca de 8,8 km de comprimento e diâmetros compreendidos entre 300 e 1 500 mm.

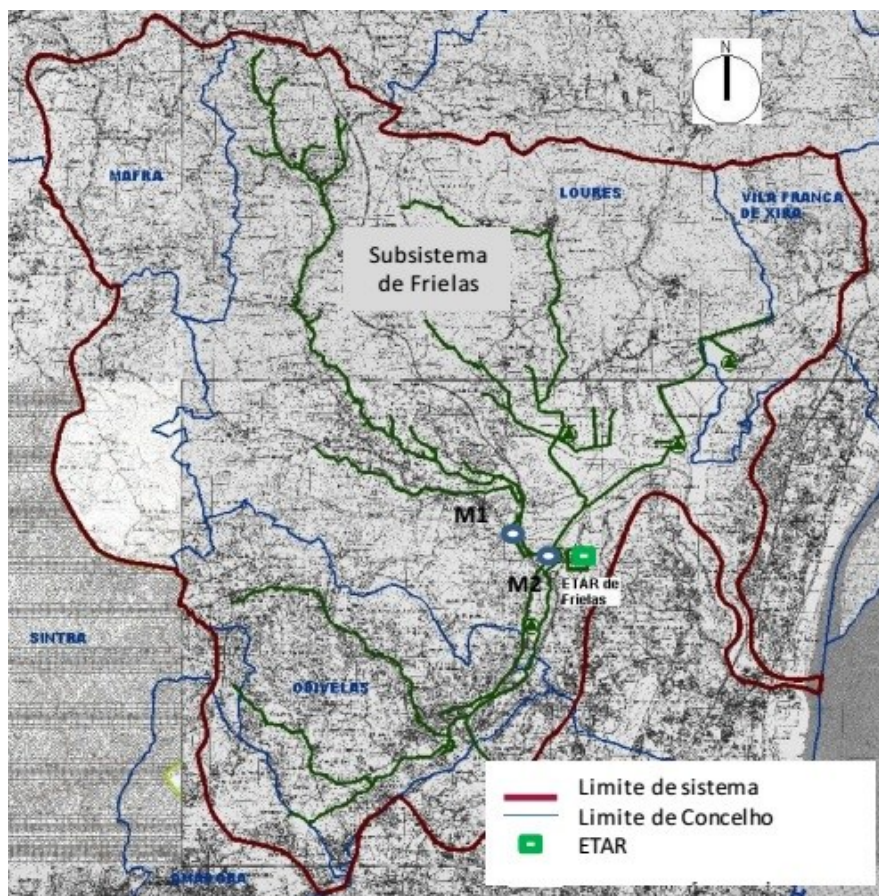


Figura 17 – Sistema de drenagem de Frielas

3.2 Objectivo das campanhas

O objectivo das campanhas foi o de recolher amostras de água residual afluyente à ETAR e de efluentes puros de origem industrial, e adquirir os respectivos espectros *UV-Vis* através de um espectrofotómetro submersível *ex-situ* (fora do local) caracterizadores das diferentes amostras de água. Pretende-se posteriormente realizar vários testes em laboratório por forma a verificar se através da espectrofotometria é possível identificar fontes poluidoras, quer puras quer com diferentes concentrações de efluente residual típico.

Neste contexto foram implementadas campanhas, tendo em vista o potencial de monitorização *online*, com o objectivo de verificar se a análise espectral permitiria a identificação de alteração na composição do efluente composto maioritariamente por água residual doméstica (*ARD*), devido à afluência de um determinado efluente industrial. A identificação de alterações na matriz de qualidade das amostras foi efectuada através de modelos *ACP*.

A identificação dos efluentes industriais a estudar iniciou-se com uma caracterização da ocupação do território com unidades industriais. Outro requisito a observar foi a identificação, de entre estes, dos que sejam reconhecidos por terem valores elevados de *CQO* e *CBO*, além de poluentes diversos que em grande concentração dizimam os agentes biológicos presentes nos reactores de tratamento. Procurou-

se ainda, em análise preliminar efectuada ao SIG disponibilizado pela SIMTEJO, encontrar unidades industriais cuja ligação ao Emissário do Rio da Costa fosse efectuada fora das instalações da mesma, para garantir a acessibilidade à caixa de visita em que a ligação á rede de drenagem se efectua. Num dos emissários afluentes à ETAR, o Emissário do Rio da Costa, já foram efectuados estudos anteriores no âmbito da espectrofotometria em sistemas de águas residuais (Brito, 2012; Pinheiro, 2015) pelo que se procurou focar o estudo em unidades industriais na bacia contributiva a este emissário.

Decidiu-se recolher efluentes numa vacaria, num matadouro, numa queijaria e num estabelecimento de desmanche de aves. Tal como referido no subcapítulo 2.1, esse efluentes industriais são caracterizados por valores de *CQO* e *SST* muito superiores e diferentes dos de *ARD*.

3.3 Localização da recolha das amostras

A localização dos locais de recolha das amostras de *ARD* no afluente a montante da ETAR foi decidida tendo em conta a existência de campanhas de recolha de amostras no mesmo emissário em estudos anteriores, nomeadamente (Brito, 2012; Pinheiro, 2015). Na Figura 18 encontram-se os locais escolhidos para efectuar o estudo.

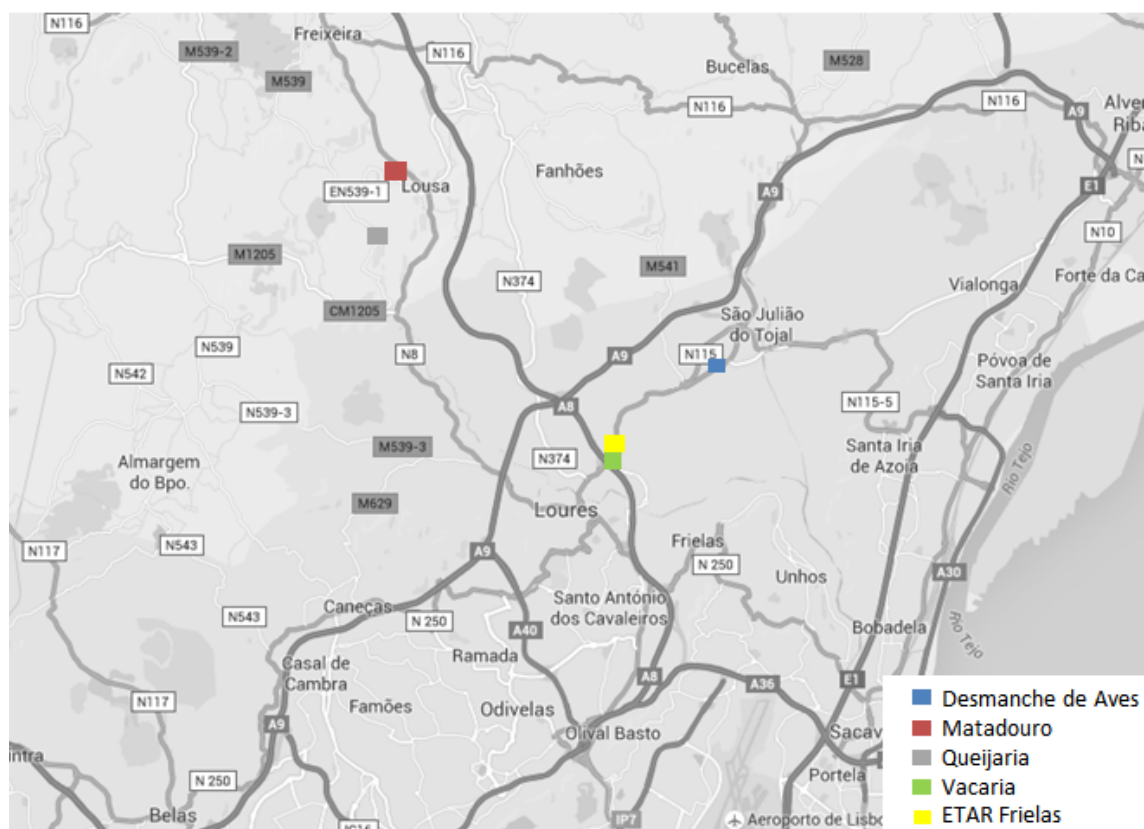


Figura 18 –Locais de recolha de amostras de ARD e ARI

As amostras de efluentes industriais foram recolhidas nas câmaras de visita que recebem o caudal descarregado da respectiva indústria, imediatamente a jusante das propriedades, como exemplo pode observar-se na Figura 19 a câmara de visita acedida de modo a recolher amostras do efluente proveniente do matadouro.



Figura 19 –Câmara de visita utilizada para a recolha das amostras de efluente de matadouro.

Em suma, foram recolhidas amostras de quatro tipos de efluentes industriais, e amostras de água residual afluente à ETAR. Na Tabela 6 estão resumidas as características dos locais de recolha das amostras e a designação dada a cada amostra.

Tabela 6 – Características dos locais de recolha das amostras

Designação	Origem da amostra	Tipo de amostra
F	ETAR Frielas	Água residual típica
V	Vacaria	Efluente Industrial
M	Matadouro	Efluente Industrial
A	Desmanche de Aves	Efluente Industrial
Q	Queijaria	Efluente Industrial

4 Metodologia

4.1 Procedimento

A metodologia descrita neste capítulo foi proposta para responder aos objectivos do caso de estudo da dissertação. Como tal, criou-se o procedimento que está esquematizado na Figura 20 e cujos passos serão detalhados nos sub-capítulos seguintes. Neste estudo foi decidido usar a Análise de Componentes Principais, que é o método multivariável estatístico mais usado quando a temática é a ambiental (Christensen *et al.*, 2004; Peré-Trepat *et al.*, 2004), especialmente quando é necessário extrair informação de espectros electromagnéticos (Aske *et al.*, 2001).



Figura 20 – Esquematização da metodologia aplicada no estudo.

4.2 Campanhas experimentais e processamento das amostras

Como dito anteriormente, de forma a suportar o estudo e ter-se a maior informação possível de espectros de absorvência de ARD do subsistema de Frielas, recolheram-se dados de espectros de estudos anteriores de efluentes recolhidos no Emissário do Rio da Costa (Brito, 2012; Pinheiro, 2015). Especificamente para este estudo foram efectuadas duas campanhas experimentais para recolha de amostras de efluentes. A segunda campanha teve como objectivo recolher informação que permitisse verificar a validade das pré-análises emanadas da primeira campanha. Para recolha dos efluentes industriais, a equipa, composta por três funcionários da empresa gestora do sistema de drenagem, deslocou-se ao local e na câmara de visita imediatamente a jusante da unidade industrial foi recolhido cerca de 1L de efluente considerado representativo do efluente produzido na indústria. Foram

recolhidas várias amostras, com um intervalo de tempo entre cada recolha de 15 minutos, sendo necessários entre quatro e cinco horas para efectuar todas as recolhas em cada campanha. Tendo em conta a possibilidade de as unidades industriais poderem ter uma unidade que efectue um pré-tratamento ao efluente, as recolhas foram efectuadas fora das instalações, pois interessa saber o que debitam para a rede e não o que o processo debita dentro da instalação. A amostra foi catalogada e armazenada num recipiente refrigerado e protegida da radiação solar, sendo rapidamente encaminhado para o laboratório (Figura 21 e Figura 22). Para a recolha de amostras de água residual afluyente à ETAR o procedimento foi o mesmo.



Figura 21 – Colector que descarga o efluente da indústria na rede de drenagem



Figura 22 – Recolha de amostras durante a campanha

A aquisição de espectros *UV-Vis* por sonda submersível ex-situ ocorreu no Campus Alameda, no Instituto Superior Técnico, no Laboratório de Ambiente, gerida pelo ao Centro de Estudos de Hidrossistemas (CEHIDRO), do Departamento de Engenharia Civil, Arquitetura e Georrecursos (DECivil). Cada recolha de amostras efectuada originou um trabalho laboratorial de aquisição de espectros cuja duração foi sempre entre quatro e cinco horas por campanha.

Os efluentes industriais foram recolhidos sem qualquer diluição com outras águas residuais, ou seja, foram recolhidos no ramal de ligação á rede de drenagem. Geralmente, esses mesmos efluentes misturam-se na rede de drenagem com efluentes domésticos e pluviais antes de chegarem à respectiva ETAR. Para simular diferentes cenários de contribuição do efluente industrial para a água residual afluyente à ETAR, foram criadas em laboratório amostras compósitas. Foram criadas amostras compósitas (MT) de efluente industrial e água residual doméstica, com 75%, 50% e 25% de concentração de efluente industrial. Apresentam-se na Tabela 7 as designações das amostras compósitas, e exemplos dessas amostras estão na Figura 23 e Figura 24.

Tabela 7 – Amostras compósitas de efluente industrial (ARI) e água residual doméstica (ARD)

Referência	Composição
Tx_y_75%z	75% ARI + 25% ARD
Tx_y_50%_z	50% ARI + 50% ARD
Tx_y_25%_z	25% ARI + 75% ARD

Legenda
T: local
x: nº da campanha
y: nº de recolha
z: duplicado

Como se pode observar nas figuras anteriormente referenciadas, a cor do efluente não é indicadora da sua carga poluente. Na Figura 23 o efluente industrial puro possui uma colocação mais clara em relação à ARD, devido ao soro do leite, e nas amostras compósitas ao se diminuir a concentração do efluente industrial a amostra fica mais escura. Na Figura 24 verifica-se o contrário, uma coloração mais escura que a ARD e dessa forma ao se diminuir a concentração de efluente industrial na amostra compósita a cor fica mais clara.

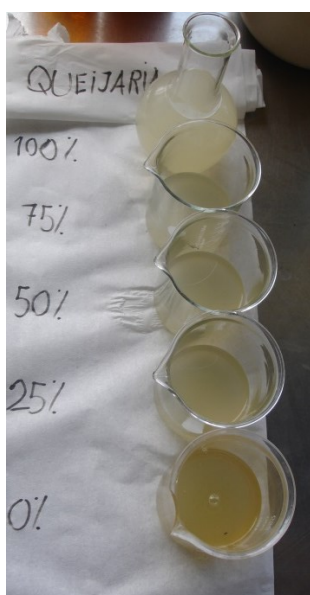


Figura 23 – Amostras compósitas de efluente de queijaria com água residual doméstica.



Figura 24 – Amostras compósitas de efluente de matadouro com água residual doméstica.

4.3 Aquisição de espectros UV-Vis

Tendo em conta que o objectivo do presente trabalho é estudar se a variação do espectro UV-Vis pode ser usado como mecanismo de monitorização *online* da qualidade da água, foi usado para a aquisição dos espectros um espectrofotómetro submersível. Este equipamento permite adquirir o espectro sem necessidade de recolha e pré-tratamento das amostras, prevenindo assim a ocorrência de interferências e desvios decorrentes da recolha, transporte e armazenamento, procedimentos que podem condicionar as amostras. No entanto, devido aos constrangimentos logísticos resultantes da utilização do

equipamento nas câmaras de visita, optou-se por se analisar as amostras em laboratório nas horas seguintes à recolha das mesmas. Entre esses constrangimentos estava o facto de as câmaras de visita acedidas para recolha de efluentes serem na via pública, devido à impossibilidade das vias serem cortadas a recolha tinha de ser feita do modo mais rápido possível, inibindo desse modo a possibilidade de montar todo equipamento electrónico e efectuar as recolhas dos espectros nesse instante.

O equipamento utilizado foi uma sonda Spectro::lyser da Scan Messtechnik GmbH (Viena, Áustria) (Figura 25 e Figura 26) que apresenta uma capacidade para registar a absorvência para comprimentos de onda entre 200 e 750 nm (com incrementos de 2.5 nm, o que perfaz 221 comprimentos de onda), com uma janela óptica de 5 mm. O equipamento está equipado com uma lâmpada Xenon flash, e para detectar a radiação um díodo de 256 píxeis. De modo a que o sinal produzido seja estável a longo prazo, o espectrofotómetro utiliza dois feixes: um que atravessa a amostra a analisar; outro usado para atenuar flutuações na luz produzida (Van Den Broeke, Langergraber, & Weingartner, 2006).

Este equipamento fornece calibrações globais para vários parâmetros (*CQO*, *SST* entre outros) válidos para diferentes águas residuais típicas com base em espectros obtidos em condições específicas (Gruber, Bertrand-Krajewski, De Bénédittis, Hochedlinger, & Lettl, 2006), ou seja, a calibração global permite fazer uma estimativa de parâmetros físicos com base em espectros conhecidos de efluentes do mesmo tipo. No entanto, como no presente estudo não se pretende fazer determinação de parâmetros físicos de qualidade de água, mas sim apenas a aquisição de espectros, essa questão não é relevante. Apesar disso, foi seleccionada a calibração INFLUH2SV160 para se poder ter acesso a estimativas destes parâmetros, apenas com carácter informativo. Na aquisição dos espectros foi utilizado o *software* ana::pro versão 5.9d-100706 (Figura 27).



Figura 25 – Equipamento submersível utilizado na aquisição dos espectros



Figura 26 – Equipamento submersível utilizado na aquisição dos espectros

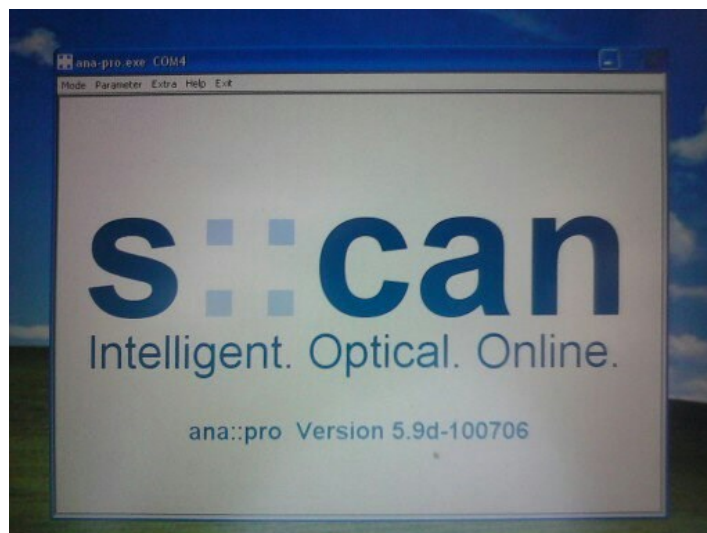


Figura 27 –Software utilizado na aquisição dos espectros electromagnéticos

O procedimento laboratorial executado (Figura 28) de modo a adquirir o espectro *UV-Vis* para cada amostra foi o seguinte:

1. Numa primeira fase, a sonda foi limpa e seca com água da torneira, de forma a eliminar quaisquer resíduos existentes no equipamento (Figura 28^a).
2. Previamente à aquisição dos espectros, homogeneizou-se cada amostra o melhor possível de modo aos sólidos não ficarem no fundo do recipiente (Figura 28^b).
3. A amostra é inserida na abertura da sonda de forma cuidada para não se formarem bolhas de ar, que causam interferência na medição e podem provocar um erro. Cada medição demora entre 20 e 60 segundos (Figura 28^c).
4. Após cada leitura, a sonda foi limpa para que na medição seguinte não permanecessem resquícios da amostra anterior (Figura 28^d).
5. Para cada amostra de efluente foram efectuados duplicados dos testes.
6. Verificação da qualidade dos espectros.



a) b) c) d)

Figura 28 – Procedimento laboratorial para aquisição de espectros *UV-Vis* em laboratório num espectrofotómetro submersível, Spectro::lyser da S::can

4.4 Análise preliminar dos espectros

Após aquisição dos espectros, fez-se uma análise visual dos mesmos, na procura de incoerências. Primeiramente, efectuou-se uma análise visual aos duplicados de amostras e verificaram-se os desvios e/ou o possível ruído presente nos espectros. Como se pode ver na Figura 29, os desvios nos duplicados manifestam-se quando o comportamento global do espectro é similar na forma mas com desvios nas absorvências. O ruído (Figura 30), manifesta-se como aleatoriedade na absorvência em comprimentos de onda semelhantes.

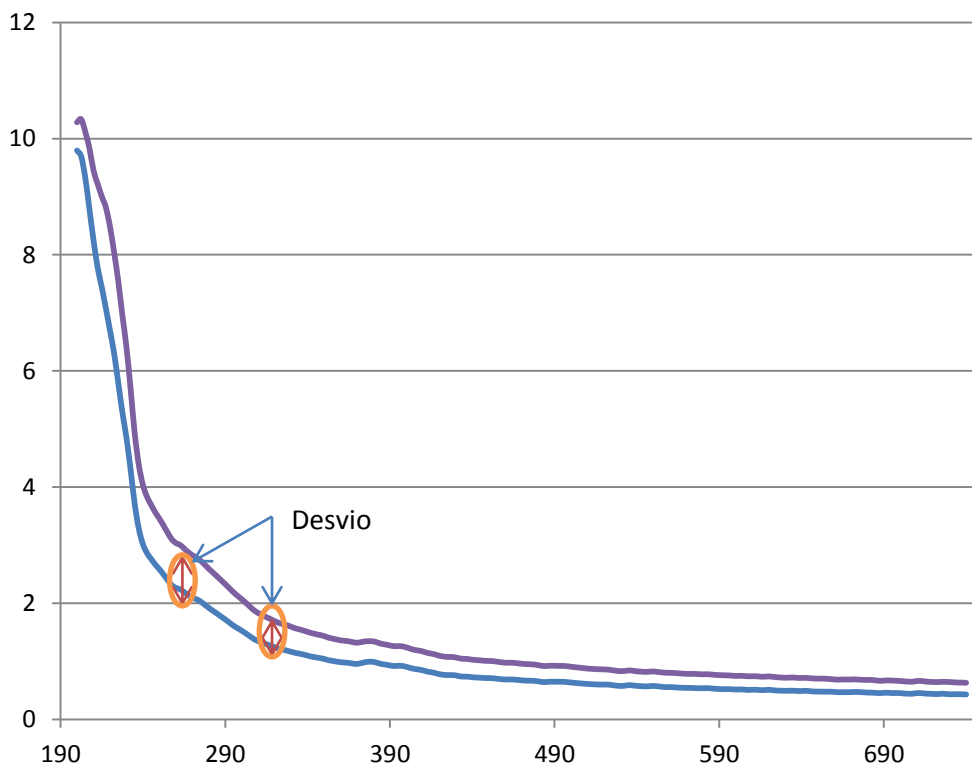


Figura 29 – Desvios em duplicados de amostras

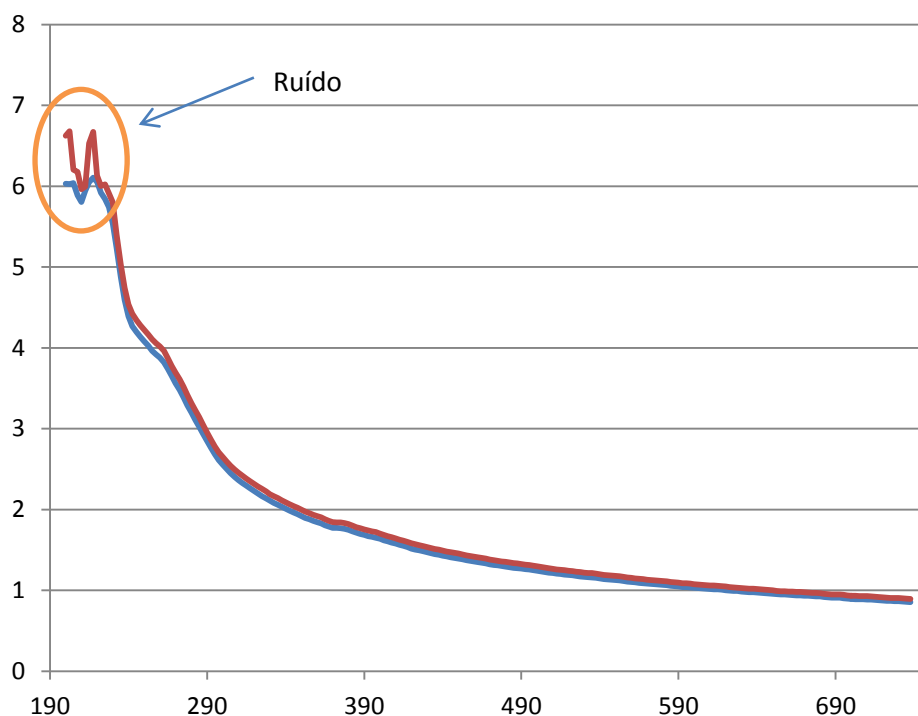


Figura 30 – Ruído em duplicados de amostras

Quando os desvios nos duplicados eram evidentes, repetiu-se a aquisição de dados, ou seja, efectuou-se nova aquisição de espectros, de modo a verificar se essas diferenças constatadas não se deviam a um erro na aquisição dos dados. Alguns espectros exibem ruído nas gamas de comprimentos de onda iniciais. Tal facto deve-se a uma limitação do equipamento utilizado na detecção de absorvências acima das 3 a.u. Quando há uma forte absorvência por parte da amostra, a relação entre a absorvência e a concentração torna-se não-linear, não obedecendo á lei de Lambert-Beer, havendo uma dispersão do sinal devido á heterogeneidade das substâncias constituintes da amostra analisada (Vaillant, Pouet, & Thomas, 2002). Observando esta já conhecida limitação do aparelho de medida, efectuaram-se então diluições (Dil) 1:2 das amostras cujos espectros evidenciassem ruído. As diluições foram efectuadas com água residual da ETAR, procurando homogeneizar-se perfeitamente a amostra. Depois de efectuadas essas diluições adquiriram-se novamente os espectros, e os valores de absorvência foram multiplicados por dois (2x) tendo como base a lei de Lambert-Beer que relaciona de forma linear a concentração da solução e a absorvência da mesma. Sempre que se referirem amostras diluídas nos próximos capítulos, significa que os espectros estão multiplicados por dois e dessa forma são uma aproximação bastante fidedigna da amostra pura. O procedimento de diluição das amostras de forma a contornar o limite de absorvência do equipamento foi aplicado quer às amostras puras quer às amostras compósitas de efluente industrial com água residual da ETAR. É de notar que não se efectuaram diluições para todas as amostras, só as que evidenciaram ruído.

4.5 Construção de modelos ACP

Os espectros dos diferentes efluentes recolhidos nas várias campanhas experimentais foram submetidos a um tratamento estatístico de modo a se poder analisar a sua variância. Seguiu-se o protocolo exposto em 2.3. Criaram-se matrizes com os dados de absorvências a diferentes comprimentos de onda e

seguidamente seleccionou-se um tipo de pré-processamento. Como os dados a tratar são de apenas absorvências a diferentes comprimentos de onda, ou seja, um único tipo de grandeza, seleccionou-se o pré-processamento de centralização na média (*mean centering*). Como método de calibração, utilizaram-se blocos contíguos (*contiguous blocks*), e para a selecção do número de *CP* a utilizar foi usado o procedimento exposto em 2.3.4, usando-se o valor próprio e a variância capturada como critérios de selecção do número de componentes principais.

Foram construídos dois modelos *ACP*, um onde se testou os espectros recolhidos na campanha de 2 de Julho de 2015 e um segundo modelo onde se testaram os espectros recolhidos na campanha de 1 de Outubro de 2015.

Os modelos *ACP* foram criados com os espectros de *ARD*, ou seja, procurou-se adaptar o modelo à matriz típica do efluente de água residual e depois submeter-se esse modelo a um teste de previsão com os espectros de efluente industrial, de modo a se tentar perceber se os espectros de efluente industrial se destacariam da matriz da água residual típica.

Depois de efectuado o procedimento descrito acima, procedeu-se à identificação de *outliers*. Um espectro é considerado *outlier* se estiver fora do intervalo a 95% de confiança no gráfico de dispersão de scores. A rejeição de um espectro classificado como *outlier* deve ser ponderada, devendo-se analisar as causas que o levam a demarcar-se dos restantes espectros. Para prevenir e ajudar a identificar possíveis erros de medição foram adquiridos em laboratório duplicados de cada espectro, como já foi explicado. Se um espectro era identificado como *outlier* e o seu duplicado não o era, optou-se por se manter o duplicado e rejeitar o primeiro. Tal pode acontecer se o procedimento de recolha de espectro não foi o correcto, ou seja, se por exemplo numa das medições não se homogeneizou a amostra e na outra homogeneizou-se, tal facto pode explicar as diferenças nos espectros. O procedimento aplicou-se também de forma inversa, ou seja, rejeitar o duplicado e manter-se o primeiro, considerando esse representativo da matriz típica da água residual em análise. No caso em que os dois espectros representativos da mesma amostra foram considerados *outliers*, agrupando-se num *cluster* (destaque de um subgrupo de elementos da amostra devido a uma característica comum) optou-se por se manterem ambos no modelo, sendo importante analisar se houve um erro técnico nas medições ou se a variância se devia a uma variação excepcional na qualidade da amostra ou a uma irregularidade no processo de amostragem. Se se verificar que correspondem a uma situação excepcional, uma descarga com caudal muito diferente ou carga poluente atípica, pode ser interessante incluir esses dados no modelo, pois o modelo seria mais robusto e incluiria maior variância. O procedimento adoptado na identificação de *outliers* está esquematizado na Figura 31.

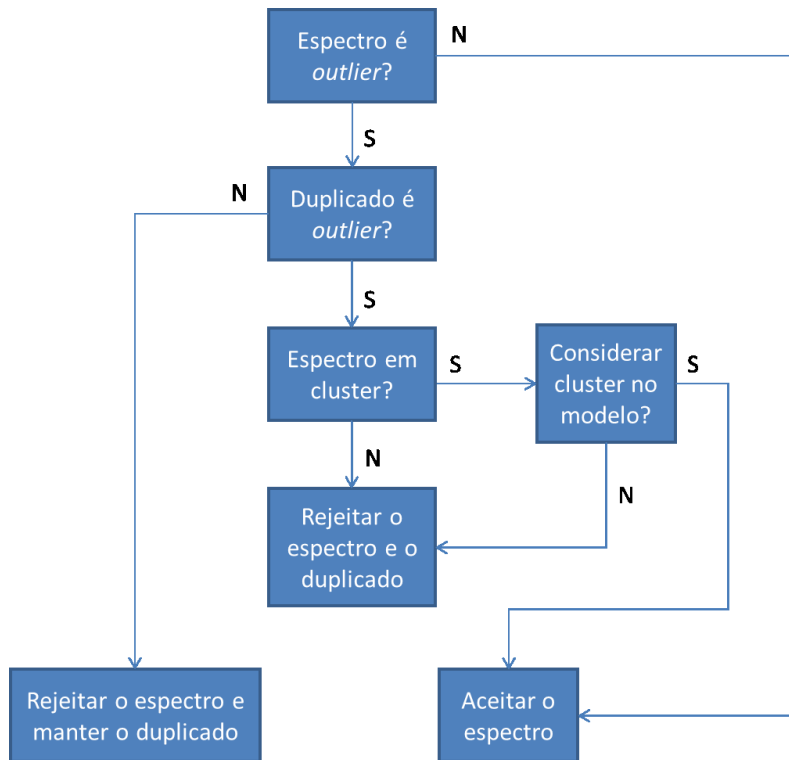


Figura 31 – Procedimento para inclusão ou rejeição de espectros identificados como *outliers* no modelo ACP

5 Apresentação e discussão dos resultados

5.1 Resultados das campanhas

Como referido anteriormente, o local de recolha de amostras de ARD a montante da ETAR foi decidido de forma a poderem aproveitar-se dados de amostras já recolhidas em estudos anteriores. Dessa forma, utilizaram-se dados de três campanhas amostrais de Brito (2012), F1 a F3, uma delas com condições de tempo seco (Setembro) e as últimas duas com tempo chuvoso há já alguns dias. Foram ainda considerados resultados de duas campanhas de Pinheiro (2015), F4 e F5, ambas em condições de tempo seco. Propositadamente para este estudo foram efectuadas duas campanhas experimentais, onde se recolheram amostras de ARD e ARI: uma primeira em Julho de 2015 e uma outra em Outubro de 2015. Uma vez que não se procurou estudar a variação da qualidade do efluente ao longo do tempo, mas sim a variação da relação entre a qualidade do efluente e o respectivo espectro *UV-Vis*, optou-se por efectuar campanhas ao longo do dia, em alturas distintas, em diferentes dias da semana, sem o objectivo de cobrir toda a variação diária ou semanal. A alteração das condições climáticas, em sistemas com afluência de caudais pluviais como este, reflecte-se na forma do espectro *UV-Vis*. No entanto, como se pretendia identificar possíveis alterações do espectro da água residual no colector devido à entrada de um efluente industrial, considerou-se que o conjunto de amostras de água residual deveria integrar várias composições prováveis. De salientar que os dados (espectros) utilizados de campanhas anteriores foram obtidos com o mesmo equipamento utilizado nas campanhas realizadas especificamente para este estudo. Na Tabela 8 expõem-se os tipos e número de amostras recolhidas nas diferentes campanhas efectuadas.

Tabela 8 – Características das campanhas experimentais

Tipo de efluente	Referência da campanha	Data	Período	Número de amostras	Local	Condições atmosféricas
Águas residual doméstica	F1	22/09/2010	11h20-12h20	11	F	Tempo seco
	F2	20/12/2010	10h00-11h10	45	F	Chuva
	F3	27/12/2010	14h00-15h10	38	F	Chuva
	F4	30/10/2013	10h30-13h30	12	F	Tempo seco
	F5	18/03/2014	7h00-9h45	12	F	Tempo seco
	F6	02/07/2015	11h20-11h22	1	F	Tempo seco
	F7	01/10/2015	11h12-11h13	1	F	Tempo seco
Efluente industrial	A1	02/07/2015	9h55-10h00	2	A	Tempo seco
	Q1	02/07/2015	10h36-10h37	2	Q	Tempo seco
	V1	02/07/2015	11h06-11h07	2	V	Tempo seco
	M1	02/07/2015	10h23-10h24	2	M	Tempo seco
	A2	01/10/2015	9h25-9h56	6	A	Tempo seco
	Q2	01/10/2015	10h15-10h46	6	Q	Tempo seco

No que respeita aos espectros *UV-Vis*, a informação recolhida é muito vasta. Tal como referido em 4.3, para cada espectro foram adquiridas absorvências em 221 comprimentos de onda. Dada a quantidade

de informação recolhida, não é viável a representação gráfica de todos os espectros adquiridos. A título de exemplo, apresentam-se na Tabela 9 uma imagem da forma como são recolhidos os dados de absorvência para cada amostra e comprimento de onda, neste caso valores de absorvência de amostras de AR de Desmanche de Aves, e na Figura 32 mostra-se essa mesma representação gráfica.

Tabela 9 – Absorvência de amostras de ARI de Desmanche de Aves a diferentes comprimentos de onda

λ	200	202,5	205	207,5	210	212,5	215	217,5	220	222,5	225
A_2_1_a	5,34	5,37	5,37	5,18	5,16	5,37	5,40	5,36	5,34	5,25	5,22
A_2_1_b	5,45	5,41	5,43	5,35	5,34	5,33	5,38	5,34	5,25	5,23	5,24
A_2_1_dil2x_100_a	10,03	9,97	9,83	9,47	9,08	8,82	8,58	8,30	7,94	7,52	6,99
A_2_1_dil2x_100_b	10,09	10,07	9,79	9,44	9,10	8,83	8,61	8,36	8,04	7,65	7,11
A_2_2_a	5,36	5,31	5,31	5,21	5,15	5,17	5,21	5,25	5,25	5,21	5,18
A_2_2_b	5,37	5,34	5,32	5,14	5,03	5,02	5,09	5,13	5,10	4,98	4,88
A_2_2_dil2x_100_a	9,75	9,66	9,39	8,90	8,45	8,18	7,87	7,51	7,12	6,68	6,15
A_2_2_dil2x_100_b	9,70	9,69	9,51	8,94	8,42	8,12	7,86	7,52	7,15	6,73	6,18
A_2_3_a	5,39	5,39	5,28	5,16	5,15	5,22	5,30	5,31	5,27	5,25	5,21
A_2_3_b	5,42	5,38	5,30	5,23	5,05	5,14	5,25	5,27	5,25	5,15	5,12
A_2_3_dil2x_100_a	9,93	9,87	9,56	9,08	8,88	8,64	8,39	8,10	7,75	7,32	6,76
A_2_3_dil2x_100_b	9,93	9,93	9,66	9,23	8,95	8,74	8,52	8,26	7,86	7,40	6,85

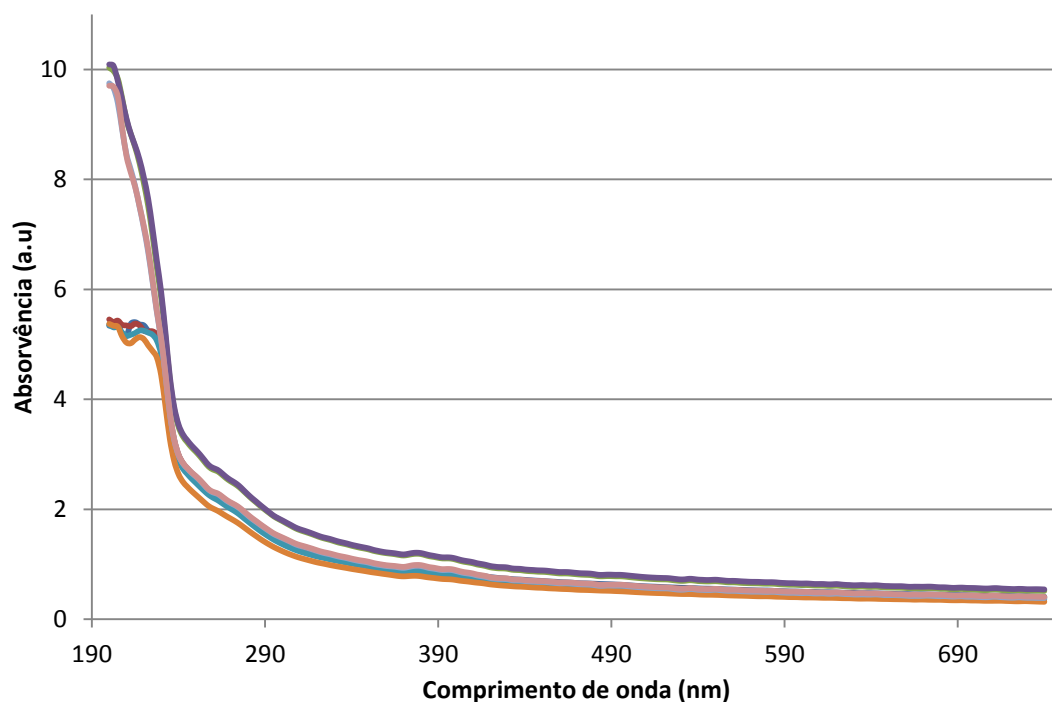


Figura 32 – Espectro UV-Vis de algumas amostras de efluentes ARI de Desmanche de aves

Após aquisição dos espectros, fez-se uma análise visual dos mesmos, na procura de incoerências. Primeiramente efectuou-se uma análise visual aos duplicados de amostras e verificaram-se os desvios e/ou o possível ruído presente nos espectros. Como se pode ver na Figura 32, onde estão representados dois grupos de espectros, alguns espectros exibem ruído nas gamas de comprimentos de onda iniciais (efluentes puros). Tal facto deve-se a uma limitação do equipamento utilizado na detecção de absorvências acima das 3 a.u., como foi referido em 4.4. Os espectros que não evidenciam ruído na Figura 32 são espectros de amostras diluídas. É de notar que não se efectuaram diluições para todas as

amostras, só as que evidenciaram ruído. Após as diluições, as misturas compósitas e as recolhas em duplicado dos espectros das amostras, o número total de espectros recolhidos para cada tipo de efluente encontra-se na Tabela 10.

Tabela 10 – Número de elementos

Campanha	Número de elementos
F1	11
F2	44
F3	38
F4	70
F5	45
F6	4
F7	8
A1	10
Q1	10
M1	18
V1	10
A2	40
Q2	52

Sendo os efluentes industriais de origem tão diferente, é de esperar que os seus espectros de absorção sejam diferentes uns dos outros e diferentes da ARD típica. A forma do espectro da ARD é relativamente conhecido, ainda que varie um pouco e pode ser observado na figura 11 do subcapítulo 2.2.3. Na figura 33 encontra-se o espectro médio de ARD determinado no estudo que exhibe um comportamento concordante como evidenciado na literatura, com maiores absorvências nos comprimentos de onda iniciais. Quanto aos espectros de ARI recolhidos, constata-se que os valores de absorvências são bastante diferentes em todos os comprimentos de onda, sendo as maiores diferenças observadas nos comprimentos de onda iniciais, onde ocorrem as maiores absorvências, algo já esperado pois os grupos cromóforo tendem a absorver mais radiação nos comprimentos de onda a ronda os 200nm (Workman e Springsteen, 1998), tal como descrito em 2.2.2. Como se pode observar na Figura 33, os espectros de absorção médios dos diferentes tipos de efluentes recolhidos são todos diferentes entre si.

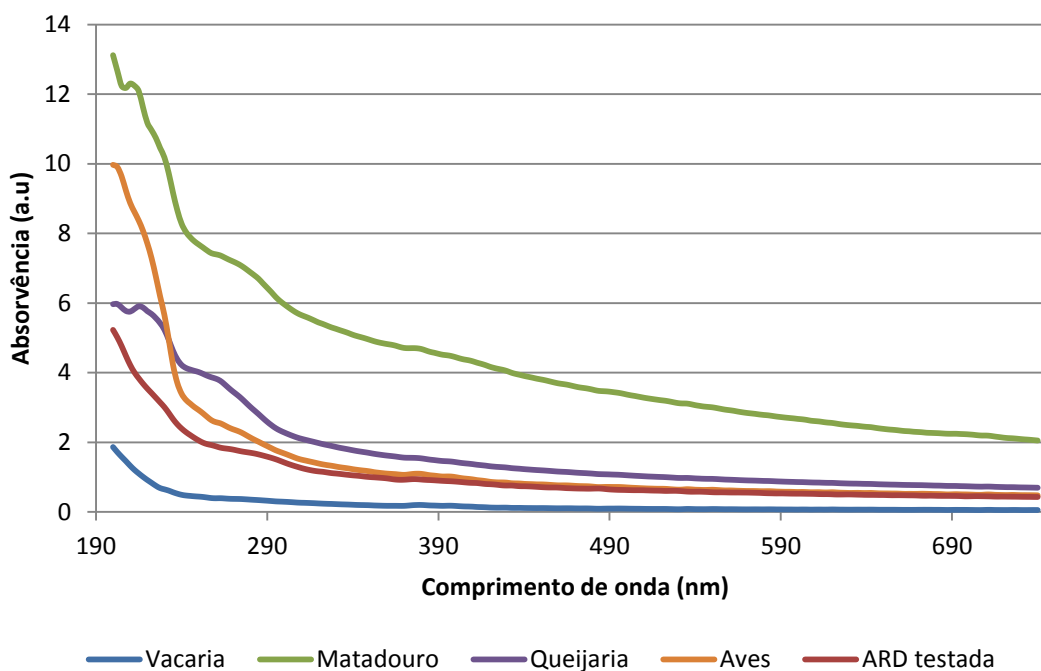


Figura 33 – Espectros médios das diferentes águas residuais recolhidas

De referir que o número de espectros utilizado na construção dos modelos *ACP* e nos modelos de previsão não é igual ao número de espectros adquiridos, pois como explicado anteriormente, nos casos em que as amostras puras evidenciassem ruído apenas se utilizariam as diluídas.

5.2 Modelos *ACP*

5.2.1 Caracterização dos modelos

No primeiro modelo incluíram-se as amostras de água residual de campanhas anteriores, F1 a F5, e as amostras de água residual recolhidas na campanha de 2 de Julho de 2015 (F6). No segundo modelo incluíram-se novamente os dados das campanhas F1 a F5, e também os dados da campanha de 1 de Outubro de 2015 (F7). No primeiro modelo testaram-se os efluentes industriais da primeira campanha, efluentes de matadouro, queijaria, vacaria e desmanche de aves. No segundo modelo aplicou-se o mesmo procedimento, testando-se as amostras de ARI de queijaria e de desmanche de aves. Na tabela 11 estão identificados os números de espectros utilizados para a construção de cada um dos modelos, o número de espectros industriais a testar e o número de *outliers* para cada matriz de espectros analisado, para além de outras características dos modelos.

Tabela 11 – Modelos *ACP* para análise matricial

Modelo	Construção do modelo (nº de espectros ARD)	Inclusão de novas amostras (nº de espectros ARI)	<i>Outliers</i> (-)	<i>CP</i> (-)	<i>Eigenvalue</i> (-)	Variância capturada (%)
1	211	39	4	2	1,45	99,80
2	213	56	4	2	1,23	99,85

Como se pode observar na tabela acima, ambos os modelos utilizando apenas duas *CP* apresentam uma variância capturada bastante elevada, muito próxima dos 100%, ou seja, com apenas duas variáveis o modelo explica quase na totalidade o comportamento das amostras de água residual recolhida na *ETAR*, sendo este um indicador da grande robustez do modelo. Também é facilmente observável que o número de *outliers* identificados em cada modelo é diminuto. Para uma melhor visualização e compreensão dos gráficos de *scores* optou-se por, em cada modelo analisado, separar os mapas de *scores* por indústria a analisar.

5.2.2 Modelo 1

Conforme apresentado na Tabela 11, o modelo 1 é bastante robusto, uma vez que com apenas duas *CP* apresenta uma variância capturada elevada, sendo o modelo praticamente todo explicado pela *CP1* (99,13%), o que matematicamente significa que existe uma característica que explica que explica praticamente toda a variância. Como se pode ver na Figura 34, o gráfico de *scores* da construção do modelo, apenas quatro amostras de um universo de 211 (1,9%) não se encontram no intervalo de confiança a 95%. Optou-se por se manter essas amostras, dado que duas delas por pouco não estavam dentro do intervalo de confiança a 95%, e as outras duas são espectro original e duplicado e estão em *cluster*, verificando um dos critérios de inclusão ilustrado na Figura 31.

É possível observar também que as amostras F2 e F3 que estão aproximadamente agrupadas no gráfico são as campanhas que dizem respeito a tempo chuvoso. As campanhas F4 e F5, (Pinheiro, 2015), também evidenciam certas semelhanças quer no agrupamento geral quer na variância interna.

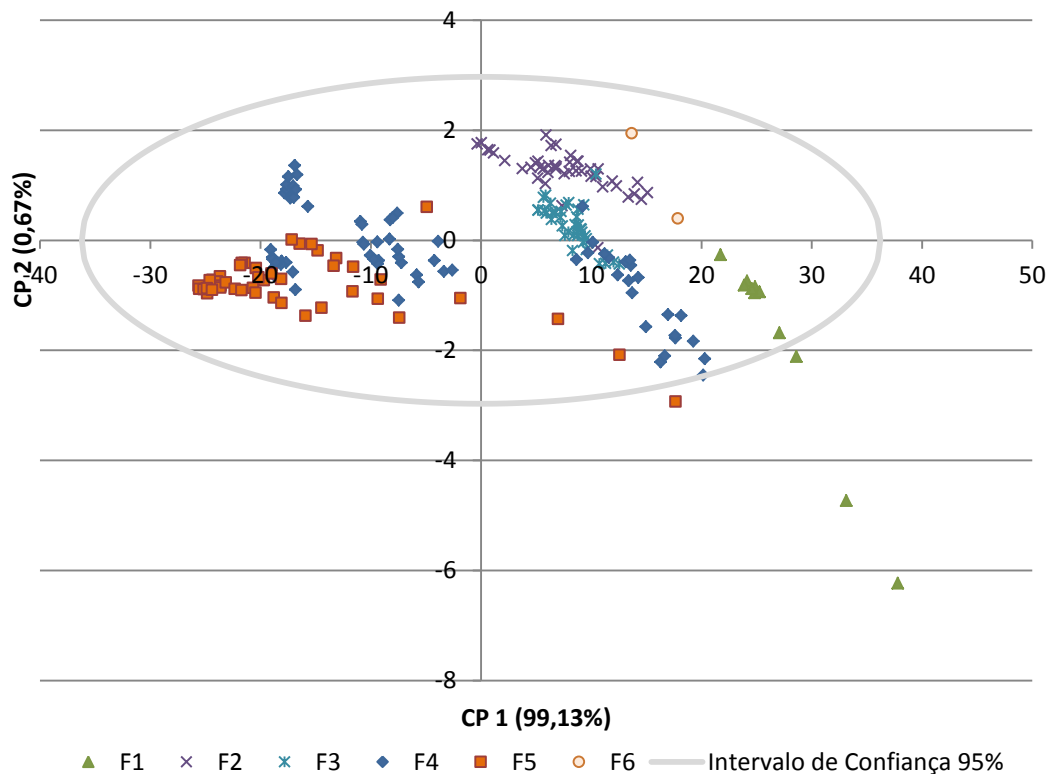


Figura 34 – Resultados do modelo 1: gráfico de *scores* das amostras de ARD utilizadas na construção do modelo, com a identificação do intervalo de confiança de 95%

Observando o gráfico de *scores* da *ARI* de queijaria que se encontra na Figura 35, verifica-se que os efluentes puros das amostras recolhidas se encontram mesmo no limite do intervalo de confiança de 95% de ARD, sendo a sua quase total variância explicada pela *CP1*. Já no que toca às amostras compósitas, observam-se claramente três agrupamentos, correspondentes às concentrações de 75%, 50% e 25% de efluente industrial. À medida que a concentração de efluente industrial diminui, os respectivos resultados no gráfico de *scores* encaminham-se na direcção das amostras de ARD, diminuindo os *scores* em *CP1*. É possível concluir que até uma concentração de 75% em efluente industrial, se consegue distinguir os *scores* de efluente de queijaria em relação à ARD, pois os *scores* caracterizam-se por um elevado *score* em *CP1* e um *score* praticamente nulo em *CP2*.

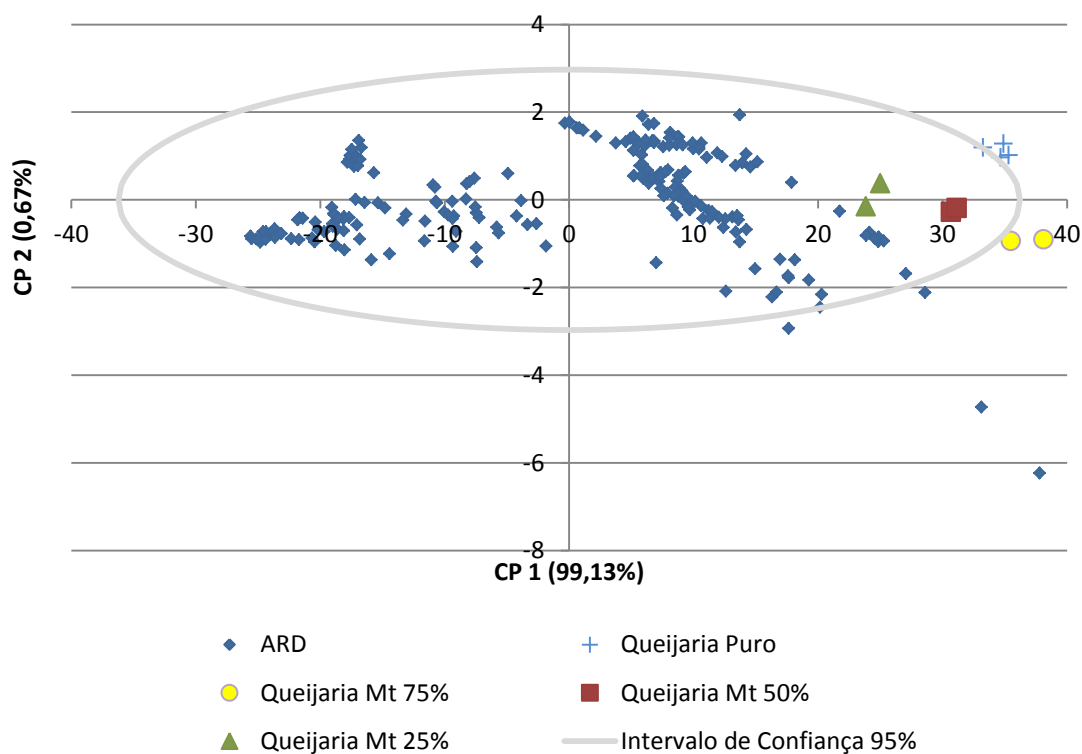


Figura 35 – Resultados do modelo 1: gráfico de *scores* das amostras de ARI de Queijaria, com a identificação do intervalo de confiança de 95%

Analisando os resultados dos efluentes da indústria de desmanche de aves, Figura 36, é notória a sua localização bastante afastada das amostras *ARD*, ainda que essa diferença seja apenas verificável em *CP2*, que apenas explica 0,67% da variância do modelo. Podendo considerar-se que, apesar da matriz de qualidade do efluente seja similar à *ARD*, dado que os valores dos *scores* em *CP1* são similares, têm uma componente na sua constituição que é claramente diferente da *ARD*, explicada pela *CP2*. Olhando para o gráfico de *scores* das amostras compósitas, surpreendentemente as amostras com concentrações de 75% e 50% localizam-se praticamente nos mesmos sítios das amostras puras, destacando-se claramente da *ARD*. Era esperado que ao se diminuir a concentração as amostras caminhassem na direcção da *ARD*. Já as amostras a 25% de concentração evidenciam um comportamento mais espectacular, diminuindo o score em *CP2*, já sendo difícil de distinguir da *ARD*. Conclui-se que é possível distinguir claramente as amostras deste tipo de efluente até uma concentração de 50% em efluente industrial. O facto de os resultados de *scores* das amostras puras e compósitas até uma concentração de 50% serem similares pode ser devido ao facto de que a característica que as faz ter scores similares se mantenha até ao momento em que a concentração em efluente industrial seja igual ou superior à *ARD*.

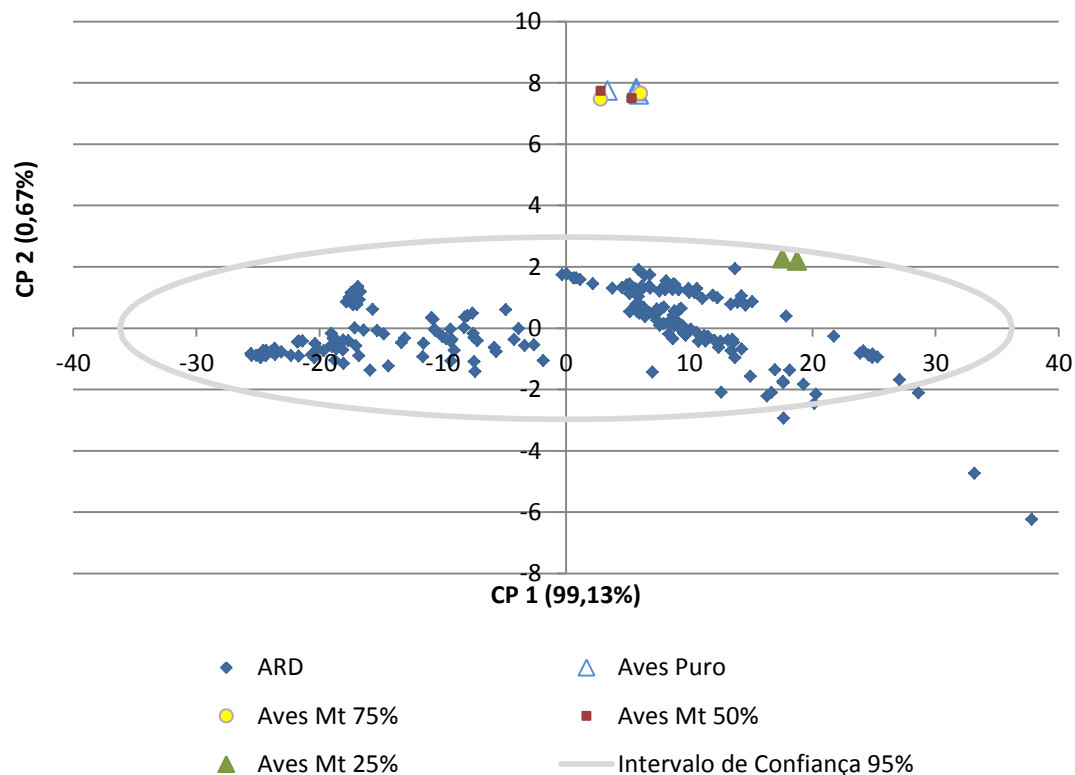


Figura 36 – Resultados do modelo 1: gráfico de *scores* das amostras de ARI de desmanche de aves, com a identificação do intervalo de confiança de 95%

As amostras de efluente de matadouro são as que no modelo criado se destacam mais da matriz da *ARD*, possuindo um *score elevado* em *CP1*, Figura 37, componente com maior variância, destacando-se claramente no modelo. Estes resultados sugerem que a matriz típica deste tipo de *ARI* é na sua composição bastante diferente da *ARD* típica. Ao observar as amostras compósitas deste tipo de efluente distinguem-se três agrupamentos, correspondentes às três concentrações diferentes, estando os três claramente fora do intervalo de confiança a 95%. À medida que a concentração diminui, os *scores*, quer em *CP1* quer em *CP2* vão diminuindo e aproximando-se das amostras de *ARD* em que se baseou a construção do modelo. Mas mesmo as amostras de concentração a 25% de efluente industrial se distinguem bem no modelo, ficando fora do intervalo de confiança a 95%. Sendo assim verifica-se que todas as amostras, quer as compósitas quem as puras se distinguem no mapa de *scores* em relação à *ARD*.

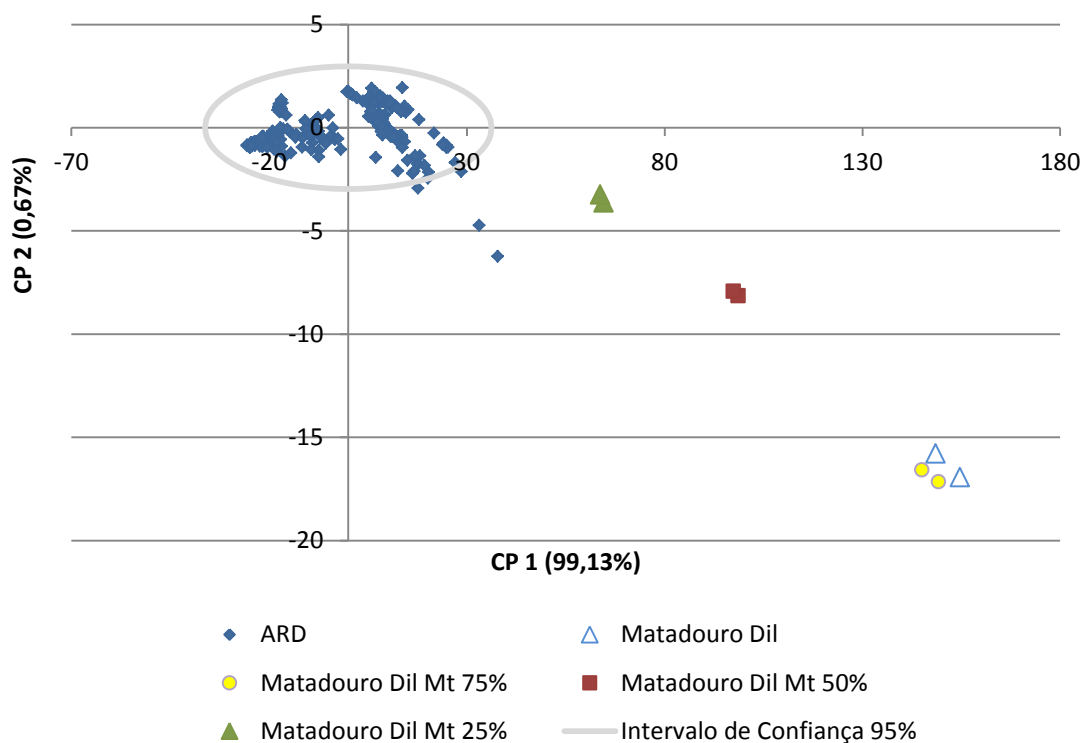


Figura 37 – Resultados do modelo 1: gráfico de *scores* das amostras de ARI de matadouro, com a identificação do intervalo de confiança de 95%

Ao observar os *scores* das amostras de efluente de vacaria, Figura 38, observa-se que no modelo criado estas não se conseguem distinguir da matriz da água residual típica. Um das explicações poderá ser de que o efluente recolhido na campanha não seja representativo do efluente típico de uma vacaria, e que seja apenas um efluente de lavagens e não dos processos de transformação existentes nesse tipo de actividade. Tal é de facto bastante provável, pois a caixa de visita acedida encontra-se dentro da propriedade da indústria, e à hora a que os responsáveis da mesma nos permitiram recolher amostras não estavam a ocorrer processos transformadores. Como referido no subcapítulo 2.1 os valores típicos de CBO_5 desse tipo de efluentes são muito elevados e essa característica deveria ser reflectida nos espectros de absorvência e como tal deveriam destacar-se no modelo de *CP*. Constrangimentos financeiros impediram a realização de ensaios em laboratório de *CBO* e *CQO* às amostras de modo a se poder fazer uma melhor caracterização das mesmas e compará-las com parâmetros médios conhecidos. Como as amostras puras não se destacam, é de esperar que as misturas a diferentes concentrações também não se destaquem no mapa de *scores*, o que na realidade é claramente visualizável na mesma figura. Como tal, decidiu-se abandonar o estudo deste tipo de efluente industrial dado os seus pobres resultados na sua distinção da *ARD* no modelo *ACP*.

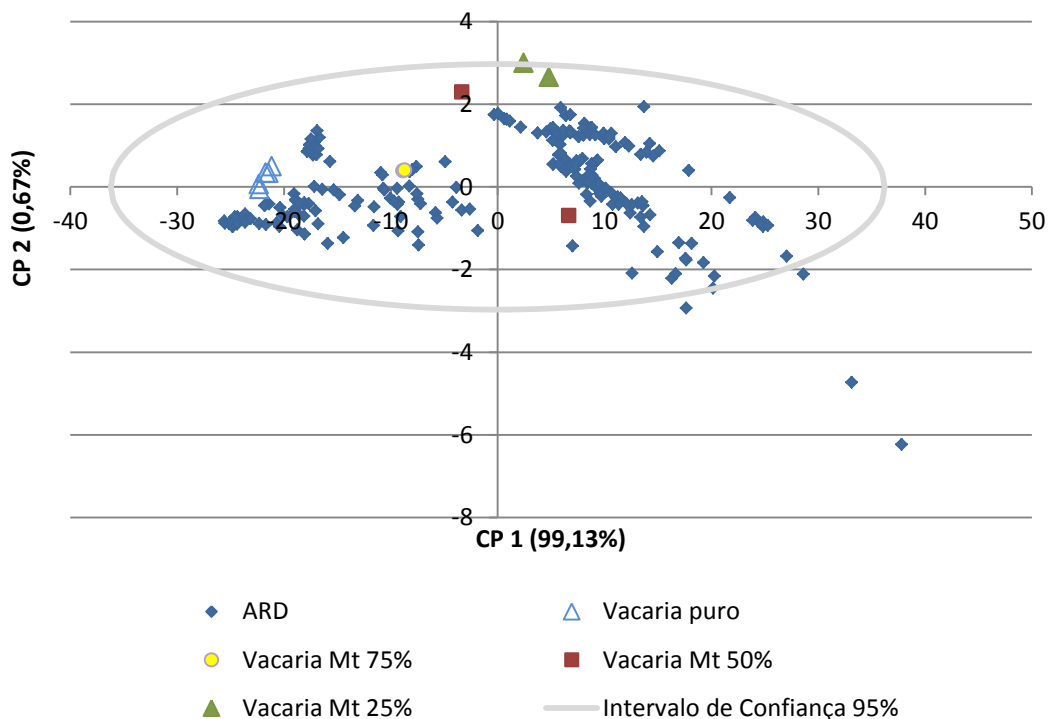


Figura 38 – Resultados do modelo 1: gráfico de *scores* das amostras de ARI de vacaria, com a identificação do intervalo de confiança de 95%

5.2.3 Modelo 2

O modelo 2, Figura 39, é bastante semelhante ao modelo 1. Constituído por duas *CP* que em conjunto explicam 99,84% da variância e relações entre as amostras de ARD utilizadas na sua construção. Uma das *CP* explica a maior parte da variância do modelo, sendo a outra das componentes praticamente residual. Neste modelo apenas quatro amostras de um universo de duzentas e treze não se encontram no intervalo de confiança a 95%, duas delas já foram referidas no modelo anterior o porquê da sua inclusão. As duas novas amostras *outlier* são correspondentes à campanha F7, sendo espectro original e duplicado e estando em *cluster* (agrupamento devido a uma característica comum) mantiveram-se no modelo pois verificam um dos critérios de inclusão do diagrama da Figura 31. De referir que a campanha F1 e F7, embora tenham sido efectuadas com dois anos de intervalo correspondem à mesma altura do ano, e é de destacar que no gráfico de *scores* do modelo criado algumas das amostras têm o mesmo score em *CP1*, a componente que explica a maior parte da variância. Por impossibilidade técnica, na segunda campanha não se recolheram efluentes de matadouro, pois aquando das tentativas de recolha o caudal efluente era inexistente.

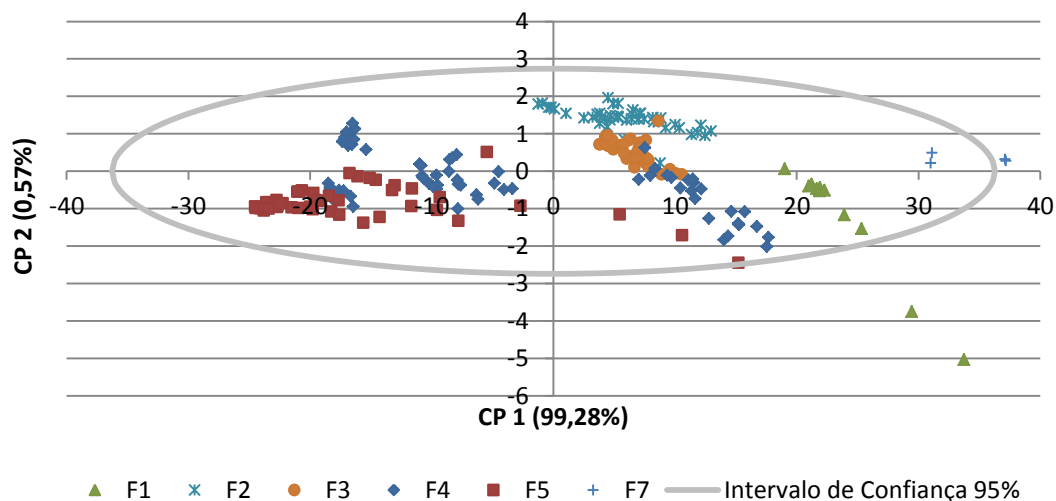


Figura 39 – Resultados do modelo 2: gráfico de *scores* das amostras de ARD utilizadas na construção do modelo, com a identificação do intervalo de confiança de 95%

Na Figura 40 encontra-se o gráfico de *scores* do modelo de previsão construído com as amostras de ARI provenientes da indústria de queijaria. Começando por analisar as amostras diluídas (consideradas como puras no estudo, como explicado em 5.1) as amostras que no modelo 1 estavam perto do intervalo de confiança a 95% neste novo modelo com novas amostras estão bem mais distantes desse limite. Os *scores* em CP2 são semelhantes aos das amostras da campanha anterior, já os *scores* em CP1 são bastante mais elevados e distanciados da matriz típica de ARD. Observando os *scores* das amostras compósitas verifica-se uma diminuição de *scores* nas duas CP, ou seja, uma aproximação ao modelo criado que está centrado na média. Essa aproximação é esperada devido á diminuição de concentração de efluente industrial, no entanto as amostras continuam a ter um comportamento bem diferente da ARD típica, mesmo as amostras a 25% de concentração. Comparando com os dados da primeira campanha observa-se que as amostras puras da primeira campanha apresentam os mesmos resultados das amostras compósitas da segunda campanha, tal pode evidenciar que as amostras recolhidas na segunda campanha, embora tendo a mesma matriz de composição estavam mais concentradas que as primeiras.

A segunda campanha vem reforçar os resultados da primeira, ou seja, mostra-se novamente que os efluentes puros e compósitos até 50% de concentração de ARI se destacam no gráfico de *scores*, e nesta campanha mesmo as concentrações de 25% exibem comportamento diferente da ARD típica e se destacam.

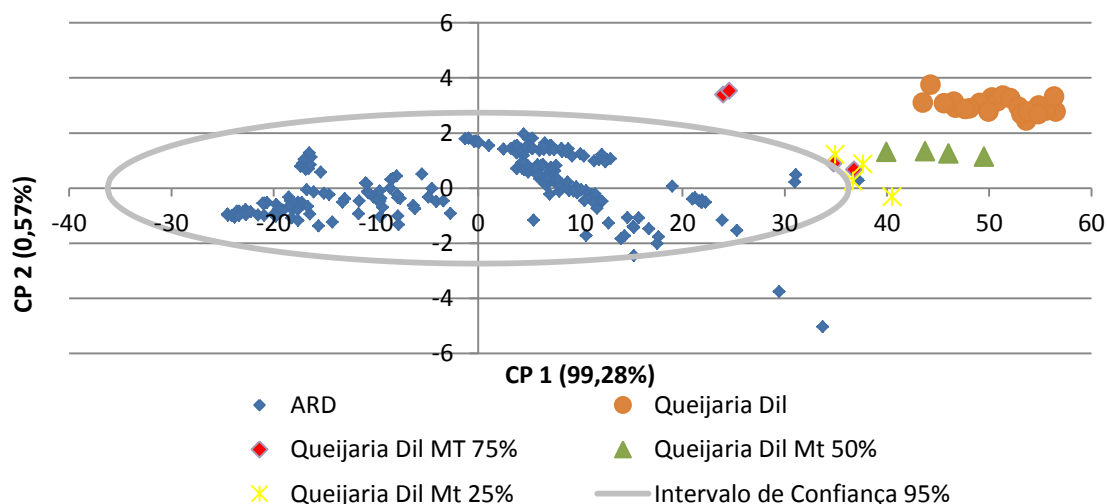


Figura 40 – Resultados do modelo 2: gráfico de scores das amostras de ARI de Queijaria, com a identificação do intervalo de confiança de 95%

No que toca ao modelo de previsão das amostras de ARI provenientes da indústria de desmanche de aves, Figura 41, começando por analisar as amostras diluídas, olhando os resultados observa-se que claramente se destacam no modelo *ACP*. Em termos de *CP1* os seus scores têm gamas de valores semelhantes às amostras de *ARD*, já em termos de *CP2* os resultados são em média entre três a quatro vezes superiores ao intervalo de confiança de 95%. Quando se analisam as amostras compósitas deste tipo de efluente industrial com *ARD*, observam-se resultados semelhantes às amostras puras nas concentrações de 75% e 50%, embora com uma aproximação às amostras de *ARD* usadas na construção do modelo. As amostras com concentração de 25% de efluente industrial embora ainda se destaquem no modelo já estão bastante próximas do intervalo de confiança a 95%. Sendo os resultados e comportamento bastante semelhante ao evidenciado no modelo 1, Figura 36. Em suma, ambos os modelos mostram que os efluentes provenientes da indústria de desmanche de aves são detectados nos gráficos de scores até uma concentração de 50%.

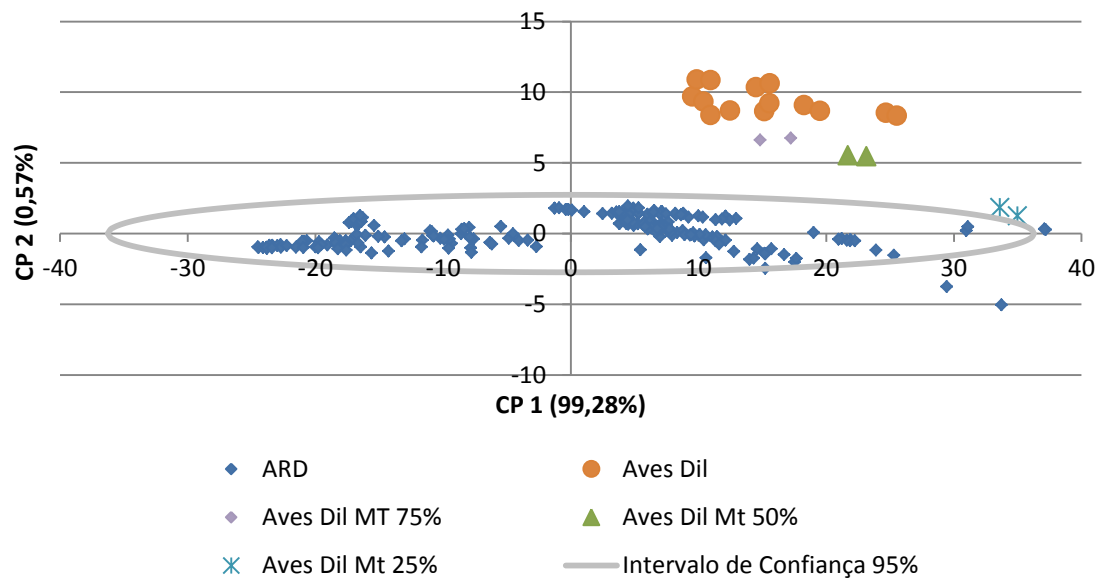


Figura 41 – Resultados do modelo 2: gráfico de scores das amostras de ARI de desmanche de aves, com a identificação do intervalo de confiança de 95%

6 Conclusões e perspectiva de trabalhos futuros

6.1 Conclusões e perspectiva de trabalhos futuros

Os resultados apresentados evidenciam que os espectros *UV-Vis* obtidos em amostras de águas residuais incluem informação que pode ser usada para a monitorização da água residual em sistemas de drenagem urbana. A aplicação da análise *ACP* sustenta o potencial da monitorização com espectros na gama *UV-Vis*, uma vez que permite a identificação de situações anómalas ou de alterações na matriz de qualidade do efluente, como afluências de caudais com poluentes industriais, de forma qualitativa. O poder do modelo *ACP* na detecção de anomalias foi comprovado para duas *CP*, ou seja, um modelo matemático baseado em duas *CP* (ortogonais entre si) foi capaz de reter informação que permitiu identificar uma descarga de um efluente de matriz diferenciada. Com duas *CP* os modelos criados foram capazes de detectar descargas de três tipos de efluentes industriais, de matadouro, queijaria e desmanche de aves. Através dos resultados observados parece que, se espectros de efluentes industriais provenientes de indústrias conhecidas forem incluídos no modelo *ACP*, os scores obtidos nesse modelo podem ser usados para identificação em tempo real da descarga indevida e anómala. Este estudo sustenta a aplicabilidade da monitorização *online* de água residual, possibilitando esse controlo em tempo real um actuação mais rápida e eficaz na identificação da origem do poluente numa linha de água e, optimização dos processos de tratamento numa *ETAR*, ou, se a carga poluente for de um nível bastante elevado e dessa forma poder provocar alguma das falhas mais comuns nas *ETAR*, como o chamado *toxic shock*, ou *inhabitation*, esta forma de monitorização pode ser usada como alerta para efectuar um *bypass* ao efluente. Ainda que, um *bypass* implique não se tratar um efluente, em determinadas situações é menos gravoso não se tratar esse efluente do que ter-se a estação de tratamento inactivada durante dias devido a esse poluente industrial. Para tal é necessário colocar um sensor *online* que em tempo real recolhe espectros de efluentes e em tempo real, através de uma ligação de internet envia os resultados dos espectros para um computador os compara com o modelo *ACP* previamente calibrado com amostras de *ARD*. Se as amostras analisadas em tempo real corresponderem a um *outlier* do modelo previamente calibrado um alerta em tempo real será dado de modo a se tomarem providências que minimizem os problemas que essa carga poluente possa causar.

Em suma, este trabalho mostra que um modelo *ACP* permite detectar a aflluência pontual de uma descarga de matriz de qualidade diferenciada e que pode ser aplicado num sistema *online* que possibilite a obtenção de uma indicação da qualidade do efluente.

6.2 Perspectiva de trabalhos futuros

Poderá ser conveniente construir-se e testar-se modelos específicos para diferentes períodos, tempo de chuva e seco, ou testar-se um modelo *ACP* que seja continuamente actualizado, uma actualização em tempo real. Dessa forma iria adaptar-se mais rapidamente à variância da composição do efluente de *ARD* e desse modo ter-se um modelo calibrado o mais próximo da composição actual do efluente de

ARD. Este tipo de trabalho seria importante porque a *ACP* clássica admite que os dados são estacionários, o que não é normalmente o caso.

Um estudo na monitorização da qualidade de água de ribeiras também seria um trabalho futuro importante e pertinente, de modo a se estudar se esta técnica poderia funcionar como um sistema de alerta de descargas ilegais de indústria em linhas de água.

Bibliografia

- Abdi, H., Williams, L. (2010). Principal Component Analysis. In *Computational Statistics* (pp. 433-459). Wiley Interdisciplinary Reviews.
- Amenu, D. (2014). Characterization of wastewater and evaluation of the effectiveness of the wastewater treatment systems. *world Journal of Life Sciences Research*, 1, 1-11.
- Aske, N., Kallevik, H., Sjöblom, J. (2001). Determination of Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltenic (SARA) Components in Crude Oils by Means of Infrared and Near-Infrared Spectroscopy. *Energy and Fuels*, 1304-1312.
- Australian and New Zealand Environment and Conservation Council . (1999). *Effluent Management Guidelines for dairy Processing in Australia*.
- Bello, Y., Oyedemi, D. (2009). The impact of slaughterhouse activities and management in residential neighbourhoods. *The Social Science Journal*, 19, 121-127.
- Bjelefeldt, A. (2009). *Water Treatment, Industrial*. University of Colorado, Boulder.
- Blake, D. (2014). *Source Apportionment of Wastewater Using Bayesian Analysis of Fluorescence Spectroscopy*. Brigham.
- Bond, R., Straub, C. (1974). *Hanbook of environmental control*. (W. T. Disposal, Ed.) Cleveland: CRC Press.
- Boutet, E. (2007, 5 14). https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Onde_electromagnetique.svg, consultado em Novembro de 2015
- Brito, R. (2012). *Monitorização de Variáveis Hidráulicas e de Qualidade da Água em Drenagem Urbana*. Tese de Dourotamento, Instituto Superior Técnico, Lisboa.
- Büning-Pfaue, H. (2003). Analysis of water in food by near infrared spectroscopy. In *Food Chemistry* (pp. 107-115). Food Chemistry.
- Burgess, C. (2007). The Basics of Spectrophotometric Measurement. In O. Thomas, & C. Burgess, *UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater. Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry* (Vol. 27). Elsevier.
- Bustillo-Lecompte, C., Mehrab, M. (2015). Slaughterhouse wastewater characteristics, treatment, and management in the meat processing industry: A review on trends and advances. *Journal of Environmental Management*, 287-302.
- Carawan, R., Chambers, J., Robert, R. (1979). Spin off on meat processing water and wastewater management. *Water and Wastewater Management*, 1-115.

- Chavez, P., Castillo, L., Dendooyen, L., Escamilla-Silva, E. (2005). Poultry slaughter wastewater treatment with an up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. *Bioresources Technology*.
- Chen, D., Hu, B., Shao, X., Su, Q. (2004). Removal of major interference sources in aqueous near-infrared spectroscopy techniques. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 379, pp. 143-148.
- Choudhary, A., Kumar, S. (2015). Green Technology for the removal of Cloro-Organics from Pulp and Paper Mill. *Water Environment Research*.
- Christensen, J., Hansen, A., Tomasi, G., Mortensen, J., Andersen, O. (2004). Integrated Methodology for Forensic Oil Spill Identification. *Environmental Science and Technology*, 2912-2918.
- Davies, T., Fearn, T. (2005). Back to basics: the principles of principal component analysis. *Tom Davies Column*, pp. 20-23.
- Dobbs, R., Wise, R., Dean, R. (1972). The use of ultra-violet absorbance for monitoring the total. *Water Research*, 6, pp. 1173-1180.
- Einax, J., Geiß, S. (1997). Chemometrics in Environmental Analysis.
- El Khorassani, H., Trebuchon, P., Bitar, H., Thomas, O. (1999). A simple UV spectrophotometric procedure for the survey of industrial sewage system. *Water Science and Technology*, 39 (10), 77-82.
- UNAD, *Espectroscopia*, http://datateca.unad.edu.co/contenidos/401539/execute-2%20de%20agosto/leccin_3_transmitancia_y_absorbancia.html, consultado em Agosto de 2015.
- Farzadkia, M., Vanani, A., Golbaz, S., Sajadi, H., Nazrafshan, E. (2016). Characterization and evaluation of treatability of wastewater generated in Khuzestan livestock slaughterhouses and assessing of their wastewater treatment systems. *Global NEST Journal*.
- Fogelman, S., Zhao, H., Blumenstein, M. (2006). A rapid analytical method for predicting the oxygen demand on wastewater. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 386, 1773-1779.
- Garcia-Alvarez, D., Fuente, M., Vega, P., Sainz, G. (2009). *Fault Detection and Diagnosis using Multivariate Statistical Techniques in a Wastewater Treatment Plant*. Valladolid: National research agency of Spain.
- Geladi, P., Hadjiiski, L., Hopke, P. (1999). Multiple regression for environmental data: nonlinearities and prediction bias. (C. a. Systems, Ed.) *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 47.
- Gruber, G., Bertrand-Krajewski, J., De Bénédictis, J., Hochedlinger, M., Lettl, W. (2006). Practical aspects, experiences and strategies by using UV/VIS sensors for long-term sewer monitoring. *Water Practice & Technology*, 1.

- Jolliffe, I. (2003). *Principal Component Analysis. 2^a*. Springer-Verlag Series on Statistics.
- Karlsson, M., Karlberg, B., Olsson, R. (1995). Determination of nitrate in municipal wastewater by UV spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 312, 113-117.
- Kiely, G. (1996). *Environmental Engineering*.
- Krenkel, P., Novotný, V. (1980). *Water Quality Management*.
- Kresta, J., MacGregor, J., Marlin, T. (1991). Multivariate Statistical Monitoring of Process Operating Performance. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 69, pp. 35-37.
- Langergraber, G., Fleischmann, N., Hofstaedter, F., Weingartner, A. (2004a). Monitoring of a paper mill wastewater treatment plant using UV-Vis spectroscopy. *Water Science and Technology*, 49(1), 9-14.
- Langergraber, G., Weingartner, A., Fleischmann, N. (2004). Time - resolved delta spectrometry. A. *Water Science & Technology*, 50, 13-20.
- Liu, Y. (2014). Statistical Monitoring of Wastewater Treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, 3272-3282.
- Lopez-Lopez, A., Vallejo-Rodriguez, R., Endez-Romero, M. (2010). Evaluation of a combined anaerobic and aerobic system for the treatment of slaughterhouse wastewater. *Environmental Technology*, 31(3), 319-326.
- Lourenço, N., Chavez, C., Novais, J., Menezes, J., Pinheiro, H. (2006). UV spectra analysis for water quality monitoring in a fuel park wastewater treatment plant. *Chemosphere*, 65, 786-791.
- Lourenço, N., Menezes, J., Pinheiro, H., Diniz, D. (2008). Development of PLS calibration models from UV-Vis spectra for TOC estimation at the outlet of a fuel park wastewater treatment plant. *Environmental Technology*, 29, 891-898.
- Lourenço, N., Paixao, F., Pinheiro, H., Sousa, A. (2010). Use of spectra in the visible and near-mid-ultraviolet range with Principal Component Analysis and Partial Least Squares processing for monitoring of suspended solids in municipal wastewater treatment plants. *Applied Spectroscopy*, 64(9), 1061-1067.
- Maribas, A., da Silva, M., Laurent, N., Loison, B., Battaglia, P., Pons, M. (2008). Monitoring of rain events with a submersible UV-Vis spectrophotometer. *Water Science and Technology*, 57(10), 1587-1593.
- Massachusetts Institute of Technology. (n.d.). *Spectroscopy*. Massachusetts Institute of Technology: <http://web.mit.edu/spectroscopy/history/history-classical.html>. Obtido em Retrieved 30 de Outubro de 2015.

- Massé, D. (2000). Characterization of wastewater from hog slaughterhouses in Eastern Canada and evaluation of their in-plant wastewater treatment systems. *Canadian Agricultural Engineering*, 42, 139-146.
- Matteau, M., Assani, A., Mesfioui, M. (2009). Application of multivariate statistical analysis methods to the dam hydrologic impact studies. *Journal of Hydrology*, 371(1), 120-128.
- Metcalf e Eddy. (2003). *Wastewater Engineering Treatment Disposal Reuse*. Tata McGraw-Hill.
- Nicolai B., B. K., Saeys, W., Theron, K., Lammertyn, J. (2007). Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: a review. *Postharvest Biology and Technology*, 46, pp. 99-118.
- Pascoa, R., Lopes, J., Lima, J. (2008). In situ near infrared monitoring of activated dairy sludge wastewater treatment processes. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 16(4), 409-419.
- Peré-Trepat, E., Petrovic, M., Barceló, D., Tauler, R. (2004). Application of chemometric methods to the investigation of main microcontaminant sources of endocrine disruptors in coastal and harbour waters and sediments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 642-654.
- Picard, R. (1984). Cross-validation of regression models. *Journal of the American Statistical Association*, 575-583.
- Pinheiro, A. (2015). *Intercalibração de Espectrofotômetros UV-VIS em Monitorização de Redes de Drenagem*.
- Pires, C. (2014). *Avaliação da qualidade de escoamentos pluviais em meio urbano através de Análise de Componentes Principais*.
- Platikanov, S., Rodriguez-Mozaz, S., Huerta, B., Barceló, D., Cros, J., Batle, M. (2014). Chemometrics quality assessment of wastewater treatment plant effluents using physicochemical parameters and UV absorption measurements. *Journal of Environmental Management*, 140, 33-44.
- Quinn, J., Farlane, P. (1989). Effects of slaughterhouse and dairy factory wastewater on epilithon: A comparison in laboratory streams. *Water Research*, 23, 1267-1273.
- Reis, E. (1990). *Análise factorial das componentes principais. Um método de reduzir sem perder informação*. Lisboa: Giesta/ISCTE.
- Rieger, L., Langergraber, G., Thomann, M., Fleischmann, M., Siegrist, H. (2004). Spectral in-situ analysis of NO₂, NO₃, COD, DOC and TSS in the effluent of a WWTP. *Water Science and Technology*, 50, pp.143
- Rosen, C., Lennox, J. (2001). Multivariate and multiscale monitoring of wastewater treatment operation. *Water Research*, 35, pp. 2402-2410.

- Ruryk. (2007). *Electromagnetic Spectrum in Portuguese*. Retrieved from https://commons.wikimedia.org/wiki/File:EM_spectrum.svg. Consultado em 13 de Novembro de 2015
- Sangodovin, A. (1992). Environmental study on surface and groundwater pollutants from slaughterhouse effluents. *Bioresource Technology*, *41*, 193-200.
- SIMTEJO. (2013). *SIMTEJO Relatório de Sustentabilidade* .
- Swati, A., Vaishali, V., Hussain, M. (2014). Dairy Wastewater- a case study. *International Journal of Research in Engineering and Technology*.
- Thomas, M. (1996). *Analytical Chemistry by Open Learning – Ultraviolet and Visible Spectroscopy* (2 ed.). Inglaterra: John Wiley and Sons, Ltd.
- Thomas, O., Theraulaz, F., Domeizel, M., Massiani, C. (1993). UV spectral deconvolution: a valuable tool for wastewater quality determination. *Environmental Technology*, *14*, 1187-1192.
- Vaillant, S., Pouet, M., Thomas, O. (2002). Basic handling of UV spectra for urban water quality monitoring. *Urban Water*, *4*, pp. 342-346.
- Van Den Broeke, J., Langergraber, G., Weingartner, A. (2006). On-line and in-situ UV/vis spectroscopy for multiparameter measurements: a brief review. *Spectroscopy Europe*, *18*, pp. 15-18.
- Van der Voet, H. (1994). Comparing the predictive accuracy of models using a simple randomization test. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, *25*, 313-323.
- Vanrolleghem, P., Lee, D. (2003). On-line monitoring equipment for wastewater treatment. *Water Science & Technology*, *47*, pp. 1-34.
- Wise, B., Gallagher, N. (1996). The Process Chemometrics Approach to Chemical Process Fault Detection and Supervision. pp. 329-348.
- Wise, B., Shaver, J., Gallagher, N., Windig, W., Bro, R., Koch, R. (2006). *PLS_Toolbox 4.0 for use with MATLAB*. Eigenvector Research.
- Wold, H. (1966). Estimation of principal components and related models by iterative least squares. In P. Krishnaiah, *Multivariate Analysis* (pp. 391 -420). New York: Academic Press.
- Wold, S., Esbensen, K., Geladi, P. (1987). Principal component analysis. In *Chemometrics and Intelligent laboratory Systems* (Vol. 2, pp. 37-52).
- Workman, J., Springsteen, A. (1998). *Applied Spectroscopy – A compact reference for practioners*. New York: Academic Press.
- World Banck Group. (2007). *Environmental, health and safety guidelines for meat processing*.

- Wu, D., Wang, R. (2006). Combined cooling, heating and power: A review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 459–495.
- Yorgun, M., Akmehtmet, I., Saygin, O. (2008). Performance comparison of ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis on whey treatment. *ELSEVIER*, 205-216.
- Yu, C. H. (2003). Resampling methods: concepts, applications, and justification. *Practical Assessment, Research & Evaluation*, 1-23.

