



UNIVERSIDADE DE LISBOA
INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO

**INTERCALIBRAÇÃO DE ESPECTROFOTÓMETROS UV-
-VIS EM MONITORIZAÇÃO DE REDES DE DRENAGEM**

Alexandre da Silva Pinheiro

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia do Ambiente

Júri

Presidente:	Doutor José Manuel de Saldanha Gonçalves Matos
Orientadora:	Doutora Filipa Maria Santos Ferreira
Coorientadora Externa:	Doutora Rita Sofia Dias Salgado Brito
Vogais:	Doutora Nídia Dana Mariano Lourenço de Almeida
	Doutora Rita Sofia Dias Salgado Brito

Junho de 2015

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais pelo esforço e dedicação que me levaram a chegar aqui. Sem eles não teria sido possível.

À minha restante família, em especial às minhas irmãs e ao meu cunhado.

Às minhas orientadoras, a Prof.^a Helena Pinheiro e a Prof.^a Filipa Ferreira, pela disponibilidade e colaboração neste trabalho.

À minha coorientadora, a Eng.^a Rita Brito, por toda a paciência, compreensão e disponibilidade que demonstrou ao longo deste período.

Aos meus amigos. Um especial obrigado ao Almeida, à Caneira, ao Chico, à Daniela, ao Leitão, à Marta, ao Miguel, ao Ribeiro e à Zá por me terem acompanhado nesta etapa da minha vida.

À Dra. Nídia Lourenço, à Joana, ao Pedro e à Rita pelo apoio dado em laboratório.

RESUMO

A adequada monitorização da qualidade da água é essencial para suportar uma correta gestão de sistemas de drenagem urbana e para a garantir um bom estado físico, químico e ecológico das massas de água. A utilização do espectro de absorvências de radiação na gama ultravioleta-visível (*UV-Vis*) tem sido apontado com um indicador viável para estimativa de parâmetros de qualidade como a carência química de oxigénio (*CQO*) e os sólidos suspensos totais (*SST*). Quando uma amostra é sujeita a um modelo de estimativas num equipamento diferente ou sobre fatores ambientais diferentes dos usados para a construção do modelo inicial pode contribuir para o surgimento de situações de má caracterização do efluente. As variações nos espectros obtidos nas duas condições podem fazer com que o modelo seja inválido no novo sistema. A preservação de um modelo deve ser feita com recurso a procedimentos de intercalibração de equipamentos.

A presente dissertação de mestrado tem como principal objetivo a comparação de métodos de intercalibração de espectrofotómetros *UV-Vis*, disponíveis na literatura, que garantam a adequabilidade da caracterização da qualidade da água em redes de drenagem de águas residuais através da recolha de informação obtida por diferentes equipamentos, especificamente um equipamento de bancada e um de campo (submersível). Para a monitorização da qualidade da água foram utilizadas medidas espectrofotométricas na gama de radiação *UV-Vis* e procedimentos laboratoriais de referência. Foram desenvolvidos modelos *PCA* (análise em componentes principais) para identificação de alterações na matriz de qualidade da água e modelos *PLS* (método dos mínimos quadrados parciais) para estimativa da *CQO* e dos *SST* em amostras de água residual a partir dos espectros *UV-Vis*. Dos três procedimentos de intercalibração analisados (*SBC* - padronização dos valores estimados, *SWS* – padronização de comprimentos de onda individuais e *MSR* - convergência de espectros padrão), o método *SBC* demonstrou ser o mais adequado para as amostras disponíveis. A padronização de comprimentos de onda individuais surge como uma alternativa com a particularidade de ser mais independente dos modelos *PLS*, enquanto que a convergência de espectros padrão demonstra ser inadequado como procedimento de intercalibração no presente trabalho.

Palavras-chave: drenagem urbana; qualidade da água; monitorização; espectrofotometria *UV-Vis*; intercalibração de espectrofotómetros; análise de componentes principais; regressão de mínimos quadrados; carência química de oxigénio; sólidos suspensos totais.

ABSTRACT

The adequate monitoring of water quality is essential to support a proper management of urban drainage systems and to ensure a good physical, chemical and ecological status of water bodies. The use of the absorbance spectrum of radiation in the ultraviolet-visible range (*UV-Vis*) has been suggested as a viable indicator for estimating quality parameters such as chemical oxygen demand (*COD*) and total suspended solids (*TSS*). When a sample is submitted to an estimation model in a different equipment or under different environmental factors than those used to construct the initial model, this may lead to the occurrence of situations of poor effluent characterization. The differences between the spectra obtained in the two conditions can contribute to render the model invalid in the new system. The preservation of a model should be done with the application of calibration transfer techniques between equipments.

This Master's Thesis aims to compare calibration transfer techniques between *UV-Vis* spectrophotometers, available in the literature, to ensure the suitability of the characterization of water quality in wastewater drainage systems through the collection of information using different equipments, namely bench and field (submersible) instruments. In order to characterize the water quality, spectrophotometric measurements in the *UV-Vis* range and reference laboratory procedures were used. *PCA* models (*principal component analysis*) were used to identify quality changes in the water matrix and calibration models were developed using *PLS* (*partial least squares regression*) for the estimation of *COD* and *TSS* in wastewater samples from *UV-Vis* spectra acquired in a bench scanning spectrophotometer.

Among the three calibration transfer techniques analyzed (*SBC* – *slope and bias correction*, *SWS* – *single wavelength standardization* and *MSR* – *mean sample residual spectrum correction*) the *SBC* technique was shown to be the most appropriate for the available samples. The *SWS* method is a good alternative with the particularity of being more independent of the *PLS* models used, while *MSR* proved to be inadequate as calibration transfer technique in the present study.

Keywords: urban drainage; water quality; monitoring; *UV-Vis* spectrophotometry; calibration transfer; principal component analysis; partial least squares regression; chemical oxygen demand; total suspended solids.

ÍNDICE

1.	INTRODUÇÃO	1
1.1.	ENQUADRAMENTO E RELEVÂNCIA DO TEMA.....	1
1.2.	OBJECTIVOS DA DISSERTAÇÃO	2
1.3.	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	3
2.	ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS EM REDES DE DRENAGEM DE ÁGUAS RESIDUAIS	5
2.1.	MONITORIZAÇÃO EM DRENAGEM URBANA	5
2.1.1.	Enquadramento Legal.....	5
2.1.2.	Implementação de programas de monitorização	8
2.1.3.	Seleção de parâmetros de qualidade da água	9
2.1.4.	Envelhecimento de amostras	11
2.2.	ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS.....	12
2.2.1.	Enquadramento	12
2.2.2.	Princípios básicos.....	13
2.2.3.	Aplicabilidade em redes de drenagem de águas residuais	15
2.2.4.	Intercalibração de espectrofotómetros UV-Vis	19
2.3.	MODELOS DE ANÁLISE E ESTIMATIVA DE DADOS.....	23
2.3.1.	Análise de Componentes Principais – PCA.....	23
2.3.2.	Regressão por Método dos Mínimos Quadrados Parciais – PLS	27
3.	DESCRIÇÃO DO CASO DE ESTUDO	31
3.1.	CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	31
3.2.	OBJETIVOS DAS CAMPANHAS.....	32
3.3.	LOCALIZAÇÃO DA RECOLHA DE AMOSTRAS	33
3.4.	PERÍODO EM ESTUDO.....	34
4.	METODOLOGIA.....	35
4.1.	CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	35
4.2.	ANÁLISE MATRICIAL DE ESPECTROS UV-VIS	35
4.2.1.	Considerações gerais	35
4.2.2.	Construção de modelos PCA.....	36
4.3.	ESTIMATIVA DE PARÂMETROS ANALÍTICOS COM BASE EM ESPECTROS UV-VIS	37
4.3.1.	Construção de modelos PLS e IPLS	37
4.3.2.	Inclusão de dados de várias campanhas	38
4.3.3.	Efeito do envelhecimento de amostras	40
4.4.	INTERCALIBRAÇÃO DE ESPECTROFOTÓMETROS UV-VIS.....	42

4.4.1.	Métodos de intercalibração em estudo	42
4.4.2.	Padronização dos valores estimados	43
4.4.3.	Padronização direta da resposta espectral por padronização de comprimentos de onda individuais (SWS)	44
4.4.4.	Padronização direta da resposta espectral por convergência de espectros padrão (MSR)	45
4.4.5.	Avaliação dos modelos, previsão externa e previsão externa <i>online</i>	45
5.	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	47
5.1.	ANÁLISE MATRICIAL DE ESPECTROS <i>UV-VIS</i>	47
5.1.1.	Identificação de matrizes em estudo	47
5.1.2.	Modelos <i>PCA</i>	48
5.1.3.	Efeito do envelhecimento de amostras	51
5.2.	ESTIMATIVA DE PARÂMETROS ANALÍTICOS COM BASE EM ESPECTROS <i>UV-VIS</i>	52
5.3.	INTERCALIBRAÇÃO DE ESPECTROFOTÓMETROS <i>UV-VIS</i>	56
5.3.1.	Padronização dos valores estimados	56
5.3.2.	Padronização direta da resposta espectral por padronização de comprimentos de onda individuais	57
5.3.3.	Padronização direta da resposta espectral por convergência de espectros padrão	58
5.3.4.	Comparação e discussão de resultados	59
6.	SÍNTESE, CONCLUSÕES E PERSPECTIVA DE TRABALHOS FUTUROS	63
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66
	ANEXOS	i
A1.	DETALHE DE PROCEDIMENTOS	ii
A1.1.	PROCESSAMENTO LABORATORIAL DAS AMOSTRAS.....	ii
A1.1.1.	Recolha, identificação e pré-processamento das amostras.....	ii
A1.1.2.	Determinação da Carência Química de Oxigênio – <i>CQO</i>	iv
A1.1.3.	Determinação dos Sólidos Suspensos Totais – <i>SST</i>	v
A1.1.4.	Aquisição de espectros <i>UV-Vis</i>	vii
A1.2.	IDENTIFICAÇÃO DE OUTLIERS EM DADOS ANALÍTICOS	x
A1.2.1.	Metodologia	x
A1.2.2.	Resultados	xi
A1.3.	ANÁLISE PRELIMINAR DE ESPECTROS <i>UV-VIS</i>	xii
A1.3.1.	Comparação direta de espectros	xii
A1.3.2.	Análise diferencial de espectros	xiii
A1.3.3.	Envelhecimento de amostras	xv

A1.4.	RESULTADOS DE PARÂMETROS ANALÍTICOS	xv
A2.	RESULTADOS DA ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS	xviii

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - EVOLUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS PARÂMETROS CQO (<i>DIREITA</i>) E SST (<i>ESQUERDA</i>) AO LONGO DO TEMPO PARA UMA AMOSTRA DE ÁGUA RESIDUAL DE UM SISTEMA DE DRENAGEM URBANO (BAURÈS <i>ET AL.</i> , 2004)	12
FIGURA 2 - ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO (ADAPTADO DE BERGETHON, 2010)	14
FIGURA 3 - ESPECTRO <i>UV-VIS</i> DE UMA ÁGUA RESIDUAL E EXEMPLOS DE PARÂMETROS ASSOCIADOS A DIFERENTES GAMAS ESPECTRAIS (ADAPTADO DE VAN DER BROEKE <i>ET AL.</i> , 2006)	16
FIGURA 4 - EXEMPLOS DE ESPECTROS <i>UV</i> RELATIVOS A ÁGUAS RESIDUAIS COM DIFERENTES ORIGENS (ADAPTADO DE BAURÈS <i>ET AL.</i> , 2007)	17
FIGURA 5 - EVOLUÇÃO DO ESPECTRO <i>UV</i> DE ÁGUAS RESIDUAIS DURANTE UM EVENTO DE PRECIPITAÇÃO (ADAPTADO DE VAILLANT <i>ET AL.</i> , 1999)	18
FIGURA 6 - EXEMPLOS DE ESPECTROS <i>UV</i> DE ÁGUAS RESIDUAIS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES (ADAPTADO DE VAILLANT <i>ET AL.</i> , 2002)	19
FIGURA 7 - EXEMPLO DE ESPECTROS OBTIDOS PARA AS MESMAS AMOSTRAS DE ÁGUA RESIDUAL ATRAVÉS DE DOIS ESPECTROFOTÔMETROS DIFERENTES	20
FIGURA 8 - EXEMPLO DE UM GRÁFICO DE DISPERSÃO DE <i>SCORES</i> (<i>ESQUERDA</i>) E DE UM GRÁFICO DE <i>HOTELLING T2 vs QRESIDUALS</i> (<i>DIREITA</i>)	26
FIGURA 9 - ANÁLISE PLS DA RELAÇÃO ENTRE AS MATRIZES X E Y (TOOTLE <i>ET AL.</i> , 2007)	28
FIGURA 10 - LOCALIZAÇÃO DO SUBSISTEMA DE SANEAMENTO DE FRIELAS E DO PONTO DE RECOLHA DE AMOSTRAS (ADAPTADO DE SIMTEJO)	32
FIGURA 11 - CÂMARA DE VISITA UTILIZADA PARA A RECOLHA DAS AMOSTRAS, MONTANTE DA ETAR DE FRIELAS	34
FIGURA 12 - PROCEDIMENTO PARA INCLUSÃO OU REJEIÇÃO DE ESPECTROS IDENTIFICADOS COMO <i>OUTLIERS</i> NO MODELO <i>PCA</i> (BRITO, 2012)	37
FIGURA 13 - PROCEDIMENTO PARA DETERMINAR A POSSÍVEL INTRODUÇÃO DE VÁRIAS MATRIZES DE DADOS (CAMPANHAS DIFERENTES) NO MESMO MODELO DE ESTIMATIVAS PARA OS PARÂMETROS <i>CQO</i> E <i>SST</i>	40
FIGURA 14 - PROCEDIMENTO PARA INCLUSÃO OU REJEIÇÃO DE ESPECTROS DE AMOSTRAS COM DIFERENTES IDADES NO MESMO MODELO DE ESTIMATIVAS	41
FIGURA 15 - GRÁFICOS DE DISPERSÃO DE <i>SCORES</i> PARA OS MODELOS 1 (<i>ESQUERDA</i>) E 5 (<i>DIREITA</i>)	49
FIGURA 16 - GRÁFICO DE DISPERSÃO DE <i>SCORES</i> DO MODELO 7	51
FIGURA 17 - GRÁFICO DE DISPERSÃO DE <i>SCORES</i> PARA O MODELO 11	52
FIGURA 18 - INTERCALIBRAÇÃO POR PADRONIZAÇÃO DOS VALORES ESTIMADOS (<i>SBC</i>) PARA <i>CQO</i> E <i>SST</i>	57
FIGURA 19 - INTERCALIBRAÇÃO POR PADRONIZAÇÃO DE COMPRIMENTOS DE ONDA INDIVIDUAIS (<i>SWS</i>) PARA <i>CQO</i> E <i>SST</i>	58
FIGURA 20 - INTERCALIBRAÇÃO POR CONVERGÊNCIA DE ESPECTROS PADRÃO (<i>MSR</i>) PARA <i>CQO</i> E <i>SST</i>	59

ÍNDICE DE QUADROS

QUADRO 1 - MOTIVAÇÕES QUE PODEM ORIGINAR A APLICAÇÃO DE PROGRAMAS DE MONITORIZAÇÃO (ADAPTADO DE BRITO, 2012) .	9
QUADRO 2 - LIMITES DE CLASSIFICAÇÃO PARA O CRITÉRIO DE EFICIÊNCIA DE MODELOS DE ESTIMATIVAS ($RMSE_{REL}$) (BRITO, 2012) ..	23
QUADRO 3 - CARACTERÍSTICAS GERAIS DO LOCAL DE RECOLHA	33
QUADRO 4 - CARACTERÍSTICAS GERAIS DAS CAMPANHAS REALIZADAS	34
QUADRO 5 - IDENTIFICAÇÃO DAS MATRIZES DE DADOS ESPECTROSCÓPICOS E DE VALORES ANALÍTICOS PARA AS DUAS CAMPANHAS EXPERIMENTAIS	47
QUADRO 6 - MODELOS <i>PCA</i> PARA ANÁLISE MATRICIAL APÓS REMOÇÃO DE <i>OUTLIERS</i>	48
QUADRO 7 - MODELOS <i>PCA</i> PARA ANÁLISE DE ESPECTROS ADQUIRIDOS PELOS DOIS EQUIPAMENTOS (<i>A</i> E <i>B</i>)	50
QUADRO 8 - MODELO <i>PCA</i> PARA ANÁLISE DO ENVELHECIMENTO DE AMOSTRAS	51
QUADRO 9 - MODELOS <i>PLS</i> E <i>IPLS</i> PARA ESTIMATIVA DE <i>CQO</i> E <i>SST</i> COM BASE NA INFORMAÇÃO ESPECTRAL <i>UV-VIS</i> OBTIDA POR UM ESPECTROFOTÔMETRO DE BANCADA PARA AS AMOSTRAS DA PRIMEIRA CAMPANHA	52

QUADRO 10 - ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS <i>CQO</i> E <i>SST</i> COM BASE NA INFORMAÇÃO ESPECTRAL <i>UV-Vis</i> OBTIDA LAB 1.2 E LAB 1.3 TENDO COMO BASE OS MODELOS <i>IPLS</i> DESENVOLVIDOS PARA A PRIMEIRA CAMPANHA (LAB 1.1)	53
QUADRO 11 - ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS <i>CQO</i> E <i>SST</i> COM BASE NA INFORMAÇÃO ESPECTRAL <i>UV-Vis</i> OBTIDA PARA AS AMOSTRAS DA SEGUNDA CAMPANHA, COM BASE NO MODELO <i>IPLS</i> DESENVOLVIDO PARA A PRIMEIRA CAMPANHA (LAB 1.1)	54
QUADRO 12 - MODELOS <i>PLS</i> E <i>IPLS</i> PARA ESTIMATIVA DE <i>CQO</i> E <i>SST</i> COM BASE NA INFORMAÇÃO ESPECTRAL <i>UV-Vis</i> OBTIDA POR UM ESPECTROFOTÓMETRO DE BANCADA PARA AS DUAS CAMPANHAS EXPERIMENTAIS	55
QUADRO 13 - RESUMO DOS PARÂMETROS DAS RETAS DE REGRESSÃO ANTES E APÓS APLICAÇÃO DOS DIFERENTES MÉTODOS DE INTERCALIBRAÇÃO	60
QUADRO 14 - SÍNTESE DOS RESULTADOS ANTES E APÓS APLICAÇÃO DOS PROCEDIMENTOS DE INTERCALIBRAÇÃO (PARÂMETROS <i>RMSE</i> E <i>RMSE_{REL}</i>)	61

ÍNDICE DE FIGURAS DOS ANEXOS

FIGURA A1. 1 - DILUIÇÃO DE AMOSTRAS	III
FIGURA A1. 2 - PROCEDIMENTO LABORATORIAL PARA DETERMINAÇÃO DA <i>CQO</i>	V
FIGURA A1. 3 - PROCEDIMENTO LABORATORIAL PARA DETERMINAÇÃO DOS <i>SST</i>	VII
FIGURA A1. 4 - PROCEDIMENTO PARA AQUISIÇÃO DE ESPECTROS <i>UV-Vis</i> EM LABORATÓRIO NUM ESPECTROFOTÓMETRO DE BANCADA SPECORD 200	VIII
FIGURA A1. 5 - PROCEDIMENTO PARA AQUISIÇÃO DE ESPECTROS <i>UV-Vis</i> EM LABORATÓRIO NUM ESPECTROFOTÓMETRO SUBMERSÍVEL, SPECTRO::LYSER DA S::CAN	IX
FIGURA A1. 6 - EXEMPLO DE ESPECTROS <i>UV-Vis</i> OBTIDOS NUM ESPECTROFOTÓMETRO DE BANCADA (EQUIPAMENTO A) E UM ESPECTROFOTÓMETRO SUBMERSÍVEL (EQUIPAMENTO B) - RESULTADOS DA PRIMEIRA CAMPANHA (F1)	XIII
FIGURA A1. 7 - COMPARAÇÃO PERCENTUAL ENTRE AS ABSORVÊNCIAS OBTIDAS NO ESPECTROFOTÓMETRO DE BANCADA E ESPECTROFOTÓMETRO SUBMERSÍVEL, PARA A PRIMEIRA CAMPANHA.....	XIV
FIGURA A1. 8 - EXEMPLO DE ESPECTROS <i>UV-Vis</i> OBTIDOS ATRAVÉS DE UM ESPECTROFOTÓMETRO DE BANCADA PARA A MESMA AMOSTRA COM DIFERENTES IDADES (0, 10 E 20 DIAS APÓS RECOLHA DAS AMOSTRAS).....	XV
FIGURA A1. 9 - DISPERSÃO INTERQUARTIS DOS DADOS OBTIDOS EM LABORATÓRIO PARA <i>CQO</i> E <i>SST</i> , NAS DUAS CAMPANHAS REALIZADAS, PARA AS AMOSTRAS ORIGINAIS	XVI
FIGURA A2. 1 - GRÁFICOS DE DISPERSÃO DE SCORES DOS MODELOS 2 (<i>ESQUERDA</i>) E 3 (<i>DIREITA</i>)	XVIII
FIGURA A2. 2 - GRÁFICO DE DISPERSÃO DE SCORES DOS MODELOS 1 (<i>ESQUERDA</i>) E 5 (<i>DIREITA</i>), COM DISTINÇÃO DE SUBAGRUPAMENTOS DE AMOSTRAS	XVIII
FIGURA A2. 3 - GRÁFICOS DE DISPERSÃO DE SCORES DOS MODELOS 4 (<i>ESQUERDA</i>) E 6 (<i>DIREITA</i>)	XIX
FIGURA A2. 4 - GRÁFICO DE DISPERSÃO DE SCORES DO MODELO 8	XIX
FIGURA A2. 5 - GRÁFICOS DE DISPERSÃO DE SCORES DOS MODELOS 9 (<i>ESQUERDA</i>) E 10 (<i>DIREITA</i>)	XIX

ÍNDICE DE QUADROS DOS ANEXOS

QUADRO A1. 1 - DESIGNAÇÕES ATRIBUÍDAS À AMOSTRA ORIGINAL E SUBAMOSTRAS	III
QUADRO A1. 2 - RESULTADOS DA APLICAÇÃO DO TESTE <i>Z-SCORE</i> (LEVINE, 2006)	XI
QUADRO A1. 3 – IDENTIFICAÇÃO DE <i>OUTLIERS</i> ATRAVÉS DO TESTE <i>Z-SCORE</i> PARA OS PARÂMETROS ANALÍTICOS DETERMINADOS EM LABORATÓRIO.....	XII
QUADRO A1. 4 – ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS OBTIDOS EM LABORATÓRIO (<i>CQO</i> E <i>SST</i>) PARA AS AMOSTRAS ORIGINAIS .	XVI

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

a	Declive da recta de regressão (<i>slope</i>);
$Abs_{A,i}$, $Abs_{B,i}$	Valor de absorvência obtido pelo equipamento A ou equipamento B para λ_i ;
ACP	Análise de Componentes Principais (<i>PCA - Principal components analysis</i>);
AR	Água Residual;
ARD	Água Residual Doméstica;
AT	Água da torneira;
b	Ordenada na origem da recta de regressão (<i>bias</i>);
CEHIDRO	Centro de Estudos de Hidrossistemas;
CBO_5	Carência Bioquímica de Oxigénio (5 dias);
CQO	Carência Química de Oxigénio;
DECivil	Departamento de Engenharia Civil, Arquitetura e Georrecursos, IST;
DBE	Departamento de Bioengenharia, IST;
DQA	Diretiva Quadro da Água (Diretiva n.º 2000/60/CE);
DS	Direct standardization – Intercalibração por padronização dos espectros em relação a um espectro padrão;
$\Delta Abs_{rel,i}$	Diferença percentual do valor de absorvência determinado pelo equipamento A e B , em relação ao valor dado pelo equipamento A , para λ_i ;
e	Número de espectros inseridos na matriz;
ENVERG	Environmental and Eco-ProcessEngineering Group;
ERSAR	Entidade Reguladora dos Serviços de Água e Resíduos, I.P.;
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais;
F	Frietas (Denominação do local de recolha de amostras);
F_f	Peso do filtro após filtração da amostra e secagem;
f_i	Fator corretivo em <i>SWS</i> ;
F_i	Peso do filtro limpo;
Id	Identificação do modelo <i>PLS/IPLS</i> ou campanha;
<i>IPLS</i>	<i>Interval partial least squares</i> – Método de regressão dos mínimos quadrados parciais por intervalos;
IR	Radiação infravermelha;
λ_i	Comprimento de onda i ;
LC	<i>Local Centering</i> – Intercalibração por centralização espectral;
m	Números de amostras;
MSC	<i>Mean sample correction</i> – Intercalibração por padronização dos espectros em relação a uma absorvência média;
MSR	<i>Mean sample residual spectrum correction</i> – Intercalibração por convergência de espectros padrão;
n	Número de elementos de uma amostra;
Par	Valor do parâmetro analítico em estudo, CQO ou SST;
Par_A , Par_B	Valor do parâmetro de qualidade estimado pelo modelo <i>PLS</i> ou <i>IPLS</i> , para o espectro do equipamento A ou B ;
$Par_{A\ ext}$, $Par_{B\ ext}$	Valor do parâmetro de qualidade estimado pelo modelo <i>PLS</i> ou <i>IPLS</i> , para o espectro do equipamento A ou B em previsão externa;
$Par_{B\ corr}$	Valor do parâmetro de qualidade estimado e corrigido associado ao espectro do equipamento B ;

$Par_{B,pre}$	Valor do parâmetro de qualidade estimado associado ao espectro do equipamento B ;
PDS	<i>Piecewise direct standardization</i> – Intercalibração por padronização dos espectros por regiões espectrais;
PLS	<i>Partial least squares regression</i> – Método de regressão dos mínimos quadrados parciais;
R^2	Coefficiente de determinação;
$RMSE$	<i>Root mean squared error</i> – Erro quadrático médio;
$RMSEC$	<i>Root mean squared error of calibration</i> – Erro quadrático médio em calibração;
$RMSECV$	<i>Root mean squared error of cross-validation</i> – Erro quadrático médio em validação cruzada;
$RMSEP$	<i>Root mean squared error of prediction</i> – Erro quadrático médio em previsão;
$RMSE_{rel}$	<i>Relative root mean squared error</i> – Erro quadrático médio relativo;
S_x	Desvio padrão da amostra;
SBC	<i>Slope and bias correction</i> – Intercalibração por padronização dos valores estimados;
SIMTEJO	Sistema Integrado de Saneamento dos Municípios do Tejo e Trancão, S.A.;
SST	Sólidos Suspensos Totais;
SWS	<i>Single Wavelength Standardization</i> – Intercalibração por padronização de comprimentos de onda individuais;
TRH	Taxa de Recursos Hídricos;
UV	Radiação ultravioleta;
$UV-Vis$	Radiação ultravioleta e visível;
V_f	Volume de amostra para filtração;
VL	Variável Latente num modelo PLS ou $IPLS$;
VLE	Valor limite de emissão;
WTW	Wissenschaftlich-Technische Werkstätten;
X_i	Valor do elemento da amostra;
\bar{X}	Valor médio da amostra;
$Z\text{-score}$	Medida da relação entre um valor medido, a dispersão e a média de uma amostra.

A água é o princípio de todas as coisas – **Tales de Mileto**

1. INTRODUÇÃO

1.1. ENQUADRAMENTO E RELEVÂNCIA DO TEMA

Na agenda da União Europeia, no contexto da Diretiva Quadro da Água (Diretiva 2000/60/CE) do Parlamento Europeu, encontram-se em destaque dois grandes desafios: a insuficiência e a qualidade da água. Atualmente, existe um crescente desequilíbrio entre a quantidade/qualidade de água disponível e necessária a um vasto leque de usos deste recurso limitado, tais como a agricultura, abastecimento público, produção de energia e ecossistemas. Segundo a Agência Europeia do Ambiente este problema tem vindo a ser agravado em diversas regiões europeias, nas quais se encontra Portugal. As alterações climáticas contribuem para o agravamento da pressão sobre este recurso, tornando o seu fornecimento mais imprevisível, sobretudo no Sul da Europa. A adoção de medidas eficientes de gestão de água é premente, e as águas residuais tratadas surgem como recurso hídrico alternativo, viável e relevante (Viegas *et al.*, 2011), contudo o seu nível de tratamento pode ser exigido em função dos seus usos. É expectável o aumento de eventos extremos de precipitação e secas nos próximos anos, sendo estes fenómenos responsáveis por alterações bruscas e severas na quantidade e qualidade das águas residuais a serem tratadas nas Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) (Ferreira *et al.*, 2012).

Os sistemas de drenagem urbanos, na sua maioria, correspondem a sistemas de funcionamento unitário, misto ou pseudo-separativo que conduzem águas residuais domésticas e pluviais. Deste modo, em tempo chuvoso é frequente a ocorrência de descargas de águas, com cargas poluentes significativas, nos meios hídricos recetores. A gestão dos sistemas de drenagem e das afluições pluviais nas ETAR urbanas deve ter em conta a minimização dos caudais descarregados sem tratamento adequado da água residual, com o menor consumo possível de energia, reagentes e produção de lamas (Rosa *et al.*, 2014).

Nem sempre é possível prever ou antecipar a ocorrência de descargas indevidas, seja por ocorrência de precipitação ou por incapacidade do sistema de drenagem transportar o caudal excessivo e, geralmente, a entidade gestora dispõe pouco tempo para reagir. Da descarga de águas residuais poluentes e da menor capacidade de diluição dos meios recetores, decorre um elevado potencial de deterioração da qualidade dos recursos hídricos, incluindo as origens de água para abastecimento público. A proteção do meio recetor é uma componente importante na política da União Europeia, traduzida no campo legislativo pelo estabelecimento de diversas diretivas.

A atuação das entidades gestoras de sistemas de saneamento é muito condicionada quer pela obrigação de cumprir as metas rigorosas estabelecidas pela legislação europeia (transposta para a legislação portuguesa), quer pela necessidade de reabilitação de sistemas envelhecidos e degradados, quer pela necessidade de expansão, num contexto de limitação de recursos financeiros disponíveis. 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 química de oxigénio (CQO) 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 (Aguado, 2008).

Em sistemas de drenagem de águas residuais, os equipamentos estão sujeitos a um ambiente muito agressivo e de extrema variabilidade de funcionamento hidráulico. A complexidade destes sistemas pode contribuir para a ocorrência de danos nos equipamentos e a falha na aquisição de dados. Adicionalmente, a dinâmica destes sistemas pode exigir o deslocamento de equipamentos de uma secção para outra, no mesmo sistema de drenagem. A utilização de um modelo já calibrado, que relacione os espectros obtidos com os respetivos parâmetros de qualidade, está dependente das condições em que os espectros foram adquiridos. A alteração das condições de aquisição de novos espectros pode conduzir à invalidez do modelo, contribuindo para uma caracterização errada do efluente. A preservação de um modelo já calibrado, aquando de alterações no contexto, deve ser sujeita a procedimentos de intercalibração entre equipamentos e/ou condições de medida.

1.2. OBJECTIVOS DA DISSERTAÇÃO

Pretende-se, com a presente dissertação, contribuir para a definição de um procedimento de intercalibração que possibilite a conjugação de espectros adquiridos por diferentes equipamentos, nomeadamente espectrofotómetros submersíveis e espectrofotómetros de bancada, e integrá-los num mesmo modelo de estimativas de parâmetros de qualidade da água (CQO e SST). Neste contexto, interessa identificar os métodos de intercalibração de espectrofotómetros ultravioleta-visível (*UV-Vis*) existentes na literatura e aplicar a um caso prático – sistema de drenagem de águas residuais. Neste âmbito, definiram-se os seguintes objetivos principais:

- Desenvolver modelos de regressão multivariada por mínimos quadrados parciais (*PLS*, da terminologia anglo-saxónica – *partial least squares*) para estimar *CQO* e *SST* em amostras colhidas em sistema de drenagem, baseados em espectros na gama de radiação *UV-Vis* adquiridos num equipamento de laboratório.
- Compreender o potencial da utilização das técnicas espectrofotométricas na gama *UV-Vis* na deteção de eventuais situações anómalas.
- Aplicar procedimentos de intercalibração, descritos na literatura, que permitam a utilização de espectros, obtidos através de equipamentos diferentes (de laboratório e de campo), num mesmo modelo de estimativas.
- Avaliar a adequabilidade de cada método de intercalibração de espectrofotómetros *UV-Vis*.

No que se refere a objetivos secundários foram definidos os seguintes:

- Identificar uma metodologia para avaliar o potencial de utilização de amostras de diferentes características no mesmo modelo *PLS*.
- Entender o efeito da idade das amostras na aquisição de espectros na gama de radiação *UV-Vis* e na estimativa de parâmetros de qualidade da água.

A espectrofotometria na gama de radiação ultravioleta-visível tem revelado um elevado potencial neste domínio, pretendendo-se, com a presente dissertação, contribuir para o alargamento do contexto da sua aplicação aos sistemas de drenagem de águas residuais.

1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A presente dissertação é composta por 6 capítulos e 2 anexos.

O Capítulo 1 é dedicado ao enquadramento e relevância do tema, aos objetivos propostos e à estrutura da dissertação.

No Capítulo 2 apresentam-se algumas considerações relativas à monitorização em drenagem urbana. É feito um enquadramento legal em termos de legislação nacional e europeia em vigor e, é referida a importância da implementação de programas de monitorização face ao disposto na legislação. Também, são descritas algumas considerações para a seleção de parâmetros de qualidade da água em sistemas de drenagem de águas residuais urbanas. Apresenta-se

o potencial da espectrofotometria na gama de radiação ultravioleta-visível na estimativa de parâmetros de qualidade da água em coletores e descrevem-se vários aspetos relativos à intercalibração de espectrofotómetros *UV-Vis* e estratégias para alcançar esse objetivo. Também, neste capítulo, são apresentados os modelos estatísticos que poderão ser utilizados para análise e estimativa de dados, designadamente os modelos *PCA* (análise de componentes principais) e *PLS* (método de regressão dos mínimos quadrados parciais), e os critérios de eficiência para avaliação dos modelos.

No Capítulo 3 apresenta-se o caso de estudo, no qual foram aplicadas as metodologias propostas no Capítulo 4. Neste último são descritas as metodologias realizadas para efetuar a análise matricial da informação espectral obtida pelos espectrofotómetros de bancada e submersível, e para a identificação de *outliers* e agrupamentos. São, igualmente, descritas as metodologias para construção dos modelos *PLS* para estimativa de parâmetros analíticos com base na informação espectral *UV-Vis* e as metodologias para intercalibração de espectrofotómetros.

No Capítulo 5 apresentam-se os resultados para todas as metodologias anteriormente referidas e a sua respetiva análise.

Por último, no Capítulo 6, é feita uma síntese do trabalho desenvolvido, expostas as principais conclusões e apresentam-se sugestões para eventuais trabalhos futuros.

No Anexo A1 apresenta-se o procedimento laboratorial desenvolvido para as amostras recolhidas, nomeadamente a determinação da carência química de oxigênio, dos sólidos suspensos totais e aquisição de espectros *UV-Vis*. É apresentado o procedimento para identificação de *outliers* em dados analíticos e os respetivos resultados. São, igualmente, apresentadas as análises preliminares aos espectros *UV-Vis* obtidos.

No Anexo A2 apresentam-se os restantes resultados da aplicação da metodologia *PCA* que não foram expostos no subcapítulo 5.1.

2. ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS EM REDES DE DRENAGEM DE ÁGUAS RESIDUAIS

2.1. MONITORIZAÇÃO EM DRENAGEM URBANA

2.1.1. Enquadramento Legal

A política relativa ao ambiente tem vindo a evoluir nas últimas décadas na Europa e no Mundo como consequência da evolução da componente técnico-científica relativa à interação entre o homem e o meio ambiente. No começo do processo de integração europeia, os principais objetivos ambientais estavam centrados na economia, e os tratados iniciais que cimentaram a União Europeia (Tratado de Paris e Tratado de Roma) não continham referências específicas à proteção do ambiente (PNGR, 2011). A preocupação das instituições comunitárias com os recursos hídricos tem evoluído no sentido de procurar uma abordagem mais integrada dos problemas, ou seja num reforço do papel do planeamento na gestão dos recursos hídricos, na defesa de zonas protegidas, na preocupação crescente com as descargas de substâncias perigosas no meio recetor e no aumento do controlo às principais fontes de poluição. Neste sentido, têm sido criados instrumentos legislativos para orientação dos Estados Membros na preservação dos recursos hídricos na Europa.

As descargas de águas residuais não tratadas originam consequências quer a nível do ambiente, quer a nível da saúde pública. As características de toxicidade de determinadas substâncias, a que se alia, muitas vezes, o elevado potencial de persistência e bioacumulação, tornam necessário um controlo estrito das emissões para o ambiente, em particular para o meio aquático. Atualmente, o quadro legal relativo à descarga de águas residuais encontra-se instituído pelo Anexo XVII do Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto, que estabelece normas, critérios e objetivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos. Este diploma veio revogar o Decreto-lei n.º 74/90, de 7 de Março.

O Decreto-Lei n.º 152/97, de 19 de Junho, transpôs para a legislação portuguesa a Diretiva n.º 91/271/CEE do Conselho Europeu, de 21 de Maio de 1991. Esta diretiva diz respeito à recolha, tratamento e descarga de águas residuais urbanas e ao tratamento e descarga de águas residuais de determinados sectores industriais. Importa salientar que esta diretiva tem como objetivo proteger o ambiente contra os efeitos adversos causados pela descarga de águas indevidamente tratadas e que, no Anexo II, é aconselhado que o tratamento das águas residuais deve variar consoante a sensibilidade do meio recetor.

Os Estados Membros, segundo esta diretiva, são responsáveis pela monitorização da qualidade das águas descarregadas pelas estações de tratamento e pelas águas do meio recetor. A este diploma foram feitas algumas retificações, através do Decreto-Lei n.º 348/98, de 9 de Novembro, que transpõe o direito interno a Diretiva n.º 98/15/CE, da Comissão Europeia, de 21 de Fevereiro.

A preocupação em reduzir ou eliminar a poluição causada pela descarga de águas residuais no meio recetor (meio aquático e/ou terrestre, assim como em coletores) reflete-se na necessidade de uma instalação possuir uma autorização prévia para a emissão ou descarga de águas residuais. Neste sentido, o Decreto-Lei n.º 236/98 (transpõe para o direito interno as Diretivas n.º 76/464/CE e a Diretiva n.º 80/68/CE) estabelece as condições de licenciamento e as normas de descarga a que uma instalação deve cumprir. No Anexo XVIII são definidos os valores limite de emissão (*VLE*) a que a instalação deve satisfazer para a descarga de águas residuais, em que a quantificação de parâmetros como *CBO₅* (Carência Bioquímica de Oxigénio a 5 dias), *CQO* e *SST* é importante.

É de salientar que, em Portugal, desde a publicação da Lei de Bases do Ambiente (Lei n.º 11/87, de 7 de Abril) era mencionada a relevância da descarga de águas residuais, em que, no Artigo 24º, refere que os efluentes devem ser eliminados em condições adequadas e de forma a não constituir perigo quer para a saúde pública, quer para o Ambiente.

A Diretiva n.º 2000/60/CE, de 23 de Outubro é o principal instrumento da Política da União Europeia relativa à água. Foi transposta para a legislação portuguesa pela Lei da Água, Decreto-Lei n.º 58/2005 de 29 de Dezembro. Esta diretiva, também intitulada Diretiva Quadro da Água (DQA), estabelece de forma integrada e coerente um sistema para a proteção e utilização sustentável de todas as massas de água no espaço comunitário, através de uma abordagem comum e com princípios, objetivos e medidas coordenadas entre si (APRH, 2000). A proteção do meio aquático deve ter em consideração a integração de diferentes políticas sectoriais e, deste modo a DQA promove a integração das políticas e das ações suscetíveis de contribuir para a melhoria da qualidade da água. Esta diretiva salienta a importância de os Estados-membros assegurarem que as descargas mais relevantes para o meio hídrico estejam sujeitas a um controlo baseado numa abordagem combinada, que passa pela implementação de controlos de emissão baseados nas melhores técnicas disponíveis, valores-limite de emissão ou melhores práticas ambientais.

No âmbito da DQA a monitorização tem essencialmente duas finalidades: a monitorização de vigilância (avaliação do estado da água) e a monitorização operacional (desenvolvimento de soluções e acompanhamento da evolução resultante dos programas de medidas aplicados),

contudo, em certos casos, pode ser necessário a estabelecer uma monitorização de investigação. De uma forma geral, a Diretiva destaca a importância da implementação de programas de monitorização que permitam a adequada caracterização do estado de qualidade das massas de água, com o objetivo de obter, até 2015, boa qualidade para todas as massas de água. As disposições presentes na Diretiva foram aceites no quadro da Estratégia Comum para a Implementação da DQA, desenvolvida em conjunto pelos Estados-Membros e pela Comissão Europeia e adotada em Maio de 2001.

Um aproveitamento racional dos recursos hídricos de que uma comunidade dispõe surge associado à necessidade de que cada utilizador interiorize os custos e benefícios associados à utilização dos recursos hídricos constituindo uma exigência elementar de igualdade tributária. Neste sentido, tendo em consideração o princípio do poluidor-pagador, surge a taxa de recursos hídricos (TRH) como instrumento económico e financeiro dos recursos hídricos aprovado pelo Decreto-Lei n.º 97/2008, de 11 de Junho. A base tributável da TRH é constituída por cinco componentes, sendo de salientar a componente que corresponde à descarga, direta ou indireta, de afluentes sobre os recursos hídricos, suscetíveis de causar impacte significativo que é calculada com base na quantidade de poluentes contidos nos caudais descarregados, principalmente de azoto total, fósforo total, CBO_5 e CQO . De acordo com o Decreto-Lei n.º 226A/2007, Secção III, qualquer caudal descarregado deve ser sujeito a medições de caudal e parâmetros de qualidade da água. Esta obrigação implicaria o dever de efetuar a monitorização de todas as descargas controladas e não controladas, estando contudo definidas algumas exceções para descargas de pequenas dimensões. Estes requisitos têm levantado algumas dúvidas às entidades gestoras (Brito, 2012) pelo que no País a prática destes requisitos ainda não se encontra consolidada.

A poluição difusa é uma das principais causas de poluição das massas de água subterrâneas e superficiais e tem origem em atividades dispersas ou desenvolvidas em extensas áreas de ocupação do território, o que não permite determinar com exatidão qual a sua proveniência. Uma das fontes deste tipo de poluição decorre de descargas não pontuais de efluentes urbanos e industriais provenientes de ruturas de coletores ou de descargas clandestinas. As fontes de poluição difusa são um problema grave no contexto nacional. O atual contexto legislativo prevê que as entidades gestoras usufruam de sistemas de previsão e alerta que permitam disponibilizar informação ao público para prevenção e salvaguarda da saúde pública, com o apoio a dados de monitorização. Estes mecanismos constam nas diretivas da família da Diretiva-Quadro, como é o caso da Diretiva n.º 2006/7/CE relativa à gestão da qualidade das águas balneares, transposta para o direito interno pelo Decreto-Lei n.º 135/2009, de 3 de Junho.

A DQA estabeleceu um conjunto de prazos para o cumprimento de metas com o intuito de que até Dezembro de 2015 todos os Estados Membros deveriam conseguir efetuar a classificação das massas de água e a obtenção, como desejado, de qualidade da água igual ou superior a “Bom”. Até Dezembro de 2006 todos os Estados Membros deveriam ter operacionais os programas de monitorização, enquanto base para a gestão da água, contudo no contexto nacional isso ainda não se verificou na totalidade. Perante a informação oficial disponibilizada, Portugal ainda necessita de investir consideravelmente no que respeita à monitorização dos sistemas por forma a alcançar os objetivos a que se propôs (Brito, 2012). No caso de incumprimento destes objetivos, Portugal pode propor a derrogação dos objetivos ambientais para 2021 e 2027, de acordo com o conjunto específico de condições que a DQA permite perante casos justificados.

2.1.2. Implementação de programas de monitorização

Em drenagem urbana a monitorização da qualidade da água residual tem vindo a ganhar grande relevância junto das entidades gestoras. Esta necessidade resulta, principalmente, das exigências mais recentes referentes ao cumprimento dos requisitos legais de descarga. Face aos requisitos de tratamento e à necessidade de melhoria de desempenho das estações de tratamento e rentabilização dos elevados investimentos feitos ou por efetuar, torna-se necessário dispor de uma informação detalhada do sistema (Matos, 2003).

Uma monitorização detalhada pode permitir uma gestão eficiente, de modo a entender alguns aspetos da operação e comportamento dos sistemas de drenagem, como o efeito da descarga de águas residuais (tanto descargas em tempo seco como descargas direta de excedentes) nos meios recetores, como o efeito da precipitação no sistema ou a eficiência de sistemas separativos quando comparados com sistemas unitários em termos de investimentos e recursos necessários (Fletcher *et al.*, 2007).

A implementação de um programa de monitorização depende da clareza e especificidade dos objetivos pretendidos, em que diferentes objetivos implicam soluções de monitorização diferentes, assim como de técnicas de análise de dados. A aplicação de um programa de monitorização num sistema de drenagem por parte da entidade gestora pode ter origem numa ou várias das motivações listadas no Quadro 1 (Brito, 2012).

Quadro 1 - Motivações que podem originar a aplicação de programas de monitorização (adaptado de Brito, 2012)

Motivação	Objetivos (exemplos)
De ordem técnica	Deteção de anomalias; Apoio a intervenções na rede; Avaliação de desempenho; Estudos de modelação; Monitorização <i>online</i> ; Validação de dispositivos de medição.
Por imposição legal	Autocontrolo; Verificação dos critérios de descarga no meio recetor; Registo de ocorrências excecionais.
Por obrigação contratual ou por requisitos de ordem financeira	Estabelecimento de tarifários.

A implementação de programas de monitorização em coletores de águas residuais não é fácil, uma vez que deve ser tido em conta os constrangimentos operacionais relativos ao local de monitorização. Estes constrangimentos, segundo Godley (2002), podem ocorrer devido às características hidráulicas, físicas ou ambientais do local de monitorização. No contexto de contenção financeira é pertinente encontrar soluções de monitorização que não imponham custos demasiado excessivos às entidades gestoras, mas que as soluções encontradas obedeçam aos requisitos legais e normas em vigor. A recolha de amostras em águas residuais e a determinação de parâmetros de qualidade da água revestem-se de constrangimentos logísticos, técnicos e financeiros.

2.1.3. Seleção de parâmetros de qualidade da água

Os parâmetros de qualidade que devem ser monitorizados em drenagem urbana estão relacionados com os objetivos operacionais do sistema (avaliação de desempenho, controlo em tempo real, modelação, planeamento de novos sistemas de drenagem e a reabilitação do sistema existente), mas sobretudo com a salvaguarda da saúde pública e a preservação da qualidade do meio recetor.

A caracterização da qualidade dos efluentes transportados num sistema de drenagem não é simples, uma vez que existe uma grande variabilidade da sua matriz. A sua composição pode variar diária ou sazonalmente, dependendo das características da bacia tributária (Henze *et al.*, 2002) e da existência de aflúncias de caudais pluviais. Devido às exigências impostas pela legislação, as entidades gestoras devem implementar programas de monitorização que

asseguem a recolha de dados representativos e fiáveis da variação da qualidade da água. O principal requisito necessário à exploração de um sistema de drenagem é conhecer a composição dos efluentes escoados, ao nível da matéria orgânica e nutrientes (Clements, 2007). Como disposto na legislação, a avaliação do risco de contaminação de um meio recetor com carga orgânica e carga em sólidos é, usualmente, tido em conta a CBO_5 , a CQO e os SST , por serem parâmetros associados à qualidade de águas residuais e legalmente exigidos no autocontrolo da descarga em ETAR, nos limites de emissão de descarga e no controlo do estado ambiental dos meios recetores.

A CQO e a CBO são utilizadas como indicadores da quantidade de matéria orgânica presente nas águas residuais. O teste de CQO tem sido amplamente utilizado e substituindo o teste de CBO como principal parâmetro em drenagem, uma vez que a sua quantificação é consideravelmente mais simples, rápida (aproximadamente 2h em vez de 5 dias para CBO_5) e menos onerosa. É possível estabelecer correlações (Broeke *et al.*, 2006) entre os valores de CBO e CQO , deste modo o teste de CQO é útil para efeitos de monitorização e controlo.

Os sólidos suspensos totais (SST) são outro parâmetro de extrema importância em drenagem urbana pois as substâncias em suspensão podem contribuir para a turvação da água e ser um meio de transporte para muitos contaminantes.

Tipicamente, a monitorização da qualidade da água residual é obtida através de campanhas periódicas de recolha de amostras em locais pré-definidos para monitorização. A recolha de amostras pode ser feita manualmente ou através da utilização de coletores automáticos. Estas amostras são encaminhadas para laboratórios certificados e analisadas segundo os procedimentos padrão reconhecidos internacionalmente. Nas últimas décadas, este procedimento tem permitido obter informação importante para a investigação e, sobretudo, para a gestão de sistemas de drenagem (Gruber, 2005), contudo esta metodologia apresenta diversas limitações. Segundo Gruber (2006) e Bertrand-Krajewski (2007) estas limitações podem provir da duração das campanhas (de alguns dias a alguns meses), dos possíveis erros associados (procedimento de amostragem, conservação transporte e preparação das amostras), dos custos (logísticos e humanos), da representatividade das amostras e pelo facto de a amostragem ser discreta no tempo. A monitorização recorrendo a este tipo de amostragem não permite o controlo dos sistemas em tempo real.

Na última década, têm vindo a ser desenvolvidos sistemas de vigilância e alerta em tempo real como instrumentos para previsão que permitam antecipar a ocorrência de acidentes de poluição e auxiliar a tomada de decisão para minimização dos seus efeitos. Estes sistemas beneficiaram largamente da generalização de redes de monitorização em tempo real, que tem

sido apoiada pela contínua melhoria de equipamentos de medição *in situ*. Entre outros equipamentos, a disponibilidade no mercado de soluções portáteis e submersíveis com recurso à aquisição do espectro de absorvências na gama de radiação ultravioleta-visível tem permitido a implementação de campanhas de monitorização *online* em coletores. A utilização deste tipo de equipamentos é de grande utilidade na monitorização da qualidade da água, uma vez que a forma do espectro na gama *UV-Vis* se altera em função de eventuais alterações da qualidade da água residual, como a afluência de águas pluviais e de águas residuais de origem industrial (Pouet *et al.*, 2004). A identificação de alterações na qualidade da água através do recurso a técnicas espectrofotométricas pode contribuir para a satisfação dos objetivos expostos no Quadro 1.

2.1.4. Envelhecimento de amostras

A monitorização da qualidade da água residual não é simples devido à natureza complexa das amostras (Baurès *et al.*, 2004), uma vez que a água residual pode conter um vasto leque de partículas suspensas e compostos orgânicos e minerais dissolvidos. A estabilidade das amostras é afetada pelo tamanho das partículas e pelas suas propriedades físico-químicas (Baurès *et al.*, 2004), deste modo, mesmo cumprindo as recomendações de amostragem e armazenamento de amostras, a presença de frações heterogêneas pode desempenhar um papel importante no envelhecimento das amostras.

Vários estudos têm demonstrado os efeitos da idade de amostras de água residual na sua caracterização físico-química. Kaneko e Shimora (1990) observaram alterações significativas nas propriedades da água residual durante o transporte nos coletores (diminuição dos sólidos suspensos e aumento da componente dissolvida). Kaijun *et al.* (1995) demonstraram que a fração CQO pode sofrer alterações significativas (concentração e tipologia) durante o transporte e armazenamento de efluentes, ambas em condições microaerófilas e anaeróbicas.

Na Figura 1 apresentam-se dois exemplos para evolução das concentrações de CQO e SST de uma amostra de água residual de um sistema de drenagem urbana, ao longo de um período de 25 horas (Baurès *et al.*, 2004).

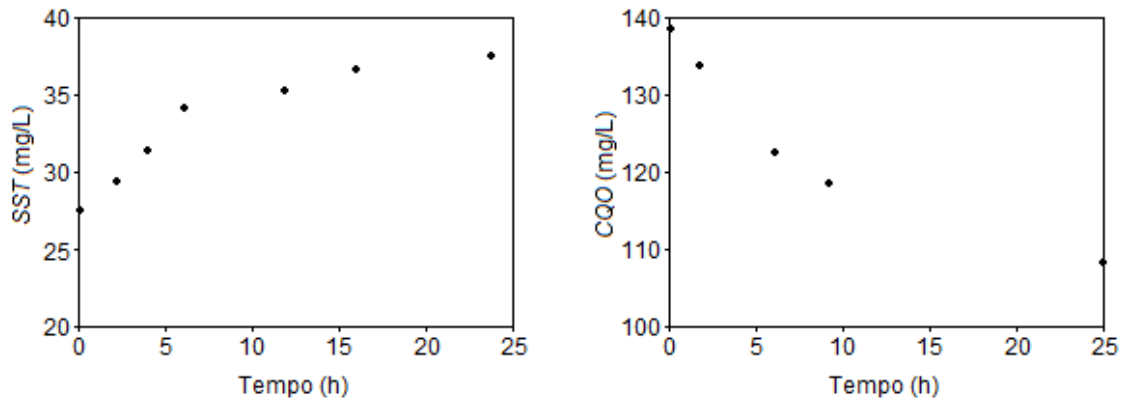


Figura 1 - Evolução da concentração dos parâmetros CQO (*direita*) e SST (*esquerda*) ao longo do tempo para uma amostra de água residual de um sistema de drenagem urbano (Baurès *et al.*, 2004)

A análise de uma amostra de água residual, em particular, deve ser realizada o mais rapidamente possível após a sua recolha. A monitorização em contínuo (como a praticada com o recurso a espectrofotometria *UV-Vis*) pode surgir como uma resposta ao problema de envelhecimento das amostras e pode contribuir para a melhor representação da qualidade do efluente.

2.2. ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS

2.2.1. Enquadramento

O desenvolvimento e aplicação da espectroscopia tiveram, e continuam a ter, uma enorme influência no mundo em que vivemos. A espectroscopia abriu uma porta para o entendimento desde o mundo microscópico dos átomos até às estrelas. A história da espectroscopia começou no século XVII, quando 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. Gradualmente, foi-se tornando claro que a radiação do sol tinha componentes fora da gama visível do espectro. Em 1800, W. Herschel demonstrou que a radiação do sol se estendia para o infravermelho (*IR*) e, um ano mais tarde, J.W. Ritter fez semelhante observação para o ultravioleta (*UV*).

Durante o século XIX, o alemão Joseph Fraunhofer conhecendo a descoberta de Newton 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. Tinha sido pela primeira vez que se tinha observado estas linhas espectrais e Fraunhofer usou

as mais destacadas como linhas padrão para comparar linhas espectrais obtidas através de prismas feitos de diferentes vidros. Os resultados de Joseph Fraunhofer forneceram as bases quantitativas para a espectroscopia e as bases para a astrofísica ao estudar o espectro das estrelas e planetas usando um telescópio com espectrómetro. Como alternativa aos prismas de vidro, Fraunhofer desenvolveu uma rede de difração que permitia a medição direta de comprimentos de onda do feixe difratado, o que tornou mais fácil comparar medições de diferentes espectros. Anos mais tarde, o físico Gustav Kirchhoff descobriu que cada elemento e composto têm o seu próprio espectro e que através do estudo do espectro de uma fonte desconhecida era possível determinar a sua composição química. Durante o século XIX muitas personalidades, de diferentes áreas, estudaram o espectro produzido por fontes de radiação terrestres. Em 1848, o físico francês, Jean Foucault observou que uma chama contendo sódio absorve a luz amarela emitida por uma fonte de arco posta por detrás. 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 Robert Bunsen explicaram que as linhas de Fraunhofer do espectro da luz solar deviam-se à absorção do espectro contínuo emitido pelo interior muito quente do sol por elementos à superfície (Bergethon, 2010).

Ao reconhecer que cada átomo e molécula têm o seu espectro característico, Kirchhoff e Bunsen estabeleceram a espectroscopia como uma ferramenta científica para estudar a estrutura atômica e molecular e a análise espectro-química para análise de materiais (Günter, 2001).

2.2.2. Princípios básicos

A base da análise espectroscópica é o efeito da radiação eletromagnética na matéria. A radiação ultravioleta (*UV*) e visível (*Vis*) corresponde a uma pequena parte do espectro eletromagnético, que inclui outras formas de radiação, tais como a radiação infravermelha (*IR*) e raios X (Figura 2).

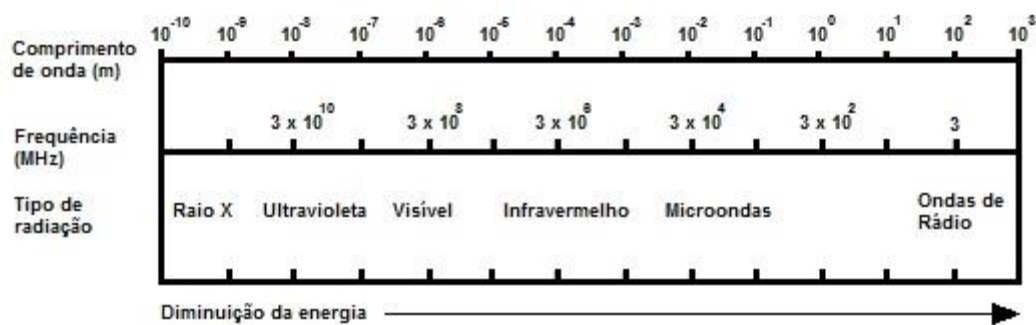


Figura 2 - Espectro eletromagnético (adaptado de Bergethon, 2010)

Quando um material absorve radiação é proporcionada a passagem dos electrões de um estado normal para um estado de maior energia (excitado). Esta promoção de electrões para outros níveis de energia não é restrito à radiação eletromagnética na região visível do espectro, também pode ocorrer na região ultravioleta. A energia associada à radiação eletromagnética é definida pela seguinte equação (2.1):

$$E = h\nu \quad (2.1)$$

onde, E é a energia (em joules), h é a constante de Planck (6.63×10^{-34} J.s) e ν é a frequência (em segundos $^{-1}$).

Quanto maior o número de moléculas que absorve a radiação a um dado comprimento de onda, maior é a intensidade no espectro de absorção. Pelo contrário, se houver poucas moléculas que absorvem radiação, o total de energia absorvida é menor e, consequentemente, menor é o pico de intensidade observado. É a base da lei de Lambert-Beer. Esta lei afirma que a fração de radiação incidente absorvida é proporcional ao número de moléculas na amostra.

A absorção de radiação eletromagnética da região do ultravioleta (UV), a comprimentos de onda de 100 a 400 nm, e visível (Vis), 400 a 800 nm, por parte de moléculas, átomos ou iões está, normalmente, associada a transições eletrónicas. Estas transições ocorrem quando um electrão é promovido de um estado eletrónico de baixa energia para outro de energia mais elevada, por interação da radiação eletromagnética com o meio absorvente (Martinho, 1994).

De um modo geral, a quantidade de luz absorvida quando um feixe de radiação atravessa o meio absorvente depende da concentração do componente, da absorvidade molar do componente para o comprimento de onda λ_i e do percurso ótico da radiação. A intensidade de um feixe de radiação eletromagnética é atenuada ao atravessar um meio que contém uma

espécie absorvente, devido a fenômenos de absorção, de dispersão e reflexão nas paredes da célula que contém o meio.

2.2.3. Aplicabilidade em redes de drenagem de águas residuais

No início da década de 50 do séc. XX, a medição da absorvência na gama de radiação ultravioleta é introduzida para avaliação da qualidade de efluentes (Dobbs *et al.*, 1972). Os compostos presentes numa amostra de água dispõem de características específicas de absorvência da luz em consequência da sua estrutura molecular, do comprimento de onda e da concentração do composto na amostra (Vanrolleghem *et al.*, 2003). Os métodos óticos têm a vantagem de serem menos dispendiosos que os métodos químicos, não necessitam de reagentes e de preparação de amostras (Vanrolleghem *et al.*, 2003). Os resultados de diversos estudos mostraram que era possível obter uma boa correlação entre a absorvência na gama de radiação *UV* e a presença de matéria orgânica dissolvida na água residual. Dobbs *et al.* (1972) demonstraram a existência de uma relação entre a absorvência a 254 nm e a concentração de carbono orgânico total (*COT*) presente em efluentes e águas superficiais. Os autores deste estudo afirmam que os valores de turvação nas amostras não deverão exceder um determinado limite, caso contrário propõem o uso de filtração para garantir esses valores. Matsché e Stumwöhler (1996) demonstraram a existência de uma boa correlação entre as absorvências obtidas para os comprimentos de onda 254 nm ou 260 nm e os valores de *COT* ou de *CQO*. Estes autores também demonstraram que a medição da absorvência de um segundo comprimento de onda (por exemplo, a 380 nm) possibilita a redução da interferência criada por material particulado na amostra. Num estudo realizado em efluentes agropecuários, Brookman (1997), ao efetuar medições de absorvência a 280 nm, identificou a existência de uma relação exponencial entre este comprimento de onda e a *CBO*₅. No entanto, devido a interferências de partículas em suspensão e de metais pesados nos valores de absorvência, este método apresentou uma sensibilidade reduzida para valores de *CBO*₅ inferiores a 100 mg/l.

O desenvolvimento da transmissão de dados por fibra ótica associado ao potencial dos métodos óticos contribuiu para o desenvolvimento de equipamentos submersíveis capazes de contribuir para a monitorização remota e em múltiplos locais do sistema de drenagem (MacCraith *et al.* 1993). No entanto, a utilização destes equipamentos era limitada pelo facto de medirem um único parâmetro e de serem pouco robustos e estáveis a variações na matriz da água.

Thomas *et al.* (1997) demonstraram o potencial da utilização do espectro completo na gama de radiação ultravioleta como método para estimar os valores de *COT*, *CQO* e *CBO₅* em efluentes. A informação espectral obtida através da utilização de múltiplos comprimentos de onda permite obter melhores resultados na determinação da qualidade das águas residuais (Vaillant *et al.*, 2002). Diversas indústrias, tais como a alimentar, a farmacêutica, a química e a têxtil têm utilizado a medição de absorvências em gamas de comprimentos de onda como meio para a monitorização e controlo de processos (Baurès *et al.*, 2007). A utilização do espectro na região do ultravioleta e visível permite a aquisição de informação adicional significativa, para além de melhorar a robustez dos modelos de estimativas dos parâmetros de qualidade (Van der Broeke *et al.*, 2006). A espectrofotometria *UV-Vis* é uma técnica que permite a identificação de componentes da matriz orgânica e compostos minerais solúveis como os nitratos.

Nas últimas décadas, os desenvolvimentos nas áreas da eletrónica e da ótica têm permitido a criação de espectrofotómetros *UV-Vis* mais compactos e resistentes a ambientes severos, como os existentes em sistemas de águas residuais e em processos industriais (Van der Broeke *et al.*, 2006). A aquisição *in situ* e em tempo real de espectros, através de um espectrofotómetro submersível na gama de radiação *UV-Vis*, foi apresentado por Langergraber *et al.* (2002) para a monitorização de parâmetros como a *CQO*, *SST* e nitratos, num efluente de uma fábrica de papel.

Na Figura 3 apresenta-se um exemplo de um espectro *UV-Vis* e de parâmetros (como por exemplo: *CQO*, *SST* e nitratos) associados à absorvência em diferentes comprimentos de onda.

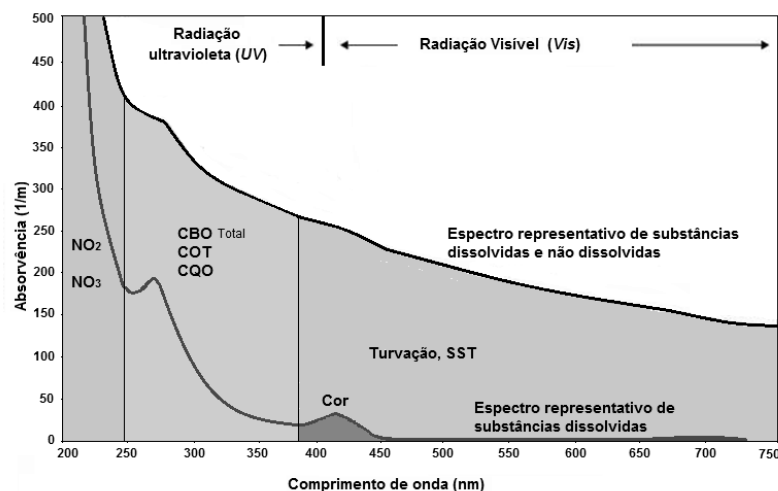


Figura 3 - Espectro *UV-Vis* de uma água residual e exemplos de parâmetros associados a diferentes gamas espectrais (Adaptado de Van der Broeke *et al.*, 2006)

A detecção de alterações na composição de uma água residual pode apoiar-se na forma do espectro *UV-Vis* (Ojeda *et al.*, 2009) e a alteração na sua forma pode ser utilizada para a criação de mecanismos de alerta, por exemplo, quando surgem consequências indesejáveis durante a operação de um sistema resultantes da alteração na composição do efluente. Segundo Langergraber *et al.* (2004), estas alterações podem ocorrer devido:

- Entrada de caudal de origem pluvial.
- Eventos extremos como a descarga de efluentes industriais ou de outras substâncias não previstas.

Os equipamentos de monitorização com recurso a técnicas espectrofotométricas permitem a medição em contínuo de parâmetros orgânicos e sólidos suspensos na água residual bruta, o que permite à ETAR a preparação do seu processo de controlo para cargas afluentes variáveis. No entanto, devido à complexidade da matriz das águas residuais e ao ambiente severo a que os equipamentos estão sujeitos, a indisponibilidade de sensores fiáveis e resistentes tem sido a principal razão para o desenvolvimento mais lento da automação dos sistemas de tratamento de águas residuais quando comparada com a de outros processos industriais.

O formato do espectro de uma água residual depende do tipo de afluente em análise (Pouet *et al.*, 2004). Deste modo, a sua forma pode fornecer informação sobre a possível origem da água residual. Na Figura 4 apresentam-se alguns exemplos de espectros típicos de águas residuais correspondentes a zonas de ocupação distintas (hospitalar, universitária, industrial, comercial e residencial).

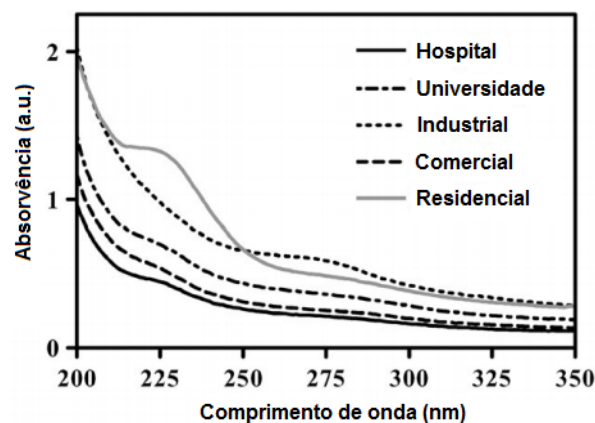


Figura 4 - Exemplos de espectros *UV* relativos a águas residuais com diferentes origens (Adaptado de Baurès *et al.*, 2007)

Um espectro adquirido através de uma amostra de água residual doméstica apresenta um formato típico, exposto na Figura 4, em que para o aumento do comprimento de onda ocorre um decréscimo do valor de absorvência apresentando um pico ou “ombro” perto dos 225 nm relacionado com a presença de agentes tensoativos e outros compostos aromáticos (Baurès *et al.*, 2007). Sendo este formato correspondente à composição média deste tipo de efluente, a existências de outros picos no espectro é uma indicação para a presença de substâncias atípicas.

A afluência de caudais de origem pluvial, em sistemas unitários ou separativos domésticos, altera significativamente a composição da água residual, uma vez que provoca uma diluição da matéria dissolvida e um aumento dos sólidos suspensos. Segundo Thomas *et al.* (2005), a composição da água residual é maioritariamente orgânica em períodos de tempo seco e mineral durante um evento de precipitação. Na Figura 5 é apresentado um exemplo da evolução dos espectros UV, ocorrida num sistema de drenagem de águas residuais, durante um evento de precipitação (Vaillant, 1999). A informação espectral mostra que, após o início do evento, a primeira amostra (amostra A1) é significativamente mais concentrada, demonstrado pelo aumento dos valores de absorvência. As amostras seguintes apresentam uma redução da absorvência até valores abaixo dos registados, para tempo seco, e voltam a aumentar até valores um pouco acima dos registados antes do início do evento (amostras A4 e A5).

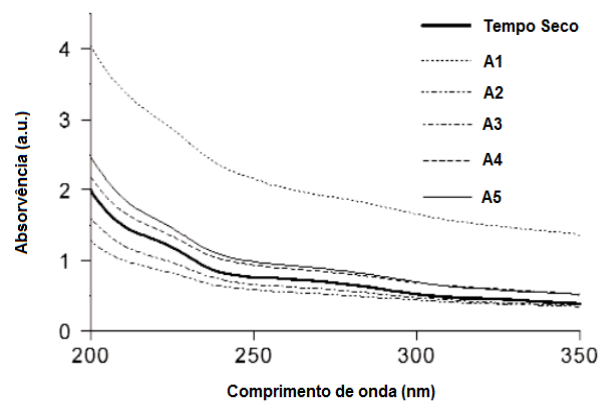


Figura 5 - Evolução do espectro UV de águas residuais durante um evento de precipitação (Adaptado de Vaillant *et al.*, 1999)

O efeito de diluição também pode ser observado através de amostras de água residual com matriz de qualidade semelhante. Neste caso, a forma do espectro é idêntica, contudo existe um deslocamento do espectro para absorvências mais baixas ou mais altas. No exemplo ilustrado na Figura 6, as amostras foram recolhidas ao longo de um dia em tempo seco, num

coletor doméstico, podendo observar-se diferentes concentrações e as suas consequências no formato dos espectros (Vaillant *et al.*, 2002).

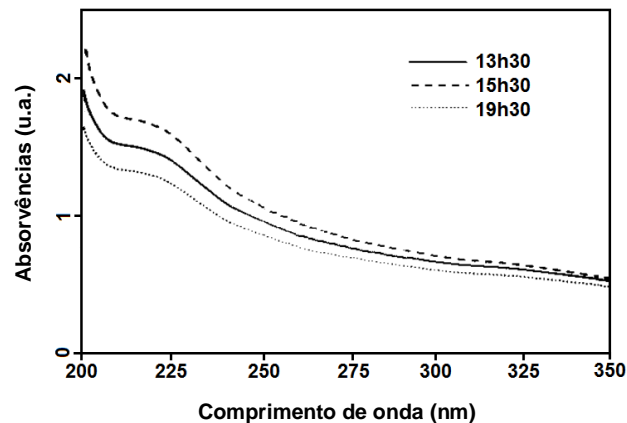


Figura 6 - Exemplos de espectros UV de águas residuais com diferentes concentrações (Adaptado de Vaillant *et al.*, 2002)

A utilização do espectro completo para avaliar a qualidade de uma amostra de água residual possui os seus benefícios. Se para um local de amostragem estiver definido um espectro padrão, tal pode contribuir para a deteção de afluências atípicas (Brito, 2012), contudo podem existir alterações no espectro que não permitem identificar as suas razões (substâncias e/ou a sua origem). Mesmo assim, segundo Langergraber *et al.* (2004) estes espectros atípicos podem ser utilizados para definição de alarmes.

Em Portugal, já foram efetuados 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; Pimentel, 2012).

2.2.4. Intercalibração de espectrofotómetros *UV-Vis*

Vários fabricantes de espectrofotómetros *UV-Vis*, para aplicação *in situ*, fornecem uma calibração global para diversos tipos de água, como por exemplo para águas residuais urbanas (Langergraber *et al.* 2003), tendo em conta as relações típicas entre parâmetros de interesse e os valores de absorvência (Gruber *et al.*, 2005). Uma vez que a composição das águas residuais nem sempre é semelhante, por exemplo quando ocorrem afluências industriais, torna-se necessário proceder a uma calibração local para otimizar a qualidade das medições estimadas. A calibração local tem em consideração a análise laboratorial de

amostras do local em causa, e deve ser utilizado um número de amostras que reduza o erro na estimativa do parâmetro (Pimentel, 2012). Durante a monitorização é possível que espectros da mesma amostra obtidos através de equipamentos diferentes possam apresentar um formato semelhante para a maioria dos comprimentos de onda, contudo podem apresentar valores de absorvência diferentes em certos comprimentos de onda. Esta divergência de valores de absorvência pode ser causada por diversas razões, tais como perturbações no feixe luminoso, diferentes resoluções espectrais ou outras características técnicas do equipamento (Smith *et al.*, 2004; Bergman *et al.*, 2006). Na Figura 7 é apresentado um exemplo de espectros obtidos para as mesmas amostras, mas utilizando dois equipamentos diferentes.

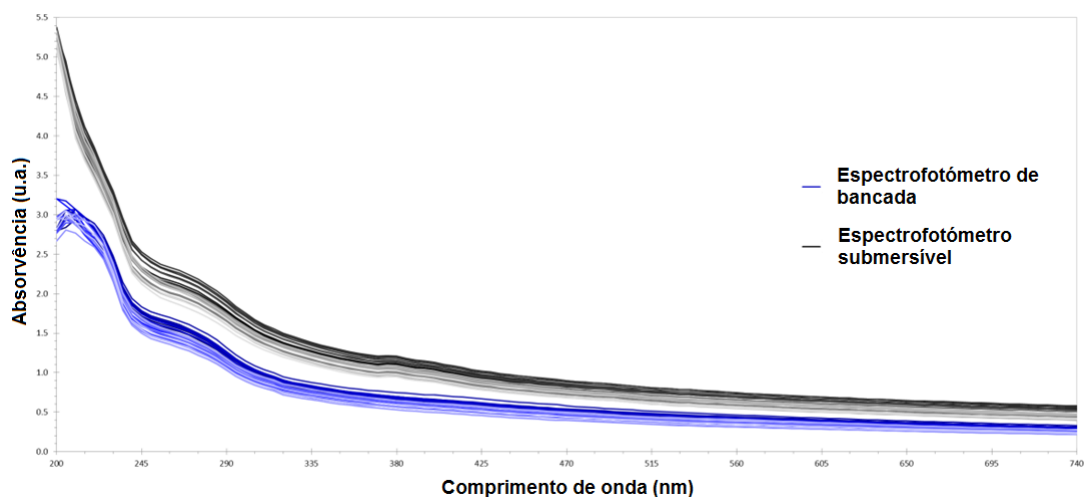


Figura 7 - Exemplo de espectros obtidos para as mesmas amostras de água residual através de dois espectrofotômetros diferentes

O espectro não é composto só pela informação relativa à amostra, mas também integra informação do equipamento utilizado. Esta informação, caso esteja presente em todos os espectros obtidos pelo mesmo equipamento, não prejudica os resultados do modelo estatístico, que incorpora a globalidade da informação no modelo (Brito, 2012). A utilização de espectros adquiridos por um outro equipamento pode condicionar o modelo de calibração inicial, contudo é teoricamente possível adaptar o modelo às novas amostras. É um procedimento moroso e, em certos casos, pode não ser praticável a reconstrução de todo o modelo, uma vez que as amostras iniciais poderão já se encontrar inutilizadas, ser quimicamente instáveis ou corresponderem a medições *online* (Fan *et al.*, 2008). Existem diversas circunstâncias que podem introduzir modificações nos novos espectros que não foram tidas em conta no procedimento de calibração. Segundo Feudale *et al.* (2002) existem, essencialmente, três situações que poderão tornar o modelo inválido:

- Alterações na composição físico-química das amostras - podem resultar de diferenças na viscosidade do fluido ou da dimensão e forma das partículas em suspensão.
- Alterações ou substituição do equipamento – quando as amostras que devem ser estimadas foram adquiridas por equipamentos diferentes do utilizado para construir o modelo ou quando a substituição/deterioração de certos componentes provoca a instabilidade do sinal ao longo do tempo.
- Alterações das condições ambientais a que os equipamentos estão submetidos – Por exemplo, variações de humidade e temperatura podem ter uma influência significativa nos valores medidos. Flutuações nos valores de temperatura podem induzir a alterações nos equipamentos o que por sua vez pode afetar o alinhamento dos componentes óticos e provocar desvios transversais nas gamas de comprimento de onda.

Em certos casos, a resposta às novas amostras não é significativamente afetada pelas novas condições de medição o que torna o modelo existente aplicável sem necessitar de correções, podendo ser ajustado gradualmente às novas condições. Quando isso não acontece surge a necessidade de efetuar uma intercalibração de espectrofotómetros recorrendo a métodos numéricos. Existem diversos métodos de intercalibração que podem ser agrupados em duas vertentes, consoante o tipo de ajustamento efetuado (Feudale *et al.*, 2002):

- Ajustamento dos parâmetros de qualidade estimados pelo modelo – consiste numa padronização dos valores estimados.
- Ajustamento dos espectros obtidos por um outro equipamento, de forma a assemelhem-se aos adquiridos pelo equipamento original – consiste numa padronização direta da resposta espectral.

A intercalibração por padronização dos valores estimados (*slope and bias correction, SBC*) consiste numa correção da reta de regressão entre os valores obtidos pelos dois equipamentos.

A intercalibração por padronização dos espectros em relação a uma absorvência média (*mean sample correction, MSC*) consiste numa correção do espectro, por divisão ou subtração de um valor médio, para toda a gama de comprimentos de onda, com o intuito de mitigar os fenómenos multiplicativos ou aditivos. Este método é recomendado para casos em que a diferença de absorvências entre os dois equipamentos é constante para todo o espectro (Feudale *et al.*, 2002; Smith *et al.*, 2004).

A intercalibração por padronização dos espectros em relação a um espectro padrão (*direct standardization, DS*) consiste em relacionar diretamente as respostas de uma amostra medida através dos dois equipamentos. Pode ser efetuada por diversos procedimentos, sendo de salientar a padronização de comprimentos de onda individuais (*single wavelength standardization, SWS*) (Norgaard, 1995) e a centralização espectral (*local centering, LC*) (Leion *et al.*, 2005), também chamada de convergência de espectros padrão (*mean sample residual spectrum correction, MSR*) (Smith *et al.*, 2004).

A intercalibração por padronização dos espectros por regiões espectrais (*piecewise direct standardization, PDS*) consiste num ajustamento espectral para uma janela de comprimentos de onda para casos onde ocorre um deslocamento transversal no formato do espectro, ou quando as correlações espectrais podem ser direcionadas a pequenas regiões do espectro.

Segundo Feudale *et al.* (2002), os espectros dos dois equipamentos podem ser padronizados em relação a um espectro de referência (espectro padrão ou um espectro de uma substância padrão) antes da intercalibração.

É possível alcançar resultados fiáveis através da utilização dos métodos *SBC* ou *MSC* para casos onde a diferença entre espectros não é muito relevante (Brito, 2012), caso contrário os métodos *DS* ou *PDS* são mais adequados (Pereira *et al.*, 2008). Segundo Bergman *et al.* (2006) quando é proporcionado bons resultados é preferível utilizar o método *DS*, em vez de *PDS*.

Para determinar a adequabilidade de cada método podem ser aplicados vários parâmetros, dos quais se destacam o erro quadrático médio (*root mean squared error, RMSE*) e o declive (*a*) e a ordenada na origem (*b*) da reta de regressão. O *RMSE* quantifica a variância dos desvios e é expresso nas mesmas unidades da grandeza em estudo, expressa pela equação (2.2). O erro quadrático médio relativo (*relative root mean squared error, RMSE_{rel}*) permite determinar a magnitude do erro, em percentagem, e é obtido pela equação (2.3).

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum(O_i - P_i)^2}{n}} \quad (2.2)$$

$$RMSE_{rel} = \frac{RMSE}{\bar{O}} \times 100 \quad (2.3)$$

onde:

n: número de elementos na amostra

O_i: valor observado para o elemento *i*

\bar{O} : média dos valores determinados em laboratório

P_i : valor previsto pelo modelo para o elemento i

Num bom modelo de intercalibração a reta de regressão deve apresentar um declive e uma ordenada na origem o mais próximos possível de 1 e 0, respetivamente. No Quadro 2 encontram-se os limites propostos para o erro $RMSE_{rel}$, no contexto da monitorização em sistemas de drenagem (Brito, 2012). Segundo esta classificação, um modelo aceitável necessita de obter uma classificação entre *Satisfatório* e *Muito Bom*, ou seja um $RMSE_{rel}$ inferior a 20%.

Quadro 2 - Limites de classificação para o critério de eficiência de modelos de estimativas ($RMSE_{rel}$) (Brito, 2012)

Limites de classificação	$RMSE_{rel}$
Muito Bom	< 5%
Bom	5 – 10%
Satisfatório	10 – 20%
Não Satisfatório	≥ 20%

2.3. MODELOS DE ANÁLISE E ESTIMATIVA DE DADOS

2.3.1. Análise de Componentes Principais – PCA

A Análise em Componentes Principais (*Principal Components Analysis, PCA*) é uma técnica estatística multivariada, no domínio da análise fatorial, que possibilita a observação e a redução de dados contidos em tabelas de grandes dimensões (como nos dados espectroscópicos), cruzando um certo número de indivíduos com as variáveis quantitativas que os caracterizam. É uma técnica aplicável a tabelas de *input* constituídas por números reais e permite encontrar os fatores que melhor explicam as similitudes e oposições entre indivíduos e variáveis.

A metodologia *PCA* consiste essencialmente em reescrever as coordenadas das amostras em outro sistema de eixos mais conveniente para a análise do conjunto inicial de dados. A *PCA* permite descobrir novas variáveis, i.e., componentes principais (*CP*, ou *Principal Components – PC*) que consigam reunir a maioria da variabilidade dos dados. Cada *CP* é calculada com a finalidade de reter a maior quantidade possível de variância presente nas

variáveis originais. As componentes principais, correspondem a um conjunto mais reduzido de novas variáveis sem perda significativa da informação contida no conjunto inicial (Reis, 1990), sendo comum obter nas 2 ou 3 primeiras componentes principais do modelo mais de 90% da informação (Neto *et al.*, 1997).

Num modelo *PCA*, a matriz X é constituída por uma matriz de *scores* (T), uma matriz de *loadings* transposta (L^T) e por uma matriz de resíduos (E), de acordo com a equação (2.4) (Wold, 1966).

$$X (n * p) = T(n * d) \cdot L^T(d * p) + E(n * p) \quad (2.4)$$

onde:

X : matriz de dados

n : número de elementos na amostra

p : número de variáveis

d : número de variáveis latentes

T : matriz de *scores* (coeficientes multiplicativos)

L : matriz de *loadings*

L^T : matriz de *loadings* transposta

E : matriz dos resíduos do modelo

A matriz E contém os resíduos do modelo (Otto, 1990) sendo estes tanto menores quanto maior o número de *CP* usado no modelo, traduzindo uma descrição mais completa da variância dos dados.

Geometricamente, a primeira *CP* é a direção através dos dados que captura a maior fração de variabilidade destes. A segunda e a terceira *CP* são ortogonais em relação às *CP* anteriores e descrevem a maior fração da variabilidade restante. Uma vez que se conhece as direções das *CP*, é possível expressar os valores das amostras individuais em termos de *CP* como somatórios lineares destes multiplicados por coeficientes que descrevem o peso de cada *CP*. Estes novos valores (coeficientes) são os *scores* e cada amostra terá um *score* para cada *CP* (Davies *et al.*, 2005). Estes *scores* podem ser representados graficamente num gráfico de dispersão de *scores*, em que variáveis com perfil semelhante surgem como pontos agrupados. Cada *CP* é caracterizada por um conjunto de valores de cada uma das variáveis, designado por *loadings* (Jolliffe, 2003). As variáveis que possuam informação parecida entre si apresentam também *loadings* semelhantes.

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 *PCA*, entre eles:

- Percentagem da Variância Explicada (Jolliffe, 2003). Este critério é baseado na percentagem de variância acumulada explicada pelas *CP*, geralmente a rondar os 90%. Se todas as *CP* fossem utilizadas no modelo era explicada 100% da variância (Otto, 1999).
- Valor Próprio (*eigenvalue*). Este critério associado a cada *CP* pode ser indicado como uma medida da respetiva importância. As *CP* com valores próprios superiores a 1 são considerados importantes, enquanto que *CP* com valor próprio inferior à unidade provavelmente não descrevem uma variância sistemática no sistema e como tal não devem ser inseridos no modelo (Otto, 1999).
- *Scree-test*. Este critério é realizado através da visualização de um gráfico de valores próprios em função das *CP*. Na medida em que se verifica uma relação de dependência entre os valores próprios e o número de *CP* correspondente, e o número de *CP* adequado é determinado quando se verificam apenas níveis residuais de variância capturada (Otto, 1999).

Segundo Jolliffe (2002) e Valderrama *et al.* (2011) o número de *CP* adequado deve ser determinado com base no seguinte procedimento:

- Análise da fração 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.

A aplicação da *PCA* pode exigir um processamento preliminar dos dados, uma vez que a matriz *X* pode ser portadora de ruído, irregularidades na medição, informação irrelevante e efeito de escala entre diferentes unidades de medição. O pré-processamento passa pela aplicação de métodos corretivos de interferências causadoras de distúrbios, de modo a extrair-se a informação útil dos dados e aumentar a confiança do modelo em previsão. Existe um vasto leque de técnicas de pré-processamento de dados disponíveis. Entre eles, destacam-se, a centralização na média (*mean centering*), a centralização na mediana (*median centering*), o valor absoluto (*absolute value*), a normalização (*auto scaling*), os filtros de Savitzky-Golay, a correção multiplicativa de sinal (*multiplicative scatter correction*) e a

variação de padrão normal (*standard normal variate method*). Podem ser consultados Wise *et al.* (2006) e Coombes *et al.* (2007) para mais detalhes.

Perante uma amostra, a *PCA* permite identificar se todos os elementos são semelhantes (apresentam as mesmas tendências) no gráfico de dispersão de *scores*, ou se existem subconjuntos que se destacam (*clusters* ou agrupamentos) devido a uma característica comum (Wold *et al.*, 1987). Estes últimos podem ser identificados recorrendo a gráficos de controlo com indicação do limite para 95% de confiança, no modelo *PCA*, entre eles o gráfico de dispersão de *scores* e o gráfico de *Hotelling T² vs Q_{Residuals}* (Figura 8). O parâmetro *Hotelling T²* é uma medida da variação do elemento dentro do próprio modelo, enquanto que o parâmetro *Q_{Residuals}* é uma medida da variação para além do modelo. A análise de um gráfico de dispersão de *loadings* também permite a identificação de elementos que se isolem como possíveis *outliers*.

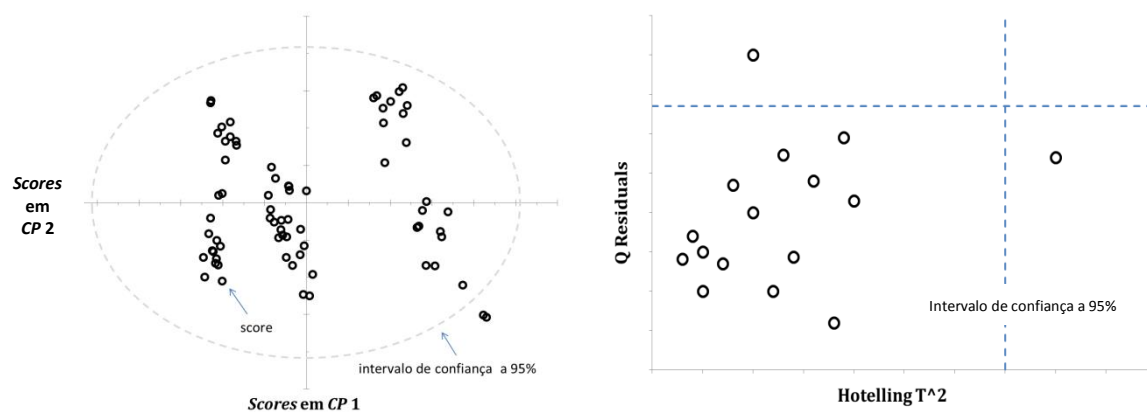


Figura 8 - Exemplo de um gráfico de dispersão de *scores* (esquerda) e de um gráfico de *Hotelling T² vs Q_{Residuals}* (direita)

Os elementos identificados como *outliers* devem ser avaliados e deve compreender-se a razão por terem sido identificados como tal. A sua identificação pode significar que o modelo não é adequado ou que houve uma interferência por parte de um fenómeno alheio ao processo que condicionou o registo. Se este fenómeno for interessante de modelar, o elemento pode ser mantido no modelo, caso contrário deve ser retirado (Brito, 2012).

2.3.2. Regressão por Método dos Mínimos Quadrados Parciais – PLS

O método de regressão dos Mínimos Quadrados Parciais (*Partial Least Squares – PLS*) é um método bastante utilizado para calibração multivariada (Wold, 1966). Um modelo *PLS* difere de um modelo *PCA* porque determina correlações quantitativas entre os dados contidos em duas matrizes. O *PLS* corresponde a um método de decomposição guiada onde as variáveis dependentes Y (dados analíticos) atuam diretamente na decomposição das variáveis independentes X (espectros). Este método procura obter um pequeno número de variáveis latentes (VL), semelhantes a CP em *PCA*, que consigam prever Y usando os dados de X da forma mais eficiente (Lourenço, 2003) e que melhor explica a variabilidade de X (Wold, 1966). O número de VL adequado pode ser estabelecido pela análise de R^2 relativo aos valores medidos e previstos, pela análise do valor próprio (*eigenvalue*) associado a cada VL e pela análise dos erros em validação cruzada (*RMSECV*) e dos erros em previsão (*RMSEP*) (Jolliffe, 2003; Valderrama *et al.*, 2010). O desenvolvimento de um modelo *PLS* envolve essencialmente duas fases. Numa primeira fase, a calibração, são estimados os parâmetros do modelo de regressão multivariada a partir das matrizes conhecidas, X e Y . Na segunda fase, a previsão externa, o modelo estabelecido é usado num novo conjunto de dados com o objetivo de prever novos valores.

A matriz Y é decomposta (à semelhança da matriz X em *PCA*) por uma matriz de scores (U), por uma matriz de loadings transposta (R^T) e por uma matriz de resíduos (F), expressa pela equação (5) (Geladi *et al.*, 1986).

$$Y(n * p) = U(n * d) \cdot R^T(d * p) + F(n * p) \quad (2.5)$$

onde:

Y : matriz de dados

n : número de elementos na amostra

p : número de variáveis

d : número de variáveis latentes

U : matriz de *scores* (coeficientes multiplicativos)

R : matriz de *loadings*

R^T : matriz de *loadings* transposta

F : matriz dos resíduos ou erros

A relação entre as duas matrizes de dados X e Y pode ser obtida, correlacionando-se os scores de cada bloco, a fim de obter uma relação linear descrita pela equação (2.6) (Figura 9):

$$U = B * T + H \quad (2.6)$$

onde,

B : matriz diagonal que relaciona U e T

H : matriz de resíduos da relação interna entre X e Y

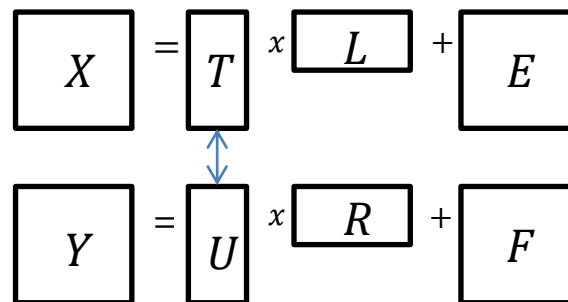


Figura 9 - Análise PLS da relação entre as matrizes X e Y (Tootle et al., 2007)

A regressão por *PLS* procura a matriz B que minimiza a matriz H (Geladi et al., 1986).

Para a estimativa de valores de *CQO* e *SST* podem estabelecer-se correlações entre o espectro *UV-Vis* e esses parâmetros, medidos na mesma amostra, pela aplicação do método *PLS*. Como o *PLS* é um método de regressão multivariada, apropriado a matrizes formadas por variáveis altamente correlacionadas, é adequada a sua aplicação a espectrofotometria (Brito, 2012). A utilização de múltiplos valores de absorvência, correspondentes a todos os comprimentos de onda do espectro, permite o estabelecimento de correlações com os valores de parâmetros de qualidade da água.

Segundo Lourenço et al. (2010), quando apenas parte da informação contida em X contribui para a informação em Y , nem sempre é fácil identificar essa informação mais relevante. Em análise espectral, a vasta informação físico-química presente no espectro, pode dificultar a identificação dos comprimentos de onda mais pertinentes para a previsão de valores da grandeza em análise (Brito, 2012). Através do método *IPLS* (*Interval Partial Least Squares*) é possível identificar essas variáveis mais relevantes. Este método é uma extensão do método *PLS* (Norgaard et al., 2000), através do qual se divide o conjunto de dados (matriz X) em um determinado número de intervalos e se destaca os que melhor explicam Y . Este tipo de modelos permite identificar as variáveis na matriz X que são responsáveis por ruído,

informação inútil ou redundante (Brito, 2012) e a sua exclusão dos modelos permite obter valores mais reduzidos de *RMSE* (Shao *et al.*, 2010).

Um dos critérios possíveis para a escolha da região do espectro a usar no desenvolvimento dos modelos *PLS* passa pela avaliação do coeficiente de determinação (R^2) entre X e Y , para janelas de comprimento de onda, sendo escolhida a região espectral (ou a combinação de regiões espectrais) que contribuem para um maior valor de R^2 . Após a determinação da(s) região(ões) do espectro a usar, passa-se à fase de previsão externa.

No início do desenvolvimento de um modelo, os elementos de uma amostra são repartidos por um grupo de calibração e validação cruzada (dois terços das amostras) e pelo grupo de previsão externa (um terço das amostras). O grupo de previsão externa não contribui para a construção do modelo, ou seja, não é utilizado nos procedimentos de calibração e validação cruzada (Wise *et al.*, 2006).

A validação cruzada é uma técnica de calibração e validação usada para avaliar e maximizar a capacidade de previsão dos modelos *PLS* para o conjunto de elementos da amostra e verificar se um resultado é consistente e replicável (Yu, 2003). A validação cruzada é um procedimento sequencial e é efetuada testando-se vários submodelos. Uma das técnicas de validação cruzada existentes é a *Leave-one-out* (um elemento de fora), em que, numa primeira fase, o primeiro elemento dos dados de calibração é retirado e a calibração é efetuada usando os restantes elementos, posteriormente valida-se este modelo comparando o valor em y do primeiro elemento com o valor previsto pelo modelo. Seguidamente, o primeiro elemento é novamente colocado no conjunto de calibração e o segundo elemento é retirado, repetindo-se o processo até que cada um dos elementos tenha sido objecto de validação (Naes *et al.*, 2002). Uma alternativa à eliminação de elementos individualmente na validação cruzada é a eliminação de segmentos de amostras (*contiguous blocks* – blocos contíguos), sendo mais rápido de executar, uma vez que é efetuado um menor número de calibrações.

A qualidade final dos resultados é avaliada de acordo com os erros de todos os submodelos. O erro quadrático médio de calibração (*RMSEC*, *root mean squared error of calibration*) e o erro quadrático médio de validação cruzada (*RMSECV*, *root mean squared error of cross-validation*) são determinados de acordo com a equação (2.2), aplicado ao grupo em causa. Para além dos critérios apresentados em 2.3.1., para a determinação do número ideal de *CP* a reter num modelo *PCA*, o número ótimo de *VL* a reter num modelo *PLS* poderá ser estabelecido pelo valor *RMSECV* obtido, em que um valor baixo para o *RMSECV* é indiciador de um bom modelo.

A verificação do modelo *PLS* final passa por testá-lo para o conjunto de elementos da amostra do grupo de previsão externa. A diferença entre os valores previstos e medidos pode ser expressa através do erro quadrático médio de previsão (*RMSEP*, *root mean squared error of prediction*).

3. DESCRIÇÃO DO CASO DE ESTUDO

3.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

O subsistema de Frielas é operado pela entidade gestora SIMTEJO – Saneamento Integrado dos Municípios do Tejo e Trancão, S.A. (do Grupo Águas de Portugal) e coleta e trata águas residuais de parte dos Municípios de Amadora, Lisboa, Loures, Mafra, Vila Franca de Xira e Sintra. A ETAR situada em Frielas recebe efluentes de origem doméstica, industrial e contribuições relevantes de águas pluviais. Relativamente a efluentes industriais, a ETAR de Frielas está sujeita a uma quantidade relevante de efluentes de natureza imprevisível que testam constantemente a capacidade de resposta do sistema.

O sistema (Figura 10) é constituído pela ETAR, 6 estações elevatórias e cerca de 95 km de interceptores e emissários e possui uma capacidade de tratamento de 70 000 m³/dia, servindo aproximadamente 700 000 hab.eq, com um caudal de ponta de 2,3 m³/s. Atualmente trata cerca de 45 000 m³ diários. A área de atendimento deste subsistema da SIMTEJO é de cerca de 256 km². Os eixos interceptores são os de Fanhões, Lousa, Rio da Costa, Frielas e EN8, sendo o interceptor do Rio da Costa o responsável pela maior parte do caudal afluyente à ETAR de Frielas.

A ETAR dispõe de tratamento secundário dos efluentes, por lamas ativadas de média carga, e tratamento de afinação, para reutilização da água tratada. A afinação é feita por biofiltração e a desinfecção do efluente por ultra-violeta. A linha de tratamento engloba um processo de digestão anaeróbica de lamas, na fase sólida, na qual a ETAR de Frielas produz um biogás que é utilizado num sistema de cogeração para produção de energia elétrica, capaz de reduzir os custos energéticos da instalação em cerca de 30%.

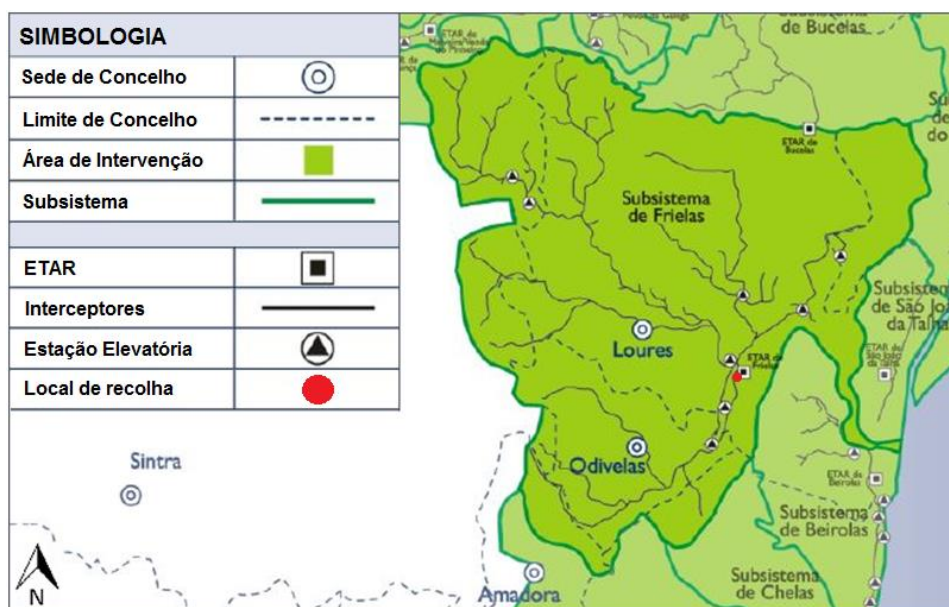


Figura 10 - Localização do Subsistema de Saneamento de Frielas e do ponto de recolha de amostras (adaptado de SIMTEJO)

3.2. OBJETIVOS DAS CAMPANHAS

As campanhas de recolha de amostras de águas residuais efetuadas no subsistema de Frielas tiveram como intuito a obtenção de informação relativa a variáveis de qualidade da água. Na avaliação do risco de contaminação do meio recetor com carga orgânica e carga em sólidos é habitual a monitorização dos parâmetros CQO (Carência Química de Oxigénio) e SST (Sólidos Suspensos Totais).

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. A espectroscopia é uma técnica rápida e simples, contudo durante a monitorização é possível que o equipamento submersível sofra danos, desvios na aquisição de espectros ou careça de reparação de componentes. Para tal, pretende-se aplicar uma estratégia de intercalibração que permita a utilização de espectros adquiridos em diferentes condições num mesmo modelo de calibração.

As campanhas experimentais tiveram como objetivo a recolha de amostras, num coletor de águas residuais domésticas, por forma a:

- Utilizar as técnicas-padrão disponíveis para monitorização da qualidade das águas residuais em particular a quantificação de parâmetros como a CQO e SST.

- Obter espectros *UV-Vis* através de um espectrofotómetro submersível *ex-situ* (fora do local).
- Obter espectros *UV-Vis* através de um espectrofotómetro de bancada.

Neste contexto, os espectros obtidos através destes equipamentos e os parâmetros determinados através de técnicas-padrão disponíveis tiveram o intuito de apoiar a implementação e avaliação de procedimentos de intercalibração em sistemas de drenagem de águas residuais.

3.3. LOCALIZAÇÃO DA RECOLHA DE AMOSTRAS

O local de recolha de amostras foi selecionado tendo em conta a existência de estudos preliminares no mesmo local, a disponibilidade da entidade gestora, a sua proximidade geográfica, as características da bacia contributiva e do coletor.

O local de recolha das amostras, denominado pela sigla F e identificado na Figura 10, fica localizado a jusante do intercetor do Rio da Costa, concessionado pela SIMTEJO. A recolha foi realizada numa câmara de visita a montante da ETAR de Frielas (Figura 11) num coletor de 1500 mm de diâmetro que recebe o caudal proveniente de uma bacia com cerca de 40 km². Nesta bacia o sistema é maioritariamente separativo, contudo existem vários núcleos com sistemas do tipo unitário. A bacia apresenta núcleos urbanos e industriais dispersos, tendo uma área de ocupação agrícola considerável. No Quadro 3 encontram-se expostas as características gerais do local escolhido para recolha de amostras de água residual.

Quadro 3 - Características gerais do local de recolha

Designação	Sistema	Localização	Bacia a montante	Tipo de sistema
F	Frielas	Emissário Rio da Costa, coletor DN1500	Urbana dispersa, rural e industrial	Sistema separativo com contribuição de pluviais; algumas contribuições de sistemas unitários



Figura 11 - Câmara de visita utilizada para a recolha das amostras, montante da ETAR de Frielas

3.4. PERÍODO EM ESTUDO

Um dos aspetos tidos em conta relativamente ao período de recolha de amostras foi as condições climáticas. Ou seja, interessou que as campanhas fossem realizadas em tempo seco, dado que se procurou estudar a variação da relação entre a qualidade do efluente e o respetivo espectro *UV-Vis*. Em sistemas com afluência de caudais pluviais surge um efeito de diluição do efluente refletindo-se tanto na forma do espectro *UV-Vis* como nos resultados dos parâmetros de qualidade (Brito, 2012).

Foram realizadas 2 campanhas de recolha de amostras, nos dias 30 de Outubro de 2013 e 18 de Março de 2014. Cada campanha teve uma duração de cerca de 3 horas e foram recolhidas 12 amostras em cada campanha. No Quadro 4 encontram-se as características de cada uma das campanhas realizadas.

Quadro 4 - Características gerais das campanhas realizadas

Ref	Data	Período	<i>n</i>	Local	Condições climáticas
F1	30/10/2013	10h30 – 13h30	12	F	Tempo Seco. Sem precipitação há mais de 3 dias. Precipitação intensa há uma semana.
F2	18/03/2014	7h00 – 9h45	12	F	Tempo Seco. Última semana sem precipitação.

Legenda:
 Ref: referência da campanha
n: número de amostras

4. METODOLOGIA

4.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

As metodologias descritas neste capítulo foram propostas para responder aos objetivos da dissertação, contudo houve a necessidade de definir alguns procedimentos adequados às características do caso de estudo. A realização de duas campanhas experimentais de recolha de amostras de água residual criou a necessidade de desenvolver um procedimento que permitisse a conjugação de dados de várias campanhas (descrito em 4.3.2.). A escolha dos métodos de intercalibração foi feita através de um pré-tratamento (descrito em 4.4.1.) feito aos dados espectrofotométricos obtidos das amostras recolhidas. Também, a existência de dados de uma campanha realizada no mesmo local (Brito, 2012) permitiu desenvolver uma metodologia para validação dos modelos desenvolvidos, mais à frente intitulada por previsão externa *online*.

A descrição pormenorizada das metodologias de identificação e pré-processamento de amostras, análises de CQO e SST e aquisição de espectros nos dois equipamentos, é dada no Anexo A1.1.

O procedimento para identificação de *outliers* nos dados analíticos utilizando o teste *Z-Score* é explicado no Anexo A1.2., onde também são identificados os *outliers* que dele resultaram.

4.2. ANÁLISE MATRICIAL DE ESPECTROS UV-VIS

4.2.1. Considerações gerais

A análise de componentes principais (*PCA*), dada a sua capacidade de aplicação a dados espectroscópicos, é utilizada para análise matricial e para verificação de tendências em séries. Cada espectro é constituído por um vetor de p entradas, em que p é o número de comprimentos de onda, e cada entrada é a respetiva absorvência. Os dados espectroscópicos podem ser constituídos por matrizes enormes e complexas e a *PCA* permite sintetizar essa informação. Um modelo *PCA* possibilita a representação de espectros num espaço de dimensões reduzidas, em que cada espectro é expresso pelos valores de *score* relativos às primeiras componentes principais (*CP*). A análise matricial de espectros por intermédio da *PCA* permite:

- Identificar *outliers* e agrupamentos na informação matricial;

- Observar agrupamentos de amostras originais e diluídas;
- Analisar as diferenças entre espectros adquiridos por equipamentos diferentes;
- Analisar as diferenças entre espectros adquiridos em amostras com diferentes idades.

Antes da construção dos modelos *PCA* é necessário selecionar os dados a incluir nas matrizes que irão ser analisadas em cada modelo. As matrizes a constar nos modelos *PCA* estão dependentes dos objetivos em estudo.

4.2.2. Construção de modelos *PCA*

De acordo com o exposto em 2.3.1., dos procedimentos de pré-processamento disponíveis foi selecionada e aplicada a centralização na média (*mean centering*) às matrizes de dados espectrofotométricos. O número adequado de componentes principais (*CP*) a utilizar nos modelos *PCA* foi determinado tendo em conta o procedimento indicado em 2.3.1.

A identificação de *outliers* e de agrupamentos (*clusters*) pode ser feita com o apoio de modelos *PCA*. Este método foi escolhido como principal apoio na identificação de *outliers* e a eventual rejeição dos mesmos. Segundo este procedimento, um espectro é considerado *outlier* se estiver fora do intervalo a 95% de confiança no gráfico de dispersão de *scores* e/ou no gráfico de *Hotelling T² vs Q_{Residuals}*. A aceitação ou rejeição de um espectro classificado como *outlier* deve ser precedido de uma avaliação das causas que o levam a se demarcar dos restantes espectros. Para cada amostra foram adquiridos espectros em duplicado em laboratório, de modo a apoiar a identificação de possíveis erros de medição. Se um espectro era identificado como *outlier*, mas o seu duplicado não o era, optou-se por manter o duplicado e rejeitar o primeiro, sendo que o duplicado pode ser considerado representativo da amostra de água residual. No caso inverso, foi rejeitado o duplicado e mantido o espectro. No caso de ser identificado um agrupamento de espectros (*outliers* ou não *outliers*) optou-se por incluir todo o agrupamento no modelo, ou analisá-lo num modelo à parte. Neste caso, é importante analisar se este destacamento se devia a uma situação excepcional na qualidade da amostra ou a um erro técnico. Mesmo no caso da primeira opção, pode optar-se por manter os dois espectros duplicados (se interessasse incluir no modelo essa situação excepcional), ou retirar ambos os espectros dos modelos, caso essa situação excepcional não fosse interessante analisar considerando os objetivos do estudo.

O procedimento empregue para inclusão ou rejeição de espectros apontados como *outliers* encontra-se esquematizado na Figura 12.

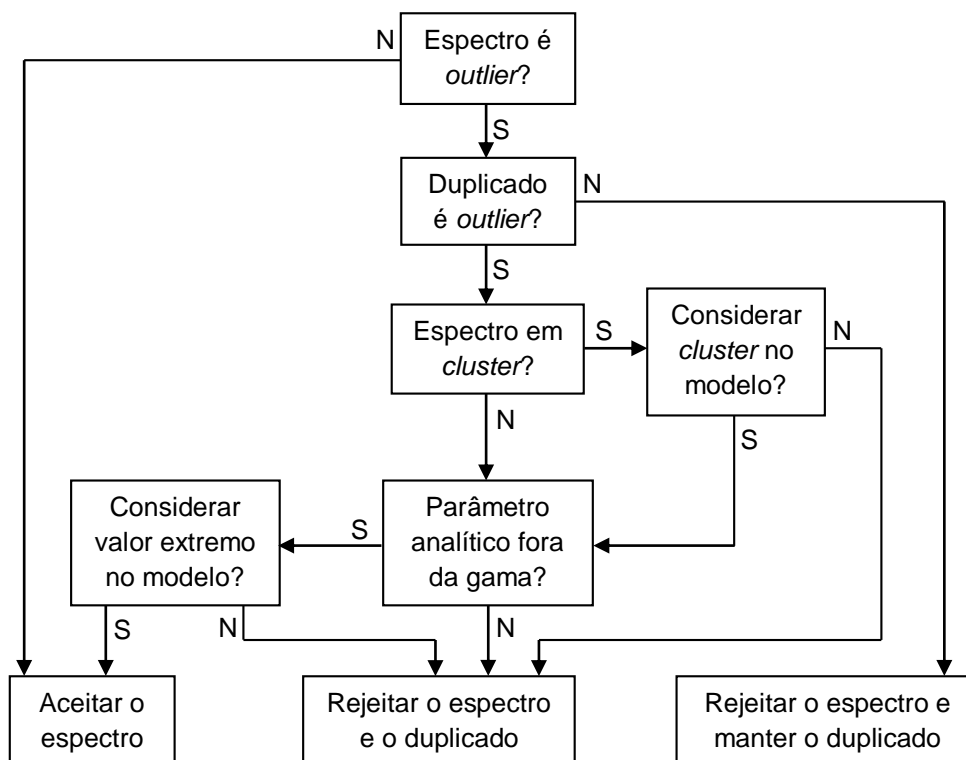


Figura 12 - Procedimento para inclusão ou rejeição de espectros identificados como *outliers* no modelo PCA (Brito, 2012)

A detecção de *outliers* ou agrupamentos através da análise PCA constituiu um passo importante antes do desenvolvimento de modelos PLS ou IPLS. Após este procedimento, para o desenvolvimento dos modelos de estimativas, sempre que estavam disponíveis duplicados dos espectros, foi considerado o espectro médio.

Os modelos PCA foram desenvolvidos com o software Matlab R2007a (The Mathworks Inc., EUA) com o suplemento PLStoolbox 3.0 (Eigenvector Research Inc., EUA).

4.3. ESTIMATIVA DE PARÂMETROS ANALÍTICOS COM BASE EM ESPECTROS UV-VIS

4.3.1. Construção de modelos PLS e IPLS

As matrizes de espectros analisadas nos modelos PCA (Matriz X) associadas às matrizes de parâmetros analíticos (Matriz Y) são a base para a construção dos modelos PLS. Para cada um dos parâmetros (CQO e SST) foram desenvolvidos modelos de estimativas. Foram aplicados os procedimentos de pré-processamento, calibração e validação cruzada na construção dos modelos. A análise PCA permitiu a identificação e remoção de *outliers* da

matriz de espectros. Dos dados disponíveis foram formados dois grupos distintos: o grupo de calibração e validação cruzada (correspondente a 2/3 dos dados) e o grupo de previsão externa (correspondente a 1/3 dos dados). A identificação dos dados a constar em cada grupo foi definida com o intuito de manter a mesma proporção entre amostras originais e os vários graus de diluição (ver A1.1 no Anexo A1). Das técnicas de pré-processamento disponíveis foi utilizada a centralização na média (*mean centering*). Aplicou-se uma validação cruzada por blocos contíguos (*contiguous blocks*) de 6 conjuntos de dados.

Num modelo *PLS* ou *IPLS* o número de variáveis latentes (*VL*) representa uma medida da complexidade das relações existente entre os dados. O número adequado de *VL* a constar nos modelos foi definido tendo em conta os critérios expostos em 2.3.2. Procurou-se que os modelos *PLS* ou *IPLS* apresentassem a melhor combinação entre estes critérios. Ou seja, selecionaram-se as *VL* que representassem um aumento significativo do valor próprio, modelos que apresentassem um R^2 tão elevado quanto possível e valores de erros (*RMSECV* e *RMSEP*) mais baixos.

Como referido em 2.3.2. pode ser adequado analisar somente parte da informação presente no espectro, uma vez que pode haver informação desnecessária para a estimativa do parâmetro em causa. Deste modo, implementaram-se modelos *IPLS* para os dois parâmetros em análise (*CQO* e *SST*) de forma a seleccionar a(s) gama(s) de comprimentos de onda que contribuem para modelos *PLS* mais robustos, uma vez que estes modelos comparam o erro em previsão (*RMSEP*) e o coeficiente de determinação (R^2) para segmentos do espectros. Para determinar qual dos modelos *PLS* ou *IPLS* é mais robusto são comparados ambos os parâmetros *RMSEP* e R^2 dos dois modelos e escolhido o melhor.

A qualidade dos modelos *PLS* e *IPLS* de estimativas foi avaliada de acordo com os critérios de eficiência *RMSE* e *RMSE_{rel}* e aplicados os limites para classificação dos modelos expostos em 2.2.4.

Os modelos *PLS* e *IPLS* foram desenvolvidos com o *software* Matlab R2007a (*The Matworks Inc.*, EUA) com o suplemento *PLS_toolbox 3.0* (*Eigenvector Research Inc.*, EUA).

4.3.2. Inclusão de dados de várias campanhas

Em qualquer estudo experimental, os dados podem ser relativos a várias campanhas o que permite a obtenção de vários conjuntos de dados (informação espectral e valores para os parâmetros de qualidade da água). No sentido de averiguar a possibilidade de agregar os

dados de várias campanhas no mesmo modelo de estimativas para *CQO* e *SST* foi definido o procedimento que se encontra resumido e esquematizado na Figura 13.

Implementaram-se modelos *PLS* e *IPLS* para cada parâmetro analítico (*CQO* e *SST*) utilizando os espectros *UV-Vis* adquiridos pelo espectrofotômetro de bancada e os valores de *CQO* ou *SST*. Estes modelos foram desenvolvidos apenas com dois terços dos dados da primeira campanha (matrizes X_{CV} e Y_{CV} , grupo de validação cruzada).

Compararam-se os modelos *PLS* e *IPLS* desenvolvidos para cada parâmetro, tendo-se avaliado a robustez de cada modelo com base em *RMSECV*.

De seguida foram estimados os valores dos parâmetros (*CQO* e *SST*) para o restante um terço dos dados (matrizes X_p e Y_p , grupo de previsão externa) e determinado o respetivo *RMSEP*.

Posteriormente, quer a informação espectral quer os resultados para os parâmetros *CQO* e *SST* da segunda campanha (matrizes X' e Y'), foram inseridos no modelo e determinados os erros em previsão (*RMSEP*) para os dois modelos (*CQO* e *SST*).

Este último passo teve como objetivo avaliar a adequabilidade da inclusão conjunta dos espectros das várias campanhas num único modelo de estimativas. Se os espectros de cada campanha não se isolarem em *clusters* no gráfico de *scores* e se os erros associados à previsão das campanhas posteriores forem da mesma ordem de grandeza dos da primeira campanha, os dados são reunidos e utilizados para desenvolver um modelo *PLS* ou *IPLS* conjunto para cada parâmetro.

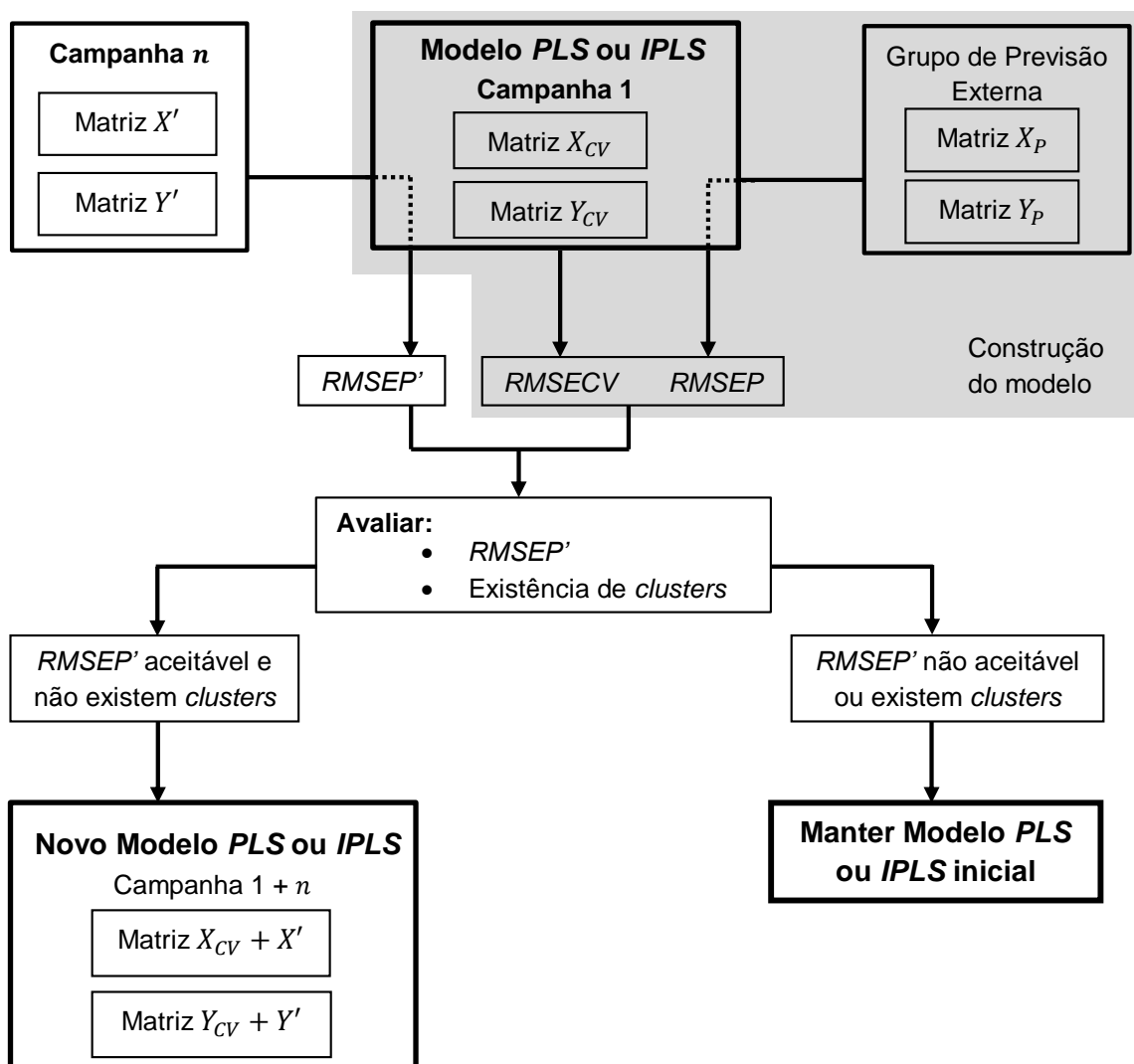


Figura 13 - Procedimento para determinar a possível introdução de várias matrizes de dados (campanhas diferentes) no mesmo modelo de estimativas para os parâmetros CQO e SST

4.3.3. Efeito do envelhecimento de amostras

Nem sempre é efetuada a determinação de parâmetros de qualidade, em laboratório, imediatamente após a recolha de amostras. Pode ser necessário, por uma questão logística, aguardar alguns dias até à sua realização. Deste modo, poderá ser posta em causa a possibilidade de utilizar no mesmo modelo de estimativas espectros adquiridos em diferentes instantes após a recolha da amostra (em amostras com idades diferentes).

No sentido de saber se é possível utilizar a informação espectral de amostras analisadas em diferentes datas após a sua recolha e utilizar esses mesmos dados num único modelo de estimativas foi definido o procedimento que se encontra esquematizado na Figura 14, que assenta nos mesmos pressupostos do procedimento exposto na Figura 13.

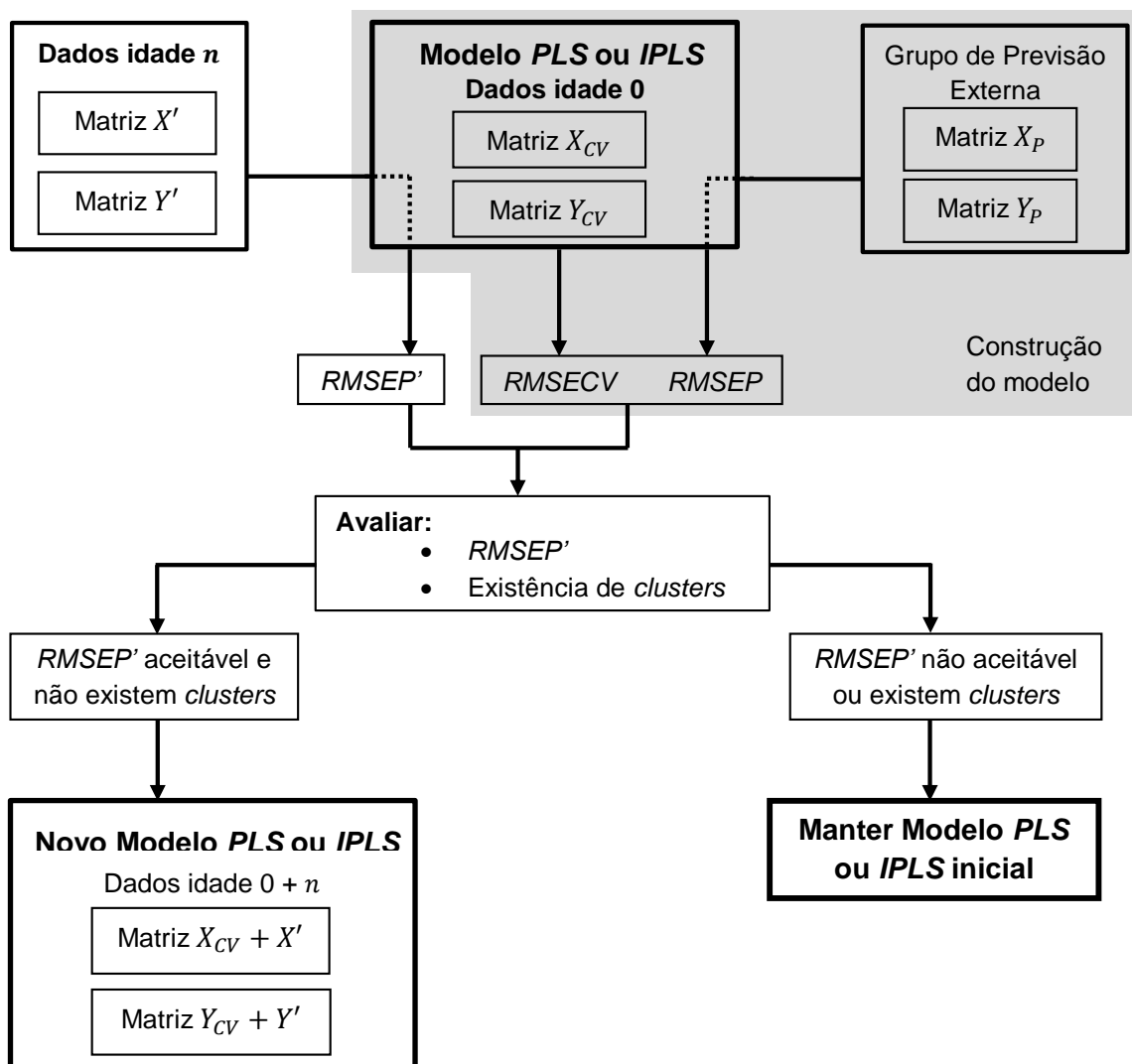


Figura 14 - Procedimento para inclusão ou rejeição de espectros de amostras com diferentes idades no mesmo modelo de estimativas

Genericamente, a informação espectral de amostras analisadas em diferentes datas após a sua recolha (Matriz X') foi inserida nos dois modelos de estimativas desenvolvidos anteriormente para os parâmetros CQO e SST. Verificou-se se os espectros com diferentes idades se isolavam em *clusters*. Foi feita uma estimativa desses parâmetros para a nova matriz de espectros e avaliado o erro em previsão ($RMSEP'$) correspondente. Consoante a existência de *clusters* e o erro obtido é determinada a viabilidade de inclusão desta nova matriz num novo modelo conjunto com os dados iniciais.

4.4. INTERCALIBRAÇÃO DE ESPECTROFOTÓMETROS UV-VIS

4.4.1. Métodos de intercalibração em estudo

Em Brito (2012) é efetuada uma referência à aplicação de métodos de intercalibração (expostos em 2.2.4.) a espectros adquiridos em sistemas de drenagem de águas residuais. Associado a um caso prático, é evidenciado o potencial de vários destes métodos.

A intercalibração foi efetuada entre um espectrofotómetro de bancada (equipamento *A*), utilizado em laboratório, e o espectrofotómetro submersível (equipamento *B*), utilizado em laboratório em modo *off-line*. O espectrofotómetro de bancada foi considerado o equipamento principal e o espectrofotómetro submersível como equipamento secundário. Os procedimentos de intercalibração entre espectrofotómetros foram aplicados à informação espectral na gama de comprimentos de onda 200 a 740 nm, em incrementos de 5 nm.

Numa primeira fase, dos vários métodos de intercalibração referenciados foram escolhidos os mais adequados para análise, uma vez que nem todos são aconselhados. Por forma a poder efetuar uma pré-seleção dos métodos mais adequados ao caso de estudo, foi implementada uma análise preliminar dos espectros adquiridos. A respetiva metodologia e os resultados obtidos são apresentados no Anexo A1.3.2.

Deste modo, foram selecionados para avaliação três métodos de intercalibração de espectrofotómetros, designadamente:

- i. Padronização dos valores estimados dos parâmetros de qualidade da água (*Slope and bias correction, SBC*).
- ii. Padronização direta da resposta espectral (*Direct standardization, DS*) através de padronização de comprimentos de onda individuais (*Single wavelength standardization, SWS*).
- iii. Padronização direta da resposta espectral (*Direct standardization, DS*) através de convergência de espectros padrão (*Mean sample residual spectrum correction, MSR*).

Genericamente, o desenvolvimento dos procedimentos de intercalibração assentou no seguinte procedimento:

- Os modelos de estimativas *PLS* e *IPLS* são desenvolvidos, com base nos espectros obtidos pelo equipamento *A* e respectivos valores analíticos.

- Submetem-se 2/3 dos espectros obtidos pelo equipamento *B* aos modelos desenvolvidos.
- Comparam-se os valores dos parâmetros *SST* e *CQO* estimados para os espectros do equipamento *B* com os das mesmas amostras estimados por espectros adquiridos no equipamento *A*. A adequação dos modelos de estimativa aos espectros do equipamento *B* é feita tendo em consideração os limites para classificação de $RMSE_{rel}$ e para os parâmetros da reta de regressão referenciados em 2.2.4.
- Com os dados estimados e/ou espectrais dos mesmos 2/3 das amostras, são calculados os fatores corretivos (ver 4.4.2. a 4.4.4.) a aplicar aos resultados do equipamento *B* para que possam ser usados com a calibração estabelecida para o equipamento *A*.

4.4.2. Padronização dos valores estimados

O método *SBC* (*slope and bias correction*) consiste na padronização dos valores estimados (*CQO* e *SST*) para os espectros do equipamento *A* e do equipamento *B*, da mesma amostra. Este método abrange as seguintes etapas:

- Desenvolver um modelo *IPLS* para os espectros obtidos pelo equipamento *A* ($Spectra_A$) e estimar o parâmetro de qualidade (Par_A).
- Inserir no modelo os espectros obtidos pelo equipamento *B* ($Spectra_B$) e fazer uma previsão preliminar para esse parâmetro ($Par_{B\ pre}$).
- Comparar as estimativas para as amostras analisadas para o equipamento *A* (Par_A) e para o equipamento *B* ($Par_{B\ pre}$).
- Determinar a reta de regressão entre Par_A (eixo das ordenadas) e $Par_{B\ pre}$ (eixo das abcissas), sendo a linha de regressão determinada pela equação (4.1):

$$Par_{B\ pre} = a * Par_A + b \quad (4.1)$$

- Corrigir os valores do parâmetro de qualidade previstos para os espectros adquiridos pelo equipamento *B*, através da equação (4.2):

$$Par_{B\ corr} = \frac{(Par_{B\ pre} - b)}{a} \quad (4.2)$$

onde:

a – declive da reta de regressão, *slope*;

b – ordenada na origem da reta de regressão, *bias* (mg/L).

4.4.3. Padronização direta da resposta espectral por padronização de comprimentos de onda individuais (SWS)

O método SWS (*Single wavelength standardization*) efetua uma padronização da resposta espectral por multiplicação ou divisão. No presente trabalho, é aplicado por via de espectros médios e abrange as seguintes etapas:

- Determinar a absorvência média a cada comprimento de onda λ_i ($Ab_{S_{A,i,med}}$) para os espectros do equipamento A ($Spectra_A$). A matriz resultante, constituída por todos os valores de absorvências médias, é designada por espectro padrão (St_A).
- Determinar o espectro padrão (St_B), repetindo a etapa anterior para os espectros do equipamento B ($Spectra_B$).
- Calcular o fator corretivo (f_i), para cada comprimento de onda λ_i , através da equação (4.3):

$$f_i = St_{A,i} / St_{B,i} \quad (4.3)$$

- Aplicar o factor corretivo a cada comprimento de onda dos espectros do equipamento B (centralização de $Spectra_B$), de acordo com a equação (4.4), de modo a obter a matriz $Spectra_{B,Cent}$.

$$Spectra_{B,Cent\ i} = Spectra_{B,i} * f_i \quad (4.4)$$

- Inserir no modelo *IPLS* a matriz $Spectra_{B,Cent}$ e obter as estimativas para os parâmetros de qualidade da água (Par_B).

4.4.4. Padronização direta da resposta espectral por convergência de espectros padrão (MSR)

O método MSR (*Mean sample residual spectrum correction*) baseia-se na subtração ou adição da diferença entre os espectros padrão A e B aos espectros do equipamento B . O procedimento abrange as seguintes etapas:

- Determinar os espectros padrão (St_A e St_B) para $Spectra_A$ e $Spectra_B$, tal como exposto no procedimento anterior.
- Determinar o fator corretivo (S_i), para cada comprimento de onda λ_i , através da equação (4.5):

$$S_i = St_{A i} - St_{B i} \quad (4.5)$$

- Para cada comprimento de onda λ_i , de $Spectra_B$, corrigir o valor da absorvência aplicando o fator corretivo determinado pela seguinte equação (4.6), obtendo-se a matriz $Spectra_{B,Corr}$.

$$Spectra_{B,Corr i} = Spectra_{B i} + S_i \quad (4.6)$$

- Inserir no modelo *IPLS* a matriz $Spectra_{B,Corr}$ e obter as estimativas para os parâmetros de qualidade da água (Par_B).

4.4.5. Avaliação dos modelos, previsão externa e previsão externa *online*

Os métodos de intercalibração, anteriormente descritos, foram desenvolvidos usando o conjunto de calibração/validação cruzada (correspondente a 2/3 dos espectros). No caso de $Spectra_A$, são os mesmos espectros utilizados para desenvolvimento dos modelos *IPLS*). Para este conjunto foi feita uma avaliação preliminar, em que os parâmetros estimados (Par_A) obtidos pela inserção de $Spectra_A$ nos modelos *IPLS* foram comparados com Par_B obtidos através de $Spectra_B$ após utilizada as metodologias *SBC*, *SWS* e *MSR*. O desenvolvimento de uma regressão linear entre Par_A e Par_B permitiu avaliar a adequabilidade de cada método.

Após o desenvolvimento dos modelos de intercalibração, efetuou-se uma avaliação final. Os valores previstos após aplicação dos métodos de intercalibração foram comparados com os valores analíticos de *CQO* e *SST* determinados em laboratório, para três conjuntos de espectros:

- Conjunto de calibração/validação cruzada (2/3 dos espectros adquiridos pelo equipamento *B* em laboratório);
- Conjunto de previsão externa (1/3 dos espectros adquiridos pelo equipamento *B* em laboratório);
- Conjunto de previsão externa *online* (adquiridos pelo equipamento *B* em regime *online* no coletor).

A previsão externa *online* contou com dados de uma campanha realizada em 2010, no mesmo local. Desta campanha resultaram dados de qualidade da água, medidos em laboratório, e dados espectroscópicos obtidos por um espectrofotômetro de bancada (equipamento *A*) e um espectrofotômetro submersível (equipamento *B*) instalado no coletor (*online*). Estes dados foram alvo de uma análise exploratória das metodologias referenciadas neste trabalho, com resultados muito satisfatórios (Brito, 2012).

5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

5.1. ANÁLISE MATRICIAL DE ESPECTROS UV-VIS

5.1.1. Identificação de matrizes em estudo

As duas campanhas realizadas permitiram a recolha de 24 amostras (12 em cada campanha). Para cada amostra da primeira campanha (F1) foram geradas mais 2 subamostras, por diluições 1:2 e 1:4 com água da torneira, totalizando 72 amostras. Para cada amostra da segunda campanha (F2) foram geradas mais três subamostras, por diluições 1:2, 1:4 e 1:6 com água da torneira, totalizando 96 amostras. As designações atribuídas às amostras, nos ficheiros de dados, encontram-se representadas no Anexo A1 (Quadro A1.1).

As amostras da primeira campanha foram sujeitas a três análises (somente espectrofotométricas) com diferentes espaçamentos temporais. Uma após recolha e outras duas análises passados 10 e 20 dias.

Para cada amostra e subamostra de água residual foi determinado o espectro na região UV-Vis através de dois equipamentos diferentes: um espectrofotómetro de bancada e um espectrofotómetro submersível (Anexo A1.1.4).

Os valores de CQO e SST foram determinados apenas nas amostras originais, logo após a recolha, tendo o fator de diluição sido usado para calcular os respectivos valores nas subamostras (Anexo A1.1.2 e A1.1.3).

Por uma questão de sistematização foi estabelecida uma identificação para cada matriz de dados espectroscópicos e de valores analíticos, como exposto no Quadro 5.

Quadro 5 - Identificação das matrizes de dados espectroscópicos e de valores analíticos para as duas campanhas experimentais

Campanha	Matriz id	Descrição	Nº de elementos
F1	LAB 1.1	Espectros obtidos pelo espectrofotómetro de bancada (0 dias)	72
	LAB 1.2	Espectros obtidos pelo espectrofotómetro de bancada (10 dias)	72
	LAB 1.3	Espectros obtidos pelo espectrofotómetro de bancada (20 dias)	72

Campanha	Matriz id	Descrição	Nº de elementos
	SCAN 1.1	Espectros obtidos pelo espectrofotómetro submersível	72
	CQO 1.1	Valores determinados em laboratório + valores calculados por fator de diluição (mg O ₂ /L)	72
	SST 1.1	Valores determinados em laboratório + valores calculados por fator de diluição (mg/L)	72
F2	LAB 2.1	Espectros obtidos pelo espectrofotómetro de bancada	96
	SCAN 2.1	Espectros obtidos pelo espectrofotómetro submersível	96
	CQO 2.1	Valores determinados em laboratório + valores calculados por fator de diluição (mg O ₂ /L)	96
	SST 2.1	Valores determinados em laboratório + valores calculados por fator de diluição (mg/L)	96

Para o desenvolvimento dos modelos *PLS* e *IPLS* (em 4.3.) foram utilizadas as mesmas designações para os conjuntos de dados atrás mencionados.

5.1.2. Modelos *PCA*

De acordo com o procedimento exposto na Figura 12, procedeu-se à identificação e remoção de *outliers* das matrizes de espectros. No Quadro 6 estão identificados os números de espectros utilizados para a construção de cada um dos modelos e o número de *outliers* para cada matriz de espectros analisado (designações em 5.1.1.), para além de outras características dos modelos.

Quadro 6 - Modelos *PCA* para análise matricial após remoção de *outliers*

Modelo <i>id</i>	Matriz	<i>n</i>	<i>outliers</i>	<i>CP</i>	Variância capturada (%)
1	LAB 1.1	72	0	2	99.7
2	LAB 1.2	72	0	2	99.8
3	LAB 1.3	72	3	2	99.9
4	LAB 2.1	96	9	2	99.9
5	SCAN 1.1	72	1	2	99.9
6	SCAN 2.1	96	4	2	99.9

Legenda:

id: identificação do modelo

n : número de espectros inseridos na matriz

CP : número de componentes principais

Para cada modelo desenvolvido, foram necessárias apenas duas componentes principais (CP) para se obter uma elevada percentagem em variância capturada, o que é uma medida da robustez dos modelos. Considerando a dimensão das amostras, o número de *outliers* é relativamente reduzido.

Na Figura 15 apresentam-se os gráficos de dispersão de *scores* dos modelos desenvolvidos para os espectros obtidos pelo espectrofotómetro de bancada (matriz LAB 1.1, modelo 1) e para os espectros obtidos pelo espectrofotómetro submersível (matriz SCAN 1.1, modelo 5) após exclusão dos respetivos *outliers*. No Anexo A2 é possível observar os gráficos dos restantes modelos *PCA* desenvolvidos para LAB 1.2, LAB 1.3, LAB 2.1 e SCAN 2.1.

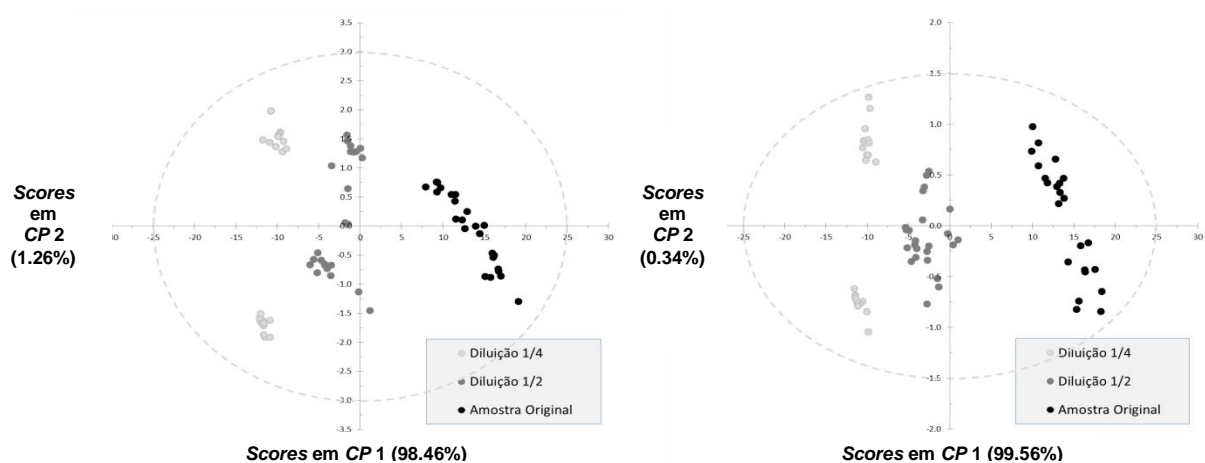


Figura 15 - Gráficos de dispersão de *scores* para os modelos 1 (esquerda) e 5 (direita)

Através dos gráficos de dispersão de *scores* (Figura 15), é clara a distinção entre as várias amostras diluídas e originais. As amostras com uma diluição de 1:4 encontram-se representadas no 2º e 3º quadrante, a diluição 1:2, por sua vez, encontra-se representada na região central e as amostras originais apresentam-se no 1º e 4º quadrante. Era de esperar a existência de vários agrupamentos de espectros correspondentes às diluições e amostras originais, mas mesmo dentro desses agrupamentos é possível observar outros subagrupamentos. Pela análise da matriz espectral LAB 1.1 e SCAN 1.1 foi possível observar que as amostras 1 a 6 apresentavam absorvências relativamente superiores às das amostras 7 a 12. Deste modo, nos modelos *PCA* desenvolvidos é possível verificar uma distinção clara entre as amostras (ver Figura A2.2, Anexo A2). O primeiro grupo (amostras 1 a 6) encontra-

se, principalmente, representado no 2º e 4º quadrante, enquanto que o segundo grupo (amostras 7 a 12) encontra-se representado no 1º e 3º quadrante.

Foram implementados modelos *PCA* adicionais (modelo 7 e modelo 8, no Quadro 7) conjugando a informação espectral obtida entre o espectrofotómetro de bancada (LAB 1.1 ou LAB 2.1) e o espectrofotómetro submersível (SCAN 1.1 ou SCAN 2.1), de modo a verificar se havia uma distinção entre as duas matrizes no gráfico de *scores*. Com o mesmo propósito, foram desenvolvidos modelos *PCA* (modelo 9 e modelo 10, no Quadro 7) para a informação espectral obtida nas duas campanhas, para o mesmo equipamento. No Quadro 7 encontra-se uma síntese dos resultados para os modelos desenvolvidos. Para cada modelo desenvolvido, também foram necessárias apenas duas componentes principais.

Quadro 7 - Modelos *PCA* para análise de espectros adquiridos pelos dois equipamentos (A e B)

Modelo <i>id</i>	Matrizes	<i>n</i>	<i>CP</i>	Variância capturada (%)
7	LAB 1.1 + SCAN 1.1	72	2	99.7
8	LAB 2.1 + SCAN 2.1	90	2	99.8
9	LAB 1.1 + LAB 2.1	80	2	99.8
10	SCAN 1.1 + SCAN 2.1	82	2	99.9

Legenda:

id: identificação do modelo

n: número de espectros inseridos na matriz

CP: número de componentes principais

Através do modelo 7 (Figura 16), desenvolvido com os espectros dos dois espectrofotómetros, é possível observar que existem agrupamentos distintos no gráfico de *scores*. De modo geral, os espectros do espectrofotómetro submersível apresentam um deslocamento dos espectros para *scores* positivos na *CP* 1 em relação aos espectros do espectrofotómetro de bancada. Este é mais um indício da necessidade de efetuar uma intercalibração antes de utilizar espectros de equipamentos diferentes no mesmo modelo de estimativas.

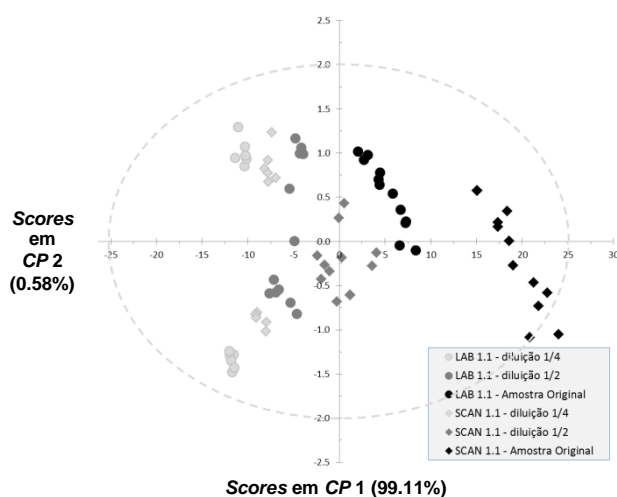


Figura 16 - Gráfico de dispersão de scores do modelo 7

No Anexo A2 é possível observar os resultados dos restantes modelos *PCA* desenvolvidos para LAB 2.1 + SCAN 2.1, LAB 1.1 + LAB 2.1 e SCAN 1.1 + SCAN 2.1.

5.1.3. Efeito do envelhecimento de amostras

Foi implementado um modelo *PCA* reunindo os espectros das mesmas amostras, mas com idades diferentes (0, 10 e 20 dias). Foram apenas necessárias duas componentes principais para produzir um modelo com uma percentagem de variância capturada elevada (Quadro 8).

Quadro 8 - Modelo *PCA* para análise do envelhecimento de amostras

Modelo <i>id</i>	Matriz	<i>n</i>	<i>CP</i>	Variância capturada (%)
11	LAB 1.1 + LAB 1.2 + LAB 1.3	107	2	99.8

Legenda:

id: identificação do modelo

n: número de espectros inseridos na matriz

CP: número de componentes principais

Na Figura 17 apresenta-se o gráfico de dispersão de scores do modelo 11, onde se encontram representados os espectros LAB 1.1, LAB 1.2 e LAB 1.3. Verifica-se que os espectros (das várias diluições e amostra original) exibem os mesmos agrupamentos, mas há um deslocamento dos espectros para scores negativos na *CP* 1.

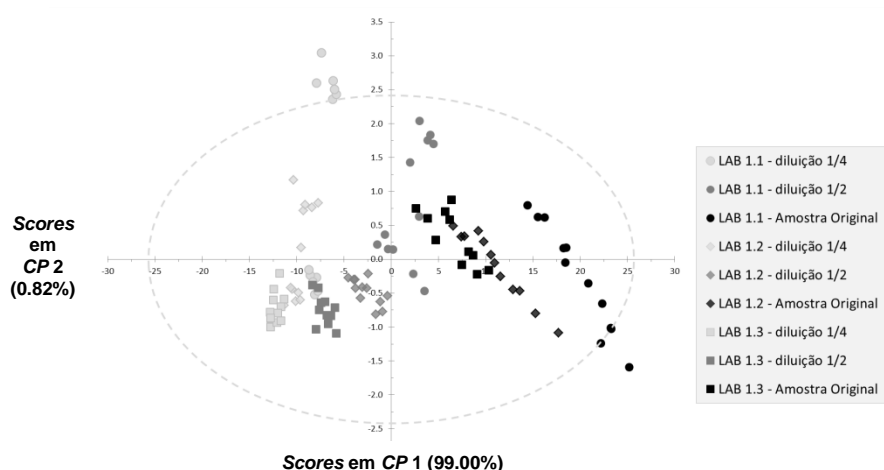


Figura 17 - Gráfico de dispersão de scores para o modelo 11

A análise comparativa dos espectros das amostras com idades diferentes permitiu verificar que não seria ajustada a inclusão dos espectros de idade +10 dias (LAB 1.2) e +20 dias (LAB 1.3) no modelo de estimativas produzido para os espectros de idade 0 (LAB 1.1), sendo aconselhável uma investigação mais aprofundada dos fenómenos que levam às alterações observadas entre os espectros das mesmas amostras, com idades diferentes.

5.2. ESTIMATIVA DE PARÂMETROS ANALÍTICOS COM BASE EM ESPECTROS UV-VIS

Foram implementados modelos *PLS* e *IPLS* para as matrizes de espectros obtidas através de um espectrofotómetro de bancada para as amostras da primeira campanha, depois de excluídos os *outliers*. No Quadro 9 apresentam-se as características dos modelos de estimativas para *CQO* e *SST*.

Quadro 9 - Modelos *PLS* e *IPLS* para estimativa de *CQO* e *SST* com base na informação espectral *UV-Vis* obtida por um espectrofotómetro de bancada para as amostras da primeira campanha

Par	Matriz	Modelo	Proc	<i>n</i>	<i>VL</i>	λ (nm)	<i>RMSE</i> (mg/L)	<i>RMSE_{rel}</i> (%)	<i>R</i> ²
<i>CQO</i>	LAB 1.1 + <i>CQO</i> 1.1	<i>PLS</i>	VC	36		200 - 740	23.2	7.2	0.983
		<i>IPLS</i>	VC	36	2	275 - 325	23.2	7.2	0.983
		<i>IPLS</i>	PE	11			32.7	9.3	0.979
<i>SST</i>	LAB 1.1 + <i>SST</i> 1.1	<i>PLS</i>	VC	36		200 - 740	52.2	30.6	0.734
		<i>IPLS</i>	VC	36	2	475 - 725	27.5	16.1	0.925
		<i>IPLS</i>	PE	11			45.5	27.1	0.684

Legenda:

Par: parâmetro

Proc: procedimento

 n : número de espectros inseridos na matriz λ : gamas de comprimentos de onda otimizada (nm)

VL: número de variáveis latentes

VC: validação cruzada

PE: previsão externa

A informação apresentada no Quadro 9 demonstra que os resultados obtidos através de modelos *IPLS* são melhores que os obtidos através de modelos *PLS*, uma vez que é preferível manter modelos que apresentem valores de erros inferiores ($RMSE$ e $RMSE_{rel}$) e R^2 superiores. O parâmetro *CQO* apresenta modelos *PLS* e *IPLS* com valores de erro muito parecidos, no entanto optou-se por utilizar o modelo *IPLS* por ser capaz de identificar os comprimentos de onda mais relevantes para a previsão dos parâmetros em análise. Apenas foi necessário reter duas variáveis latentes nos modelos.

Verificou-se que os valores de $RMSE_{rel}$ são superiores para *SST* do que para *CQO*. Segundo Brito *et al.* (2015), esta diferença pode ser causada pela natureza do fenómeno de atenuação da luz usada para estimar os parâmetros. No caso do parâmetro *SST*, os comprimentos de onda selecionados no modelo *IPLS* encontram-se na região visível, onde o fenómeno de dispersão contribui significativamente para os resultados de absorvências.

Efetuuou-se uma previsão para os espectros de LAB 1.2 e LAB 1.3, utilizando os melhores modelos *IPLS* para os dois parâmetros construídos para os espectros de LAB 1.1. Através deste passo avaliou-se a adequabilidade da inserção no modelo de espectros de amostras com idades diferentes. No Quadro 10 apresentam-se os resultados das previsões efetuadas.

Quadro 10 - Estimativa dos parâmetros *CQO* e *SST* com base na informação espectral *UV-Vis* obtida LAB 1.2 e LAB 1.3 tendo como base os modelos *IPLS* desenvolvidos para a primeira campanha (LAB 1.1)

Par	Matriz	Modelo	Procedimento	n	VL	$RMSE$ (mg/L)	$RMSE_{rel}$ (%)	R^2
<i>CQO</i>	LAB 1.2	<i>IPLS</i>	Previsão	36	2	94.3	29.1	0.981
	LAB 1.3			35		142.5	44.0	0.974
<i>SST</i>	LAB 1.2	<i>IPLS</i>	Previsão	36	2	56.1	32.9	0.669
	LAB 1.3			35		62.0	36.4	0.721

Legenda:

Par: parâmetro

 n : número de espectros inseridos na matrizVL: número de variáveis latentes

À semelhança do que se verificou através da análise dos modelos *PCA*, conclui-se, por análise do Quadro 10, que não é aconselhável a utilização dos espectros LAB 1.2 e LAB 1.3 nos modelos de estimativas anteriormente desenvolvidos para LAB 1.1. Os valores de erro de previsão, em qualquer das estimativas, são muito elevados. Ocorre um fenómeno de envelhecimento das amostras através de alterações nas propriedades da água residual, que por sua vez influenciam os resultados de absorvência.

Efetuuou-se uma previsão dos parâmetros de qualidade para os espectros da segunda campanha (LAB 2.1) através dos modelos *IPLS* estabelecidos para os espectros LAB 1.1. Através deste passo avaliou-se a adequabilidade da inserção no modelo de espectros das amostras da segunda campanha. No Quadro 11 apresentam-se os resultados das previsões efetuadas.

Quadro 11 - Estimativa dos parâmetros CQO e SST com base na informação espectral UV-Vis obtida para as amostras da segunda campanha, com base no modelo IPLS desenvolvido para a primeira campanha (LAB 1.1)

Par	Matriz	Modelo	Proc	n	VL	RMSE (mg/L)	RMSE _{rel} (%)	R ²
CQO	LAB 2.1 + CQO 2.1	IPLS	Previsão	44	2	18.8	5.8	0.990
SST	LAB 2.1 + SST 2.1	IPLS	Previsão	44	2	25.6	15.0	0.833

Legenda:

Par: parâmetro

Proc: procedimento

n: número de espectros inseridos na matriz

VL: número de variáveis latentes

Conclui-se, por análise do Quadro 11, que a informação espectral *UV-Vis* obtida para as amostras da segunda campanha pode ser associada à da primeira campanha, e deste modo desenvolver um modelo de estimativas conjunto (LAB 1.1 + LAB 2.1). Para o parâmetro CQO, obteve-se um erro de previsão de 18.8 mg O₂/L, correspondente a um *RMSE_{rel}* de 5.8%. Para o parâmetro SST, por sua vez, obteve-se um erro de previsão de 25.6 mg/L e um *RMSE_{rel}* de 15%. De acordo com os limites de classificação expostos em 2.2.4., pode-se considerar erro de previsão para CQO e SST como *Bom* e *Satisfatório*, respetivamente, o que indica que ambos os modelos de previsão são aceitáveis.

Neste sentido, desenvolveu-se um modelo de estimativas, para cada parâmetro, contendo a informação espectral *UV-Vis* recolhida através de um espectrofotómetro de bancada nas duas campanhas experimentais. No Quadro 12 encontram-se expostos os resultados para esses novos modelos.

Quadro 12 - Modelos *PLS* e *IPLS* para estimativa de *CQO* e *SST* com base na informação espectral *UV-Vis* obtida por um espectrofotómetro de bancada para as duas campanhas experimentais

Par	Matriz	Modelo	Proc	<i>n</i>	<i>VL</i>	λ (nm)	<i>RMSE</i> (mg/L)	<i>RMSE_{rel}</i> (%)	<i>R</i> ²
<i>CQO</i>	LAB 1.1 +	<i>PLS</i>	VC	50		200 - 740	18.2	8.8	0.988
	LAB 2.1 +	<i>IPLS</i>	VC	50	2	270 - 340	14.3	6.9	0.993
	CQO 1.1 +	<i>IPLS</i>	PE	27			19.9	9.5	0.989
	CQO 2.1								
<i>SST</i>	LAB 1.1 +	<i>PLS</i>	VC	50		200 - 740	38.4	36.9	0.832
	LAB 2.1 +	<i>IPLS</i>	VC	50	2	540 - 560;	22.4	21.5	0.924
	CQO 1.1 +	<i>IPLS</i>	PE	26			27.8	33.6	0.843
	CQO 2.1								

Legenda:

Par: parâmetro

Proc: procedimento

n: número de espectros inseridos na matriz

λ : gamas de comprimentos de onda otimizada (nm)

VL: número de variáveis latentes

VC: validação cruzada

PE: previsão externa

Conclui-se, por análise do Quadro 12, que para a estimativa de *CQO* e *SST* é preferível implementar modelos *IPLS* em detrimento de modelos *PLS*. Deste modo, foi possível reduzir os erros de 8.8% para 6.9% e de 36.9% para 24.5%, respetivamente. Tal como nos modelos anteriores foram apenas necessárias duas variáveis latentes. Verifica-se, novamente, que os erros associados à estimativa do parâmetro *SST* são significativamente superiores aos do parâmetro *CQO*. Segundo Brito *et al.* (2015), esta diferença pode estar relacionada com a natureza do fenómeno de atenuação da luz usada na estimativa dos dois parâmetros. Relativamente ao parâmetro *SST*, o facto de os modelos *IPLS* terem selecionado comprimentos de onda na região visível (onde o fenómeno de dispersão da luz é mais importante) pode influenciar os valores de absorvência obtidos. Uma vez que este fenómeno é sensível a variações na composição, tamanho e morfologia dos sólidos suspensos (Lourenço *et al.*, 2010).

O desenvolvimento de modelos de regressão através da metodologia *PLS* ou *IPLS*, com base em espectros *UV-Vis*, demonstrou potencial para a estimativa dos parâmetros de qualidade (*CQO* e *SST*) em drenagem urbana. A utilização de modelos *IPLS* permitiu identificar regiões espectrais que melhoraram as estimativas.

5.3. INTERCALIBRAÇÃO DE ESPECTROFOTÓMETROS UV-VIS

Foi feita uma pré-seleção dos métodos de intercalibração mais adequada ao conjunto de dados disponíveis, como se encontra exposto em 4.4.1. Nesse sentido, optou-se por implementar uma padronização dos valores estimados de qualidade da água através do procedimento *SBC* (*slope and bias correction*) e uma padronização direta da resposta espectral utilizando os procedimentos *SWS* (*single wavelength standardization*) e *MSR* (*mean sample residual spectrum correction*).

A intercalibração foi desenvolvida entre um espectrofotómetro de bancada (equipamento *A*), utilizado em laboratório, e o espectrofotómetro submersível (equipamento *B*), utilizado em laboratório em modo *off-line*.

O espectrofotómetro de bancada foi considerado o equipamento principal e o espectrofotómetro submersível como equipamento secundário. Os procedimentos de intercalibração entre espectrofotómetros foram aplicados à informação espectral na gama de comprimentos de onda 200 a 740 nm, em incrementos de 5 nm.

De modo a estimar os parâmetros *CQO* e *SST*, nas amostras de água residual, foram utilizados os modelos de *IPLS* desenvolvidos para o conjunto de espectros da primeira e segunda campanha experimental (ver em 5.2.). Estes modelos tiveram como base os espectros recolhidos pelo espectrofotómetro de bancada (equipamento *A*).

5.3.1. Padronização dos valores estimados

Através da aplicação do método *SBC* (como exposto em 4.4.2.) foi possível efetuar uma padronização dos valores estimados para os espectros adquiridos pelo equipamento *B*. Apresentam-se na Figura 18 os resultados obtidos pela metodologia *SBC*, para *CQO* e *SST*. Cada gráfico representa a dispersão entre os resultados obtidos para os equipamentos *A* e *B*, antes e após a intercalibração e as respetivas retas de regressão.

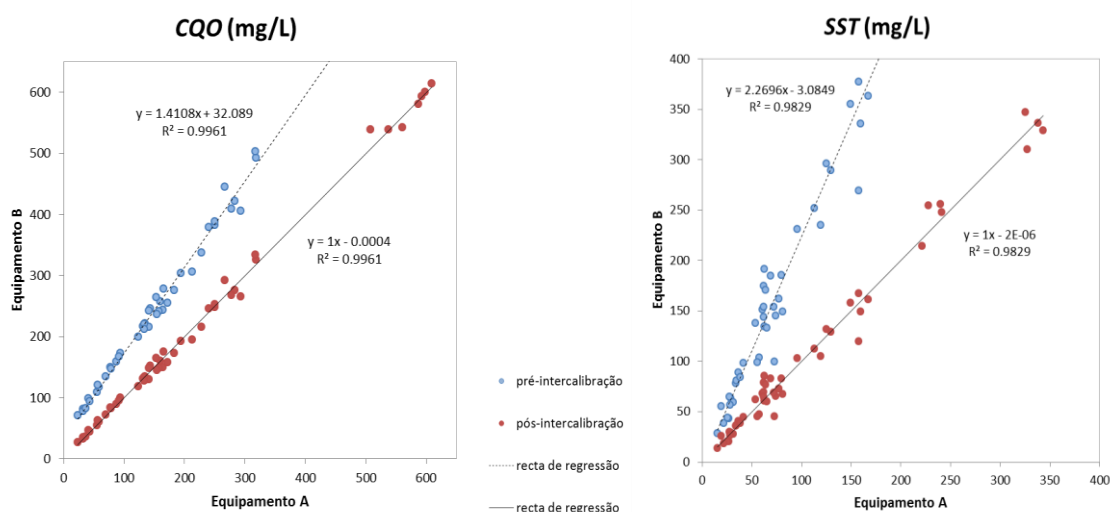


Figura 18 - Intercalibração por padronização dos valores estimados (SBC) para CQO e SST

É possível verificar que a intercalibração pelo método SBC permite um ajustamento adequado (reta de regressão com a' e b' próximos de 1 e 0, respetivamente) e R^2 elevados, para os ambos os parâmetros. Através deste método, obteve-se para o parâmetro CQO valores de $RMSE$ e de $RMSE_{rel}$ em validação cruzada de 17.5 mg/L e 8.4%, respetivamente. Para o parâmetro SST obteve-se um $RMSE$ de 25.9 mg/L e um $RMSE_{rel}$ de 24.8%. Segundo os limites de classificação (Quadro 2), os erros obtidos para CQO e SST são *Bom* e *Não Satisfatório*, respetivamente.

5.3.2. Padronização direta da resposta espectral por padronização de comprimentos de onda individuais

Através da aplicação do método SWS (como exposto em 4.4.3.) foi possível efetuar uma padronização dos espectros adquiridos pelo equipamento B e posteriormente fazer uma estimativa dos parâmetros CQO e SST. Apresentam-se na Figura 19 os resultados obtidos pela metodologia SWS. Cada gráfico representa a dispersão entre os resultados obtidos para os equipamentos A e B, antes e após a intercalibração e as respetivas retas de regressão.

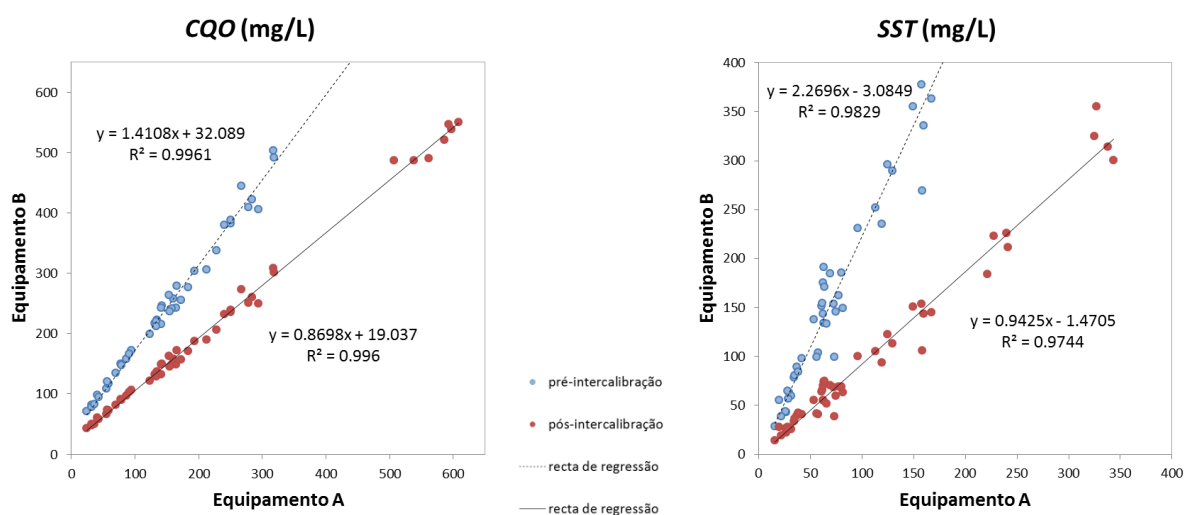


Figura 19 - Intercalibração por padronização de comprimentos de onda individuais (SWS) para CQO e SST

É possível verificar que a intercalibração por SWS permite um bom ajustamento para SST, contudo menos adequado para CQO, dado que o valor de b é elevado. Ambos os coeficientes de determinação são muito próximos de 1. Através deste método, obteve-se para o parâmetro CQO valores de $RMSE$ e de $RMSE_{rel}$ em validação cruzada de 28.8 mg/L e 13.9%, respetivamente. Para o parâmetro SST obteve-se um $RMSE$ de 26.1 mg/L e um $RMSE_{rel}$ de 25%. Segundo os limites de classificação (Quadro 2), os erros obtidos para CQO e SST são *Satisfatório* e *Não Satisfatório*, respetivamente.

5.3.3. Padronização direta da resposta espectral por convergência de espectros padrão

Através da aplicação do método MSR (como exposto em 4.4.4.) foi possível efetuar uma correção dos espectros adquiridos pelo equipamento B e posteriormente fazer uma estimativa dos parâmetros CQO e SST. Apresentam-se na Figura 20 os resultados obtidos, por esta metodologia, para CQO e SST. Cada gráfico representa a dispersão entre os resultados obtidos para os equipamentos A e B, antes e após a intercalibração e as respetivas retas de regressão.

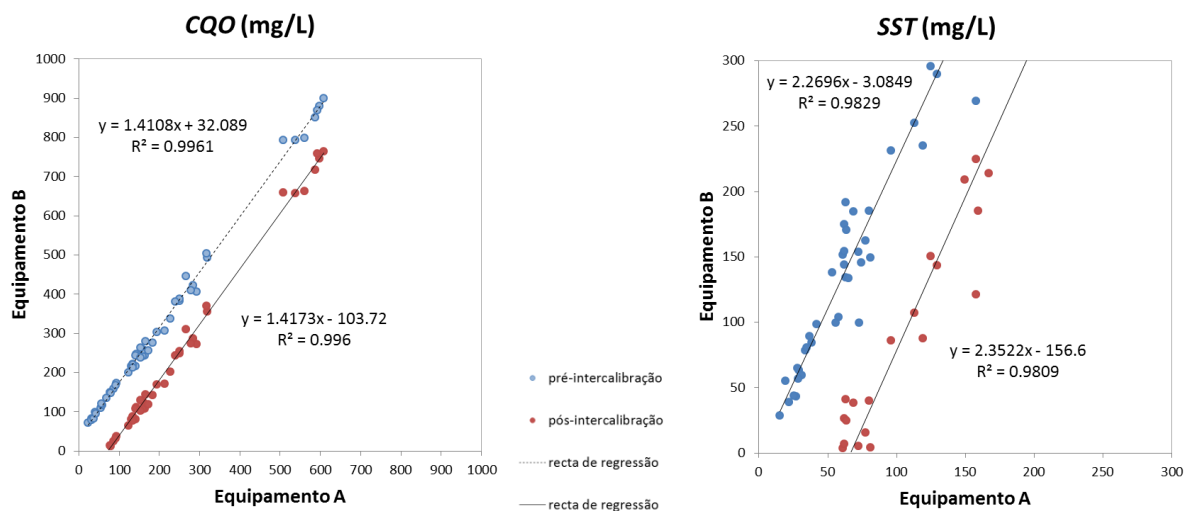


Figura 20 - Intercalibração por convergência de espectros padrão (*MSR*) para *CQO* e *SST*

É possível verificar que a intercalibração por *MSR* não é adequada, dado que apenas permite um ajustamento em termos do valor médio para os parâmetros e não permite a correção do desvio. Quando o factor corretivo se torna negativo e é aplicado para corrigir os valores de absorvência de *Spectra_B* pode ocorrer o caso de a nova matriz *Spectra_{B,Corr}* contenha espectros com absorvências negativas. Desta forma, ao inserir no modelo *IPLS* a matriz corrigida é possível a estimativa de valores negativos para *CQO* e *SST*. Através deste método, obteve-se para o parâmetro *CQO* valores de *RMSE* e de *RMSE_{rel}* em validação cruzada de 75.6 mg/L e 36.4%, respetivamente. Para o parâmetro *SST* obteve-se um *RMSE* de 121 mg/L e um *RMSE_{rel}* de 116%. Segundo os limites de classificação (Quadro 2), ambos os erros são considerados *Não Satisfatório*.

5.3.4. Comparação e discussão de resultados

As Figuras 18 a 20 apresentam as retas de regressão antes e após aplicação dos três métodos de intercalibração. A reta de regressão da pré-intercalibração representa a dispersão entre os resultados obtidos para o equipamento *A* (*Par_A*), através dos modelos *IPLS*, e os resultados obtidos para o equipamento *B* (*Par_{B Pré}*), através da inserção dos espectros do equipamento *B* nos modelos *IPLS*. A reta de regressão referente à pós-intercalibração apresenta a dispersão entre os resultados estimados *Par_A* e *Par_B* após a intercalibração pelos métodos *SBC*, *SWS* e *MSR*.

Apresentam-se no Quadro 13 um resumo dos resultados para os parâmetros das retas de regressão antes e após a aplicação dos diferentes métodos de intercalibração.

Quadro 13 - Resumo dos parâmetros das retas de regressão antes e após aplicação dos diferentes métodos de intercalibração

Parâmetro	Método de intercalibração	a	b	R^2
CQO	Sem	1.411	32.089	0.996
	SBC	1.000	0.000	0.996
	SWS	0.870	19.037	0.996
	MSR	1.417	-103.721	0.996
SST	Sem	2.270	-3.095	0.983
	SBC	1.000	0.000	0.983
	SWS	0.942	-1.471	0.974
	MSR	2.352	-156.602	0.981

Legenda:

a : declive

b : ordenada na origem

R^2 : coeficiente de determinação

Os parâmetros estimados, pelos modelos *IPLS*, para os espectros dos equipamentos *A* e *B* permitem verificar que não seria adequada a inserção dos espectros originais do equipamento *B* no mesmo modelo de estimativas juntamente com os espectros do equipamento *A*, o que salienta a necessidade de uma intercalibração entre a informação adquirida por estes dois equipamentos. A análise do Quadro 13 permite verificar que, antes da implementação dos três métodos de intercalibração, as retas de regressão apresentam valores de a e b pouco satisfatórios, o que indica a existência de diferenças entre os espectros originais obtidos nos dois equipamentos (ver Figura A1.6). Para o parâmetro *SST*, o principal ajustamento a cumprir seria sobre o efeito multiplicativo sobre o declive da reta de regressão ($a = 2.27$), enquanto que no caso do parâmetro *CQO* o ajustamento deveria incidir no efeito aditivo na ordenada na origem ($b = 32.09$). Em ambos os parâmetros, existe um bom ajustamento dos valores estimados pelo método *SBC*.

No Quadro 14 apresentam-se os valores de erro *RMSE* obtidos para a estimativa dos parâmetros *CQO* e *SST* utilizando a informação espectral do equipamento *B*, antes e após a aplicação dos diferentes métodos de intercalibração, no modelo *IPLS* desenvolvido com os espectros do equipamento *A*. Foram calculados os erros *RMSE* para as etapas: validação cruzada, previsão externa e previsão externa *online*.

Quadro 14 - Síntese dos resultados antes e após aplicação dos procedimentos de intercalibração (parâmetros $RMSE$ e $RMSE_{rel}$)

Parâmetro	Método de intercalibração	Validação Cruzada $n = 50$		Previsão Externa $n = 26$		Previsão Externa Online $n = 11$ (CQO) $n = 10$ (SST)	
		$RMSE$	$RMSE_{rel}$	$RMSE$	$RMSE_{rel}$	$RMSE$	$RMSE_{rel}$
		(mg/L)	(%)	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(%)
CQO	Sem	141.0	67.7	135.0	64.3	265.0	54.3
	SBC	17.5	8.4	20.0	9.5	58.7	12.0
	SWS	28.8	13.9	37.9	17.9	68.4	14.0
	MSR	75.6	36.4	69.8	33.3	135.0	27.6
SST	Sem	178.0	170.0	155.0	188.0	368.0	169.0
	SBC	25.9	24.8	26.1	31.6	39.1	18.0
	SWS	26.1	25.0	25.9	31.3	22.9	10.5
	MSR	121.0	116.0	111.0	134.0	215.0	98.6

Legenda:

n : número de espectros inseridos na matriz

Através da análise do Quadro 14 é possível verificar que os erros $RMSE_{rel}$ são consideravelmente superiores quando não é aplicado nenhum procedimento de intercalibração (acima de 50% e 165% para as estimativas dos parâmetros CQO e SST, respetivamente). Qualquer um dos procedimentos de intercalibração permite uma redução substancial dos erros. No caso do parâmetro CQO, foi possível reduzir os erros até aos 8-12% através do método SBC. Para o parâmetro SST foi possível reduzir até aos 10-32% pelo método SWS e até aos 18-32% pelo método SBC. Tal como nos modelos IPLS obteve-se erros de previsão superiores para o parâmetro SST, do que para o parâmetro CQO.

Para o parâmetro CQO, o método que ofereceu melhores resultados foi o SBC. Os erros ($RMSE_{rel}$) associados ao conjunto de dados usados na validação cruzada e na previsão externa são muito semelhantes aos obtidos no modelo IPLS (Quadro 12) não adicionando erros significativos às estimativas. O segundo melhor método foi o SWS, contudo aumentou significativamente os erros de previsão. No caso do parâmetro SST, verifica-se que os métodos SBC e SWS oferecem os melhores resultados. Os erros ($RMSE_{rel}$) associados ao conjunto de dados usados na validação cruzada e na previsão externa são muito semelhantes aos obtidos no modelo IPLS (Quadro 12) não adicionando erros significativos às estimativas.

Pelos resultados da aplicação da padronização direta da resposta espectral por convergência de espectros padrão (MSR) foi possível verificar que este método não é adequado ao caso de estudo. O fator corretivo, calculado através da equação 3.6, permite obter absorvências

negativas, que por sua vez ao corrigir a matriz de espectros do equipamento *B* leva à estimativa de valores negativos de *CQO* e *SST*,

A utilização dos métodos *SWS* e *MSR* permite fazer um ajustamento dos espectros obtidos no equipamento *B*, de forma a assemelhar-se aos espectros adquiridos pelo equipamento *A*. Para tal, utilizaram fatores corretivos calculados para todos os comprimentos de onda do espectro (200 a 740 nm) o que assegurou a independência relativa ao modelo *IPLS*. Se tivessem sido apenas usados os comprimentos de onda referentes às regiões identificadas nos modelos *IPLS* possivelmente os erros *RMSE* poderiam ser inferiores (em relação ao método *SBC*). Contudo, esse procedimento poderia comprometer a qualidade das estimativas em futuras atualizações dos modelos *IPLS*, o que pode originar novas gamas de comprimentos de onda otimizadas.

A previsão externa *online*, desenvolvida com a informação espectral recolhida *in situ* através da inserção de um espectrofotómetro submersível dentro do coletor de águas residuais, exibiu valores mínimos de erros nas gamas 12-14% para *CQO* e 10-18% para *SST*. O método *SBC* proporcionou, novamente, os melhores resultados para os dados disponíveis.

6. SÍNTESE, CONCLUSÕES E PERSPECTIVA DE TRABALHOS FUTUROS

Uma monitorização adequada das características de escoamento nos coletores e das cargas poluentes lançadas para um meio recetor é fundamental para uma adequada gestão dos sistemas de drenagem urbana e para garantir o bom estado físico, químico e ecológico das massas de água. O espectro de absorvências de radiação, na gama ultravioleta-visível, tem sido recentemente usado, em drenagem urbana, para a estimativa de parâmetros de qualidade como a *CQO* e os *SST*.

A aplicação da análise *PCA* 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 aflúncias de caudais com características distintas. A análise comparativa efetuada aos espectros obtidos através do espectrofotómetro de bancada e do espectrofotómetro submersível evidenciou a diferença entre os dois conjuntos e a necessidade de proceder a uma adequada intercalibração, para se poder incluir os espectros no mesmo modelo de estimativas. Verificou-se, igualmente, que quando uma amostra de água residual não é analisada imediatamente após a sua recolha ocorre um efeito de envelhecimento, em que as propriedades físico-químicas da amostra são alteradas e, conseqüentemente, o respetivo padrão espectral. A identificação de alterações na matriz da água através da análise *PCA* constitui um passo prévio e essencial para a implementação de modelos de estimativas.

A aplicação de modelos *PLS* e *IPLS* para estimativa de *CQO* e *SST* em coletores de águas residuais, com base em espectrofotometria, apresentou resultados satisfatórios. Verificou-se que a implementação de modelos *IPLS*, para ambos os parâmetros, permitiu obter melhores resultados que a alternativa utilizando o espectro completo, uma vez que este tipo de modelos seleciona as gamas espectrais que melhor se relacionam com o parâmetro analítico. Confirmou-se que não era indicado a inclusão do conjunto de espectros de amostras com idades diferentes no mesmo modelo de estimativas os espectros iniciais, dado que apresentaram erros de estimativa significativos.

Em situações em que é necessário recorrer a espectros adquiridos por equipamentos diferentes, ou no mesmo equipamento por se verificarem alterações nas condições de aquisição de espectros, deve recorrer-se à implementação de técnicas de intercalibração. Neste trabalho foram desenvolvidos modelos de estimativas para os parâmetros *CQO* e *SST* tendo como base a informação espectral de um espectrofotómetro de bancada. Foram

aplicados ao caso de estudo e avaliados três métodos de intercalibração entre este equipamento e um equipamento submersível para aquisição de espectros *online*, nomeadamente os procedimentos *SBC*, *SWS* e *MSR*.

Através de uma análise dos valores dos parâmetros de qualidade estimados pelos espectros dos dois equipamentos foi possível verificar que não seria adequada a inclusão dos espectros do equipamento *B* diretamente nos modelos de estimativas desenvolvidos para os espectros do equipamento *A*, uma vez que, na ausência de procedimentos de intercalibração, as retas de regressão apresentavam valores de *a* e de *b* pouco satisfatórios.

Para o caso de estudo, o método de intercalibração que ofereceu melhores resultados foi o *SBC* que padronizou diretamente os parâmetros de qualidade em estimativa. Embora o método *SWS* tenha conduzido a valores de $RMSE_{rel}$ muito semelhantes, os parâmetros da reta de regressão de *SBC* foram significativamente melhores. No entanto, dado o método *SBC* estar especificamente parametrizado para as amostras disponíveis, a qualidade das estimativas pode ser afetada se o modelo for alterado, uma vez que os fatores corretivos dependem do modelo. Contudo, este método foi o mais adequado dos três métodos analisados, não acrescentando erros significativos aos quantificados para os modelos *IPLS* originais para *CQO* e *SST*. Face às limitações de robustez do método *SBC* aquando de alterações no modelo *IPLS*, o método *SWS* pode ser uma alternativa, uma vez que é independente do modelo *IPLS*, o que permite o melhoramento deste último com novos dados de campanhas sem invalidar o procedimento de transferência de calibração. Neste caso de estudo, verificou-se que não é aconselhável a utilização do método *MSR* entre os dois espectrofotómetros.

Na previsão externa *online*, os métodos *SBC* e *SWS* ofereceram bons resultados. Os reduzidos erros associados à previsão deste conjunto de dados é um bom indício para a possibilidade de utilizar estes procedimentos de intercalibração para estimativas com espectros adquiridos *in situ*.

Em síntese, a espectrofotometria através de aquisição de espectros *online* ou em laboratório, aliada a modelos *PLS* e *IPLS* para estimativa de *SST* e *CQO*, pode contribuir para uma adequada gestão de sistemas de drenagem urbana. Através de um procedimento simples de intercalibração (como *SBC* ou *SWS*) entre um espectrofotómetro de bancada e um espectrofotómetro submersível para utilização *in situ* é possível ir melhorando um modelo de estimativas para parâmetros de qualidade como *CQO* e *SST*.

Futuramente poderá ser interessante explorar mais detalhadamente a utilização de espectros adquiridos passado algum tempo após recolha das amostras no mesmo modelo de

estimativas. Na eventualidade de ser necessário obter um espectro de uma amostra em laboratório, mas não sendo possível a sua determinação imediata, pode ser importante desenvolver um procedimento de modelação das alterações espectrais inerentes ao envelhecimento de amostras.

Também poderá ser interessante explorar o potencial da relação entre o espectro na gama de radiação do *UV-Vis* com outros parâmetros de qualidade e associá-los aos procedimentos de intercalibração de espectrofotómetros utilizados neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguado, D., Rosen, C. (2008) – Multivariate statistical monitoring of continuous wastewater treatment plants. *Journal of Engineering Applications of Artificial Intelligence*. vol. 21, p. 1080-1091.
- Baurès, E., Berho, C., Pouet, M. F., Thomas, O. (2004) – In situ UV monitoring of wastewater: a response to sample aging. *Water Science & Technology*. vol. 49(1), p. 47-52.
- Baurès, E., Helias, E., Junqua, G., Thomas, O. (2007) – Fast characterization of non-domestic load in urban wastewater networks by UV spectrophotometry. *Journal of Environmental Monitoring*. vol. 9, p. 959-965.
- Bergethon, P. R. (2010) – *The Physical Basis of Biochemistry: The Foundations of Molecular Biophysics*. Springer-Verlag New York. ISBN 978-1-4419-6324-6. Cap. 8, p. 5-55.
- Bergman, E. L., Brage, H., Josefson, M., Svensson, O., Sparén, A. (2006) – Transfer of NIR calibrations for pharmaceutical formulations between different instruments. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. vol. 41, p. 89-98
- Bertrand-Krajewski, J. L., Winkler, S., Saracevic, E., Torres, A., Schaar, H. (2007) – Comparison of and uncertainties in raw sewage COD measurements by laboratory techniques and field *UV-Visible* spectrometry. *Water Science & Technology*. vol. 56(11), p. 17-25.
- Brito, R. S., Ferreira, F., Lourenço, N. D., Matos, J. S., Pinheiro, H., Silva, J. S. (2014) – Espectrofotometria para monitorização em linhas de água urbanas. In 12º Congresso da Água/16º ENASB/ XVI SILUBESA. Centro de Congressos de Lisboa. 5 – 8 Março de 2014.
- Brito, R. S., Pinheiro, H., Ferreira, F., Matos, J. S., Lourenço, N. D. (2014) – In situ *UV-Vis* spectroscopy to estimate COD and TSS in wastewater drainage systems. *Urban Water Journal*. vol. 11, p. 261-273.
- Brito, R. S. (2012) – *Monitorização de Variáveis Hidráulicas e de Qualidade da Água em Drenagem Urbana*. Tese de Doutoramento. Lisboa. Instituto Superior Técnico.
- Brito, R. S., Pinheiro, A., Pinheiro, H., Ferreira, F., Matos, J. S., Lourenço, N. D. (2015) – Calibration transfer between a bench scanning and a submersible diode array spectrophotometer for in situ wastewater quality monitoring in sewer systems. Submetido para publicação.
- Brookman, S. K. E. (1997) – Estimation of biochemical oxygen demand in slurry and effluent using ultraviolet spectrophotometry. *Journal of Water Research*. vol. 31, p. 372-374.
- Coombes, K., Baggerly, K., Morris, J. (2007) – *Pre-Processing Mass Spectrometry Data. Fundamentals of Data Mining in Genomics and Proteomics*. Springer. ISBN 978-0-387-47509-7. vol. 4, p. 79-107.
- Davies, A. M., Fearn, T. (2004) – Back to basics. The principles of principal component analysis. *Tony Davies Column. Spectroscopy Europe*. p. 20-23.
- Dobbs, R. A., Wise, R. H., Dean, R. B. (1972) – The use of ultra-violet absorbance for monitoring the total organic carbon of water and wastewater. *Journal of Water Research*. vol. 6, p. 1173-1180
- Fan, W., Liang, Y., Yuan, D., Wang, J. (2008) – Calibration model transfer for near-infrared spectra based on canonical correlation analysis. *Analytica Chimica Acta*. vol. 623, p. 22-29.
- Ferrão, P., Pinheiro, L. (2011) – Plano Nacional de Gestão de Resíduos 2011-2020. Proposta de PNGR. p. 1-16.
- Ferreira, F., Matos, J. S. (2012) – Caracterização da qualidade de águas pluviais na cidade de Lisboa. In *Anais do 15.º ENASB*, Évora, Outubro.

- Ferreira, F., Matos, J. S. (2012) – Qualidade de águas pluviais na zona baixa de Alcântara, em Lisboa. *Revista Recursos Hídricos*. vol. 33, p. 59-72.
- Feudale, R., Woody, N., Huwei, T., Myles, A., Brown, S., Ferré, J. (2002) – Transfer of univariate calibration models. A review. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. vol. 64, p. 181-192.
- Fletcher, T., Bertrand-Krajewski, J. L. (2008) – Defining objectives and applications of monitoring. Em *Data Requirements for integrated Urban Water Management*. Urban Water Series. Cap. 13. Fletcher, T., Deletic, A. p. 29-36.
- Geladi, P., Kowalski, B. (1986) – Partial least square regression. A tutorial. *Analytica Chimica Acta*. vol. 35, p. 1-17.
- Godley, A. (2002) – Flow measurement in partially filled closed conduits. *Flow Measurement and Instrumentation – Elsevier*. vol. 13. p. 197-201.
- Gruber G., Bertrand-Krajewski J.L., De Beneditis J., Hochedlinger M., Lettl M. (2005). *Practical aspects, experiences and strategies by using UV/VIS sensors for long-term sewer monitoring*. *Water Practice & Technology*, vol. 1. p. 21-26.
- Günter, G. (2001) – Ultraviolet and Visible Spectroscopy. *Handbook of Analytical Techniques*. WILEY-VCH. Cap. 16, p. 419-459.
- Henze, M., Harremoës, P., La Cour Jansen, J., Arvin, E. (2002) – Wastewater treatment. Biological and chemical processes. Springer. p. 132.
- Jolliffe, I. T. (2002) – Principal Component Analysis. 2ª edição. Springer.
- Lei n.º 11/87 – Lei de Bases do Ambiente
- Langergraber, G., Weingartner, A., Fleischmann, N., Hofstaedter, F. (2002) – Monitoring of a paper mill wastewater treatment plant using UV/Vis spectroscopy. *Water Science & Technology*. vol. 49(1), p. 315-320.
- Langergraber, G., Weingartner, A., Fleischmann, N., Hofstaedter, F., Letti W. (2003) – Detection of (unusual) changes in wastewater composition using UV/Vis spectroscopy. 9th IWA Specialized Conference Design, Operation and Economics of Large Wastewater Treatment Plants, September 1-4, Prague.
- Langergraber, G., Weingartner, A., Fleischmann, N. (2004) – Time-resolved delta spectrometry. A method to define alarm parameters from spectral data. *Water Science & Technology*. vol. 50(11), p. 13-20.
- Leion, H., Folestad, S., Josefson, M., Sparén, A. (2005) – Evaluation of basic algorithms for transferring quantitative multivariate calibrations between scanning grating and FT NIR spectrometers, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. vol. 37, p. 47-55.
- Lourenço N. D., Paixão F., Pinheiro H. M., 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*. vol. 64. p. 1061-1067.
- MacCraith, B., Grattan, K., Connolly, D., Briggs, R., Boyle, W., Avis, M. (1993) – Cross comparison of techniques for the monitoring of total organic carbon (TOC) in water resources and supplies. *Water Science & Technology*. vol. 28(11-12), p. 457-463.
- Maribas, A., Silva, M. C., Laurent, N., Loison, B., Battaglia, P., Pons, M. N. (2008) – Monitoring of rain events with a submersible UV/Vis spectrophotometer. *Water Science & Technology*. vol. 57(10), p. 1587-1593.
- Matshé, N., Stumwohrer, K. (1996) – UV absorption as control-parameter for biological treatment plants. *Water Science & Technology*. vol. 33(12), p. 211-218.

Massachusetts Institute of Technology. (s.d.). The Era of Classical Spectroscopy.

Disponível em: <http://web.mit.edu/spectroscopy/history/history-classical.html>.

Matos, J. S. (2003) – Ambiente e Saneamento – Sistemas de Drenagem Urbana. Lisboa. IST Press. p. 275.

Naes, T., Isaksson, T. (1992) – The importance of outliers detection in NIR spectroscopy. Norwegian Food Research Institute. vol. 3, p. 12-13.

Norgaard, L., Saudland, A., Wagner, J., Nielsen, J., Munck, L., Engelsen, S. (2000) – Interval Partial Least Squares: A Comparative Chemometric Study with an Example from Near-Infrared Spectroscopy. Applied Spectroscopy. vol. 54, p. 423-419.

Norgaard, L. (1995) - Direct standardisation in multi wavelength fluorescence spectroscopy. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. vol. 29, p. 283-293.

Otto, M. (1999) Chemometrics. Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry. Wiley VCH. p. 276-280.

Ojeda, C. B., Sánchez Rojas, F. (2009) – Process analytical chemistry. Applications of ultraviolet/visible spectrometry in Environmental analysis. An overview. Applied Spectroscopy Reviews. vol. 44, p. 245-265.

Pimentel, N. (2012). *Estratégias de Monitorização de Caudais de Tempo Seco e de Parâmetros de Qualidade em Drenagem Urbana*. Tese de Mestrado. Lisboa. Instituto Superior Técnico.

Pereira, C., Pimentel, M., Galvão, R., Honorato, F., Stragevitch, L., Martins, M. (2008) – A comparative study of calibration transfer methods for determination of gasoline parameters in three different near infrared spectrometers. Analytica Chimica Acta. vol. 611. p. 41-47.

Pouet, M. F., Baurès, E., Vaillant, S., Thomas, O. (2004) – Hidden isosbestic point(s) in UV spectra. Applied Spectroscopy. vol. 58, p. 486-490.

Reis, E. (1990) – Análise factorial das componentes principais. Um método de reduzir sem perder informação. Lisboa. Giesta/ISCTE.

Rieger, L., Langergraber, G., Siegrist, H. (2006) – Uncertainties of spectral in situ measurements in wastewater using different calibration approaches. Water Science & Technology. vol. 53(12), p. 187-197.

Rosa M.J., Vieira P., Menaia J. (2009) *O tratamento de águas para consumo humano face à qualidade da água de origem* – Guia Técnico 13. Lisboa: IRAR e LNEC.

Rosa M.J., Mesquita E., Silva C. (2014) *Qualidade e tratamento de água e águas residuais. Desafios e Oportunidades*. Águas & Resíduos. vol. 84, 12-15.

Shao, X., Bian, X., Cai, W. (2010) – An improved boosting partial least squares method for near-infrared spectroscopic quantitative analysis. Analytica Chimica Acta. vol. 665, p. 32-37.

Smith, M., Jee, R., Moffat, A., Rees, D., Broad, N. (2004) – A procedure for calibration transfer between near-infrared instruments – a worked example using a transmittance single tablet assay for piroxicam in intact tables. Analyst. vol. 129, p. 806-816.

Thomas, O., Theraulaz, F., Cerda, V., Constant, D., Quevauviller, P. (1997) – Wastewater quality monitoring. Trends in Analytical Chemistry. vol. 16, p. 419-424.

Thomas, O., Baurès, E., Pouet, M. F. (2005) – UV spectrophotometry as a non-parametric measurement of water and wastewater quality variability. Water Quality Research Journal, Canada. vol. 40(1), p. 51-58.

Tootle, G., Singh, A., Piechota, T., Farnham, I. (2007) – Long lead-time forecasting of U.S. streamflow using Partial Least Squares Regression. Journal of Hydrologic Engineering. vol. 12, p. 442-451.

- Vaillant, S., Pouet M., Thomas O. (2002) – Basic handling of UV spectra for urban water quality monitoring. *Urban Water*. vol. 4, p. 342 -346
- Vaillant, S., Pouet M., Thomas O. (1999) Methodologies for the characterization of heterogeneous fractions in wastewater. *Talanta*. vol. 50(4). p. 729-736.
- Valderrama, P., Março, P. H., Locquet, N., Ammari, F., Rutledge, D. N. (2011) – A procedure to facilitate the choice of the number of factors in multi-way data analysis applied to the natural samples. Application to monitoring the thermal degradation of oils using front-face fluorescence spectroscopy. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. vol. 106, p. 166-172.
- Van der Broeke, J., Langergraber, G., Wiengartner, A. (2006) – On-line and in situ UV/Vis spectroscopy for multi-parameter measurement: a brief review. *Spectroscopy Europe*. vol. 18(4). p. 5-16.
- Van der Voet, H. (1994) – Comparing the predictive accuracy of models using a simple randomization test. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. vol. 25, p. 313-323.
- Vanrolleghem, P. A., Lee, D. S. (2003) – On-line monitoring equipment for wastewater treatment processes. State of the art. *Water Science & Technology*. vol. 47, p. 1-34.
- Viegas R.M.C., Sousa A., Póvoa P., Martins J., Rosa M.J. (2011) Treated wastewater use in Portugal: challenges and opportunities. In: *WATEReuse Barcelona 2011*. 26-28 Sept. p. 39-43.
- Wise, B. M., Shaver, J., Gallagher, N., Windig, W., Bro, R., Koch, R. (2006) – PLS_Toolbox 4.0 for use with MATLAB. USA. Eigenvector Research.
- Wold, S., Esbensen, K., Geladi, P. (1987) – Principal Component Analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. vol. 2(1-3), p. 37-52.
- Yu, C. H. (2003) – Resampling methods, concepts, applications and justification. *Practical Assessment, Research & Evaluation*. vol. 8(19). p. 456-479.

ANEXOS

ANEXO 1 – DETALHE DE PROCEDIMENTOS

ANEXO 2 – RESULTADOS DA ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

A1. DETALHE DE PROCEDIMENTOS

A1.1. PROCESSAMENTO LABORATORIAL DAS AMOSTRAS

A1.1.1. Recolha, identificação e pré-processamento das amostras

Foram implementadas duas campanhas de recolha de amostras no sistema de drenagem afluyente à ETAR de Frielas, no distrito de Lisboa. As campanhas foram realizadas em Outubro de 2013 e em Março de 2014, em tempo seco, tendo sido recolhidas 24 amostras: 12 amostras em cada campanha. Posteriormente, foram implementadas análises laboratoriais, de acordo com métodos padrão, com o intuito de determinar o teor em sólidos suspensos totais e a carência química de oxigénio.

Para a determinação dos parâmetros analíticos e a aquisição de espectros *UV-Vis*, as análises laboratoriais tiveram lugar em dois laboratórios existentes no Campus Alameda, no Instituto Superior Técnico. O parâmetro *CQO* e os espectros adquiridos por sonda submersível *ex-situ* foram determinados no Laboratório de Ambiente, pertencente ao Centro de Estudos de Hidrossistemas (CEHIDRO), do Departamento de Engenharia Civil, Arquitetura e Georrecursos (DECivil). O parâmetro *SST* e os espectros adquiridos pelo espectrofotómetro de bancada foram determinados no laboratório do *Environmental and Eco-Process Engineering Research Group* (ENVERG), que por sua vez, pertence ao Departamento de Bioengenharia (DBE).

Em termos logísticos, as campanhas realizadas não permitiram recolher amostras suficientes. Sendo essencial ter um número considerável de amostras para assegurar a consistência dos resultados foi necessário simular a existência de mais amostras, relativas a diferentes cenários de contribuição de água de abastecimento para a rede de drenagem. Numa situação de escassez de recursos pode não ser possível a recolha de amostras em número considerado satisfatório para o desenvolvimento de modelos estatísticos, como o *PLS*. Poderá ser necessário proceder à preparação de amostras complementares, desde que seja assegurada a sua independência em relação às amostras originais, salvaguardando que não constituam um agrupamento com uma característica específica que as distinga em grupo das amostras originais. No laboratório do DBE foram feitas diluições das amostras, recolhidas durante as campanhas de monitorização, utilizando água da torneira. Para a primeira campanha foram feitas duas diluições, 1:2 e 1:4 (com 50% e 25% em volume de amostra original, respetivamente), e na segunda campanha foi feita, ainda, uma terceira diluição, 1:6 (com 17% em volume de amostra original). Deste modo, obteve-se três amostras para cada

amostra recolhida na primeira campanha (uma amostra original e duas subamostras diluídas) e quatro amostras na segunda campanha (uma amostra original e três subamostras diluídas). No Quadro A1.1 encontram-se as designações atribuídas a cada amostra e subamostra.

Quadro A1. 1 - Designações atribuídas à amostra original e subamostras

Referência	Composição	ARD (ml)	AT (ml)
Fw_x_017_z	17.5% ARD	35	165
Fw_x_025_z	25% ARD	50	150
Fw_x_050_z	50% ARD	100	100
Fw_x_100_z	100% ARD	200	0

Legenda

F: Frielas

w: n.º da campanha

x: n.º de ordem da recolha

z: duplicado *a* ou *b*

ARD: água residual doméstica

AT: água da torneira



Figura A1. 1 - Diluição de amostras

Para cada amostra, foram efectuados duplicados de cada parâmetro e espectro para controlo de qualidade dos resultados (ver A1.2).

Em seguida, são descritos os procedimentos laboratoriais adotados, com base nos métodos padrão, para a determinação dos parâmetros analíticos SST e CQO.

A1.1.2. Determinação da Carência Química de Oxigênio – CQO

O teor (natureza e concentração) em matéria orgânica (natural e antropogénica) da água é um parâmetro crítico. A matéria orgânica varia de forma considerável com a estação do ano, fenómenos climáticos (particularmente, eventos extremos de precipitação e seca) e altura do dia. A matéria orgânica é considerada uma macrocontaminante, sendo precursora de subprodutos da oxidação, incluindo matéria orgânica biodegradável que pode promover o crescimento de biofilmes nas redes de distribuição e comprometer a estabilidade biológica da água, aumenta a carência de oxidante(s), desinfetante(s), coagulante(s)/floculante(s) e absorvente(s) e a produção de lamas. Em regra, diminui a eficácia do tratamento para os microcontaminantes (presentes na gama $\mu\text{g/L}$ ou ng/L) (Rosa *et al*, 2009). Deste modo, pode afetar gravemente a eficácia e eficiência do tratamento em ETAR.

A CQO, também designada por COD (do inglês “Chemical Oxygen Demand”), é utilizada como uma medida do oxigénio equivalente ao consumo de oxidante na oxidação da fração orgânica da amostra suscetível de ser oxidada por um oxidante químico enérgico (Peixoto, 2007). O teste é baseado no facto de que a maioria dos compostos orgânicos é oxidada pela ação de agentes de oxidação fortes em condições ácidas.

O procedimento empregue na determinação deste parâmetro é especificado pela ISO 15705:2002. Para este teste foi utilizado o *kit* C4/25 da WTW. O *kit* (ou célula de teste) permite uma gama de leitura de CQO de 25 a 1500 $\text{mg O}_2/\text{L}$. No procedimento foi utilizado um digestor Accublock D1200 Labnet e, para a leitura, o espectrofotómetro de bancada Spectro-Flex 6600 da WTW. Este equipamento está capacitado para cobrir a gama de comprimentos de onda de 190 a 1100 nm (*UV-Vis*) e fornece resultados com uma resolução de 1 $\text{mg O}_2/\text{L}$.

Numa primeira fase, ligou-se o digestor e fixou-se a temperatura do bloco nos 148°C. Enquanto decorreu o aquecimento (Figura A1.2a) até à temperatura fixada preparou-se as amostras existentes. Cada amostra é agitada de modo a fragmentar as partículas existentes e homogeneizar o melhor possível (Figura A1.2b). Com muito cuidado, pipetou-se 3 ml da amostra para dentro da célula que já continha o reagente (Figura A1.2c). A quantidade de amostra a pipetar está dependente do *kit* de CQO utilizado e poderá ser necessário, em algumas situações, proceder à diluição da amostra caso a gama de leitura não seja adequada às características das amostras em análise. A amostra é oxidada com uma solução sulfúrica de dicromato de potássio com sulfato de prata como catalisador. O contacto da amostra com o reagente provoca uma reação exotérmica e, deste modo, deve-se agarrar o tubo pela tampa (Figura A1.2d). Após cada tubo estar devidamente preparado e identificado foi homogeneizado e inserido no bloco de digestão. Durante 120 min os tubos de CQO estão

sujeitos a uma temperatura de 148 °C (Figura A1.2e). Decorrida a digestão, os tubos são arrefecidos, durante 30 minutos, até à temperatura ambiente num local afastado de exposição solar direta. É recomendado não arrefecer os tubos com água fria. Após o arrefecimento (Figura A1.2f), cada tubo de CQO foi inserido no espectrofotómetro de bancada Spectro-Flex 6600 onde é analisado e devolvido o valor de CQO em mg O₂/L (Figura A1.2g). De seguida, encontra-se esquematizado o procedimento laboratorial utilizado para a determinação do parâmetro CQO:

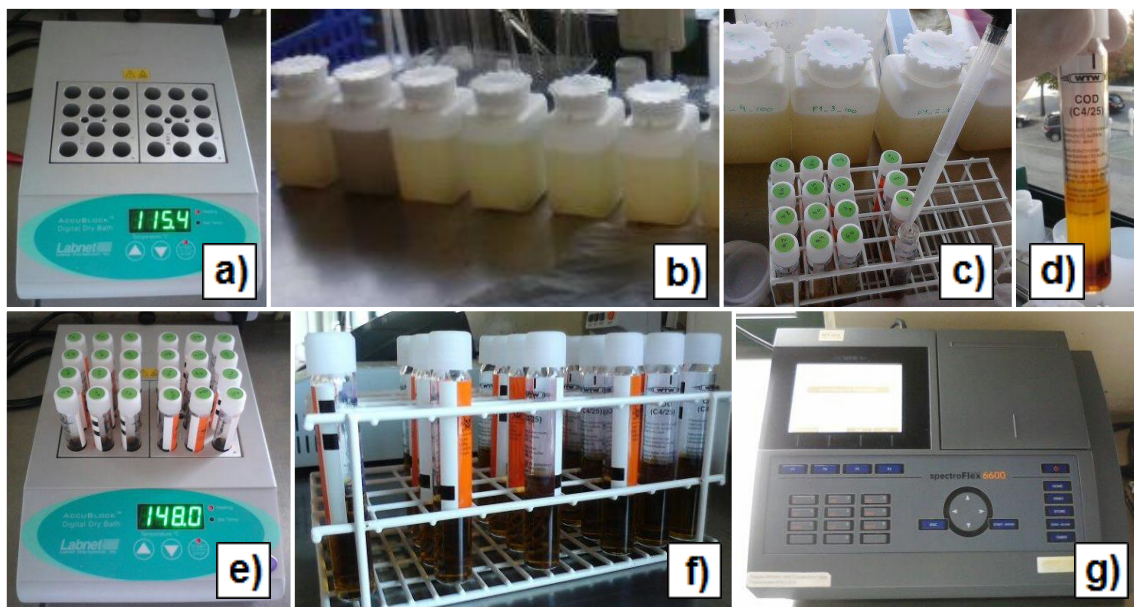


Figura A1. 2 - Procedimento laboratorial para determinação da CQO

A1.1.3. Determinação dos Sólidos Suspensos Totais – SST

Por definição, os sólidos suspensos são todos os sólidos não dissolvidos que se encontram presentes no efluente. Na gestão de sistemas de tratamento, este parâmetro é utilizado como um dos indicadores da qualidade da água residual, podendo comprometer o desempenho dos mesmos. As partículas em suspensão impedem a passagem de luz diminuindo a atividade fotossintética sendo prejudicial para as plantas e algas e, conseqüentemente, diminuem o fornecimento de oxigénio à água, prejudicando as espécies aquáticas. A presença de matéria orgânica nas partículas de sedimentos permitirá ainda a adsorção de outros compostos orgânicos sintéticos constituindo-se num meio de acumulação e transporte destes contaminantes.

A norma portuguesa NP EN 872 2000 é a versão portuguesa da Norma Europeia EN 872 1996, e tem o mesmo estatuto que as versões oficiais. Esta norma especifica uma metodologia para determinação dos sólidos em suspensão através da filtração com filtros de fibra de vidro. Para a determinação dos SST foi utilizado o método de filtração, deste modo sabendo o volume de efluente filtrado e o peso de sólidos suspensos existentes no filtro é possível quantificar este parâmetro (geralmente em mg/L). Neste processo foi utilizado o equipamento HB43-S Hologen da Mettler Toledo. Este equipamento incorpora um sistema de secagem dos filtros e uma balança analítica que apresenta uma resolução de 1 mg. Foi utilizado um sistema de filtração a vácuo (Figura A1.3a), micropipetas, provetas, esguicho (contendo água desionizada) e filtros de microfibra de vidro GF/C de 47 mm de diâmetro da Whatman (refª 1822-047).

Numa primeira fase, foram lavados 24 filtros com água desionizada no sistema de filtração a vácuo (2 filtros para cada amostra) para retirar possíveis contaminantes (Figura A1.3b). De seguida, os filtros foram secos, pesados individualmente e identificados (Figura A1.3c). Cada amostra foi homogeneizada o melhor possível através de agitação e recolhidos 20 ml para uma proveta para posterior filtração (Figura A1.3d). Durante a filtração a vácuo, os resíduos na proveta podem ser lavados com a água destilada e inseridos no sistema de sucção (Figura A1.3e). Após a filtração, o filtro é encaminhado para o sistema de secagem e pesagem (Figura A1.3f). O peso dos sólidos suspensos no filtro é determinado pela diferença entre o peso do filtro com sólidos e sem sólidos. Deste modo, sabendo o volume de amostra filtrado é possível determinar o parâmetro da amostra analisada, através da equação (A1.1):

$$SST [mg/L] = 1000 * \frac{F_f - F_i}{V_f} \quad (A1.1)$$

Em que F_f (mg) corresponde ao peso do filtro após filtragem da amostra e secagem, F_i (mg) ao peso do filtro limpo e V_f (ml) o volume de amostra para filtração.

Para cada amostra foram feitas duas medições, isoladamente, e o valor final de SST para a amostra corresponde ao valor médio dessas duas observações. De seguida, encontra-se esquematizado o procedimento laboratorial realizado para a determinação do parâmetro SST:

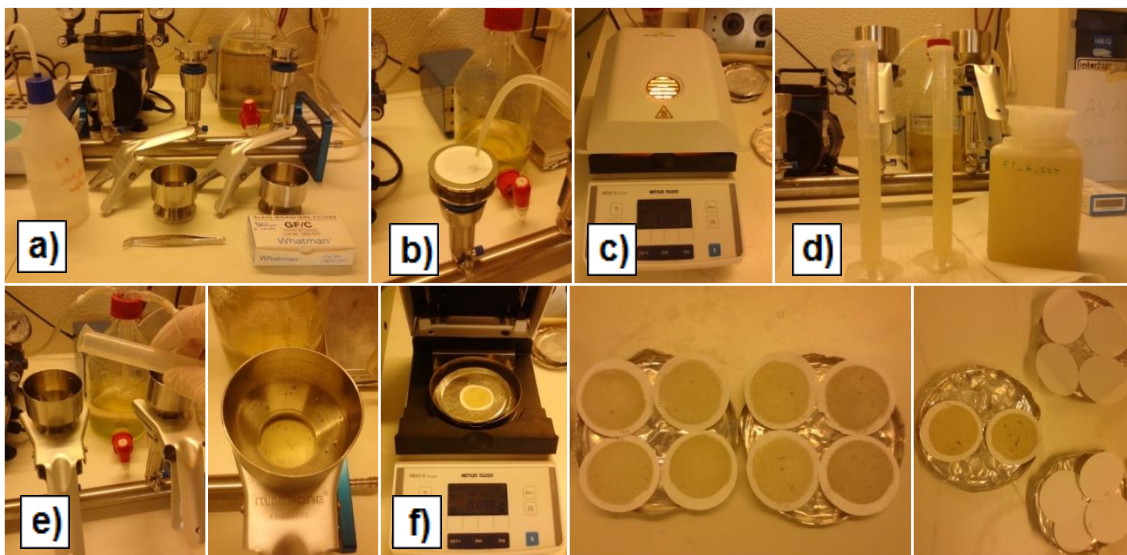


Figura A1.3 - Procedimento laboratorial para determinação dos SST

A1.1.4. Aquisição de espectros *UV-Vis*

A1.1.4.1. Espectrofotômetro de bancada

O espectrofotômetro de bancada utilizado para adquirir os espectros *UV-Vis* das amostras recolhidas foi o Specord 200 de Analytic Jena (Figura A1.4a). Este equipamento está capacitado para registrar as absorvências para comprimentos de onda entre os 190 e os 800 nm utilizando incrementos de 1 nm. Para tal, foram utilizadas duas células de quartzo da Hellma Analytics de 10 mm como janela ótica (ref^a 104-QS).

Foram adquiridos espectros *UV-Vis* em laboratório para cada amostra recolhida e respectivas diluições em duplicado. Na primeira campanha foram recolhidas 12 amostras e, para cada amostra, foram feitas 2 diluições. No total determinou-se 72 espectros *UV-Vis*. Na segunda campanha, com mais uma diluição, determinou-se 96 espectros *UV-Vis*.

Inicialmente, colocou-se as duas células com água da torneira nas janelas, de modo a fazer um *special correction* (padronização inicial entre células) antes de iniciar a aquisição de espectros (Figura A1.4b). Após a correção, em cada análise uma das células é utilizada para colocar a amostra (Figura A1.4c) enquanto a outra adquire o espectro de água da torneira, para padronização automática. De cada vez que se realiza uma medição a célula deve ser lavada com água destilada para não haver interferências com a medição seguinte e a amostra deve ser homogeneizada (Figura A1.4d) o melhor possível antes de entrar na célula. Cada espectro deve ser devidamente identificado para posterior identificação (Figura A1.4e).

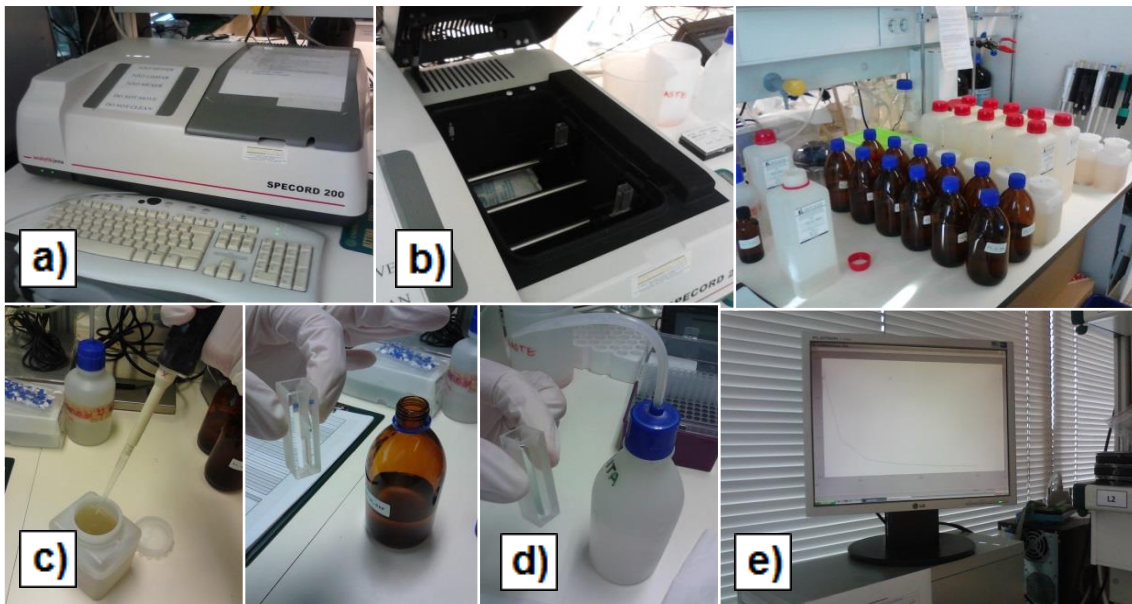


Figura A1. 4 - Procedimento para aquisição de espectros *UV-Vis* em laboratório num espectrofotómetro de bancada Specord 200

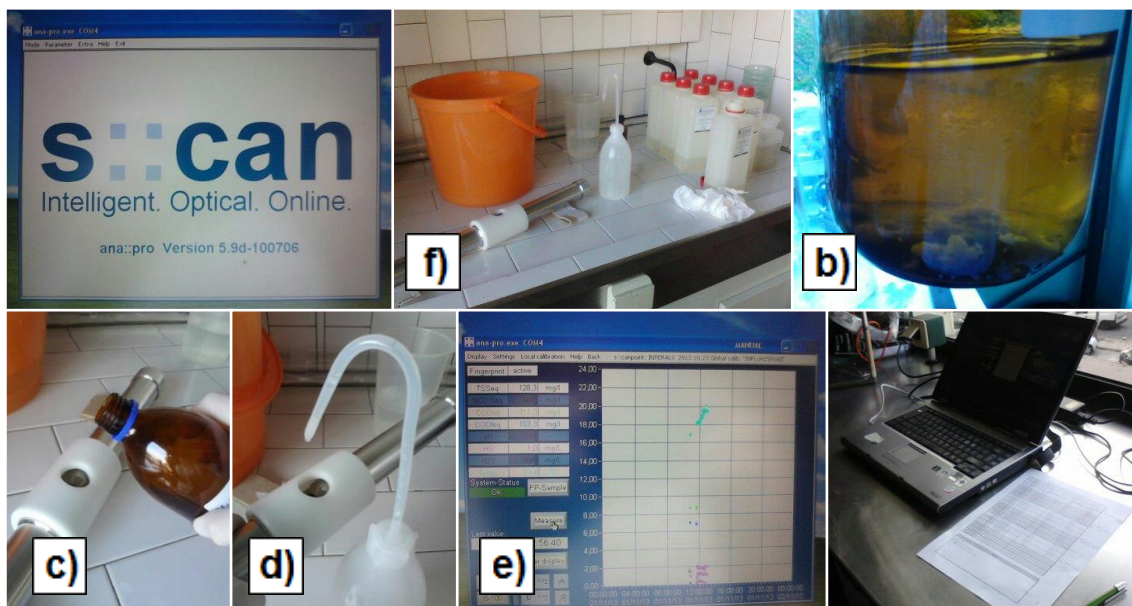
Para cada amostra, foram efetuados duplicados de cada espectro para controlo de qualidade dos resultados (ver A1.2).

A1.1.4.2. Espectrofotómetro submersível

Este equipamento permite efetuar medições *in situ* e *online* sem a necessidade de recolha e pré-tratamento de amostra, deste modo previne interferências indesejáveis provenientes da amostragem, transporte e armazenamento das amostras. Contudo, por uma questão de simplificação logística a aquisição de espectros *UV-Vis* através de espectrofotómetro submersível foi feita em laboratório, 48 horas após a recolha das amostras. O equipamento utilizado foi a sonda Spectro::lyser da Scan Messtechnik GmbH (Viena, Áustria) que apresenta uma capacidade para registar a absorvência para comprimentos de onda entre 200 e 750 nm (incrementos de 2.5 nm) e com uma janela ótica de 5 mm. Este equipamento fornece uma calibração global para vários parâmetros, válidos para ARD típicas. Geralmente, esta calibração apresenta um elevado coeficiente de correlação, e para diversos propósitos pode ser suficiente. Contudo, há águas residuais com composições muito variadas (por exemplo, contribuições de efluentes industriais) que necessitam de uma calibração mais precisa. Deste

modo, é necessário fazer uma calibração local do equipamento que tem em consideração amostras de AR analisadas em laboratório.

Numa primeira fase, a sonda foi limpa e seca com água da torneira e seca, de forma a eliminar quaisquer resíduos existentes no equipamento (Figura A1.5a). Antes de adquirir os espectros homogeneizou-se o melhor possível cada amostra (Figura A1.5b). A amostra é inserida na abertura da sonda e cada medição (Figura A1.5c), geralmente, demora 15 segundos. Entre cada amostra é aconselhável a limpeza da sonda para não interferir na medição seguinte (Figura A1.5d). Por cada espectro adquirido o *software* fornece uma estimativa de SST e CQO (Figura A1.5e) por via da calibração global, para além do espectro em si. O procedimento encontra-se sintetizado na Figura A1.5.



Para cada amostra, foram efetuados duplicados de cada espectro para controlo de qualidade dos resultados (ver A1.2.).

A1.2. IDENTIFICAÇÃO DE OUTLIERS EM DADOS ANALÍTICOS

A1.2.1. Metodologia

A análise feita aos dados de monitorização recolhidos, quer de parâmetros hidráulicos quer de parâmetros de qualidade, está sujeita a possíveis interferências por valores incorretos, o que pode comprometer um dos requisitos fundamentais num sistema de monitorização que é a caracterização adequada da realidade (Brito, 2012).

Dado que nem sempre é conhecido o ajustamento existente entre os valores medidos por um equipamento e os valores reais, os valores medidos podem ser portadores de alguma incerteza. Segundo Henriques *et al.* (2006) esta incerteza pode ser causada por várias razões: os equipamentos e sistemas de medição possuem limitações inerentes, o modelo conceptual poder não representar de forma correta a realidade ou pela ocorrência de variações ambientais durante o processo de medição. Neste contexto, é importante ter em consideração a incerteza associada aos dados medidos.

Seguidamente é importante a validação dos dados recolhidos através da identificação e rejeição de valores considerados anormais. Estes valores são designados por *outliers*. Resumidamente, um *outlier* é uma observação, num grupo de n elementos de uma amostra, que se diferencia invulgarmente das restantes (Jolliffe, 2003). De um modo geral, os *outliers* podem ser originados por diversas razões, tais como: falha no funcionamento do sensor; erro humano no manuseamento do sensor; erros de cálculo; ou por ocorrência de fenómenos ou acontecimentos atípicos como eventuais descargas pontuais num sistema de drenagem (onde o sensor funciona em condições normais). Esta última possibilidade salienta a importância que a identificação de um *outlier* não é suficiente para legitimar a sua eliminação imediata. Neste sentido, o procedimento a adotar relativamente a um *outlier* deve ser sustentado em duas fases: a deteção e o diagnóstico (Brito, 2012). Um diagnóstico cuidado pode prevenir a existência de *outliers* nos dados medidos.

Em drenagem de águas residuais as variáveis de qualidade da água monitorizadas podem variar significativamente devido a diversas razões o que pode resultar na medição de valores atípicos. No sentido de avaliar e reduzir a interferência de valores incorretos é aconselhado a utilização de duplicados para o mesmo volume de água residual. Um *outlier* é um elemento da amostra que não está contida no intervalo de confiança.

A deteção de *outliers* pode ser feita através do teste *Z-score* (Levine, 2006) em que cada *Z-score* é uma classificação atribuída a um elemento em relação à totalidade da amostra, e é traduzida pela equação A1.2:

$$Z - score = \frac{|X_i - \bar{X}|}{S_x} \quad (A1.2)$$

onde:

X_i - valor do elemento da amostra;

\bar{X} - valor médio da amostra;

S_x - desvio padrão da amostra.

Segundo Levine (2006) é recomendado a validação dos resultados do teste através dos limites de classificação expostos no Quadro A1.2.

Quadro A1. 2 - Resultados da aplicação do teste Z-score (Levine, 2006)

Parâmetro	Desempenho	Validação
 Z-score < 2	Satisfatório	Elemento da amostra aceite
2 < Z-score < 3	Questionável	Verificar se há qualquer razão para a ocorrência
 Z-score > 3	Não satisfatório	Elemento considerado outlier

Para um valor de Z-score próximo de zero significa que o elemento da amostra apresenta um valor próximo da média, ou seja apresenta uma reduzida variabilidade, enquanto que um valor de Z-score entre 2 e 3 está associado a um intervalo de confiança de, aproximadamente, 95 a 99% (Levine, 2006). Para valores de Z-score acima de 3 o elemento é considerado *outlier*.

A1.2.2. Resultados

Procedeu-se à identificação de outliers de acordo com o teste Z-score exposto em A1.2.1. aplicado aos duplicados dos parâmetros analíticos (CQO e SST) para cada amostra. No Quadro A1.3. encontram-se identificados os resultados determinados em laboratório classificados como *outlier* segundo o procedimento Z-score.

Quadro A1. 3 – Identificação de *outliers* através do teste *Z-score* para os parâmetros analíticos determinados em laboratório

Matriz	Outliers
CQO 1.1	F1_10
SST 1.1	F1_12
CQO 2.1	nenhum
SST 2.1	nenhum

Uma vez que só se determinou os parâmetros *CQO* e *SST* para as amostras originais, a identificação de um *outlier* implica a rejeição dessa amostra na sua totalidade (original e diluições). Somente na primeira campanha foram identificados e rejeitados *outliers*.

A1.3. ANÁLISE PRELIMINAR DE ESPECTROS UV-VIS

A1.3.1. Comparação direta de espectros

Quer o espectrofotômetro de bancada (equipamento *A*) quer o espectrofotômetro submersível (equipamento *B*) têm capacidade de registrar gamas de comprimento de onda diferentes. Uma vez que este trabalho pretende utilizar espectros adquiridos em diferentes condições num mesmo modelo de calibração, foi necessário adequar a janela espectral em comparação. Foi apenas utilizada a informação espectral disponível em simultâneo nos dois equipamentos, ou seja, os comprimentos de onda entre os 200 nm e 740 nm, para uma resolução de 5 nm.

A informação recolhida é muito vasta e a sua representação gráfica torna-se pouco intuitiva, deste modo, na Figura A1.6 estão representados alguns espectros adquiridos, para os dois equipamentos, durante a primeira campanha.

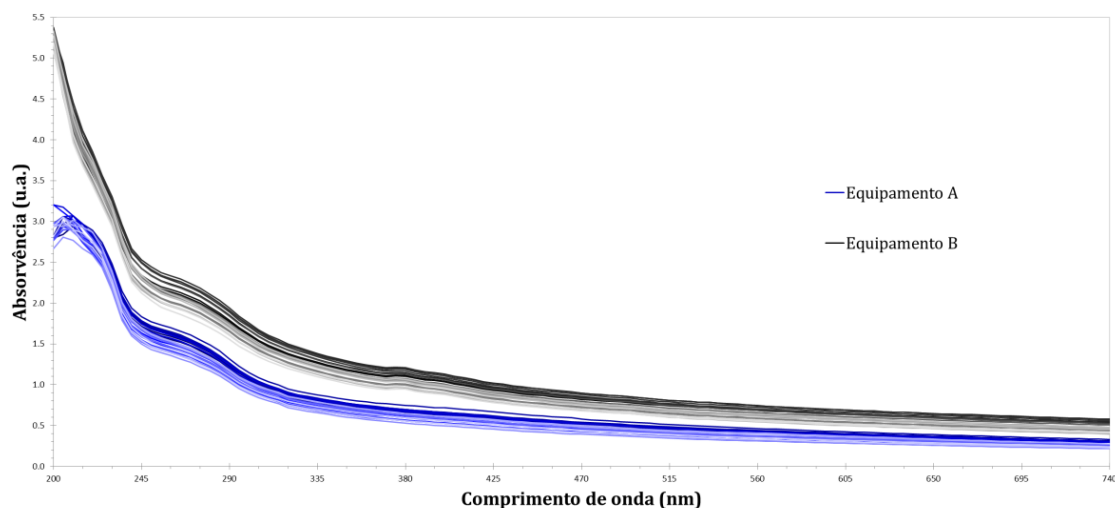


Figura A1. 6 - Exemplo de espectros UV-Vis obtidos num espectrofotómetro de bancada (equipamento A) e um espectrofotómetro submersível (equipamento B) - resultados da primeira campanha (F1)

Os espectros obtidos pelo espectrofotómetro de bancada, representados a azul, possuem ruído nos primeiros comprimentos de onda (até, aproximadamente, aos 220 nm). Isto deve-se ao facto de que este equipamento possui uma limitação na deteção de absorvências a partir dos 3 u.a. (região do espectro que apresenta saturação do sinal). Quando há uma forte absorção por parte da amostra, a relação entre a absorvência e a concentração torna-se não-linear (Owen, 2000). Conhecendo esta limitação do equipamento e sabendo as gamas de comprimentos de onda que, potencialmente, melhor se relacionam com os valores de CQO (tendo em conta as características de absorvência da radiação dos compostos, Figura 3) poderia ser necessário rejeitar um número considerável das amostras originais e das subamostras 1:2. Por essa razão, na segunda campanha foi feita uma terceira diluição 1:6, de modo a obter mais amostras.

É notória a diferença dos espectros adquiridos, para as mesmas amostras, através dos dois equipamentos. Este aspeto salienta a importância de desenvolver um modelo de intercalibração que permita a utilização de espectros adquiridos através de equipamentos diferentes. Os dois equipamentos possuem o mesmo formato, mas os valores de absorvência são superiores nos espectros obtidos pela sonda submersível, em toda a gama.

A1.3.2. Análise diferencial de espectros

Segundo Feudale *et al.* (2002) e Smith *et al.* (2004), a aplicação do método de intercalibração MSC (*mean sample correction*) é aconselhado quando a diferença de absorvências (Δ_{abs})

entre os dois equipamentos é constante para todo o espectro. Essa recomendação é verificada pela determinação de $\Delta_{abs\ rel}$ exposta na equação (A1.3).

$$\Delta_{abs\ rel,i}(\%) = \frac{Abs_{B,i} - Abs_{A,i}}{Abs_{A,i}} \quad (A1.3)$$

onde,

λ – comprimento de onda (nm);

$Abs_{A,i}$ – valor de absorvência obtido pelo equipamento A , para λ_i ;

$Abs_{B,i}$ – valor de absorvência obtido pelo equipamento B , para λ_i ;

$\Delta_{Abs\ rel,i}$ – diferença percentual do valor de absorvência determinado pelo equipamento A e B , relativamente ao valor dado pelo equipamento A , para λ_i .

A diferença percentual (Δ_{Abs}) entre absorvências, determinada para cada comprimento de onda, foi efetuada com base na equação 3.1. Deste modo, para a primeira campanha obteve-se a representação que se apresenta na Figura A1.7.

Através dos resultados obtidos são visíveis as variações na diferença percentual do valor de absorvência ($\Delta_{abs\ rel}$) na gama de radiação $UV-Vis$, o que indica que não é aconselhada a utilização do método MSC , para efeitos de intercalibração. Através da análise da Figura A1.6 podemos verificar a existência de um deslocamento vertical entre os espectros adquiridos pelos dois equipamentos (A e B) para as mesmas amostras, o que salienta a necessidade de implementar ajustamentos em toda a gama espectral. O método PDS é aplicável quando ocorrem desvios transversais na aquisição espectral. Como não foi esse o caso, optou-se por não implementar este método.

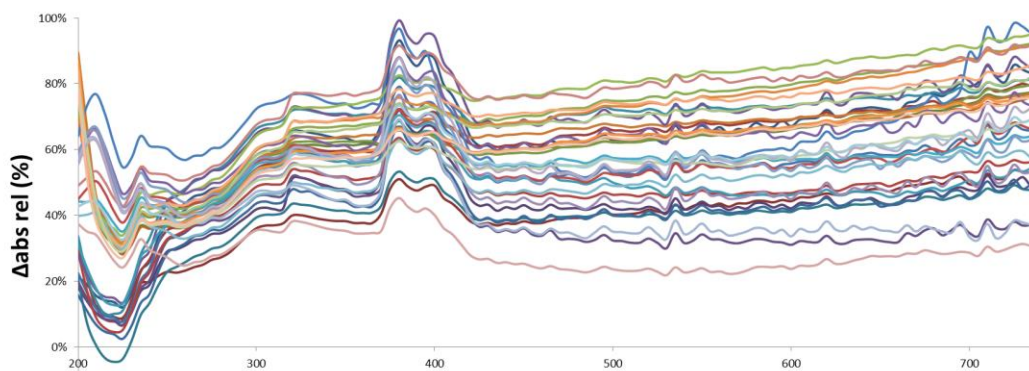


Figura A1.7 - Comparação percentual entre as absorvências obtidas no espectrofotômetro de bancada e espectrofotômetro submersível, para a primeira campanha

A1.3.3. Envelhecimento de amostras

A título exemplificativo, apresentam-se na Figura A1.8 um gráfico com a representação de espectros das mesmas amostras, mas analisadas em três momentos diferentes após a sua recolha (0, 10 e 20 dias).

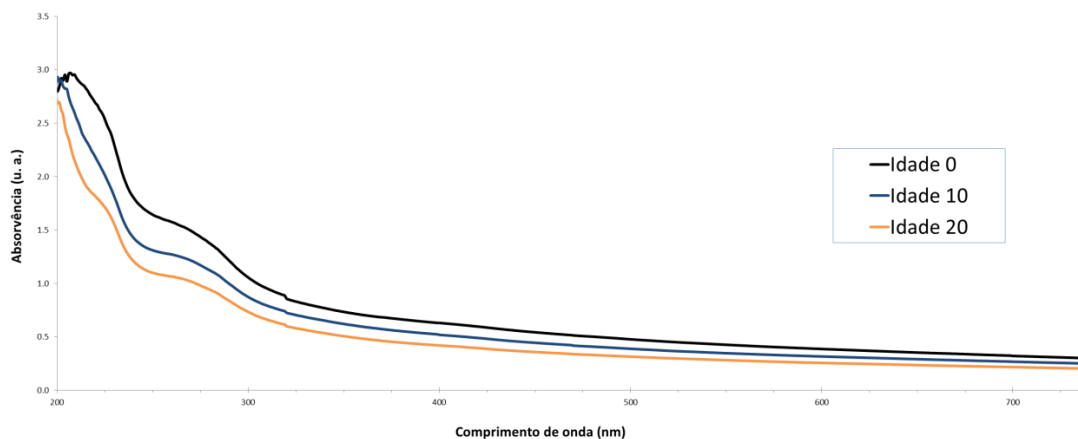


Figura A1. 8 - Exemplo de espectros UV-Vis obtidos através de um espectrofotómetro de bancada para a mesma amostra com diferentes idades (0, 10 e 20 dias após recolha das amostras)

Através da Figura A1.8 é possível observar que os espectros da mesma amostra, com idades diferentes, podem possuir o mesmo padrão ao longo da gama de comprimentos de onda, mas os seus valores de absorvência são diferentes. Existe uma tendência para que a absorvência diminua com o envelhecimento das amostras. Como as amostras foram refrigeradas durante estes dias o envelhecimento pode ter sido atrasado.

A1.4. RESULTADOS DE PARÂMETROS ANALÍTICOS

Os resultados relativos aos parâmetros de SST e CQO, obtidos em laboratório, para as duas campanhas realizadas, estão expostos nos gráficos de dispersão interquartis da Figura A1.9.

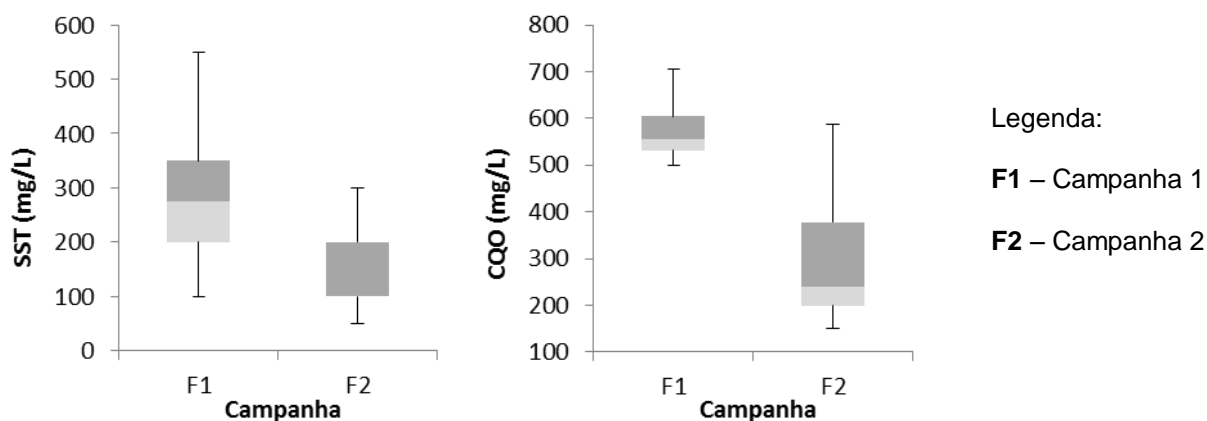


Figura A1. 9 - Dispersão interquartis dos dados obtidos em laboratório para *CQO* e *SST*, nas duas campanhas realizadas, para as amostras originais

No Quadro A1.4. encontra-se representada a análise estatística dos resultados obtidos em laboratório.

Quadro A1. 4 – Análise estatística dos resultados obtidos em laboratório (*CQO* e *SST*) para as amostras originais

Campanha	Parâmetro			
	Mínimo	Média	Máximo	Desvio Padrão
SST (mg/L)				
F1 – Primeira campanha experimental	100.0	277.1	550.0	111.3
F2 – Segunda campanha experimental	50.0	139.6	300.0	84.7
CQO (mg/L)				
F1 – Primeira campanha experimental	499.0	571.5	706.0	54.3
F2 – Segunda campanha experimental	151.0	299.7	587.0	142.1

A determinação dos parâmetros analíticos foi feita, somente, para as amostras originais e foram depois calculados os valores para as respectivas diluições. Através dos resultados expostos no Quadro A1.4. é possível ver uma discrepância significativa entre os valores obtidos de *SST* e *CQO* nas duas campanhas. Esta diferença poderá ter sido causada por diversos fatores, tais como a hora do dia a que se procedeu à recolha das amostras e a problemas inerentes à recolha dessas amostras. Na primeira campanha, a recolha de amostras foi iniciada às 10h30 da manhã, enquanto que na segunda campanha foi às 7h. O caudal afluyente à ETAR não é constante ao longo do dia e não chega imediatamente após a sua descarga. Uma vez que a segunda campanha foi iniciada às 7h da manhã, num dia de

semana, altura em que muitos portugueses iniciam o seu dia, pode ser um dos fatores responsáveis pelos valores de *CQO* e *SST* inferiores aos da primeira campanha.

A2. RESULTADOS DA ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

Os gráficos de dispersão de scores de conjuntos de dados espectroscópicos obtidos por um espectrofotômetro de bancada e um espectrofotômetro submersível, não apresentados no texto principal, são apresentados de seguida (Figura A2.1 a A2.5).

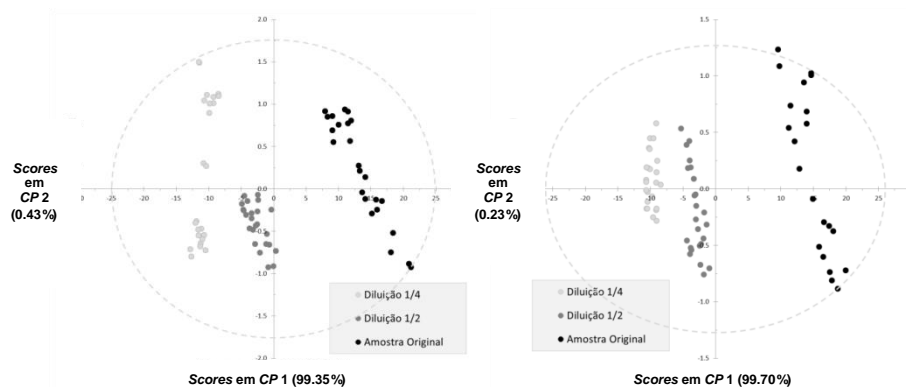


Figura A2. 1 - Gráficos de dispersão de scores dos modelos 2 (esquerda) e 3 (direita)

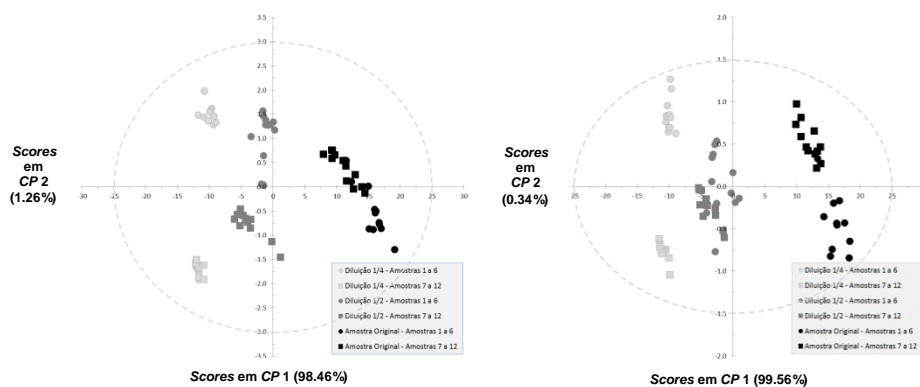


Figura A2. 2 - Gráfico de dispersão de scores dos modelos 1 (esquerda) e 5 (direita), com distinção de subgrupos de amostras

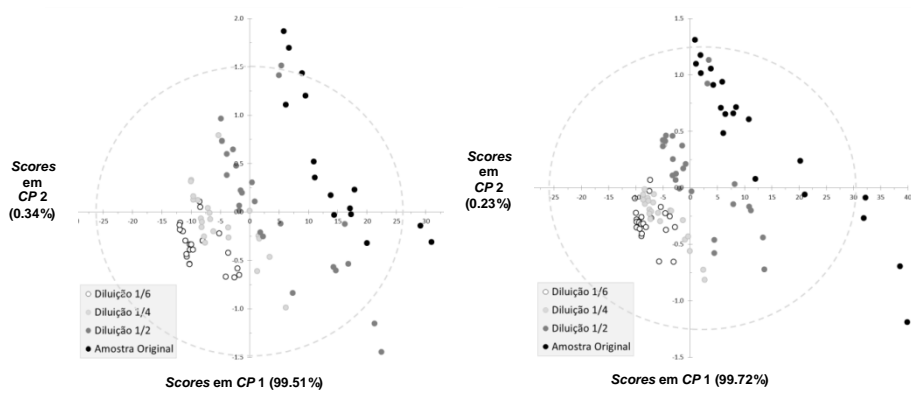


Figura A2. 3 - Gráficos de dispersão de scores dos modelos 4 (esquerda) e 6 (direita)

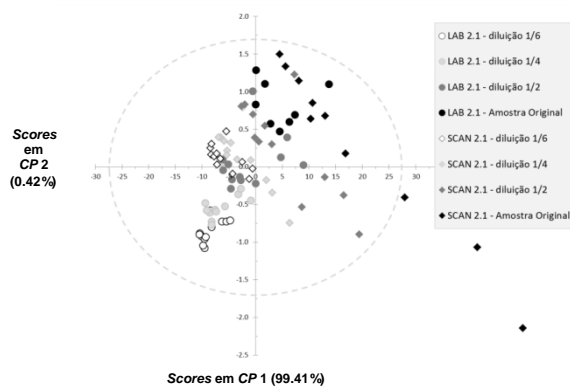


Figura A2. 4 - Gráfico de dispersão de scores do modelo 8

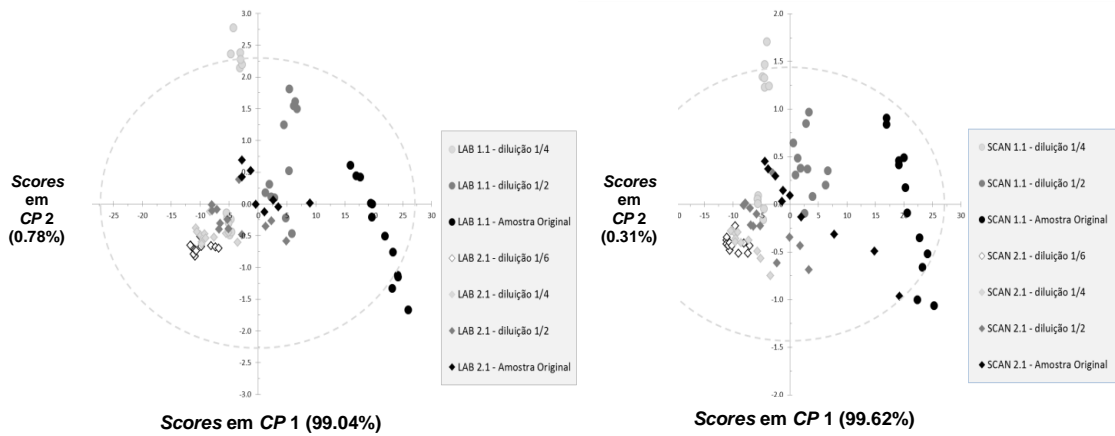


Figura A2. 5 - Gráficos de dispersão de scores dos modelos 9 (esquerda) e 10 (direita)