

ESPECTROFOTOMETRIA PARA MONITORIZAÇÃO DA QUALIDADE DE ÁGUA RESIDUAL EM DRENAGEM URBANA

SPECTROSCOPY AS A TOOL FOR WASTEWATER QUALITY MONITORING IN URBAN DRAINAGE

Rita S. Brito

Equiparada a Professora Adjunta /// Escola Superior de Tecnologia do Barreiro do Instituto Politécnico de Setúbal /// Rua Américo da Silva Marinho, 2839-001 Lavradio, Portugal /// rita.brito@estbarreiro.ips.pt

Filipa Ferreira

Professora Auxiliar /// Departamento de Engenharia Civil, Arquitectura e Georrecursos, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa /// Av. Rovisco Pais, 1049 - 001 Lisboa, Portugal /// filipaf@civil.ist.utl.pt

Nídia D. Lourenço

Investigadora Doutorada /// Centro de Engenharia Biológica e Química, Instituto de Biotecnologia e Bioengenharia (IBB), Departamento de Bioengenharia, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa /// Av. Rovisco Pais, 1049-001, Lisboa, Portugal /// nidia.lourenco@ist.utl.pt

Helena M. Pinheiro

Professora Auxiliar /// Centro de Engenharia Biológica e Química, Instituto de Biotecnologia e Bioengenharia (IBB), Departamento de Bioengenharia, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa /// Av. Rovisco Pais, 1049-001, Lisboa, Portugal /// helena.pinheiro@ist.utl.pt

José S. Matos

Professor Catedrático /// Departamento de Engenharia Civil, Arquitectura e Georrecursos, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa /// Av. Rovisco Pais, 1049 - 001 Lisboa, Portugal /// jose.saldanha.matos@ist.utl.pt

RESUMO: A monitorização da qualidade das águas residuais, em sistemas de drenagem, não é usual e, quando efetuada, baseia-se em campanhas pontuais e de curta duração. No entanto, a caracterização da qualidade dos efluentes é fundamental para a avaliação de eventuais impactos no meio receptor, quando ocorrem descargas diretas, e para apoiar a operação das estações de tratamento de águas residuais (ETAR).

O recurso a técnicas espectrofotométricas possibilita a monitorização em contínuo da qualidade das águas residuais, e tem sido aplicada no controlo processual de ETAR. Considera-se que a utilização desta tecnologia em sistemas de drenagem urbana, abordada neste artigo, constitui um avanço significativo. Foi avaliado o potencial desta metodologia para deteção de aflúências anómalas e para estimativa de Sólidos Suspensos Totais (SST) e Carência Química de Oxigénio (CQO), com sucesso, através da aquisição de espectros nas gamas ultravioleta e visível, em 5 secções distintas. O artigo incide também sobre aspetos práticos relativos à utilização de uma sonda submersível em drenagem urbana.

Palavras-chave: espectrofotometria, monitorização, qualidade da água, sistemas de saneamento.

ABSTRACT: Monitoring of wastewater quality in drainage systems is not usual and, when performed, is based on occasional, short duration campaigns. However, the characterization of effluent quality is crucial to the assessment of the impacts on the receiving waters, in case of direct discharges, and to support the operation of wastewater treatment plants (WWTP).

Ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy is a promising tool for fast and simple evaluation of wastewater quality that has been mostly used in WWTP. Its application to drainage systems, reported in the present paper, is a step forward in water quality monitoring. UV-Vis spectra were acquired in 5 sites to evaluate the potential for detection of anomalous inflows and to estimate values of Total Suspended Solids (TSS) and Chemical Oxygen Demand (COD). The overall results indicate UV-Vis spectra to be reliable for TSS and COD estimation in sewer systems. The paper also refers practical aspects relating to the use of a submersible probe in urban drainage.

Keywords: monitoring, water quality, wastewater systems, spectroscopy.

1. INTRODUÇÃO

A proteção das águas superficiais dos efeitos das descargas de águas residuais tem assumido uma importância crescente no contexto da drenagem urbana e essa preocupação consta, naturalmente, em normas e recomendações diversas presentes na legislação. A Diretiva Quadro da Água [Diretiva 2000/60/CE], por exemplo, estabelece que devem ser implementadas as medidas necessárias para que se alcance um bom estado físico-químico e ecológico de massas de água superficiais. As ligações indevidas entre as redes separativas doméstica e pluvial e as descargas de excedentes sem tratamento nos meios recetores podem refletir-se em impactos significativos nas massas de água. Podem verificar-se descargas indevidas por afluência excessiva de caudal, seja por ocorrência de precipitação ou por limitação temporária da capacidade de transporte do sistema de drenagem. Nem sempre estas ocorrências são previsíveis ou podem ser antecipadas e em regra dispõe-se de pouco tempo para reagir de forma adequada. Apesar da caracterização da qualidade das águas residuais ser fundamental para a avaliação de eventuais impactos no meio recetor, bem como para a determinação das cargas poluentes afluentes às ETAR, não é comum proceder-se à monitorização da sua qualidade no interior da rede de drenagem.

Esta carência justifica-se, sobretudo, pelo facto de a monitorização da qualidade dos efluentes assentar, ainda, numa abordagem tradicional, baseada em campanhas pontuais e de curta duração, para recolha de amostras e posterior análise em laboratório. Esta abordagem requer um envolvimento de recursos considerável. Adicionalmente, muitas das análises em laboratório são demoradas, usam reagentes dispendiosos ou tóxicos e produzem resíduos que requerem tratamento posterior (Vanrolleghem e Lee, 2003; Lourenço *et al.*, 2006), não permitindo, também, a tomada de decisão em tempo real. Alguns parâmetros usualmente avaliados (temperatura, pH, condutividade, entre outros) são passíveis de monitorização em contínuo, mas a informação que fornecem é bastante limitada no que respeita à tomada de decisão (Vanrolleghem e Lee, 2003). Não obstante, é possível efetuar a determinação, por estimativa indireta, de outros parâmetros, como carbono orgânico total (COT), sólidos suspensos totais (SST) e carência química de oxigénio (CQO), recorrendo a técnicas espectrofotométricas (Rieger *et al.*, 2006;

Van der Broeke *et al.*, 2006; Torres e Bertrand-Krajewski, 2008). A aquisição *online* de espectros tem sido maioritariamente implementada em ETAR. A espectrofotometria em redes de drenagem tem de lidar com desafios adicionais, devido à variabilidade da matriz de qualidade da água e a questões de segurança associadas às instalações *in situ* (Maribas *et al.*, 2008).

No âmbito do presente artigo avalia-se o potencial da utilização das técnicas espectrofotométricas em sistemas de drenagem urbana, designadamente para deteção de afluências anómalas e para estimativa dos parâmetros SST e CQO. Considera-se que a aplicação desta tecnologia a sistemas de drenagem urbana constitui um avanço significativo para apoio ao seu controlo operacional.

É feita uma apresentação breve do conceito e do respetivo estado-da-arte, e são enquadrados e fundamentados os métodos de processamento de espectros utilizados e os aspetos práticos relativos à utilização de uma sonda submersível em drenagem urbana. São descritos o caso de estudo e os procedimentos implementados e são apresentados exemplos dos resultados mais relevantes, com um resumo de conclusões.

2. ESPECTROFOTOMETRIA *IN SITU* EM DRENAGEM URBANA

A espectrofotometria nas gamas ultravioleta e visível (UV-Vis) permite a obtenção de informação de extrema relevância (Van der Broeke *et al.*, 2006). É uma técnica rápida e simples de implementar, usada para avaliação da qualidade de águas residuais (Thomas *et al.*, 2005), nomeadamente para identificação de componentes da matriz orgânica, uma vez que a maioria dos compostos orgânicos e alguns compostos minerais solúveis (como os nitratos) absorvem radiação na região UV-Vis (Lourenço *et al.*, 2006). O princípio da medida assenta na incidência, numa amostra de água residual com uma espessura (*b*) bem determinada (contida numa janela ótica), de um feixe de radiação abrangendo a gama UV-Vis, que corresponde aos comprimentos de onda entre 190 e 800 nm. Ao atravessar a amostra de água residual, a radiação incidente (I_0) vai sofrer fenómenos de dispersão (mudança de direção por colisão com partículas sólidas em suspensão) e de absorção (incorporação da radiação nas moléculas presentes na água, de acordo com os diferentes níveis energéticos

O texto deste artigo foi submetido para revisão e possível publicação em março de 2013, tendo sido aceite pela Comissão de Editores Científicos Associados em abril de 2013. Este artigo é parte integrante da *Revista Recursos Hídricos*, Vol. 34, Nº 1, 5-16, maio de 2013.
© APRH, ISSN 0870-1741 | DOI 10.5894/rh34n1-1

que aquelas podem assumir). Depois de atravessar a amostra, a radiação remanescente (I) é analisada num detetor e comparada com a radiação incidente (I_0). Para cada comprimento de onda (λ), é calculado um grau de atenuação da radiação (absorvência, $A_\lambda = -\log_{10} (I/I_0)$), obtendo-se um espectro. O espectro é, assim, uma impressão digital da qualidade da amostra, refletindo a sua composição química e física. A absorvência é tanto maior quanto maior for a distância (b) percorrida pelo feixe de radiação (lei de Lambert) e quanto maior for a concentração (C) dos componentes da amostra por ele atravessada (lei de Beer). No caso mais simples, a absorvência para um determinado comprimento de onda e para um determinado componente pode ser determinada através da lei de Lambert-Beer (equação 1), dentro da gama de valores de b e C em que é válida. Esta gama é estabelecida por medidas de A_λ efectuadas nas amostras em causa, para diferentes valores de C .

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda b C \quad (1)$$

em que:

- A_λ : absorvência para o comprimento de onda λ
- ϵ_λ : absorvidade molar do componente para o comprimento de onda λ
- b : percurso ótico, espessura da amostra
- C : concentração do componente

Para múltiplos componentes, o valor de A_λ irá resultar da soma das contribuições de cada componente, segundo a equação 1, acrescida de efeitos de alteração dos valores de ϵ_λ por interação físico-química entre os componentes.

Os espectrofotómetros mais utilizados para aquisição de espectros na região UV-Vis são equipamentos de varrimento, medindo a intensidade da radiação transmitida através da amostra a um comprimento diferente a cada instante. No entanto, este tipo de equipamento não é adequado para medições *online* devido à existência de componentes óticos móveis e delicados e também devido ao tempo necessário para a aquisição de um espectro. Os espectrofotómetros que utilizam uma matriz de fotodíodos (*photodiode array*, PDA) como detetores não contêm partes óticas móveis e permitem a aquisição instantânea do espectro completo. Estes equipamentos, quando comparados com outras soluções idênticas, apresentam uma geometria compacta e um baixo custo (cerca de 10.000 euros) e podem ser utilizados com fibra ótica para aplicações *online*. Recentemente, foram desenvolvidos equipamentos submersíveis bastante robustos e com

sistemas de autolimpeza, que poderão generalizar a monitorização espectrofotométrica *online* e *in situ* a coletores. Embora ainda não seja comum, já existem exemplos da utilização de espectrofotómetros submersíveis em coletores, com obtenção do espectro completo, para efeitos de investigação (OTHU, 2009; Hulsmann, 2011; Brito, 2012). Este tipo de equipamento apresenta custos mais elevados, da ordem de grandeza dos 20.000 euros para as opções mais simples. Dependendo do tipo de substâncias presentes (valores de ϵ_λ) estes instrumentos podem detetar e quantificar teores destas na ordem de grandeza do miligramma por litro. O erro da medida depende contudo fortemente da presença de outras substâncias (efeitos de matriz), pelo que a sua determinação é efetuada caso a caso, num processo de calibração prévio.

Em sistemas unitários ou separativos domésticos com afluência de caudais pluviais, a composição da água residual varia com a ocorrência de eventos de precipitação. A afluência de caudais de origem pluvial caracteriza-se, geralmente, por diluição de matéria dissolvida e pelo aumento do teor de sólidos suspensos, cuja natureza varia ao longo do evento, sendo em regra maioritariamente orgânica em tempo seco e mineral por ocorrência do evento (Thomas *et al.*, 2005). A forma do espectro UV-Vis de uma água residual, que depende fortemente do tipo de efluente em análise (Pouet *et al.*, 2004), pode ser utilizada para a deteção qualitativa de alterações na sua composição. Na Figura 1 apresentam-se alguns exemplos de espectros característicos de águas residuais, evidenciando a variabilidade da forma do espectro entre diferentes tipos de água residual (doméstica, industrial ou comercial).

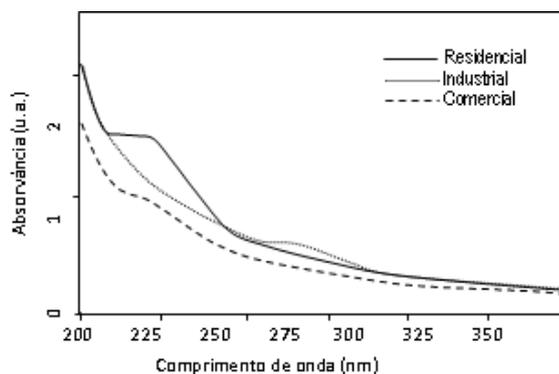


Figura 1 – Exemplos de espectros UV-Vis de água residual de diferentes origens (Baures *et al.*, 2007).

São vários os estudos que sustentam o recurso à informação espectral para efetuar estimativas de valores de CQO, SST ou COT (Rieger *et al.*, 2006; Maribas *et al.*, 2008; Torres e Bertrand-Krajewski, 2008). Pode recorrer-se, por exemplo, a correlações estabelecidas entre os espectros das amostras e os correspondentes valores dos parâmetros analíticos, para posteriormente efetuar estimativa dos valores dos parâmetros analíticos com base nos espectros de novas amostras (Ojeda *et al.*, 2009). Estas correlações são obtidas num processo de calibração prévio, recorrendo a campanhas de amostragem e análise cobrindo, tanto quanto possível, a variabilidade da água residual no ponto a monitorizar. As correlações são estabelecidas utilizando métodos estatísticos com variáveis múltiplas, dado que são incorporados na correlação os valores de absorvência medidos a múltiplos comprimentos de onda (espectro).

Quando se recorre a espectrofotómetros submersíveis, poderá estar disponível uma calibração de fábrica para a composição típica da água residual (Gruber *et al.*, 2006). Esta informação resulta numa calibração efetuada pelo fabricante, recorrendo aos resultados de muitas campanhas de amostragem realizadas em diferentes locais do mundo, pelo que é identificada como calibração global. No entanto, são expectáveis variações na matriz de qualidade de local para local, devido a características diferentes das águas residuais, sendo conveniente proceder a uma calibração local de forma a melhorar a qualidade das estimativas (Langergraber *et al.*, 2004; Gruber *et al.*, 2006; Torres e Bertrand-Krajewski, 2006). Este tipo de calibração, que recorre a espectros e valores de parâmetros analíticos de amostras recolhidas no local, permite o ajuste dos parâmetros do modelo inicialmente construído através de *software* de processamento estatístico incluído no equipamento (Gruber *et al.*, 2006).

Para a mesma secção de monitorização, a matriz de qualidade do efluente pode variar ao longo do tempo e poderá verificar-se que a calibração local não se ajusta a todos os períodos. Nesse caso, pode justificar-se a definição de duas matrizes de calibração, uma para as concentrações mais elevadas, de forma a estimar melhor os valores em condições de ponta, e outra para as concentrações mais baixas, de forma a estimar os mínimos noturnos. Num coletor com afluência pluvial, uma vez que a composição da água residual pluvial varia significativamente com as condições antecedentes do evento e as características da própria chuva, é possível que a calibração associada a um determinado evento seja diferente da de outro (Gruber *et al.*, 2006).

A instalação de instrumentação *online*, em coletores de águas residuais, em condições ambientais

adversas, é substancialmente diferente da utilização em laboratório, num ambiente controlado, ou mesmo em ETAR (Gruber *et al.*, 2005; Ojeda *et al.*, 2009). Deve acautelar-se a ocorrência de fenómenos que podem interferir com a medição da absorvência, nomeadamente a presença de bolhas de ar e a obstrução da janela ótica (Vanrolleghem e Lee, 2003). Para este último problema, recomenda-se a utilização de um sistema de ar comprimido para limpeza periódica *in situ* (Gruber *et al.*, 2006).

Considerando o elevado potencial do recurso a medições *online* em águas residuais, a utilização de sondas submersíveis UV-Vis pode revelar-se de grande utilidade (Lourenço *et al.*, 2006), dado que permitem a medição *in situ*, isto é, diretamente dentro da corrente de água residual, dispensando a instalação de tubagens e bombas para recolha de amostras, utilizadas em instrumentação que realiza medidas *online* mas *ex situ*.

3. ENQUADRAMENTO DAS METODOLOGIAS APLICADAS

3.1. Detecção de afluências anómalas por espectrofotometria *online*

A avaliação da adequação do espectro de UV-Vis como um indicador fiável de alterações da qualidade da água em sistemas de drenagem urbana tem por base a caracterização da matriz de qualidade típica do efluente em causa, em termos da forma do espectro, e a aferição de quanto se destacam desta última os espectros associados a situações anómalas (por situação anómala entende-se, neste contexto, a afluência de uma água residual de qualidade distinta da típica). Essa aferição assenta na análise qualitativa dos espectros, utilizando a metodologia estatística PCA (*Principal Component Analysis* - análise de componentes principais).

Face a um conjunto de espectros, a metodologia PCA identifica um número limitado de espectros base subjacentes (as componentes principais). Por combinação linear destes últimos, variando somente as ponderações (*scores*) de cada um, podem obter-se todos os espectros do conjunto original. Assim, cada espectro pode ser representado por um ponto num espaço de dimensões reduzidas (2 ou 3), cujas coordenadas são os *scores* com que as componentes principais mais importantes contribuem para ele. As componentes principais são identificadas pela metodologia PCA aplicada a um conjunto representativo de espectros do efluente em causa (desenvolvimento do modelo), sendo delas selecionadas as 2-3 mais importantes, ou seja, as que são mais relevantes na

definição da forma geral dos espectros utilizados na construção do modelo. A PCA permite identificar se todos os espectros são semelhantes, dispersando-se uniformemente pelo gráfico de *scores*, ou se há subconjuntos que, por qualquer razão, se destacam, ou seja, se existem *clusters* ou agrupamentos, devidos a uma característica comum (Wold *et al.*, 1987). Permite também identificar espectros anómalos ou *outliers* que se posicionam numa região do mapa de *scores* distinta das dos restantes espectros típicos. O recurso a PCA para identificar alterações em relação a um comportamento padrão é bastante comum em climatologia. A título de exemplo, referem-se os estudos de White *et al.* (1991), que avaliou a variabilidade regional da precipitação mensal na Pensilvânia, de Romero *et al.* (1999), que delimitou regiões com diferentes padrões de precipitação diária no sul de Espanha e de Gomes (1998), que estabeleceu relações entre a variabilidade pluviométrica em Portugal Continental e a temperatura de superfície do oceano. A sua utilização para análise de variáveis de qualidade da água está também bastante difundida, podendo consultar-se Kresta (1992) para um maior detalhe sobre o método.

3.2. Estimativa de valores SST e CQO por espectrofotometria online

Para estimativa de valores de SST e CQO, podem estabelecer-se correlações entre o espectro UV-Vis e esses parâmetros, medidos na mesma amostra, por aplicação do método de regressão com variáveis múltiplas designado por PLS (*Partial Least Squares* - método de regressão dos Mínimos Quadrados Parciais). Para um maior detalhe relativamente à aplicação deste método, pode consultar-se Wold (1966) e Kresta (1992). O método permite utilizar múltiplos valores de absorvência, lidos a todos os comprimentos de onda do espectro ou em zonas selecionadas do mesmo, para o estabelecimento de correlações com os valores de parâmetros de qualidade da água (modelação PLS). Para avaliação da qualidade dos resultados dos modelos PLS na estimativa de valores de SST e CQO, podem ser aplicados vários critérios estatísticos, dos quais se destaca o erro quadrático médio relativo (RMSE_{rel}, ver equação 2).

$$RMSE_{rel} = \sqrt{\frac{\sum(O_i - P_i)^2}{n \cdot \bar{O}}} \quad (2)$$

em que:

\bar{O} : média dos valores observados

O_i : valor observado para o elemento i

n : dimensão da amostra

P_i : valor previsto para o elemento i

O parâmetro RMSE_{rel} pode, adicionalmente, ser usado para classificar os modelos numa escala de *Não Satisfatório* a *Muito Bom*, de acordo com a tabela de classificação que se apresenta no Quadro 1 (Brito, 2012).

Quadro 1 – Limites de classificação da eficiência dos modelos destinados à estimativa de SST e CQO em drenagem urbana, com base no critério RMSE_{rel}.

Limite de classificação	RMSE _{rel}
Muito Bom	< 5%
Bom	5 – 10%
Satisfatório	10 – 20 %
Não satisfatório	≥ 20 %

3.3. Seleção de uma secção de amostragem e instalação da sonda submersível

Para monitorização *in situ* da qualidade da água, é importante que a sonda empregue esteja localizada num local representativo. A variação da altura de escoamento, da velocidade e a eventual estratificação do efluente devem ser tidas em conta (Gruber *et al.*, 2006; Maribas *et al.*, 2008). Por outro lado, a variabilidade das condições de escoamento em coletores (nomeadamente devido a diferentes inclinações, afluência de caudais pluviais, duração de períodos de tempo seco, erosão e deposição de sedimentos) não permite que as condições de instalação possam ser generalizáveis, pelo que devem ser analisados diferentes tipos de instalação (Gruber *et al.*, 2006).

Para instalação duma sonda UV-Vis submersível, podem ser consideradas duas alternativas (OTHU, 2009):

- Uma instalação flutuante, ancorada no coletor;
- Uma instalação em compartimento lateral, com entrada de caudal por bombagem e posterior retorno para o circuito principal.

A comparação dos dois tipos de instalação, em cada caso de implementação, permite identificar as vantagens e desvantagens destas alternativas, em termos operacionais. O recurso a um compartimento lateral apresenta a vantagem de se poder monitorizar secções com condições de acesso difíceis ou com presença de bolhas de ar no seio do escoamento (Vanrolleghem e Lee, 2003). A instalação flutuante apresenta necessidades de intervenção menos frequentes, pelo que é recomendada, quando exequível. Dados os custos associados, não se recomenda a instalação em compartimento lateral em campanhas de curta duração (Gruber *et al.*, 2006).

A seleção de localizações para instalação da sonda UV-Vis submersível deve ter em conta os critérios apresentados no Quadro 2 (que se baseiam em

Bertrand-Krajewski *et al.*, 2000, de WaPug, 2002 e de Bonakdari *et al.*, 2007). Recomenda-se a seleção prévia de 2 ou 3 locais alternativos e a realização de uma campanha preliminar para seleção da localização definitiva da sonda (WaPug, 2002).

4. DESCRIÇÃO DO CASO DE ESTUDO E MÉTODOS

Selecionaram-se 5 locais de monitorização, com algumas características semelhantes e outras distintas, em termos de bacia afluente e características geométricas da secção em estudo. Os locais selecionados, localizados na zona da Grande Lisboa, pertencem ao sistema de drenagem de Frielas

Quadro 2 – Critérios para seleção de localizações potenciais para instalação da sonda UV-Vis submersível.

1. Condições de acesso à câmara de visita
Acessibilidade do local (possibilidade de acesso com viatura automóvel)
Segurança exterior (potencial para atos de vandalismo, segurança da instalação contra terceiros)
Tampa da câmara de visita acessível, sem necessidade de desvio de trânsito e de fácil manipulação
2. Condições no interior da câmara de visita
Segurança interior para o pessoal (acesso ao escoamento dentro da câmara de visita; ausência de gases tóxicos)
Segurança interior para o equipamento (histórico de entrada em carga, presença de gases explosivos ou de sólidos de grandes dimensões)
3. Adequação das condições hidráulicas
Secção transversal do coletor regular e uniforme
Troço retilíneo sem singularidades, afastado de qualquer curva ou cotovelo, obstáculo, confluência ou repartição de caudais
Inclinação preferencialmente inferior a 2%, de forma a evitar a ocorrência de velocidades elevadas
Altura de escoamento que possibilite a completa submersão do equipamento
Ausência de turbulência significativa
Distância suficiente das ligações a montante, que assegure a mistura de efluentes
4. Histórico de operação e manutenção do coletor
Ausência de registos de obstrução frequente
Caso haja registos de entrada em carga, inversão do escoamento por efeito de maré ou outra influência de jusante, assegurar que o equipamento e respetiva instalação resistem a essas ações
5. Informação complementar
Necessidade de trabalhos de construção civil de adaptação do local
Possibilidade de medição em simultâneo de variáveis hidráulicas e de qualidade da água, se necessário
Facilidade de implementação de ligações acessórias, se necessárias (ligação elétrica, ligação telefónica, etc.)

(locais M1 e M2, no mesmo intercetor), ao sistema da Costa do Estoril (local M3), e ao sistema de Alcântara (locais M4 e M5), estando identificados na imagem da Figura 2.



Figura 2 - Localização das secções monitorizadas.

Sumariamente, os locais em estudo apresentam as características indicadas no Quadro 3.

Foi implementada uma campanha experimental, à qual se seguiram 14 campanhas abrangendo períodos com diferentes condições climáticas. No Quadro 4 apresentam-se as características de cada campanha, com identificação dos locais monitorizados, das condições atmosféricas e dos parâmetros analíticos que foram determinados. Por questões logísticas, não se desenvolveram as campanhas em simultâneo

em todos os locais, nem em todos os locais se dispõe do mesmo número de amostras e nem em todas as campanhas ficaram disponíveis espectros adquiridos *online* e em laboratório para as mesmas amostras.

Para a aquisição dos espectros UV-Vis *in situ*, utilizou-se um espectrofotómetro submersível nos locais M2, M3, M4 e M5, em contínuo, no interior do coletor. Tratou-se de um espectrofotómetro UV-Vis Spectro::lyser da Scan Messtechnik GmbH (Áustria), que regista a absorvência para comprimentos de onda entre 200 e 750 nm (com incrementos de 2,5 nm), com uma janela ótica de 5 mm.

Com estas campanhas pretendeu-se igualmente avaliar a influência das condições de instalação da sonda submersível nos resultados.

Uma vez que se planeou efetuar campanhas em mais de um local e não se pretendia que a instalação fosse permanente, não se investiu na construção de uma câmara de visita dedicada. A colocação da sonda UV-Vis no interior do coletor só foi possível com um sistema de suporte especificamente desenhado para o efeito, que assegurou o cumprimento dos seguintes requisitos:

- Submersão permanente da janela ótica da sonda, a uma profundidade de cerca de 1/3 da altura de escoamento;
- Alinhamento da sonda com o eixo longitudinal do escoamento;
- Proteção da janela ótica do embate de sólidos de grandes dimensões;
- Garantia de não obstrução e de livre circulação do escoamento na janela ótica.

Quadro 3 - Caracterização dos locais de monitorização.

Local	Sistema	Localização	Bacia a montante	Tipo de sistema
M1	Frielas	Emissário Rio da Costa, coletor DN1500	Urbana dispersa e rural	Sistema separativo com contribuição de pluviais; algumas contribuições de sistemas unitários
M2	Frielas	Emissário Rio da Costa, DN1500, a jusante de M1	Urbana dispersa, rural e industrial	Sistema separativo com contribuição de pluviais; algumas contribuições de sistemas unitários
M3	Laje	Emissário da Laje, afluente a Intercetor Geral, DN1000	Maioritariamente rural; alguns troços com elevada densidade urbana; alguma ocupação industrial a montante	Sistema separativo com contribuição de pluviais
M4	Alcântara	Câmara de entrada na EE das Agências	Tipicamente urbana e densa	Sistema unitário
M5	Alcântara	Câmara de entrada na ETAR de Alcântara	Tipicamente urbana; reserva florestal a montante	Sistema unitário

Quadro 4 - Caracterização das campanhas de monitorização.

C	Data	n	Local	Características atmosféricas	SST	CQO	UVlab	UVsitu
C0	24/03/2010	2	M1 e M2	Tempo chuvoso	x	x	x	
C1	19/05/2010	8	M1 e M2	Tempo seco	x	x	x	
C2	26/05/2010	14	M1 e M2	Tempo seco	x	x	x	
C3	16/06/2010	14	M1 e M2	Tempo seco	x	x	x	
C4	29/06/2010	14	M1 e M2	Tempo seco	x	x	x	
C5	22/09/2010	6	M2	Tempo seco	x	x	x	x
C6	11/10/2010	4	M2	Tempo chuvoso			x	
C7	22/11/2010	5	M2	Tempo chuvoso	x	x	x	
C8	20/12/2010	6	M2	Tempo chuvoso	x	x	x	x
C9	27/12/2010	6	M2	Tempo chuvoso	x	x	x	x
C10	10/02/2011	8	M3	Tempo chuvoso	x	x	x	x
C11	23/05/2011	8	M3	Tempo seco	x	x		x
C12	30/05/2011	8	M3	Tempo chuvoso	x	x		x
C13	15/07/2011	8	M4 e M5	Tempo seco	x	x		x
C14	06/09/2011	8	M4 e M5	Tempo chuvoso	x	x		x

Legenda:

Ci: identificação da campanha

n: número de amostras

SST: sólidos suspensos totais

CQO: carência química de oxigénio

UVlab: espectro UV-Vis adquirido em laboratório

UVsitu: espectro UV-Vis adquirido in situ

Com estes pressupostos foi concebido e executado um suporte flutuante especificamente adaptado à sonda submersível. Este suporte baseia-se num sistema rígido que envolve a sonda, protegido por cilindros de espuma de poliuretano (com a dupla função de proteção do equipamento e de flutuação), ancorado na caixa de visita em 4 pontos. A estrutura é submersível e bastante leve, para além de permitir uma fácil montagem, desmontagem e limpeza. Adicionalmente foi desenvolvido um sistema de autonomia energética portátil, que consiste numa bateria associada a um conversor de corrente, que assegura o funcionamento da sonda e de um computador portátil sem necessidade de recurso à rede fixa de energia elétrica (Figura 3). Foi efetuada a recolha de amostras que foram, dentro das 24 horas seguintes, analisadas em laboratório para determinação de valores para os parâmetros SST e CQO utilizando os métodos padronizados usuais. Foram adquiridos espectros UV-Vis destas amostras num espectrofotómetro de bancada (Specord 200,

Analytik Jena, Alemanha), numa célula de 1 cm de percurso ótico, utilizando água destilada como referência.

No caso em estudo, desenvolveram-se modelos PCA para se avaliar o potencial da aquisição de espectros UV-Vis para deteção de situações anómalas em drenagem urbana.

No desenvolvimento da metodologia PLS para estimativa de SST e CQO, foram comparados três modelos distintos:

- Modelo A - modelo PLS com base em espectros adquiridos em laboratório.
- Modelo B - modelo PLS com base em espectros adquiridos *online*.
- Modelo C - modelo global da sonda com base em espectros *online*.

Os valores de $RMSE_{rel}$ para estes modelos foram calculados usando dados de amostras não utilizadas na construção dos mesmos.



Figura 3 – Sistema de suporte desenvolvido para a sonda UV-Vis submersível.

Implementaram-se os modelos PCA e PLS com recurso ao *software* Matlab 6.0 (The MathWorks Inc., EUA) com o suplemento PLS toolbox 3.0 (Eigenvector Research Inc., EUA).

5. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS

Os espectros obtidos em cada campanha foram submetidos a uma análise matricial PCA para pesquisa de tendências em séries. Posteriormente, explorou-se a relação entre os espectros UV-Vis e os parâmetros SST e CQO, por aplicação de modelos PLS. O presente artigo apresenta um resumo dos principais resultados. Podem consultar-se versões mais completas em Brito (2012) e em Brito *et al.* (2013).

A aplicação de modelos PCA aos espectros obtidos em cada campanha permitiu concluir que, para uma dada secção de monitorização, se o objetivo for a caracterização detalhada do efluente num determinado período, poderá ser conveniente construir modelos específicos para esse período (por exemplo, um modelo PCA para tempo seco e outro para tempo de chuva), uma vez que estes modelos poderão ser distintos.

Apresenta-se na Figura 4, a título de exemplo, um gráfico de *scores* ilustrativo do potencial da metodologia para identificação de afluências pluviais. Nesta figura, verifica-se que os espectros adquiridos em tempo de chuva se isolam no 2º quadrante. Se o objetivo for a identificação de alterações globais na matriz de qualidade por ocorrência de precipitação, pode desenvolver-se um modelo para os espectros de tempo seco, e, à medida que se forem adquirindo novos espectros, verifica-se se estes se destacam no gráfico de dispersão.

Para um dado coletor, quando se dispõe de informação relativa a duas secções de medição em série, a robustez de um modelo PCA apenas para um local

beneficia, naturalmente, de apenas se considerar os respetivos espectros. O objetivo da monitorização pode ser a identificação de situações anómalas ou de alterações na matriz de qualidade do efluente, por exemplo, por afluência de caudais com características diferentes. Para esse caso, pode desenvolver-se o modelo PCA com os espectros de jusante, e inserir-se posteriormente, no mesmo, os espectros de montante. Esta estratégia poderá permitir a localização relativa da afluência indevida, utilizando espectros colhidos nos dois locais, quando da ocorrência. Se apenas o espectro de jusante se destacar no gráfico de dispersão (*scores*), é porque a afluência se localiza entre as secções de monitorização; se ambos os espectros se diferenciarem, provavelmente a afluência localiza-se a montante de ambas as secções.

A aplicação dos modelos PLS para estimativa de SST e CQO com base em espectros UV-Vis, apresentou resultados bastante satisfatórios. À semelhança do ocorrido nos modelos PCA, verificou-se ser preferível implementar modelos específicos consoante o local em estudo e o registo climatérico. A utilização do espectrofotómetro submersível apresentou também um potencial elevado, com todos os modelos em comparação a obter, genericamente, classificações de *Bom* ou *Muito Bom*, segundo os limites do Quadro 1. A título de exemplo, apresentam-se na Figura 5 as classificações obtidas para os Modelos A, B e C. Não se apresentam resultados relativos ao local M1, por não estarem disponíveis espectros *online*, sendo apenas possível desenvolver modelos A. Para o caso do local M3, desenvolveram-se modelos B e C distintos para o subconjunto de amostras para as quais estavam disponíveis espectros em laboratório (M3_1) e para o subconjunto de amostras para as quais estavam disponíveis espectros *online* (M3_2).

O desempenho apresentado pelos Modelos C (modelo interno do equipamento) foi sistematicamente inferior ao dos restantes modelos, estando esta

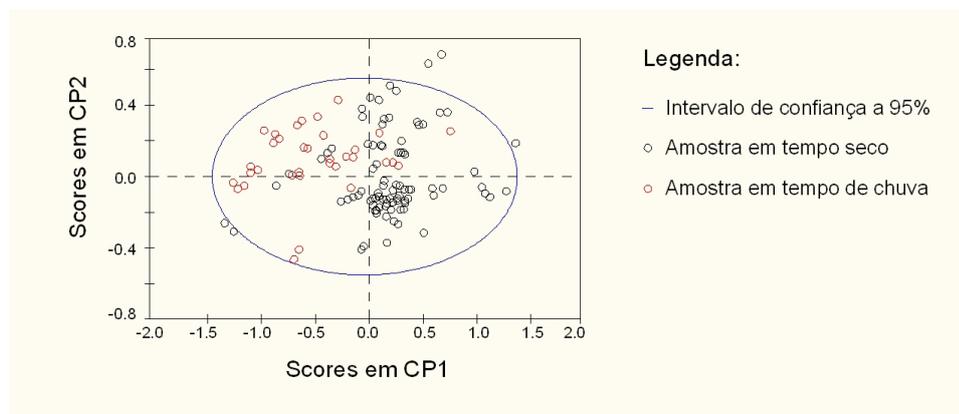


Figura 4 – Gráfico de scores dos dois primeiros componentes principais do modelo PCA para espectros UV-Vis do local M2: destaque dado às amostras em tempo de chuva.

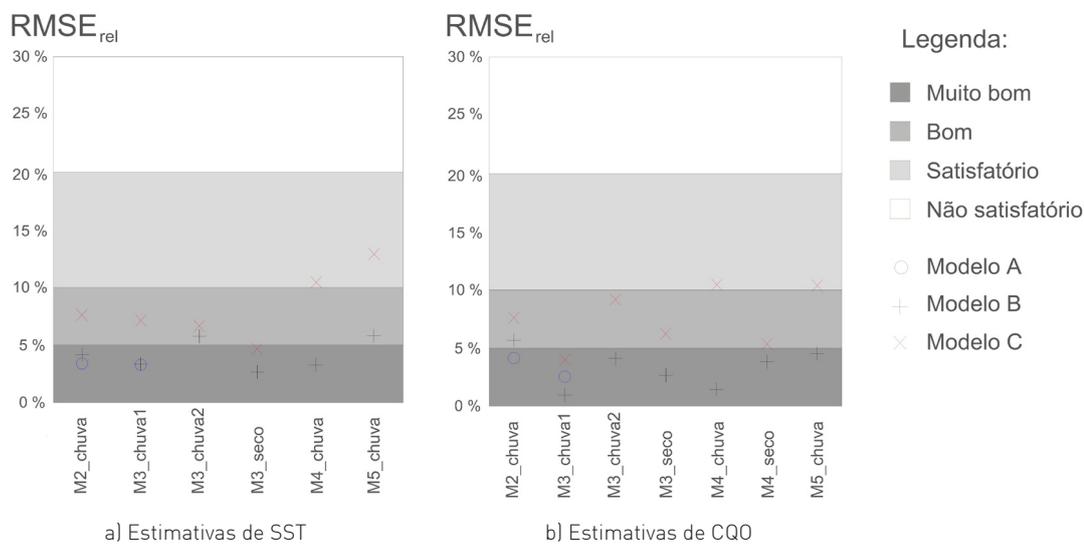


Figura 5 – Classificação, segundo o critério do valor de $RMSE_{rel}$, dos Modelos A, B, e C para amostras colhidas nos locais M2 a M5.

classificação genericamente associada a locais com características hidráulicas do escoamento menos favoráveis. Para o parâmetro $RMSE_{rel}$, os modelos C apresentaram resultados piores para os locais M4 e M5. Estes resultados podem ter ficado a dever-se, no caso de M4, à turbulência do escoamento e à presença de bolhas de ar no fluido, que poderão ter sido responsáveis por eventuais distorções no formato do espectro, comprometendo a representatividade da amostra. No caso de M5, este salienta-se pela tranquilidade do escoamento, o que, associado a uma secção de grandes dimensões, poderá ter conduzido a estratificação do fluido e comprometido, também, a representatividade da amostra. Estas características podem ter conduzido aos valores superiores de erro observados.

Não obstante, mesmo nestes locais foi possível melhorar as estimativas proporcionadas pelos espectros *online* por utilização do Modelo B. Pode assim perspetivar-se uma estratégia em que se efetue monitorização *online* em contínuo, com processamento adicional de espectros através de modelos estatísticos PLS aperfeiçoados, em complemento aos valores fornecidos pela calibração interna da sonda.

6. CONCLUSÕES

A monitorização da qualidade das águas residuais, em sistemas de drenagem urbana, não é usual e, quando efetuada, baseia-se em campanhas pontuais e de curta duração. No entanto, a caracterização da qualidade dos efluentes é fundamental para a avaliação de eventuais impactos no meio recetor, quando ocorrem descargas diretas, e para apoiar a operação das estações de tratamento de águas residuais (ETAR).

No âmbito do presente artigo avalia-se a aplicação da espectrofotometria UV-Vis *in situ* a sistemas de drenagem, designadamente para deteção de aflúncias anómalas e para estimativa de valores dos parâmetros SST e CQO da água residual.

Os resultados permitem concluir que a monitorização *in situ* pode ser utilizada para deteção de situações anómalas, no que respeita a alterações de qualidade do efluente em coletores de águas residuais. Pode também dizer-se que a espectrofotometria, com aquisição de espectros *online* ou em laboratório, associada ao recurso a modelos PLS para estimativa de SST e CQO, constitui uma estratégia com potencial elevado para o controlo operacional de sistemas de drenagem urbana. Nos locais com condições de instalação que se afastam das ideais pode, mesmo assim, obter-se resultados interessantes.

Em síntese, considera-se que a aplicação de técnicas de espectrofotometria *in situ* a sistemas de drenagem urbana constitui um avanço significativo

para monitorização em contínuo e apoio ao controlo operacional das infraestruturas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) o apoio financeiro prestado através do Projeto SIMAI - Sistemas de Monitorização e Aviso em Infraestruturas de drenagem urbana (PTDC/AAC-AMB/102634/2008). R. S. Brito e N. D. Lourenço agradecem o apoio da FCT através das bolsas, respetivamente, de doutoramento [ref.ª SFRH/BD/46665/2008] e de pós-doutoramento [ref.ª SFRH/BPD/31497/2006]. Os autores agradecem à SANEST, S. A. e à SIMTEJO, S. A. todo o apoio logístico que possibilitou a realização das campanhas experimentais.

BIBLIOGRAFIA

- Baures E., Helias E., Junqua G., Thomas O. J., 2007. Fast characterization of non domestic load in urban wastewater networks by UV spectrophotometry. *J. Environ. Monit.*, Vol. 9, 959965.
- Bertrand-Krajewski J. L., Laplace D., Joannis C., Chebbo G., 2000. Mesures en hydrologie urbaine et assainissement. Editions Technique & Documentation. p. 792.
- Bonakdari H., Larrarte F., Joannis C., Levacher D., 2007. Une méthodologie d'aide à l'implantation de débitmètres en réseaux d'assainissement. *25^{èmes} rencontres de l'AUGC*.
- Brito R.S., 2012. Monitorização de variáveis hidráulicas e de qualidade da água em drenagem urbana. *Tese de Doutoramento*. Lisboa. IST/UTL, p. 402.
- Brito R.S., Pinheiro H.M., Ferreira F., Matos J. S., Lourenço, N.D., 2013. In situ UV-Vis spectroscopy to estimate COD and TSS in wastewater drainage systems. *Urban Water J.*, Aceite para publicação.
- Gomes P., 1998. Variabilidade da precipitação em Portugal e relações com o sistema oceano - atmosfera no Atlântico Norte. *Finisterra*, XXXIII., Vol. 66, 77-89.
- Gruber G., Bertrand-Krajewski J.L., De Bénédittis J., Hochedlinger M., Lettl W., 2006. Practical aspects, experiences and strategies by using UV/VIS sensors for long-term sewer monitoring. *Water Practice & Technology*, Vol. 1.
- Gruber G., Winkler S., Pressl A., 2005. Continuous monitoring in sewer networks - an approach for quantification of pollution loads from CSOs into

- surface water bodies. *Water Sci. Technol.*, Vol. 52 (12), 215-223.
- Hulsmann A., 2011. Prepared. D3.1.3 A common protocol for sensor testing. <http://www.prepared-fp7.eu/prepared-publications>. Consultado a 12/05/2012. p. 39..
- Kresta J., 1992. Application of Partial Least Squares to problems in chemical engineering. *PhD Thesis*. McMaster University, Canada, 192.
- Langergraber G., Fleischmann N., Hofstaedter F., Weingartner A., 2004. Monitoring of a paper mill wastewater treatment plant using UV/VIS spectroscopy. *Water Sci. Technol.*, Vol. 49 (1), 9-14.
- Lourenço N.D., Chaves C. L., Menezes J. C., Novais J. M., Pinheiro H., Diniz D., 2006. A espectroscopia ultravioleta-visível na prevenção de descargas não-conformes de águas residuais industriais. *Engenharia Química - Indústria, Ciência e Tecnologia*, Vol. 4. 56eq-62eq.
- 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 Sci. Technol.*, Vol 57 (10), 1587-1593.
- Ojeda C. B., Sánchez Rojas F., 2009. Process analytical chemistry. Applications of ultraviolet/visible spectrometry in environmental analysis. An overview. *Appl. Spectrosc. Rev.*, Vol. 44, 245-265.
- OTHU, 2009. Rapport d'activité scientifique 2006/2008. *Fédération d'équipes de recherche OTHU*.
- Pouet M. F., Baurès E., Vaillant S., Thomas O., 2004. Hidden isosbestic point(s) in UV spectra. *Appl. Spectrosc.*, Vol. 58, 486 - 490.
- Romero R., Ramis C., Guijarro J.A., Sumner G., 1999. Daily rainfall affinity areas in Mediterranean Spain. *Int. J. Climatology.*, Vol. 19, 557-578.
- Rieger L., Langergraber G., Siegrist H., 2006. Uncertainties of spectral in situ measurements in wastewater using different calibration approaches. *Water Sci. Technol.*, Vol 53 (12), 187-197.
- Thomas O., Baurès E., Pouet M.F., 2005. UV spectrophotometry as a non-parametric measurement of water and wastewater quality variability. *Water Qual. Res. J. Can.*, Vol. 40 (1), 5158.
- Torres A., Bertrand-Krajewski J.L., 2006. Amélioration des algorithmes d'étalonnage d'un spectromètre UV-visible pour le mesurage in situ en continu des polluants dans les effluents urbains. *24^{èmes} Rencontres AUGC*, 1-8.
- Torres A, Bertrand-Krajewski J. L., 2008. Partial Least Squares local calibration of a UV-visible spectrometer used for in situ measurements of COD and TSS concentrations in urban drainage systems. *Water Sci. Technol.*, Vol 57 (4), 581-588.
- Van der Broeke J., Langergraber G., Wiengartner A., 2006. On-line and in-situ UV/vis spectroscopy for multi-parameter measurements: a brief review. *Spectroscopy Europe*, Vol. 18 (4).
- Vanrolleghem P.A., Lee D.S., 2003. On-line monitoring equipment for wastewater treatment processes: state of the art. *Water Sci. Technol.*, Vol. 47 (2), 1-34.
- WaPug, 2002. *Code of practice for the hydraulic modelling of sewer systems*. Version 3.001. United Kingdom. Wastewater Planning Users Group.
- White D., Richman M., Yarnal B., 1991. Climate regionalization and rotation of principal components. *Int. J. Climatology.*, Vol. 11, 1-25.
- Wold H., 1966. Estimation of principal components and related models by iterative least squares. P.R. Krishnaiah (Ed.). *Multivariate Analysis*, 391-420.
- Wold S., Esbensen K., Geladi P., 1987. Principal component analysis. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, Vol. 2 (1-3), 37-52.