

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS
CÂMPUS GOIÂNIA
COORDENAÇÃO DO MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS



Ana Paula Caponi

**ANÁLISE DE ÁGUA BRUTA DO RIO MEIA PONTE ATRAVÉS DE
ESPECTROSCOPIA UV E QUIMIOMETRIA**

Goiânia, 2018

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS
CÂMPUS GOIÂNIA
COORDENAÇÃO DO MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS

Ana Paula Caponi

ANÁLISE DE ÁGUA BRUTA DO RIO MEIA PONTE ATRAVÉS DE
ESPECTROSCOPIA UV E QUIMIOMETRIA

Dissertação apresentada ao programa de Pós Graduação *Scripto Sensu* em Tecnologia de Processos Sustentáveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, como requisito para obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Processos Sustentáveis.

Área de concentração: Fontes Alternativas de Água.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Schimidt.

Goiânia, 2018

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS
IFG
CÂMPUS GOIÂNIA
COORDENAÇÃO DO MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS

Ana Paula Caponi

ANÁLISE DE ÁGUA BRUTA DO RIO MEIA PONTE ATRAVÉS DE
ESPECTROSCOPIA UV E QUIMIOMETRIA

Dissertação apresentada ao programa de Pós Graduação *Scripto Sensu* em Tecnologia de Processos Sustentáveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, como requisito para obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Processos Sustentáveis.

Área de concentração: Fontes Alternativas de Água.

Orientação Professor: Dr. Fernando Schimidt.

Professor Dr. Fernando Schimidt, IFG – Câmpus Goiânia

Professor Dr. Lucas Nonato de Oliveira, IFG – Câmpus Goiânia

Professor Dr. Renato Rosseto, UEG – Câmpus Anápolis

Julgado em: ___/___/___

Obs.:

C1734a Caponi, Ana Paula.
Análise de água bruta do Rio Meia Ponte através de espectroscopia UV e quimiometria / Ana Paula Caponi. – Goiânia: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, 2018.
63 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Schimidt.

Dissertação (Mestrado) – Mestrado em Tecnologia de Processos Sustentáveis, Coordenação do Programa de Mestrado em Tecnologia de Processos Sustentáveis, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás.
Inclui anexo.

1. Compostos nitrogenados. 2. Espectroscopia UV. 3. Rio Meia Ponte (GO). I. Schimidt, Fernando (orientador). II. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me dar forças e me conceder a graça de estar concluindo mais uma etapa de minha vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Fernando Schimidt, agradeço pela confiança, paciência, atenção e por ter acreditado em nosso trabalho. Muito obrigada pelas orientações e por ter me proporcionado grandes aprendizados.

Agradeço aos Professores Dr. Fernando Pereira de Sá e Dra. Mariângela Fontes Santiago pela permissão de uso de seus laboratórios para a realização da pesquisa e ao Técnico Alessandro Ribeiro de Sousa por toda ajuda prestada no decorrer das análises.

Aos meus pais, Maria de Fátima Davi e Vilmar Caponi, por todo apoio e dedicação, por não terem medido esforços para que eu cumprisse minha jornada, se hoje estou aqui eu devo tudo a eles.

Aos meus familiares e a todos os meus amigos, em especial meus avós e meu irmão, que acreditaram em mim e sempre me deram forças para continuar.

Agradeço a todos os professores do mestrado do Instituto Federal de Goiás/ Câmpus Goiânia, que tanto contribuíram para minha formação.

A todos que de alguma forma contribuíram, torceram e acreditaram em mim.

Obrigada!

Ana Paula Caponi.

RESUMO

A água é um recurso essencial para a vida na Terra. Por esse motivo é crescente a preocupação com a qualidade dos corpos hídricos. Compostos nitrogenados em diferentes estados de oxidação quando presentes na água são indícios de poluição, ou seja, descarte inadequado de esgoto. Esses compostos, principalmente nitrato e nitrito, podem trazer sérios riscos à saúde humana e ao meio ambiente. Nesse sentido, o presente trabalho visa o desenvolvimento de uma metodologia de análise de compostos nitrogenados (nitrato e nitrito) na água do Rio Meia Ponte, coletada na cidade de Inhumas, Goiás. Para tal, foi simulado uma porção do Rio em condições experimentais controladas em laboratório através de um volume fixo de 2,0 L (disposto em um béquer), sob agitação magnética constante e sem interrupção durante 17 dias. Neste período, foi adicionado no sexto dia 49 mg de matéria orgânica (extrato de carne, extrato de levedura e sacarose) simulando um aporte antropogênico. Diariamente foram feitas análises dos seguintes parâmetros físico-químicos no béquer: pH, oxigênio dissolvido (OD), temperatura da água, condutividade, potencial redox e turbidez. Foi coletada diariamente (após as medições dos parâmetros) uma alíquota de 5,0 mL e obtido seu espectro UV na região entre 190 e 400 nm. Foi também feita a determinação das concentrações dos compostos amônia, nitrato total e nitrito total através de espectroscopia Visível, com emprego de kit colorimétrico específico para estes compostos. Com os resultados obtidos foram elaborados modelos de calibração multivariada PCR (Regressão de Componentes Principais) e PLS (Regressão por Mínimos Quadrados Parciais) com o *software* livre Chemoface. Construiu-se uma matriz com 54 colunas referentes aos espectros de absorção UV (190 a 243 nm) da água bruta e 6 colunas referentes aos parâmetros físico-químicos, que foi utilizada como dados de entrada (total de 60 pontos). Para os dados de saída dos modelos PCR e PLS foram utilizadas as concentrações dos compostos amônia, nitrato e nitrito. O modelo PLS se mostrou mais adequado, pois apresentou erros de predição menor em relação ao modelo PCR. Foi obtido com o modelo PLS um erro RMSEp médio de 0,39 mg/L para a amônia, 1,12 mg/L para o nitrato e 0,147 mg/L para o nitrito considerando dois conjuntos de validação com 3 amostras. Para o modelo PCR foi obtido um erro RMSEp médio de 0,68 mg/L para a amônia, 1,61 mg/L para o nitrato e 0,282 mg/L para o nitrito considerando dois conjuntos com 3 amostras. Os resultados apresentados neste trabalho mostram que os modelos PCR e PLS podem ser utilizados para avaliar algumas espécies em água bruta de rio.

PALAVRAS-CHAVE: análise de água bruta; compostos nitrogenados; espectroscopia UV; PLS; PCR

ABSTRACT

Water is an essential resource for life on Earth. For this reason the concern with the quality of the water bodies is increasing. Nitrogen compounds in different states of oxidation when present in the water are signs of pollution, that is, inappropriate disposal of sewage. These compounds, especially nitrate and nitrite, can pose serious risks to human health and the environment. In this sense, the present work aims at the development of a methodology for the analysis of nitrogen compounds (nitrate and nitrite) in the water of the River Meia Ponte, collected in the city of Inhumas, Goiás. A portion of the river was simulated under controlled experimental conditions in the laboratory through a fixed volume of 2.0 L (in a beaker), under constant magnetic stirring and without interruption for 17 days. In this period, 49 mg of organic matter (meat extract, yeast extract and sucrose) was added on the sixth day, simulating an anthropogenic contribution. Analyzes of the following physical-chemical parameters were performed daily in the beaker: pH, dissolved oxygen (DO), water temperature, conductivity, redox potential and turbidity. A 5.0 mL aliquot was collected daily (after the measurements of the parameters) and its UV spectrum was obtained in the region between 190 and 380 nm. The concentrations of ammonia, total nitrate and total nitrite were also determined by visible spectroscopy, using a colorimetric kit specific for these compounds. With the results obtained were elaborated models of multivariate PCR (Regression of Principal Components) and PLS (Regression by Partial Least Squares) with the free software Chemo-face. A matrix was constructed with 54 columns corresponding to the UV absorption spectra (190 to 243 nm) of the raw water and 6 columns referring to the physical-chemical parameters, which was used as input data (total of 60 points). For the output data of the PCR and PLS models, the concentrations of the ammonia, nitrate and nitrite compounds were used. The PLS model was more adequate, since it presented smaller prediction errors in relation to the PCR model. A mean RMSEp error of 0.39 mg/L for ammonia, 1.12 mg/L for nitrate and 0,147 mg/L for nitrite was obtained considering two sets with 3 samples. For the PCR model, a mean RMSEp error of 0.68 mg/L for ammonia, 1.61 mg/L for nitrate and 0.282 mg/L for nitrite was obtained considering two sets with 3 samples. The general results indicated that the models could be used to predict the concentration of some species in raw water of water bodies.

KEYWORDS: raw water analysis; nitrogen compounds; UV spectroscopy; PLS; PCR

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Nascente do Rio Meia Ponte, situada na região de Itauçu.....	16
Figura 2: Sub-bacias hidrográficas do Rio Meia Ponte.	17
Figura 3: O ciclo do nitrogênio.....	20
Figura 4: Rio Eutrofizado.....	25
Figura 5: Fluxograma dos métodos de calibração.....	29
Figura 6: Coleta de água bruta na ETA de Inhumas-GO.	34
Figura 7: Esquema experimental do rio em laboratório.....	35
Figura 8: Espectros de Absorbância obtidos.	38
Figura 9: Espectros UV- região de estudo utilizada, tratado com primeira derivada.	38
Figura 10: Curva de Calibração Nitrato.	40
Figura 11: Curva de Calibração Nitrito.	41
Figura 12: Curva de Calibração Amônia.....	41
Figura 13: Sólidos suspensos coagulados na parede e no fundo do béquer.	46
Figura 14: Curva com amostras de calibração para Nitrato utilizando PCR para as amostras “A”.....	47
Figura 15: Curva com amostras de calibração para Nitrito utilizando PCR para as amostras “A”.....	48
Figura 16: Curva com amostras de calibração para Amônia utilizando PCR para as amostras “A”.....	48
Figura 17: Curva com amostras de calibração para Nitrato utilizando PCR para as amostras “B”.....	49
Figura 18: Curva com amostras de calibração para Nitrito utilizando PCR para as amostras “B”.....	50
Figura 19: Curva com amostras de calibração para Amônia utilizando PCR para as amostras “B”.....	50
Figura 20: Curva com amostras de calibração para Nitrato utilizando PLS para as amostras “A”.....	51
Figura 21: Curva com amostras de calibração para Nitrito utilizando PLS para as amostras “A”.....	52
Figura 22: Curva com amostras de calibração para Amônia utilizando PLS para as amostras “A”.....	52
Figura 23: Curva com amostras de calibração para Nitrato utilizando PLS para as amostras “B”.....	53
Figura 24: Curva com amostras de calibração para Nitrito utilizando PLS para as amostras “B”.....	54
Figura 25: Curva com amostras de calibração para Amônia utilizando PLS para as amostras “B”.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores máximos permitidos de compostos nitrogenados na água doce.	14
Tabela 2: Classificação da qualidade da água pelo teor de NH_4^+	23
Tabela 3: Concentrações em mg/L dos compostos Nitrato, Nitrito e Amônia.	42
Tabela 4: Parâmetros físico-químicos analisados na simulação do Rio Meia Ponte.....	44
Tabela 5: Modelo de Variância para as amostras “A” no modelo PCR.	46
Tabela 6: Resultados Obtidos para amostras “A” no modelo PCR.....	47
Tabela 7: Modelo de Variância para as amostras “B” no modelo PCR.....	48
Tabela 8: Resultados obtidos para amostras “B” no modelo PCR.....	49
Tabela 9: Modelo de Variância para as amostras “A” no modelo PLS.	51
Tabela 10: Resultados obtidos para amostras “A” no modelo PLS.....	51
Tabela 11: Modelo de Variância para as amostras “B” no modelo PLS.....	52
Tabela 12: Resultados obtidos para amostras “B” no modelo PLS.....	53

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	13
OBJETIVOS.....	15
1. OBJETIVO GERAL	15
2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
1. BREVE HISTÓRICO DO RIO MEIA PONTE.....	16
2. NITROGÊNIO	18
3. CICLO DO NITROGÊNIO	19
3.1 FIXAÇÃO DO NITROGÊNIO	20
3.2 AMONIFICAÇÃO	21
3.3 NITRIFICAÇÃO	21
3.4 RESPIRAÇÃO DE NITRATO: DESNITRIFICAÇÃO E AMONIFICAÇÃO DE NITRATO	22
4. COMPOSTOS NITROGENADOS	23
4.1 NITROGÊNIO AMONIACAL (NH_3 E NH_4^+).....	23
4.2 NITRATO (NO_3^-).....	24
4.3 NITRITO (NO_2^-).....	24
5. EUTROFIZAÇÃO	25
6. ESPECTROSCOPIA UV-VISÍVEL.....	26
7. QUIMIOMETRIA	28
7.1. MODELO PLS (<i>PARTIAL LEAST SQUARES</i>).....	29
7.2. MODELO PCR (<i>PRINCIPAL COMPONENTS REGRESSION</i>).....	31
8. ESTADO DA ARTE.....	32
METODOLOGIA.....	34
1. SIMULAÇÃO EMPÍRICA DO RIO MEIA PONTE EM LABORATÓRIO.....	34
2. ANÁLISE DAS AMOSTRAS.....	35
3. ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA	37
4. CURVA DE CALIBRAÇÃO	39
RESULTADOS.....	40
1. CURVAS DE CALIBRAÇÃO	40
2. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	43
3. ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA	46
3.1 MODELO DE REGRESSÃO DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCR).....	46
3.2 MODELO DE REGRESSÃO POR MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS (PLS).....	50
4. ANÁLISE DOS MODELOS	54
CONCLUSÃO	56
REFERÊNCIAS	57
ANEXO A	61

LISTA DE ABREVIACÕES

ADP – Adenosina difosfato
ASTM – American society for testing and materials
ATP – Adenosina trifosfato
EMR – Radiação eletromagnética
ETA – Estação de tratamento de água
IFG – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia
N₂ – Nitrogênio elementar ou molecular
N₂O – Óxido nítrico
NH₃ – Amônia
NH₄⁺ – Íons amônio
nm – Nanômetro (unidade)
NO₂⁻ – Nitrito
NO₃⁻ – Nitrato
OD – Oxigênio dissolvido
ORP – Potencial redox
PA – Pureza analítica
PCA – Análise de componentes principais
PCR – Modelo de regressão de componentes principais
pH – Potencial hidrogeniônico
PLS – Modelo de regressão por mínimos quadrados parciais
R² – Coeficiente de correlação
RMSEp – Raiz quadrada da média dos quadrados dos erros de predição
UFG – Universidade Federal de Goiás
UV – Ultra Violeta

INTRODUÇÃO

A água é um bem essencial para a vida na Terra por esse motivo é crescente a preocupação com a qualidade desse recurso tão importante. O aumento populacional e consequentemente o crescimento desordenado de ambientes urbanos tem sido uma das principais ameaças aos corpos aquáticos, principalmente no quesito produtos químicos e esgoto doméstico e industrial. Em sua grande maioria, a água destinada ao consumo é retirada de rios, e geralmente um mesmo manancial que é utilizado para descarte de efluentes é também usado para captação de água para abastecimento (FONSECA, 2013).

O lançamento desordenado e de forma inadequada ou sem o tratamento necessário de esgotos nos rios aliado ao uso de produtos químicos, principalmente fertilizantes tem levado a um excesso de nutrientes nos corpos d'água, uma vez que esses despejos contêm elevadas concentrações de nitrogênio e fósforo.

O nitrogênio é um elemento importante para a vida de muitos seres vivos, principalmente por ser um dos componentes das proteínas. O maior reservatório deste elemento encontra-se na atmosfera, que é composta de 78% de nitrogênio elementar (N_2). Esse elemento é muito pouco reativo e apenas algumas bactérias são capazes de assimilar e convertê-lo de forma a ser aproveitado pelas células. Esse processo é conhecido como Fixação do Nitrogênio, que é o primeiro passo do ciclo do nitrogênio, onde o N_2 poderá ser convertido à amônia, nitrato e nitrito (MANAHAN, 2010).

Os compostos nitrogenados, quando em elevadas concentrações, provocam a degradação dos mananciais. Uma das principais causas para esse declínio da qualidade da água está a Eutrofização do rio. Esse é um processo que ocorre quando o meio aquático está com uma grande quantidade de nutrientes, devido ao acúmulo de matéria orgânica, provocando um crescimento excessivo de organismos, principalmente algas, formando uma densa camada e impedindo a penetração de luz, consequentemente matando a vida no corpo hídrico (ESTEVES, 2011).

Dentre todos os parâmetros usados no controle de qualidade da água, o nitrogênio é um dos mais conhecidos e monitorados. Isso se deve ao fato deste elemento ser constituinte de matéria orgânica e, dessa forma, ser um indicador de poluição. Compostos nitrogenados podem constituir riscos para a saúde dos seres vivos em seus diferentes estados de oxidação (nitrogênio amoniacal, nitrato e nitrito). Dependendo do tempo de exposição à água contaminada com esses compostos, pode ser fatal para algumas espécies de peixes e para humanos.

Esses compostos são os principais responsáveis pelo desenvolvimento de uma doença conhecida como metemoglobinemia, que afeta o transporte de oxigênio no sangue principalmente de bebês, podendo levar à morte. Quando associados a amins também tem grande potencial cancerígeno (POHLING, 2009).

A resolução do CONAMA número 357, de 17 de março de 2005, dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Ficou estabelecido no CONAMA que os valores máximos permitidos de compostos nitrogenados na água doce destinada ao consumo humano são:

Tabela 1: Valores máximos permitidos de compostos nitrogenados na água doce.

Composto	Valor máximo
Nitrato	10 mg/L N
Nitrito	1,0 mg/L N
Nitrogênio Amoniacal	3,7 mg/L N, para $\text{pH} \leq 7,5$
	2,0 mg/L N, para $7,5 < \text{pH} \leq 8,0$
	1,0 mg/L N, para $8,0 < \text{pH} \leq 8,5$
	0,5 mg/L N, para $\text{pH} > 8,5$

Fonte: CONAMA (2005).

Baseado na importância de se fiscalizar compostos nitrogenados nos corpos aquáticos é que esse trabalho se fundamenta. Tendo por objetivo monitorar compostos inorgânicos de nitrogênio na água do Rio Meia Ponte, na cidade de Inhumas, Goiás, através de uma experimentação em laboratório, utilizando a água desse manancial. Esse é um rio de suma importância para todo o estado e principalmente para essa cidade, por ser ele o responsável pelo abastecimento público dessa região.

OBJETIVOS

1. Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo o estudo e o monitoramento das concentrações de Nitrato, Nitrito e Amônia em uma simulação experimental com água bruta do Rio Meia Ponte, localizado na cidade de Inhumas, Goiás, através de modelos matemáticos multivariados (PLS e PCR) e também de Espectroscopia Ultra Violeta (UV).

2. Objetivos Específicos

O estudo da água bruta do Rio Meia Ponte teve como objetivos específicos:

- Simular o Rio Meia Ponte em condições controladas no laboratório, através da adição de matéria orgânica (extrato de carne, extrato de levedura e sacarose) a um recipiente (béquer de 2,0 L) contendo água bruta do rio sob agitação mecânica constante;
- Monitorar a qualidade da água deste modelo através dos parâmetros: turbidez, pH, oxigênio dissolvido, potencial redox, temperatura e condutividade relacionando matematicamente com as concentrações de Nitrato, Nitrito e Amônia;
- Monitorar a qualidade da água deste modelo também através de Espectroscopia UV, relacionando matematicamente com as concentrações de Nitrato, Nitrito e Amônia;
- Utilizar modelos multivariados de Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) e de Regressão de Componentes Principais (PCR) para tratamento/correlação dos resultados.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. Breve Histórico do Rio Meia Ponte

O rio Meia Ponte nasce na Serra dos Brandões, entre os limites de Itauçu e Taquaral de Goiás, a 60 km de Goiânia, e percorre uma extensão de 471,6 km até desaguar no Rio Paranaíba; sua bacia hidrográfica abrange uma área de aproximadamente 12180 km², ou seja, cerca de 4% da área do estado de Goiás (CALIL et al., 2012).

A Figura 1 apresenta a nascente do Rio Meia Ponte, após ter sido recuperada em 1999.

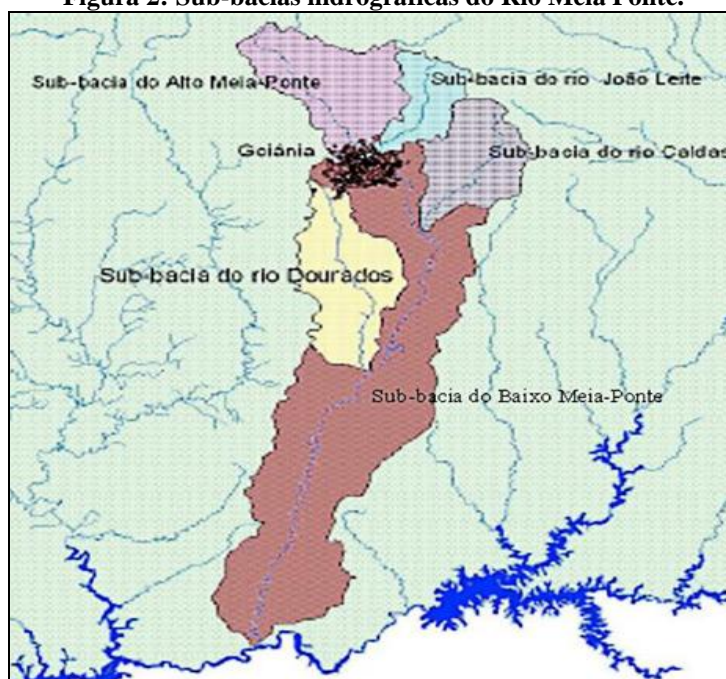
Figura 1: Nascente do Rio Meia Ponte, situada na região de Itauçu.



Fonte: O Popular (2017).

A bacia hidrográfica do Rio Meia Ponte é a mais importante do Estado de Goiás. Sua área territorial engloba 39 municípios, o que equivale a cerca de 40% da população goiana. Essa bacia é subdividida em cinco sub-bacias (Figura 2): Alto Meia Ponte, Ribeirão João Leite, Rio Caldas, Rio Dourados, Baixo Meia Ponte (AAPAC, 2008).

Figura 2: Sub-bacias hidrográficas do Rio Meia Ponte.



Fonte: Associação Ambiental Pró-Águas do Cerrado (2008).

Entre os principais problemas que o Rio Meia Ponte enfrenta, está a poluição de suas águas através de despejo de esgoto inadequado. A bacia hidrográfica do Rio Meia Ponte concentra intensas atividades econômicas, tornando-se assim, uma região extremamente vulnerável à degradação ambiental. Os principais problemas ambientais englobam o crescimento populacional desordenado, a poluição ambiental, o assoreamento dos cursos d'água, a ausência de vegetação nativa, a utilização de defensivos agrícolas e outros fatores (AAPAC, 2008).

Diante da importância desse rio para a população do Estado de Goiás, diversos estudos ambientais têm sido realizados:

- Brandelero (2008) avaliou os processos de transformação do nitrogênio e oxigênio em águas superficiais do Rio Meia Ponte em seu trabalho “Quantificação de parâmetros cinéticos de Nitrogênio e Oxigênio em águas superficiais para aplicação em modelos matemáticos de qualidade da água. Estudo de caso: Rio Meia Ponte” e concluiu que a qualidade da água do Rio estava comprometida, e que a estação de tratamento de esgoto (ETE) não tem cumprido com os padrões da legislação vigente.
- Carvalho e Siqueira (2011), em seu trabalho “Qualidade da água do Rio Meia Ponte no Perímetro Urbano do Município de Goiânia- Goiás” fez uma avaliação da qualidade da água do Rio comparando com a legislação ambiental. Notou que a poluição antrópica é marcante e tem causado desequilíbrios ambientais irreversíveis.
- Azevedo (2012) realizou um trabalho intitulado “Análise da caracterização da água do Rio Meia Ponte, Cidade de Goiânia- Goiás: série histórica 2003 a 2011”. Teve por ob-

jetivo analisar os impactos da urbanização de Goiânia avaliando o índice da qualidade da água do Rio Meia Ponte. Foi apresentado através de gráficos de dados que a passagem do Rio por Goiânia produz processos de degradação na qualidade de suas águas, que antes e após o perímetro urbano tem qualidade razoável e boa, porém no perímetro urbano está na faixa de ruim.

- Barbosa (2015) em “Análise dos parâmetros físico-químicos e metais presente nas nascentes do Rio Meia Ponte”, fez análises na água da nascente do Rio, onde não se deveria encontrar nenhum poluente, porém devido à agropecuária e a não preservação das áreas da nascente as amostras apresentaram contaminação.

No presente estudo, foram coletadas amostras de água do Rio na cidade de Inhumas Goiás, situada entre os municípios de Itauçu, Caturai, Goianira, Brazabranes, Damolândia e Araçu. Inhumas é uma cidade com cerca de 615 km² e 52 mil habitantes. O Rio Meia Ponte é o rio responsável pelo abastecimento de toda a cidade (IBGE, 2018).

2. Nitrogênio

O nitrogênio é um dos elementos químicos de extrema importância para os seres vivos. Este composto é responsável pela composição de moléculas orgânicas como, por exemplo, os aminoácidos que compõem as proteínas. Os animais utilizam o nitrogênio incorporado a esses compostos orgânicos, já as plantas e algas necessitam dele na forma dos íons nitrato e amônio.

As principais fontes deste composto podem ser: a chuva, material orgânico e inorgânico de origem alóctone e a fixação do nitrogênio molecular dentro do próprio meio. Pode estar presente no meio aquático como nitrato (NO₃⁻), nitrito (NO₂⁻), amônia (NH₃), íons amônio (NH₄⁺), óxido nítrico (N₂O), nitrogênio molecular (N₂), nitrogênio orgânico dissolvido (peptídeos, purinas, aminas, aminoácidos, etc.), nitrogênio orgânico particulado (bactérias, fitoplâncton, zooplâncton e detritos), etc. (ESTEVEZ, 2011).

Nota-se que o nitrogênio está presente na natureza nas formas orgânicas e inorgânicas. As espécies inorgânicas são amônio, nitrato e nitrito, além do nitrogênio gasoso no ar. Estes componentes fazem parte do ciclo do nitrogênio e são conversíveis entre si (POHLING, 2009). Quando as concentrações das formas inorgânicas estão muito baixas é que o nitrogênio na forma orgânica se dispõe.

O nitrogênio molecular (N₂) apresenta-se em concentrações altas em ecossistemas aquáticos, porém sua distribuição não é homogênea ao longo da coluna d'água, principalmente

em ambientes mais produtivos. Regiões mais profundas dos ambientes aquáticos (hipolímnio) apresentam-se geralmente saturado com o nitrogênio molecular devido à baixa temperatura (aumenta a solubilidade do N_2) e devido ao processo de desnitrificação (intenso nessa região) (ESTEVES, 2011).

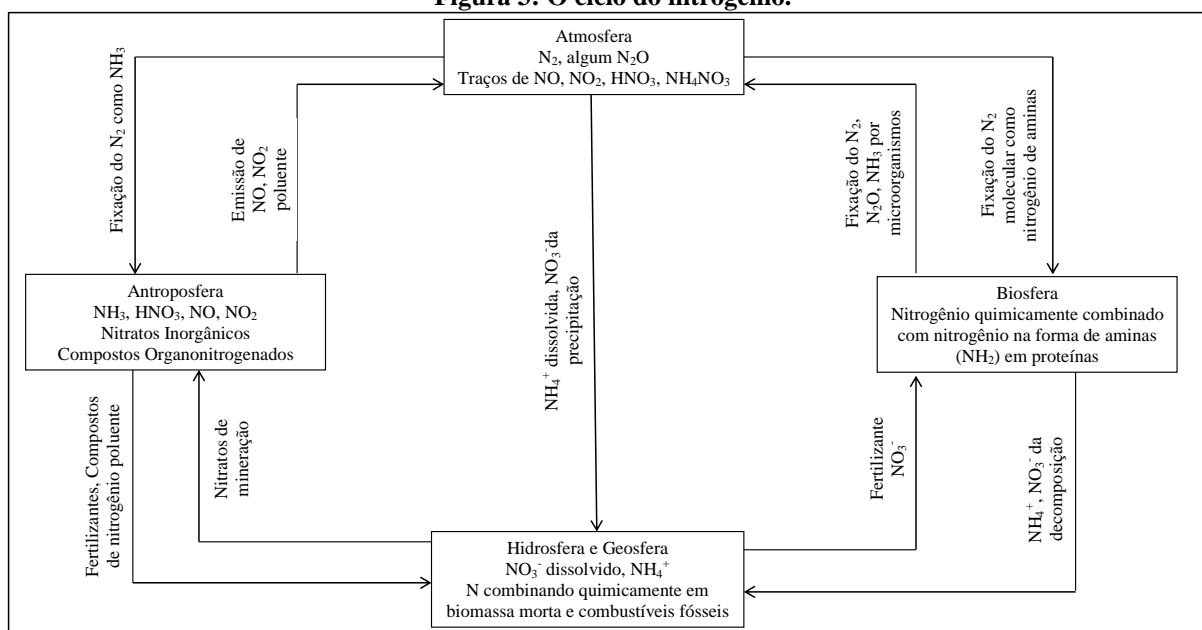
Dentre todos os parâmetros usados para análise de qualidade da água, o nitrogênio é provavelmente o mais conhecido e mais controlado (THOMAS; BURGESS, 2007). Isso se deve ao fato destes compostos serem indicadores de poluição nos corpos aquáticos.

Atividades humanas (como criação de cidades, plantas industriais, pecuária intensiva e agricultura) geram muitos resíduos que podem ser descartados de maneira inadequada nos rios. Nestes dejetos encontram-se os compostos nitrogenados, que é uma das causas da eutrofização, além de serem prejudiciais à saúde humana (CAPODAGLIO; HLAVÍNEK; RABONI, 2015).

O nitrogênio encontrado nos esgotos apresenta-se principalmente na forma amoniacal e na forma de nitrogênio orgânico. O nitrogênio orgânico é facilmente convertido em amoniacal por via bacteriana de decomposição no processo de amonificação. O nitrato e nitrito são formas oriundas da decomposição biológica da matéria orgânica nitrogenada, sendo o nitrito a fase intermediária entre amônia (forma mais reduzida) e nitrato (forma mais oxidada) (BARBOSA et al., 2016).

3. Ciclo do Nitrogênio

O nitrogênio ocorre de maneira preponderante em todas as esferas do ambiente. A atmosfera possui 78% de nitrogênio elementar N_2 , sendo um reservatório inesgotável desse elemento essencial (MANAHAN, 2010). A Figura 3 representa o ciclo desse elemento.

Figura 3: O ciclo do nitrogênio.

Fonte: Manahan, (2010).

Ainda segundo Manahan (2010), esse ciclo descreve os processos de troca do nitrogênio entre a atmosfera, a matéria orgânica e os compostos inorgânicos. Esse ciclo compreende alguns dos processos mais dinâmicos da natureza.

Nas águas naturais os compostos nitrogenados são oriundos da decomposição de plantas e animais ou através de fezes ou urina. São introduzidos nos ambientes aquáticos por infiltração do solo ou por escoamento superficial. Já pela atuação humana são devidos aos meios industriais, drenagem de centros urbanos, uso de fertilizantes e despejo de esgotos sem tratamento adequado nos corpos d'água (BRANDELERO; SIQUEIRA; SANTIAGO, 2010).

A constatação de que o nitrogênio é um nutriente importante para o crescimento de plantas levou a produção e ao uso em larga escala de fertilizantes de nitrogênio, o que representa mais da metade da perturbação humana no ciclo global do nitrogênio (HANRAHAN, 2012).

Nesse ciclo os microrganismos tem grande participação, sendo encontrados representantes de praticamente todos os grupos fisiológicos, eles participam das transformações bioquímicas do ciclo do nitrogênio como fixação do elemento, amonificação, nitrificação, respiração de nitrato (desnitrificação e amonificação do nitrato).

3.1 Fixação do Nitrogênio

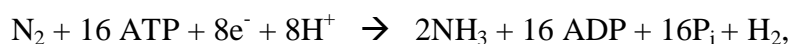
Qualquer processo que resulte na transformação do N_2 atmosférico em outros compostos de nitrogênio é denominado *Fixação do Nitrogênio* (MARTINS et al., 2003). A fixação

biológica do nitrogênio é um processo bioquímico essencial no meio ambiente, necessário ao crescimento de plantas quando se faz ausente fertilizantes químicos (MANAHAN, 2010).

Os organismos procarionte (bactérias e algas cianofíceas) possuem a capacidade de transformar o nitrogênio molecular em nitrogênio proteico, ou seja, são capazes de fixá-lo. Dentre as bactérias aquáticas com essa capacidade estão as *Azotobacter*, algumas espécies de *Clostridium* e as cianobactérias (ESTEVES, 2011). Já para ambientes terrestres as mais importantes são as do gênero *Rhizobium*.

A fixação do nitrogênio molecular (por bactérias e algas) é um processo redutor, em que a amônia é o primeiro produto formado. A energia e os elétrons necessários para que este processo ocorra são obtidos através da fotossíntese, da fermentação ou da respiração. Os organismos fixadores e fotossintetizantes obtêm os elétrons necessários a partir da ferredoxina (que faz parte do sistema de transporte de elétrons da fotossíntese), nestes organismos a energia (ATP) é obtida do sistema de transporte de elétrons. Já para os organismos não fotossintetizantes a ferredoxina fornece hidrogenase, e o ATP (energia) pode originar-se através da respiração (ESTEVES, 2011).

A fixação biológica do nitrogênio pode ser representada pela seguinte meia reação redox, na qual ocorre a redução catalítica de N_2 a NH_3 , NH_4^+ ou nitrogênio orgânico:



sendo que ATP é trifosfato de adenosina, ADP é difosfato de adenosina e P_i é fosfato inorgânico (HANRAHAN, 2012).

3.2 Amonificação

Amonificação é o processo em que o nitrogênio orgânico é convertido em nitrogênio amoniacal, ou seja, é a etapa de formação da amônia (NH_3) durante o processo de decomposição da matéria orgânica por microorganismos envolvendo reações bioquímicas catalisadas por enzimas. Conforme mostra a equação abaixo que usa como exemplo a decomposição da ureia:

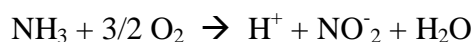


3.3 Nitrificação

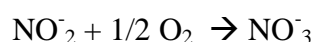
Segundo Diçes e Kargi (2000) a nitrificação é um processo aeróbico usado para a conversão de amônia em nitrato, ou seja, é um processo em que compostos inorgânicos reduzidos

são utilizados como doadores de hidrogênio e através da oxidação destes compostos, os microrganismos obtêm os equivalentes de redução para o processo de síntese. Este processo ocorre em duas etapas: primeiro a amônia é convertida em nitrito por espécies de *Nitrosomonas* e o nitrito é convertido em nitrato por espécies *Nitrobacter* em segunda etapa.

Reação de oxidação da amônia a nitrito:



Reação de oxidação de nitrito a nitrato:



A nitrificação é especialmente importante na natureza porque o nitrogênio é absorvido pelas plantas principalmente como nitrato. Quando os fertilizantes são aplicados sob a forma de sais de amônio ou amônia anidra, uma transformação microbiana para nitrato permite a máxima assimilação de nitrogênio pelas plantas (MANAHAN, 2010).

3.4 Respiração de nitrato: Desnitrificação e Amonificação de Nitrato

Algumas bactérias em condições anaeróbicas são capazes de utilizar o nitrato como “transportador” de oxigênio, reduzindo-o a nitrogênio molecular ou a amônia, possibilitando, assim, que as bactérias oxidem o substrato mesmo na ausência de oxigênio molecular. Essa capacidade das bactérias é chamada de **respiração de nitrato**. Este processo apresenta duas variações: a *desnitrificação* e a *amonificação de nitrato* (ESTEVES, 2011).

A desnitrificação é um processo importante na natureza, é a etapa do ciclo pelo qual o nitrogênio fixado é retornado para a atmosfera. Esse processo ocorre sem a presença de oxigênio, em que o nitrato é convertido em nitrogênio gasoso por organismos desnitrificantes. Ocorre principalmente em sedimentos, que é um local de baixa oxidação e grande quantidade de substrato orgânico.

Os processos de nitrificação e desnitrificação estão ligados, dessa forma, ao término de um período em condições anaeróbicas, nota-se a presença de uma grande quantidade de nitrogênio amoniacal. Quando o meio se torna oxigenado, inicia-se o processo de nitrificação, consumindo grande parte da amônia acumulado. O fenômeno inverso ocorre quando o meio se torna anaeróbio, diminuindo drasticamente a concentração de nitrato devido à sua utilização nos processos de desnitrificação e amonificação do nitrato (ESTEVES, 2011).

Ainda segundo Esteves (2011), a amonificação de nitrato é realizada por algumas bactérias (como *Enterobacter* e *Escherichia*) que em condições anaeróbias reduzem o nitrato a amônia. Esse processo é responsável pelo grande aumento do íon amônio no hipolímnio no início de estratificação térmica, quando ainda há nitrato disponível.

4. Compostos Nitrogenados

4.1 Nitrogênio Amoniacal (NH_3 e NH_4^+)

A amônia (NH_3) é um composto nitrogenado, portanto, faz parte do ciclo do nitrogênio. Sua formação está ligada a atividade microbiana na água. Ela é altamente solúvel em água e reage formando Hidróxido de Amônio (NH_4OH).

Segundo Pohling (2009) a água pura, em condições normais, não poderia conter amônia em quantidades significativas e detectáveis, porém pode ocorrer em concentrações de até 0,1 mg NH_3/L . Níveis excessivos de nitrogênio amoniacal comprometem a qualidade da água. NH_3 é o produto inicial da decomposição de matéria orgânica e sua presença recorrente indica a existência desses resíduos (MANAHAN, 2010).

A presença de amônia em grandes concentrações na água é um forte indicativo de poluição. Essa poluição está ligada às atividades antropogênicas de descartes de efluentes domésticos e industriais, aterros sanitários e escoamento de fertilizantes. A Tabela 2 apresenta a classificação da qualidade da água pelo teor do íon amônio.

Tabela 2: Classificação da qualidade da água pelo teor de NH_4^+ .

Concentração (mg NH_4^+/L)	Qualidade da Água
<0,01	Pura sem problemas
0,1-0,3	Pouco a levemente poluída
0,3-3	Fortemente poluída
>5	Muito forte a extremamente poluída

Fonte: Pohling (2009).

Em águas subterrâneas, a amônia e o íon amônio podem-se formar pela redução de nitrato. Essa redução entre a presença de NH_3 e NH_4^+ depende da temperatura e do pH da água. Em pH 8, apenas 4% do nitrogênio amoniacal se apresenta na forma de NH_3 e os outros 96% na forma de NH_4^+ , enquanto em pH 11 os valores se invertem (POHLING, 2009).

Embora seja um indicativo más condições sanitárias, a presença de NH_4^+ na água não tem efeito tóxico para a saúde humana nem para peixes. Porém a ocorrência de NH_3 pode ser tóxica para peixes, dependendo da sensibilidade da espécie e do tempo de exposição.

4.2 Nitrato (NO_3^-)

O nitrato é um composto nitrogenado com o oxigênio no estado de oxidação mais alto que pode ocorrer com o elemento de nitrogênio. É encontrado em traços nas águas superficiais, mas onde a agricultura é intensa, podem-se encontrar níveis elevados de nitrato devido o uso de fertilizantes (POHLING, 2009).

As principais fontes de poluição dos corpos aquáticos por nitrato são a decomposição de matéria orgânica nitrogenada proveniente de esgoto, excremento de animais e fertilizantes nitrogenados. Ainda segundo Pohling (2009), as águas naturais superficiais podem conter de 0,4 a 10 mg de nitrato por litro de água, quando existe poluição por este composto podem ser encontradas concentrações entre 50 e 100 mg/L de NO_3^- . Águas subterrâneas chega a ter variação de 30 a 4000 mg de NO_3^- , devido a lixiviação dos fertilizantes usados na adubação do solo ou processos de oxidação de compostos orgânicos.

A ingestão de água contaminada por nitrato é tóxica para a saúde humana, podendo causar inclusive a morte. Uma das principais doenças relacionadas a esta ingestão é a chamada metemoglobinemia. Esta doença atinge especialmente crianças nos primeiros meses de vida. A doença é resultante da conversão de nitrato em nitrito. O nitrito combina-se com a hemoglobina no sangue, interferindo na capacidade de transporte de oxigênio, isso acarreta uma mudança de coloração na criança, que passa a ter a pele azulada. Por esse fato, a doença também é conhecida como síndrome do bebe azul.

Outro fato importante está na combinação de nitratos e nitritos com aminas secundárias ou terciárias e amidas presente nos alimentos, que podem se converter a nitrosaminas e nitrosamidas que têm potencial cancerígeno.

4.3 Nitrito (NO_2^-)

O nitrito é um composto de oxigênio e nitrogênio no estado de oxidação intermediária de nitrogênio na água. As fontes de poluição ligadas a essa substância encontram-se as decomposições de compostos orgânicos nitrogenados provenientes de esgoto, como proteínas, proteidas das fezes, ureia de urina, etc. Em águas não poluídas é encontrado em traços de no

máximo 0,001 mg NO_2^-/L , porém quando em quantidades entre 0,2 - 2 mg NO_2^-/L sempre é uma indicação de poluição (POHLING, 2009).

O nitrito é fortemente tóxico para peixes, mas em baixas concentrações não causa problemas à saúde humana. Em concentrações elevadas pode causar os mesmos problemas causados pelo nitrato, em especial causar metemoglobinemia, doença responsável pela coloração azul na pele de crianças devido a falta de oxigenação no sangue. Também é potencialmente perigoso quando associados a aminas, por formar compostos cancerígenos (nitrosaminas).

5. Eutrofização

Segundo Manahan (2010) o termo eutrofização deriva de uma palavra grega e significa “bem nutrido”. Compostos de nitrogênio e fósforo são nutrientes para organismos fotossintetizantes. O aumento da concentração desses compostos no meio aquático são as principais causas da eutrofização, que é o processo responsável pelo crescimento excessivo de plantas nos rios (Figura 4).

Figura 4: Rio Eutrofizado.



Fonte: Igui Ecologia (2018).

A eutrofização pode ser natural ou artificial. Quando de origem natural, a eutrofização é um processo lento e oriundo do acúmulo de nutrientes trazidos pela chuva. Quando a origem é artificial, Rocha, Lougan e Garcia (2009), diz que ela é induzida pela ação do homem e pode ser denominada artificial, cultural ou antrópica. Segundo os autores esse tipo de eutrofização é considerada uma forma de poluição, pois provoca inúmeras mudanças em um ecossistema aquático.

A eutrofização artificial pode ter diferentes origens, como: efluentes domésticos, industriais, atividades agrícolas, incluindo efluentes de sistema de criação de organismos aquáticos e aumento do uso de fertilizantes.

No Brasil, assim como em outros países em desenvolvimento, a maior parte do esgoto bruto é lançada sem nenhum tratamento prévio nos cursos de água. Esse grande aporte de matéria orgânica e poluentes tem sido relatado como principal responsável pela eutrofização nos ambientes aquáticos, gerando crescente preocupação por causa da poluição e contaminação em que se encontram lagos e outros ambientes continentais (MACEDO; TAVARES, 2010).

Segundo Esteves (2011), a eutrofização possui causas e efeitos bem evidentes, em que a principal característica é a quebra da estabilidade do ecossistema (homeostasia). Em um ecossistema aquático a produção de matéria orgânica e o seu consumo e decomposição estão em equilíbrio. A eutrofização rompe esse equilíbrio, fazendo com que o meio produza mais matéria orgânica do que é capaz de consumir e decompor. Este desequilíbrio ecológico é acompanhado de profundas mudanças no metabolismo de todo o ecossistema.

À medida que a concentração dos nutrientes aumenta, há um aumento na produtividade de algas causando um desequilíbrio ecológico do sistema aquático. Compostos nitrogenados, assim como compostos de fósforo, ao serem lançados na água contribuem para o aumento da produção orgânica do sistema, com a elevação da biomassa fitoplanctônica e consequentemente reduzindo a penetração de luz. Em lagos que se encontram em avançado estágio de eutrofização ocorre a produção de gás sulfídrico e metano no sedimento, que é um gás tóxico e pode ocasionar a morte das raízes, provocando uma redução na biomassa de macrófitas aquáticas enraizadas (ESTEVES, 2011) e a morte de peixes.

6. Espectroscopia UV-Visível

A espectrofotometria molecular na região ultravioleta-visível (UV-VIS) é uma técnica analítica que vem sendo empregada há mais de 50 anos para identificação e determinação quantitativa de muitas espécies moleculares inorgânicas, orgânicas e bioquímicas em diferentes tipos de materiais (NASCIMENTO et al., 2010). Baseia-se em medidas de absorção da radiação eletromagnética nas regiões visível e ultravioleta do espectro.

Os processos espectroscópicos dependem do fato de que a radiação eletromagnética (EMR) interage com átomos e moléculas produzindo características de absorção ou emissão. A capacidade do ser humano perceber cores é devido o olho atuar como um detector de EMR. A parte do espectro eletromagnético que o olho pode detectar é conhecida como a região do visível. A propriedade da EMR que determina o alcance da cor percebida é o comprimento de onda (THOMAS; BURGESS, 2007).

Os espectros de absorção molecular nas regiões do ultravioleta e do visível são obtidos em espectrofotômetros de absorção, em que são medidas a quantidade de luz absorvida em função do comprimento de onda. Para moléculas orgânicas essa medição está compreendida na faixa espectral entre 190 e 780 nm.

A amostra é geralmente estimulada aplicando-se energia na forma de calor, energia elétrica, luz, partículas ou por uma reação química. Antes de se aplicar o estímulo, o analito se encontra predominantemente em seu estado de energia mais baixo ou estado fundamental. O estímulo então resulta que algumas das espécies do analito sofrem uma transição para um estado de maior energia ou estado excitado. Obtêm-se informações sobre o analito medindo-se a quantidade de radiação eletromagnética absorvida decorrente da excitação (SKOOG et al., 2013).

O aparecimento de certas bandas de absorção no espectro visível está ligado à presença de certos grupos característicos de átomos nas moléculas. Esses grupos de átomos são chamados *cromóforos* (ATKINS, JONES, 2006), que são grupos funcionais orgânicos não saturados.

A espectrometria está fundamentada na lei de Lambert-Beer, ou somente Lei de Beer, que estabelece uma relação direta entre a absorbância ou transmitância medida, a espessura da amostra e a concentração dos analitos.

Essa lei mostra, quantitativamente, a dependência da concentração das moléculas absorventes e da extensão do caminho sobre o qual ocorre a absorção. À medida que a luz atravessa um meio contendo um analito que absorve, um decréscimo de intensidade ocorre na proporção que o analito é excitado. Para uma solução do analito de determinada concentração, quanto mais longo for o comprimento do caminho do meio através do qual a luz passa, mais centros absorventes estarão no caminho, e maior será a atenuação. Também, para um dado caminho óptico, quanto maior for a concentração de absorventes, mais forte será a atenuação (SKOOG et al., 2013).

De acordo com a lei de Beer a absorbância é diretamente proporcional à concentração das espécies absorventes e ao caminho óptico do meio:

$$A = e.b.c$$

em que e é a absortividade, b o caminho óptico e c a concentração da espécie absorvente. Dessa forma, pode-se calcular as absortividades molares das espécies se a concentração for

conhecida ou pode-se utilizar o valor de absorvância medido para obter a concentração caso a absorvância e o caminho óptico forem conhecidos.

Os espectros de absorção UV-Vis são normalmente obtidos por um espectrofotômetro e consiste em um gráfico da absorvância *versus* o comprimento de onda.

7. Quimiometria

Quimiometria é uma disciplina da química que trabalha com modelos matemáticos e estatísticos, destinada à análise de dados de natureza multivariadas. Surgiu como uma ferramenta para auxiliar na interpretação dos dados complexos gerados nas análises químicas. Segundo Nascimento et al. (2010), tem como objetivo tratar dados de caráter multivariado retirando o máximo de informações presentes em suas matrizes complexas, facilitando assim a interpretação dos mesmos. Diferentes ferramentas quimiométricas são utilizadas, tais como, análise de agrupamento hierárquica (HCA - Hierarchical Cluster Analysis), análise em componentes principais (PCA - Principal Component Analysis), modelagem independente flexível por analogia de classe (SIMCA - Soft Independent Modelling of Class Analogy), dentre outras.

As ferramentas quimiométricas são frequentemente utilizadas em otimização de métodos analíticos. Elas permitem a redução de experimentos laboratoriais, sendo assim, rápidas de implementar e mais econômicas que as abordagens univariadas tradicionais. Este método permite o estudo simultâneo de vários fatores de controle e o desenvolvimento de modelos matemáticos que permitem a avaliação da relevância e significância estatística dos fatores em estudo (TARLEY et al., 2009).

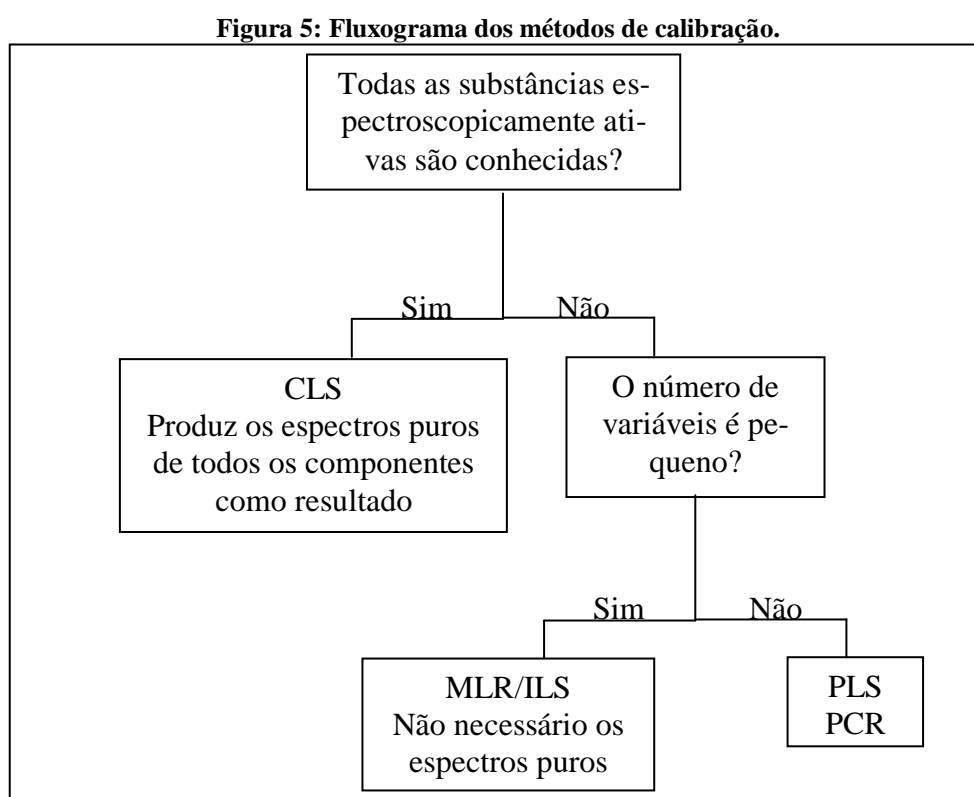
Em análises multivariadas os espectros são dispostos em uma matriz do tipo X ($n \times p$), de variáveis independentes:

$$X_{n \times p} = \begin{bmatrix} X_{11} & \dots & X_{1j} & \dots & X_{1p} \\ X_{i1} & \dots & X_{ij} & \dots & X_{ip} \\ X_{n1} & \dots & X_{nj} & \dots & X_{np} \end{bmatrix}$$

sendo que cada elemento X_{ij} representa um único objeto obtido para a amostra i e variável j . Os objetos serão sempre dispostos em linhas, onde n é o número total de objetos como espectros ou cromatogramas. As variáveis são dispostas em colunas, sendo p o total número de variáveis ou características (picos cromatográficos, comprimentos de onda, etc.) (GODINHO, 2017).

Para se encontrar um algoritmo matemático que produza propriedades de interesse a partir dos resultados registrados pelo instrumento é necessário que se faça a calibração. O Processo de calibração consiste em duas etapas: **MODELAGEM**, que estabelece uma relação matemática entre X e Y (outro conjunto de dados constituídos de variáveis dependentes) e a **VALIDAÇÃO**, que aperfeiçoa a relação no sentido de uma melhor descrição do analito de interesse. Assim o sistema estará apto para ser utilizado em outras amostras (FERREIRA, 2015).

O fluxograma da Figura 5 apresenta um esquema geral de aplicação dos métodos de calibração:



Fonte: Ferreira, (2015).

7.1. Modelo PLS (*Partial Least Squares*)

PLS é um acrônimo que significa uma regressão parcial de mínimos quadrados. A regressão PLS combina características e generaliza análise de componentes principais (PCA) e regressão linear múltipla. Seu objetivo é analisar ou prever um conjunto de variáveis dependentes de um conjunto de variáveis independentes ou preditores. Consegue-se essa previsão extraindo dos preditores um conjunto de fatores ortogonais chamados variáveis latentes que possuem o melhor poder preditivo. A regressão PLS é particularmente útil quando precisamos

prever um conjunto de variáveis dependentes de um conjunto grande de variáveis independentes - isto é, preditores (ABDI, 2010).

Ainda segundo Abdi (2010), o objetivo da regressão PLS é prever Y de X e descrever sua estrutura comum. Quando Y é um vetor e X é uma matriz de classificação completa, esse objetivo pode ser realizado usando regressão múltipla comum. Quando o número de preditores é grande em comparação com o número de observações, X é provável que seja singular e a abordagem de regressão não é mais viável (isto é, por causa da multicolinearidade). Várias abordagens foram desenvolvidas para lidar com o problema da multicolinearidade. Um método, intimamente relacionado à regressão PLS é chamado de regressão de componente principal (PCR), ele executa uma análise de componentes principais (PCA) da matriz X e, em seguida, usa os principais componentes de X como variáveis independentes de um modelo de regressão múltiplo que preveja Y .

As matrizes X e Y são decompostas por PCA por meio das equações:

$$X = TP' + E$$

$$Y = UQ' + F$$

sendo: P e Q são os pesos de X e Y , respectivamente; T e U são os escores de X e Y , respectivamente e E e F representam as matrizes de resíduos de X e Y , respectivamente.

A utilização de escores como dados de entrada para o modelo PLS é realizada através da aplicação do método conhecido como Análise de Componentes Principais (PCA). Esta análise consiste na técnica conhecida como “compressão de dados”, ou seja, transforma-se o conjunto de dados originais em um novo conjunto menor, mas com informação estatística relevante. O PCA produz um redimensionamento das variáveis em um espaço vetorial, sendo então os escores, elementos deste espaço (SILVA; SCHIMIDT, 2016).

No PLS, os valores dos escores nas matrizes T e U são alterados até que o melhor modelo linear seja estabelecido entre eles e assim, a maior covariância entre X e Y seja alcançada. Isso é feito em uma série de etapas, que são repetidas para cada componente principal estimada por meio de um processo iterativo. Uma vez que no cálculo de cada componente principal os valores de concentração dos analitos também são levados em consideração, as componentes principais passam a serem denominadas variáveis latentes (SOUZA et. al, 2013).

Ainda segundo Souza et. al (2013), o número de variáveis latentes a ser utilizado no modelo é determinado pelo procedimento de validação cruzada, *leave-one-out* (“um por vez”). Neste procedimento, uma amostra pertencente ao conjunto de calibração é deixada de

fora, o modelo é construído com as demais amostras e é feita uma previsão da propriedade de interesse para esta amostra empregando um número crescente de variáveis latentes. Este procedimento é então repetido para todas as amostras e um erro médio (RMSECV) é calculado para cada número de variáveis latentes empregadas. O número de variáveis latentes utilizado no modelo será o que não possui variação notável no valor de RMSECV. Caso exista dúvida se dois valores de RMSECV são estatisticamente diferentes, é possível realizar um teste F entre os dois valores, empregando um número de graus de liberdade igual número de amostras do conjunto de calibração.

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum(Yp - Ye)^2}{n}}$$

em que Yp representa o valor previsto de concentração, Ye o valor esperado e n o número de amostras de calibração.

7.2 Modelo PCR (Principal Components Regression)

PCR é a regressão por componentes principais. A diferença básica entre o modelo PCR e o modelo PLS está no fato de que o método PCR é a construção das componentes principais utilizando unicamente as respostas instrumentais (\mathbf{X}) sem levar em consideração informações provenientes das concentrações (\mathbf{y}). Este fato pode se constituir numa fragilidade do método no caso em que o analito de interesse tem um sinal muito fraco e, portanto não influencia fortemente nas primeiras componentes principais, fazendo com que um número maior delas seja necessário para a construção do modelo (FERREIRA, 2015).

O método PCR é definido de acordo com a seguinte combinação de variáveis:

$$Z = XP$$

em que P é a matriz de autovetores da matriz de covariância entre as covariáveis (X), e Z é a matriz dos componentes principais, os quais representam combinações lineares das covariáveis originais (AZEVEDO et al., 2013).

O método PCR utiliza as variações espectrais para calcular as equações de calibração. Como as variações mais significativas no conjunto de calibração são as mudanças no espectro relacionadas às diferentes concentrações das amostras, pode-se calcular um conjunto que represente as mudanças nas absorvâncias em todo o espectro. Essas variações são os autovetores (componentes principais) e as constantes utilizadas para multiplicar os espectros são os

scores (pesos). Uma das formas de calcular os autovetores é através do método PCA (análise de componentes principais) (OLIVEIRA, 2006).

8. Estado da Arte

Devido à importância de se avaliar poluentes no meio ambiente, diversos estudos têm sido feitos para contribuir para a melhora na qualidade da água dos corpos hídricos. Dal Forno e Matos (2016) dizem que não há qualidade de vida sem acesso à água de qualidade, portanto, realizaram um trabalho a fim de estimular propostas de gestão e planejamento das questões associadas ao saneamento básico. Em seu trabalho apresentaram as condições da qualidade da água do arroio Dilúvio, na cidade de Porto Alegre-RS. Ao avaliarem pH, oxigênio dissolvido, demanda bioquímica e química de oxigênio e compostos nitrogenados concluíram que a água do arroio Dilúvio possui padrões de qualidade muito baixo, mostrando assim, a importância da intervenção governamental neste quesito.

De forma semelhante à realizada neste presente estudo, Thebald et al. (2012), avaliou a concentração de compostos nitrogenados em um córrego receptor de efluentes tratados de abate bovino na cidade de Anápolis-GO comparando coma resolução do CONAMA de 2005. Foram analisados nitrogênio orgânico, íon amônio, nitrato e nitrito. Os resultados obtidos mostraram que o descarte de efluente tratado proveniente do abatedouro bovino não alterou a qualidade do corpo hídrico para os parâmetros estudados, porém concluíram que há despejo de esgoto doméstico sem tratamento na água do córrego, reforçando a necessidade de uma maior fiscalização governamental.

Brandelero et al. (2010), também avaliou processos de transformação de compostos nitrogenados na água do Rio Meia Ponte em Goiás. Este rio é de suma importância para o estado, é o responsável por abastecer grande parte da população, por isso é de grande relevância o monitoramento desde rio.

A espectroscopia UV aliada à análises multivariadas tem se mostrado bastante promissoras quando se faz necessário análise de parâmetros de qualidade de água. A técnica reduz a quantidade e o custo das análises realizadas em laboratório. Em 2000, Dahlén et al. já mostrava a importância da utilização das técnicas, quando realizou um trabalho determinando a concentração de nitrato e outros parâmetros para a qualidade da água utilizando espectros UV em combinação com modelagem PLS. Girotto (2007) avaliou estrógenos na água utilizando também ferramentas quimiométricas. As técnicas vêm sendo aprimoradas, porém não são encon-

trados atualmente muitos trabalhos que utilizam, principalmente de técnicas quimiométricas, no controle de qualidade de água.

METODOLOGIA

1. Simulação empírica do Rio Meia Ponte em laboratório

Para a realização do experimento coletou-se 5 litros de água bruta do Rio Meia Ponte. Esta foi realizada na Estação de Tratamento de Água (ETA) da cidade de Inhumas Goiás, antes de passar por qualquer espécie de tratamento. A estação possui uma canaleta por onde chega a água bruta bombeada diretamente do rio. A água foi coletada dessa canaleta conforme apresentado na Figura 6 com um garrafão de plástico limpo (galão de água mineral) cinco dias antes do início do experimento.

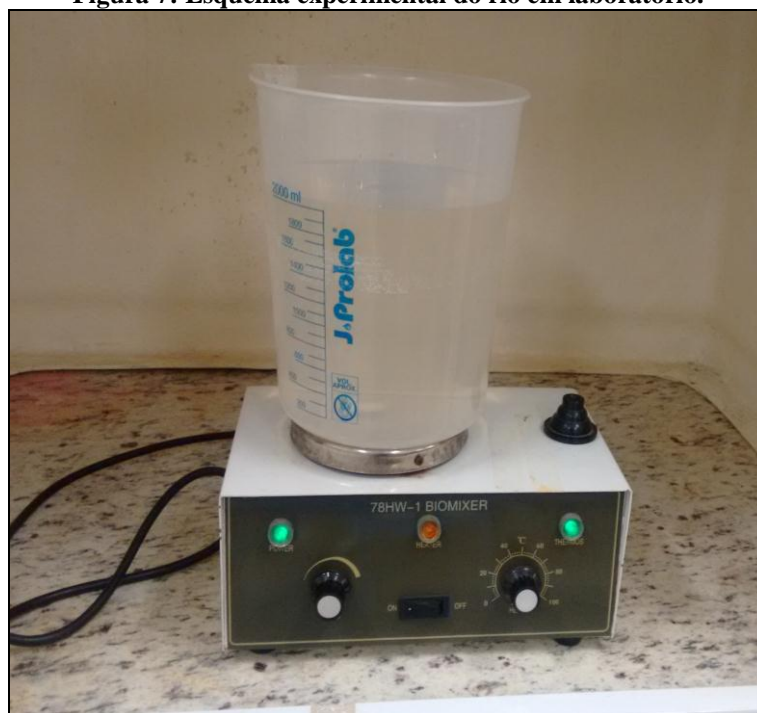
Figura 6: Coleta de água bruta na ETA de Inhumas-GO.



Fonte: Própria.

A amostra de água foi levada para análise no laboratório do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás (IFG) - Câmpus Inhumas. No laboratório foi montado um esquema simulando uma porção do rio em condições controladas (Figura 7) através da agitação constante de um volume fixo de água. Transferiu-se 2,0 litros de água para um béquer de plástico e este foi deixado sob a capela. O sistema foi mantido sob agitação constante, para tal foi utilizada um agitador magnético Biomixer - 78HW e um peixinho magnético adicionado ao béquer.

Figura 7: Esquema experimental do rio em laboratório.



Fonte: Própria.

2. Análise das amostras

As análises foram feitas em amostras de água retiradas do béquer no decorrer de 17 dias consecutivos, dispensados os dias de não funcionamento do câmpus (sábados, domingos e feriados). O experimento teve início no dia 05 de outubro de 2017 e finalizou-se em 01 de novembro de 2017.

Diariamente (durante o experimento) eram feitas análises físico-químicas de turbidez, pH, oxigênio dissolvido, potencial redox, temperatura e condutividade diretamente no béquer de 2,0 L, para essas análises foi utilizado um kit de análises ambientais com sondas multiparâmetros, da empresa Instrutherm. No kit tem-se um medidor de pH, condutividade, temperatura, potencial redox e oxigênio dissolvido. O mesmo medidor é utilizado para a leitura de todos estes parâmetros sendo trocado apenas as sondas destinadas para cada análise. A turbidez foi lida em um turbidímetro da MS Tecnopon Instrumentação. Estes equipamentos Instrutherm possuem uma variação de leitura medida experimentalmente (através da replicata de 5 leituras) de 0,08 mg/L para concentração de OD; 0,1 unidades de pH; 0,05 °C para temperatura; 0,001 mS para condutividade; 4,3 mV para potencial Redox e 0,11 NTU para turbidez.

A estimativa dos principais parâmetros orgânicos para água e efluentes é uma das primeiras aplicações da espectrofotometria UV, pois muitos compostos orgânicos absorvem nessa região. Levando-se em consideração que a existência de matrizes orgânicas complexas, como no caso da água e de efluentes dificulta e encarece as possibilidades de análise de com-

postos orgânicos em técnicas adaptadas a espectrofotometria UV foi a técnica escolhida para determinação dos compostos nitrogenados no presente trabalho (THOMAS E BURGESS, 2007).

Para cada amostra de água bruta foi adquirido um espectro na região do Ultra-Violeta utilizando-se o espectrofotômetro pertencente ao Laboratório de Energia e Meio Ambiente do IFG- Inhumas, da marca BEL Photonics, modelo UV- M51, na faixa de comprimento de onda de 190 a 400 nm. Analisavam-se também as concentrações dos compostos nitrogenados Amônia, Nitrito e Nitrato através de reações colorimétricas com kits específicos utilizando o mesmo equipamento.

Para os compostos nitrogenados foram lidos diariamente as absorbâncias dos compostos coloridos obtidos de reações colorimétricas específicas. Para que esta leitura pudesse ser realizada foi necessário a utilização de Kits colorimétricos adquiridos da empresa Alfakit. Os kits possuem reagentes específicos para identificação de cada espécie nitrogenada a partir das amostras de água bruta, que quando adicionado uma ordem de reagentes próprios, a amostra apresenta uma determinada coloração como resultado final.

Optou-se por utilizar esses kits, por se tratar de uma empresa que trabalha com análises ambientais baseados em métodos oficiais (*Standard Methods*) em seus procedimentos de análise. Os reagentes empregados nos métodos oficiais possuem custo elevado, já os kits da Alfa Kit são mais acessíveis, tendo um custo benefício maior.

Para a amônia o método utilizado pela Alfakit é o azul de Indofenol e a cor desenvolvida é proporcional à concentração de nitrogênio amoniacal presente na amostra (ALFAKIT, 2018). Esta reação colorida teve sua absorbância lida em 400 nm. A metodologia da empresa foi adaptada das literaturas:

- *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22º Ed. 2012. 4500 F. 4-115. Método *Indofenol*.
- NBR 10560 - Águas - Determinação de Nitrogênio Amoniacal - Métodos de Nesslerização, Fenato e Titulométrico.

Para a determinação de nitrito ocorre uma reação colorida com o Ácido Sulfanílico e ligação com Cloridrato de Alfa Naftil amina em meio ácido de coloração rósea, a qual que é proporcional à concentração de nitrito na amostra (ALFAKIT, 2018). Esta reação colorida teve sua absorbância lida em 540 nm. A metodologia da empresa foi adaptada da literatura:

- *FRIES, J. Análisis de Trazas. Métodos Fotometricos Comprobados, 1971*, Método da Naftilamina.

Para a determinação de nitrato o processo é feito através da formação de um composto de coloração rósea, pela reação do ácido sulfanílico com o dicloreto de N-(1-Naftil)-etilenodiamino (ALFAKIT, 2018). Esta reação colorida teve sua absorvância também lida em 540 nm. A metodologia da empresa foi adaptada da literatura:

- *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22° Ed. 2012. 4500 B. 4-120. Método N-(1-naftil)-etilenodiamina.

Para estas análises se fazia necessário a retirada de uma alíquota de 20 mL de água do béquer diariamente, sendo 5 mL para análise de cada composto nitrogenado (indicação do kit colorimétrico) totalizando 15 mL e 5 mL para a varredura do espectro de absorção UV. Essa quantidade era sempre repostada com água “limpa” do rio Meia Ponte ao béquer.

Após seis dias de análise (no 11° dia da experimentação, ou seja, dispensados os sábados, domingos e feriados), adicionou-se ao sistema matéria orgânica simulando a poluição antropogênica. Foram adicionadas uma mistura de 14 mg de extrato de levedura, 16 mg de extrato de carne e 19 mg de sacarose. Durante todos os dias de análise a agitação magnética foi mantida constante (24 h, sob a agitação média do equipamento), mesmo durante os dias de não funcionamento do câmpus. Foram obtidas um total de 17 amostras no final.

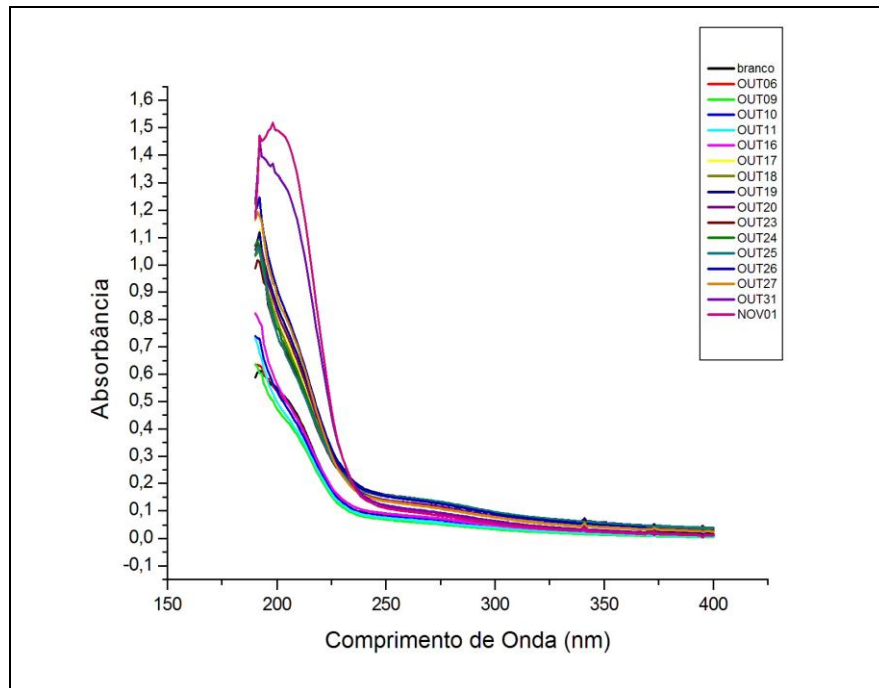
Os espectros UV, os parâmetros físico-químicos e os valores de absorvância dos compostos nitrogenados foram salvos para posterior confecção da matriz dos dados para análise multivariada no *software* livre CHEMOFACE.

3. Análise Quimiométrica

O método de regressão multivariada utilizado para o tratamento de dados deste estudo foram os modelos PLS e PCR, utilizando-se o *software* gratuito CHEMOFACE (passo a passo em anexo A). O modelo PLS tem por objetivo encontrar uma relação entre a matriz de dados de entrada (X) envolvendo os espectros UV e os dados de leitura dos parâmetros físico-químicos das amostras e o vetor que contém as concentrações dos compostos nitrogenados das amostras (Y). O modelo PCR utiliza unicamente as respostas instrumentais dos espectros e parâmetros físico-químicos (dados de entrada X).

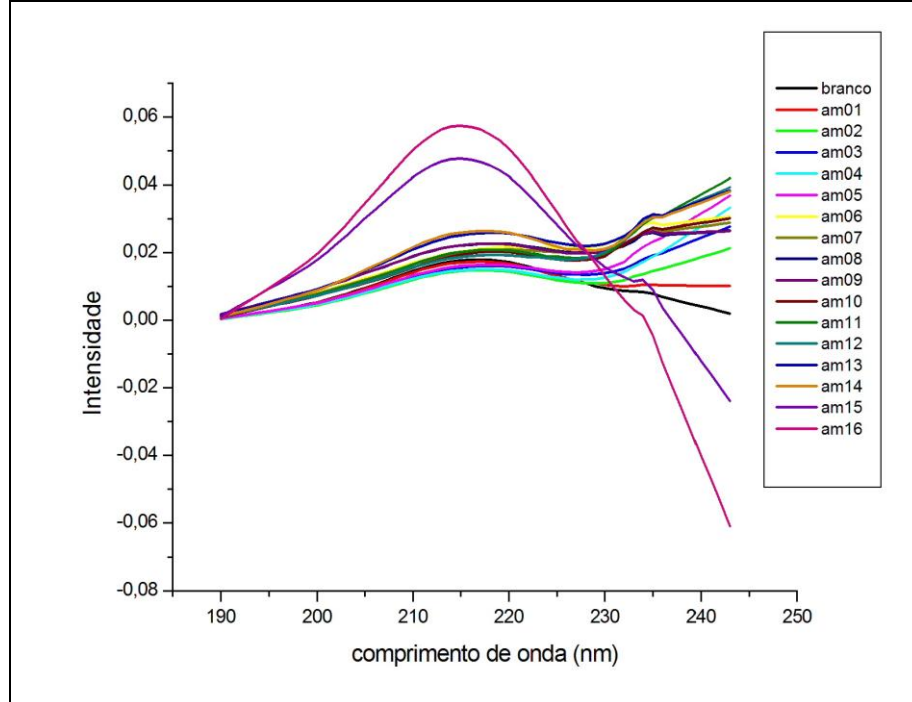
Para a análise Quimiométrica foi selecionada a região espectral entre 190 e 243 nm, pois não foram observadas diferenças significativas para comprimentos de onda superiores a 243 nm. Conforme apresentado nas Figuras 8 e 9:

Figura 8: Espectros de Absorbância obtidos.



Fonte: Própria.

Figura 9: Espectros UV- região de estudo utilizada, tratado com primeira derivada.



Fonte: Própria.

Para o desenvolvimento do modelo multivariado sobre a autodepuração do “corpo hídrico” e acompanhar seu desenvolvimento foram construídos dois conjuntos de dados. Um contendo os espectros UV obtidos das amostras de água e outro contendo os parâmetros físico-químicos (turbidez, temperatura, oxigênio dissolvido, condutividade, potencial redox e pH)

analisados nas mesmas amostras. Com esses dados foi gerada uma matriz contendo 17 linhas e 60 colunas (54 colunas referentes aos espectros e 6 referentes aos parâmetros), que foram utilizados como dados de entrada. Para os dados de saída foram utilizadas as concentrações medidas dos compostos de amônia, nitrato e nitrito, calculadas da curva de calibração feita a partir das análises de cada composto nas mesmas amostras.

Os dados da matriz de entrada foram tratados por derivada de primeira ordem (Figura 10), escalonados na variância e escolhido o número de 3 variáveis latentes (PLS) ou componentes principais (PCR) para serem usadas na calibração segundo recomendação da norma ASTM E1655 – 05/2012 sobre análises espectroscópicas quantitativas multivariadas em função do número total de amostras. As 3 variáveis latentes fornecem 93% de variância acumulada para X e 97 % de variância acumulada para Y. As amostras testadas foram escolhidas de duas formas distintas: uma vez utilizando-se do algoritmo Kennard-Stone fornecido pelo CHEMOFACE e na outra forma as amostras foram escolhidas aleatoriamente. As mesmas foram separadas em conjunto ditos “A” e “B” respectivamente. Escolheu-se aleatoriamente 3 amostras como conjunto de validação, sendo este procedimento repetido duas vezes.

4. Curva de calibração

As soluções para a curva de calibração foram preparadas utilizando nitrito de sódio PA (marca Dinâmica Química Contemporânea LTDA), nitrato de sódio PA (marca Dinâmica Química Contemporânea LTDA) e sulfato de amônia PA (marca Proquimios), por serem facilmente solúveis em água e não possuírem cor. Foram preparadas soluções padrão nas seguintes concentrações em mg/L:

- Amônia: 0,25; 0,50; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0.
- Nitrito: 0,03; 0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,50.
- Nitrato: 0,10; 0,30; 0,50; 0,70; 2,2.

Para construção da curva de calibração para estes três compostos, os máximos de absorvância foram lidos a partir das soluções padrões acima no espectrofotômetro do laboratório ENZIBIO da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal de Goiás (Thermo Scientific, modelo Genesys 10S UV-VIS). Para que pudessem ser lidas foram adicionados a cada solução os reagentes colorimétricos de acordo com métodos padronizados (*Standard Methods*). Os valores foram lidos em triplicata. As leituras dos padrões seguiram o mesmo procedimento utilizando o kit colorimétrico da Alfa kit para as amostras.

Com os dados foi possível a construção dos gráficos de absorvância pela concentração de cada composto.

RESULTADOS

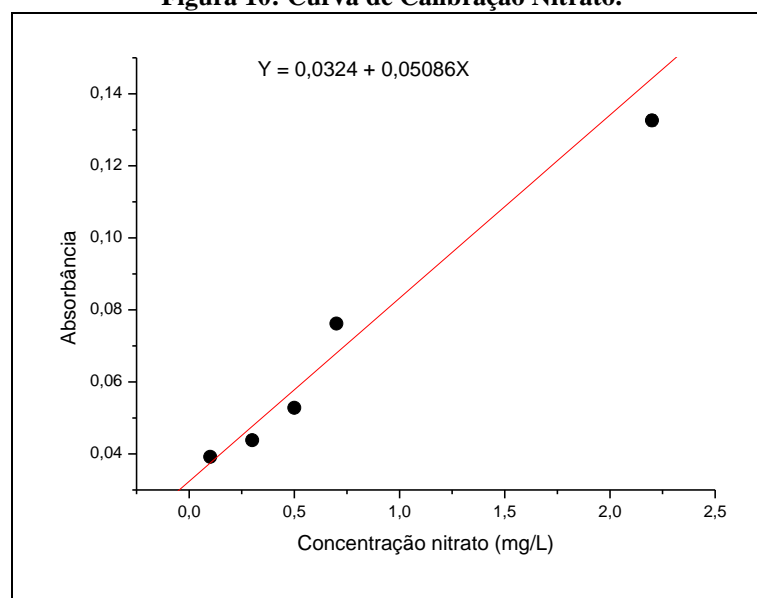
1. Curvas de Calibração

Thomas e Burgess (2007), mostram que procedimentos clássicos para determinação de compostos nitrogenados são relativamente simples para formas específicas de nitrogênio, como nitrato, nitrito e nitrogênio amoniacal. Mas a maioria desses métodos requer um tempo analítico importante e muitas vezes necessitam de reagentes colorimétricos para sua determinação. Dessa forma, as curvas de calibração para determinação das concentrações das espécies nitrogenadas neste trabalho foram feitas seguindo as faixas de concentrações indicadas no kit colorimétrico da empresa Alfa Kit, conforme a espécie a ser determinada.

Os valores foram lidos em triplicata de leitura no espectrofotômetro com barras de erros pequenas nas figuras a seguir. Cada espécie obedeceu as seguintes equações, em que Y representa absorvância e X a concentração do composto em mg/L:

- Curva do nitrato ($R^2 = 0,95$):

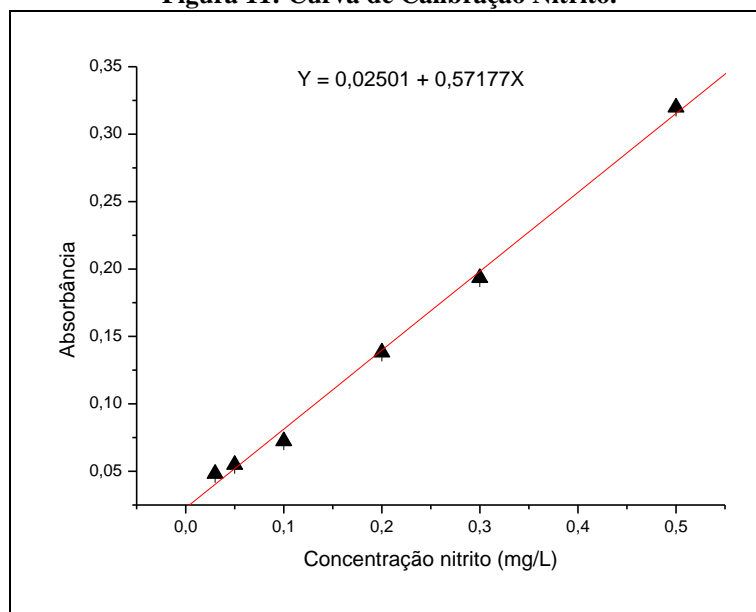
Figura 10: Curva de Calibração Nitrato.



Fonte: Própria.

- Curva do nitrito ($R^2 = 0,99$):

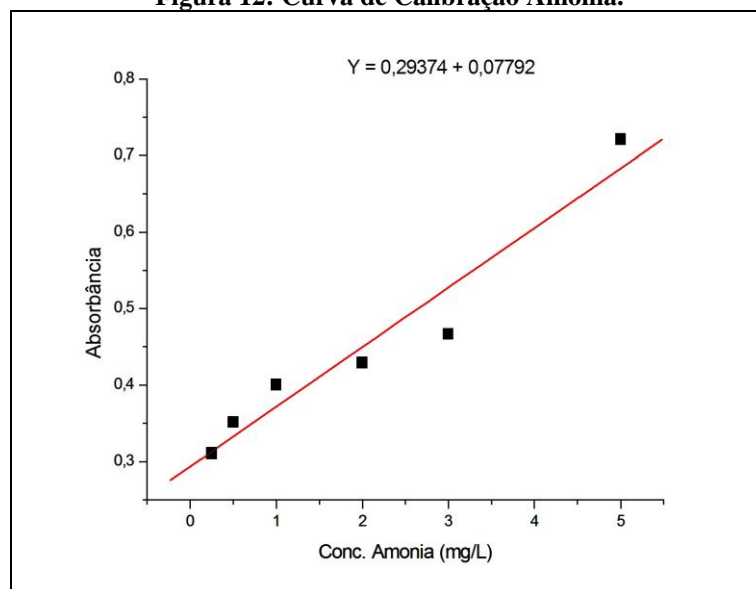
Figura 11: Curva de Calibração Nitrito.



Fonte: Própria.

- Curva da amônia ($R^2 = 0,96$):

Figura 12: Curva de Calibração Amônia.



Fonte: Própria.

Com as curvas de calibração foi possível calcular as concentrações de Nitrato, Nitrito e Amônia em cada dia em que as análises foram feitas, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3: Concentrações em mg/L dos compostos Nitrato, Nitrito e Amônia.

Data	Dia	NO₃⁻	NO₂⁻	NH₃
Branco	0	3,287	0,089	1,391
06/10/2017	1	3,322	0,067	2,417
09/10/2017	4	2,204	0,042	1,782
10/10/2017	5	1,989	0,033	2,138
11/10/2017	6	2,272	0,037	2,065
16/10/2017	11	1,863	0,038	1,045
17/10/2017	12	2,424	0,061	1,859
18/10/2017	13	2,837	0,058	2,570
19/10/2017	14	4,781	0,321	2,457
20/10/2017	15	5,330	0,273	2,342
23/10/2017	18	4,524	0,259	2,725
24/10/2017	19	4,821	0,201	2,982
25/10/2017	20	4,016	0,121	2,322
26/10/2017	21	3,305	0,073	2,221
27/10/2017	22	3,826	0,057	1,376
31/10/2017	26	18,704	1,904	1,574
01/11/2017	27	20,259	1,482	0,985

Fonte: Própria.

O branco refere-se à análise da água bruta do rio, antes de se iniciar a simulação e sem a adição de qualquer reagente. Sendo assim, no dia da coleta, a água do Rio Meia ponte possuía maior concentração de Nitrato (NO₃⁻) com 3,287 mg/L, seguido da Amônia (NH₃) com 1,391 mg/L e menor concentração de Nitrito (NO₂⁻) com 0,089 mg/L. A Tabela 1 apresenta os valores máximos de compostos nitrogenados permitidos na água doce pelo CONAMA. Dessa forma é possível notar que, no dia da coleta, o Rio Meia Ponte continha compostos nitrogenados dentro dos padrões permitidos pela legislação.

Mesmo após a adição de matéria orgânica, no 11º dia de experimentação, nota-se observando a Tabela 3, que as concentrações de nitrato e nitrito se mantiveram dentro dos padrões permitidos pelo CONAMA até o 22º dia de análise. O mesmo não ocorre com as concentrações da amônia, que após a “poluição antropogênica” atingiu níveis não permitidos. A legislação diz que a concentração máxima permitida deste composto varia de acordo com o pH do meio. Assim, precisa-se analisar a Tabela 3 juntamente com a Tabela 4.

No 26° e 27° dia as concentrações de NO_3^- e NO_2^- aumentaram significativamente, isso se deve ao fato de que diariamente eram repostos apenas os 20 mL retirados para as análises e não era completado o volume do béquer (2 L). Como se passaram quatro dias sem análises (devido ao não funcionamento do câmpus) e sem reposição de água as amostras se concentraram. Já a concentração da amônia caiu nos três últimos dias de análise, o que era esperado, uma vez que o NH_3 é o primeiro composto formado no ciclo do nitrogênio e depois se decompõe à nitrato e nitrito.

2. Parâmetros Físico-químicos

Diariamente amostras de água do béquer de 2,0 L eram retiradas e analisadas para a determinação das 3 espécies, com reposição de volume (20 mL) com água bruta do rio armazenada a parte. Os parâmetros físico-químicos analisados pH, oxigênio dissolvido (OD), temperatura, condutividade elétrica, potencial redox (ORP) e turbidez foram medidos com as respectivas sondas multiparâmetros diretamente no béquer. A tabela 4 apresenta os valores obtidos de cada parâmetro.

Tabela 4: Parâmetros físico-químicos analisados na simulação do Rio Meia Ponte.

Data	Dia	pH	OD (mg/L)	Temperatura (°C)	Condutividade (mS)	ORP (mV)	Turbidez (NTU)
Branco	0	7,7	8,4	26,0	0,074	162	27
06/10/2017	1	8,4	8,3	26,6	0,072	171	21
09/10/2017	4	8,7	8,3	25,0	0,091	195	5,6
10/10/2017	5	8,6	7,7	28,4	0,094	195	5,6
11/10/2017	6	8,5	7,5	29,2	0,102	188	1,82
16/10/2017	11	8,3	5,7	29,2	0,112	194	1,85
17/10/2017	12	8,0	6,1	30,4	0,121	177	3,4
18/10/2017	13	8,5	7,0	29,1	0,122	176	4,0
19/10/2017	14	8,5	6,2	28,3	0,131	196	4,1
20/10/2017	15	8,4	6,1	28,9	0,110	205	4,8
23/10/2017	18	8,5	6,3	27,5	0,146	186	4,5
24/10/2017	19	8,5	7,5	27,9	0,162	168	3,8
25/10/2017	20	8,4	7,4	28,8	0,174	177	3,7
26/10/2017	21	8,4	7,2	29,5	0,177	160	3,0
27/10/2017	22	8,4	7,0	30,1	0,181	159	3,1
31/10/2017	26	8,7	5,9	25,0	0,181	172	3,1
01/11/2017	27	8,8	7,7	26,3	0,188	186	0,43

Fonte: Própria.

No 11° dia (após 6 dias de análise) foi adicionada 49 mg de matéria orgânica ao béquer (extrato de levedura + extrato de carne + sacarose) para simular uma poluição antropogênica. Ao observar as concentrações de Oxigênio dissolvido nota-se que ela cai e, após alguns dias, volta a subir, caracterizando o processo de autodepuração que ocorre naturalmente nos corpos aquáticos por meio de equilíbrio químico e microbiológico.

Muitas reações importantes na natureza envolvem tanto prótons como elétrons, o que faz com que sejam governadas tanto pelo potencial redox como pelo pH. Dependendo destas duas variáveis o nitrogênio pode alterar drasticamente sua mobilidade e, em alguns casos, a toxicidade num dado compartimento ambiental (JARDIM, 2014).

A Tabela 4 apresenta os valores para o pH da água em experimentação. Teve-se um ligeiro aumento no valor, que variou entre 7,7 e 8,8 representando o que seria um rio alcalino. O pH pode ser considerado uma das variáveis ambientais mais importantes e ao mesmo tempo uma das mais difíceis de se interpretar devido ao grande número de fatores que podem influenciá-lo. Na maioria das águas naturais o pH é influenciado pela concentração dos íons H^+ originados da dissociação do ácido carbônico, que gera valores baixos de pH e das reações de íons carbonato e bicarbonato com a molécula de água que elevam os valores de pH para a faixa alcalina (ESTEVEES, 2011).

O potencial redox mede a capacidade de um corpo hídrico em se purificar ou decompor produtos residuais. Analisando a Tabela 4, o valor de ORP estava em 162 mV na água bruta do rio e aumentou para 194 mV no 11º dia do experimento, o que caracteriza o processo natural que ocorre nos rios. Da mesma forma, após esse dia, com a adição da matéria orgânica, este valor volta a cair para 177 mV, conseqüentemente o oxigênio dissolvido que no início era de 8,4 mg/L também cai para 6,1 mg/L. Ao final, no último dia de experimentação, o valor do potencial redox volta a subir para 186 mV juntamente com o oxigênio dissolvido que passa a 7,7 mg/L.

Percebe-se também que o acréscimo de matéria orgânica gerou a formação de produtos que aumentaram a condutividade elétrica da água. Este parâmetro mede a capacidade que a água tem de transmitir corrente elétrica e está diretamente relacionada com as concentrações de espécies iônicas dissolvidas, principalmente inorgânicas (íons nitrato, nitrito e amônio), facilitando a avaliação da qualidade de um corpo hídrico, pois é muito sensível ao lançamento de efluentes (VIEIRA, 2011).

Quanto ao parâmetro Turbidez, nos primeiros dias observam-se valores altos, pois foram medidos próximos à coleta da amostra de água na Estação de Tratamento, e esta água estava barrenta. O sistema montado para simular a autodepuração do Rio foi deixado sob agitação constante, porém ao analisar-se esse parâmetro no 1º e no 4º dia de experimentação, nota-se que os valores caíram drasticamente (de 21 para 5,6 NTU), o que comprova que houve uma interrupção na agitação do experimento, possivelmente por uma queda de energia elétrica no laboratório. Este fato fez com que os sólidos dispersos na água se coagulassem nas paredes e no fundo do béquer, conforme apresentado na Figura 14.

Após a adição de matéria orgânica os valores de turbidez voltaram a subir, devido à presença de material particulado que foi adicionado ao sistema.

Figura 13: Sólidos suspensos coagulados na parede e no fundo do béquer.



Fonte: Própria.

3. Análise Quimiométrica

3.1 Modelo de Regressão de Componentes Principais (PCR)

A Tabela 5 apresenta a porcentagem de variância contida nos dados para as 3 primeiras componentes principais para as amostras escolhidas pelo algoritmo Kennard-Stone, amostras foram de números 4, 9, 12 (amostras “A”). Observa-se que com 3 componentes principais obteve-se cerca de 94% de variância.

Tabela 5: Modelo de Variância para as amostras “A” no modelo PCR.

Componentes Principais	Variância acumulada X (%)
1	69,3817
2	90,7172
3	93,6198

Fonte: Própria.

A tabela 6 apresenta o erro RMSE_p, o coeficiente de correlação R^2 predito para as amostras e o coeficiente de correlação R^2 (medido x calculado) para as curvas com amostras de calibração do modelo.

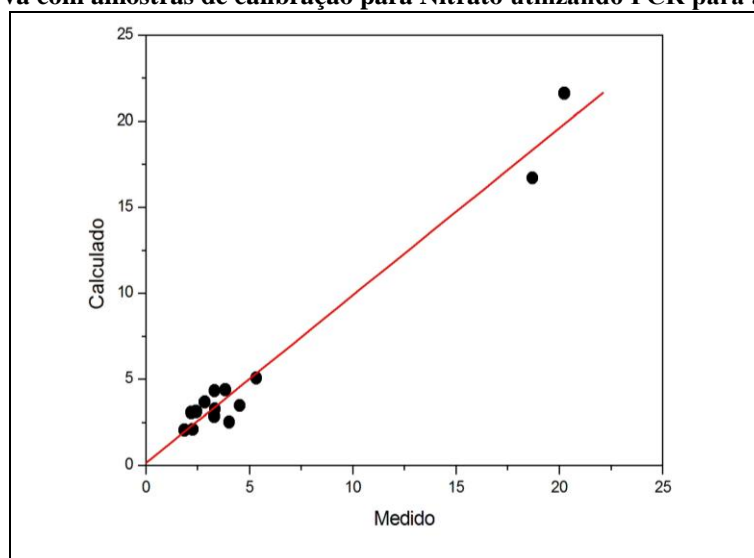
Tabela 6: Resultados Obtidos para amostras “A” no modelo PCR.

	NO_3^-	NO_2^-	NH_3
RMSEp (mg/L)	1,2495	0,0871	0,5629
R^2 pred	0,2801	0,6161	0,9803
R^2 calib	0,9904	0,8836	0,2809

Fonte: Própria.

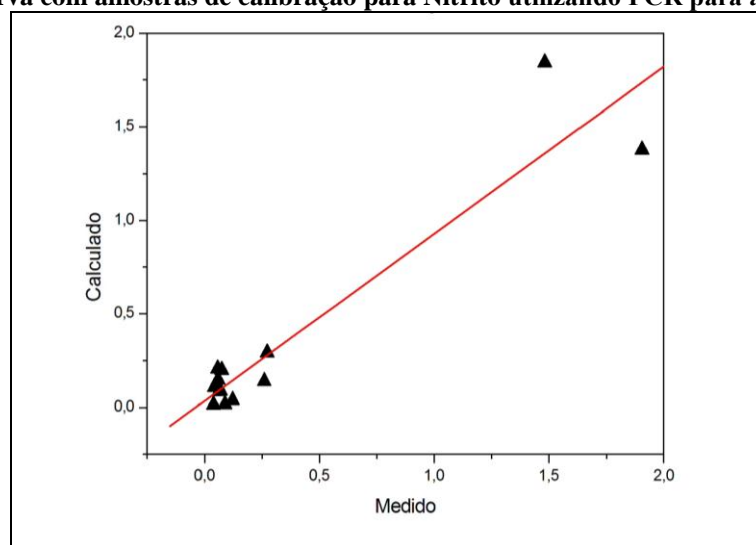
Analisando a Tabela 6, a amônia foi o composto que apresentou menor erro RMSEp em relação às amostras e o nitrato foi o composto que apresentou o RMSEp mais alto. Quanto à curva de calibração do modelo, esta não funcionou de forma devida para a amônia, que apresentou um R^2 de calibração ruim (0,28), sendo assim, o modelo funcionou de forma mais eficiente para os compostos de nitrato e nitrito.

Os gráficos das Figuras 15, 16 e 17 apresentam as curvas com amostras de calibração do modelo PCR quando subtraído as amostras “A”.

Figura 14: Curva com amostras de calibração para Nitrato utilizando PCR para as amostras “A”.

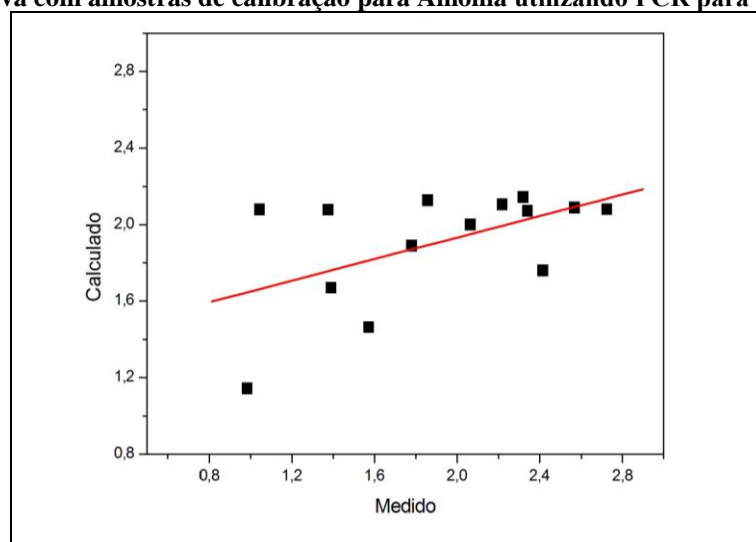
Fonte: Própria.

Figura 15: Curva com amostras de calibração para Nitrito utilizando PCR para as amostras “A”.



Fonte: Própria.

Figura 16: Curva com amostras de calibração para Amônia utilizando PCR para as amostras “A”.



Fonte: Própria.

A Tabela 7 apresenta a porcentagem de variância contida nos dados para as 3 primeiras componentes principais para as amostras escolhidas aleatoriamente, que foram as amostras de números 6, 11, 16 (amostras “B”). Obteve-se cerca de 95% de variância.

Tabela 7: Modelo de Variância para as amostras “B” no modelo PCR.

Componentes Principais	Variância acumulada X (%)
1	61,6355
2	91,0810
3	94,8387

Fonte: Própria.

A Tabela 8 apresenta o erro RMSEp, o coeficiente de correlação R^2 predito para as amostras e o coeficiente de correlação R^2 (medido x calculado) para as curvas com amostras de calibração do modelo.

Tabela 8: Resultados obtidos para amostras “B” no modelo PCR.

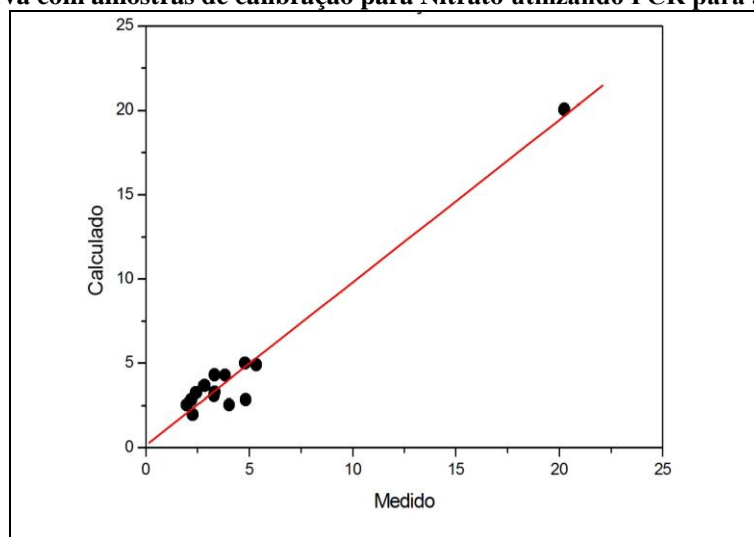
	NO_3^-	NO_2^-	NH_3
RMSEp (mg/L)	1,9713	0,4765	0,7977
R^2 pred	0,9968	0,9991	0,0237
R^2 calib	0,9604	0,9604	0,4900

Fonte: Própria.

Analisando a Tabela 8, o nitrito foi o composto que apresentou menor erro RMSEp em relação às amostras e o nitrato foi o composto que apresentou o RMSEp mais alto. Quanto à curva de calibração do modelo, esta não funcionou de forma devida para a amônia, que apresentou um R^2 de calibração ruim (0,49), sendo assim, o modelo funcionou de forma mais eficiente para os compostos de nitrato e nitrito.

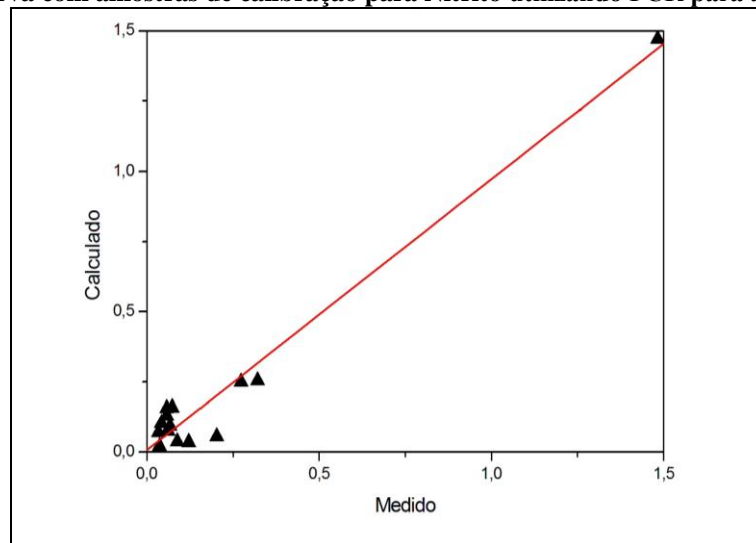
Os gráficos das Figuras 18, 19 e 20 apresentam as curvas com amostras de calibração do modelo PCR quando subtraído as amostras “B”.

Figura 17: Curva com amostras de calibração para Nitrato utilizando PCR para as amostras “B”.



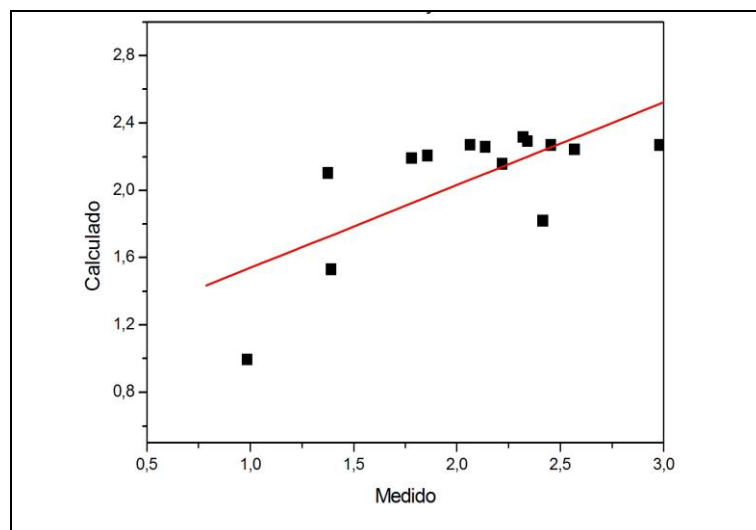
Fonte: Própria.

Figura 18: Curva com amostras de calibração para Nitrito utilizando PCR para as amostras “B”.



Fonte: Própria.

Figura 19: Curva com amostras de calibração para Amônia utilizando PCR para as amostras “B”.



Fonte: Própria.

3.2 Modelo de Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)

A Tabela 9 apresenta a porcentagem de variância contida nos dados para as 3 primeiras variáveis latentes para as amostras escolhidas pelo algoritmo Kennard-Stone, que são as amostras de números 4, 10, 15 (amostras “A”). Obteve-se 94% de variância para X e cerca de 98% para Y.

Tabela 9: Modelo de Variância para as amostras “A” no modelo PLS.

Variável Latente	Variância acumulada X (%)	Variância acumulada Y (%)
1	70,8126	94,6485
2	91,4859	96,0997
3	94,0315	97,9008

Fonte: Própria.

A Tabela 10 apresenta o erro RMSEp, o coeficiente de correlação R^2 predito para as amostras e o coeficiente de correlação R^2 (medido x calculado) para as curvas com amostras de calibração do modelo.

Tabela 10: Resultados obtidos para amostras “A” no modelo PLS.

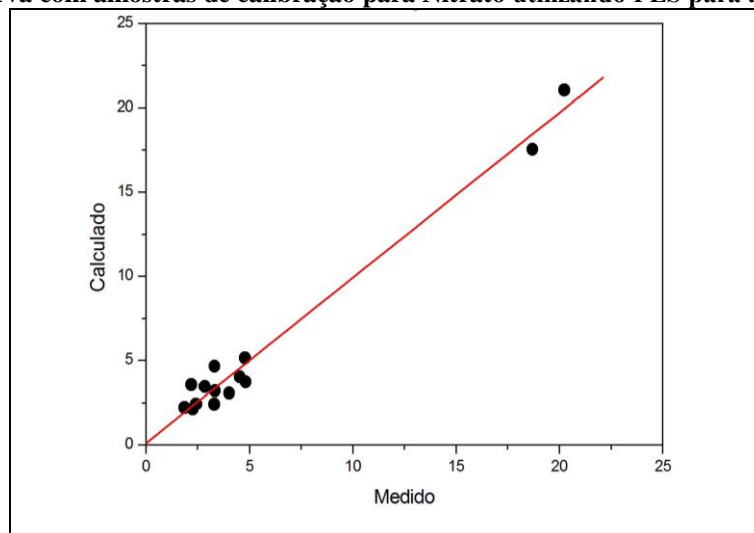
	NO_3^-	NO_2^-	NH_3
RMSEp (mg/L)	0,8411	0,1411	0,5607
R^2 pred	0,6882	0,1123	0,3749
R^2 calib	0,9604	0,9216	0,4356

Fonte: Própria.

Analisando a Tabela 10, o nitrito foi o composto que apresentou menor erro RMSEp em relação às amostras e o nitrato foi o composto que apresentou o RMSEp mais alto. Quanto à curva de calibração do modelo, esta não funcionou de forma devida para a amônia, que apresentou um R^2 de calibração ruim (0,43), sendo assim, o modelo funcionou de forma mais eficiente para os compostos de nitrato e nitrito.

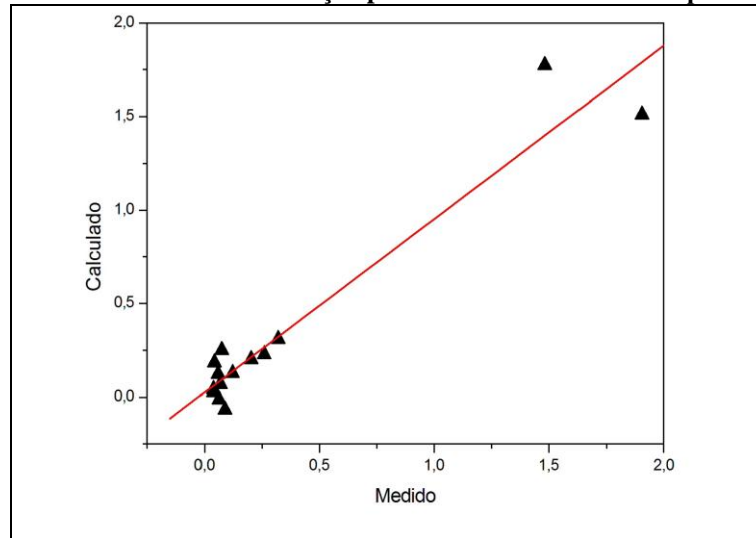
Os gráficos das Figuras 21, 22 e 23 apresentam as curvas com amostras de calibração do modelo PLS quando subtraído as amostras “A”.

Figura 20: Curva com amostras de calibração para Nitrato utilizando PLS para as amostras “A”.



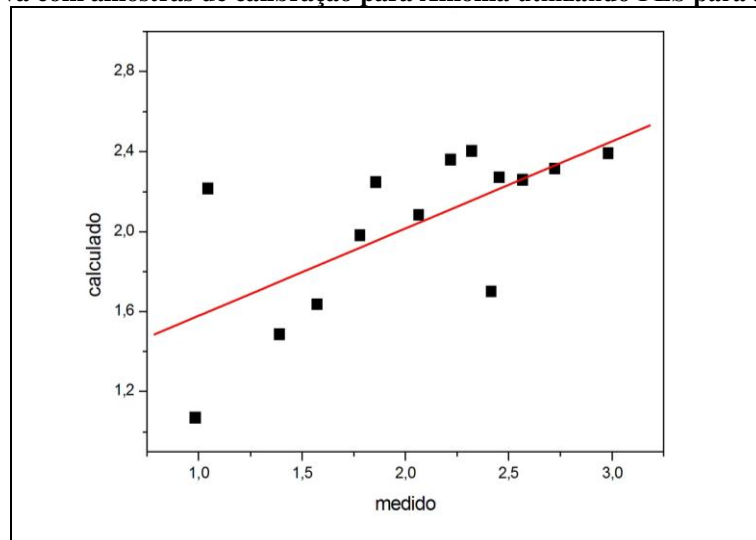
Fonte: Própria.

Figura 21: Curva com amostras de calibração para Nitrito utilizando PLS para as amostras “A”.



Fonte: Própria.

Figura 22: Curva com amostras de calibração para Amônia utilizando PLS para as amostras “A”.



Fonte: Própria.

A Tabela 11 apresenta a porcentagem de variância contida nos dados para as 3 primeiras variáveis latentes para as amostras escolhidas aleatoriamente, que foram as amostras de números 5, 8, 14 (amostras “B”). Obteve-se cerca de 93% de variância para X e 98% para Y.

Tabela 11: Modelo de Variância para as amostras “B” no modelo PLS.

Variável Latente	Variância acumulada X (%)	Variância acumulada Y (%)
1	70,3574	95,8281
2	90,2184	96,6563
3	92,6604	98,2865

Fonte: Própria.

A Tabela 12 apresenta o erro RMSEp, o coeficiente de correlação R^2 predito para as amostras e o coeficiente de correlação R^2 (medido x calculado) para as curvas com amostras de calibração do modelo.

Tabela 12: Resultados obtidos para amostras “B” no modelo PLS.

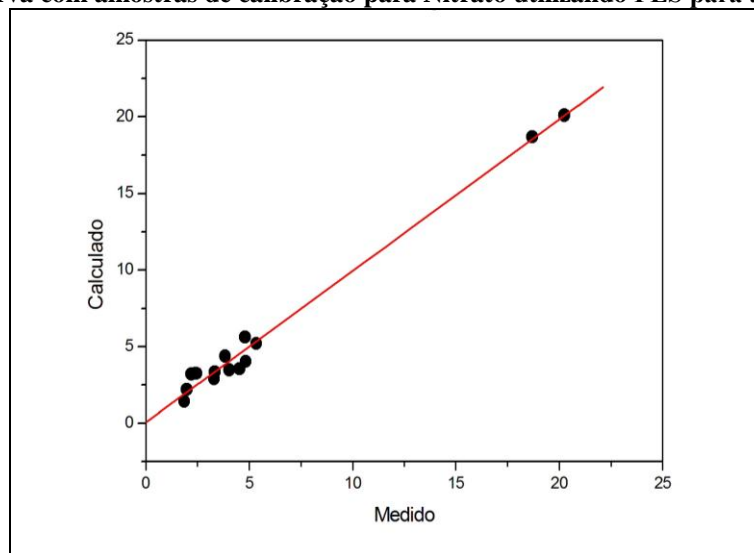
	NO_3^-	NO_2^-	NH_3
RMSEp (mg/L)	1,411	0,1533	0,2296
R^2 pred	0,9630	0,9663	0,6452
R^2 calib	0,9801	0,9604	0,4489

Fonte: Própria.

Analisando a Tabela 12, o nitrito foi o composto que apresentou menor erro RMSEp em relação às amostras e o nitrato foi o composto que apresentou o RMSEp mais alto. Quanto à curva de calibração do modelo, esta não funcionou de forma devida para a amônia, que apresentou um R^2 de calibração ruim (0,44), sendo assim, o modelo funcionou de forma mais eficiente para os compostos de nitrato e nitrito.

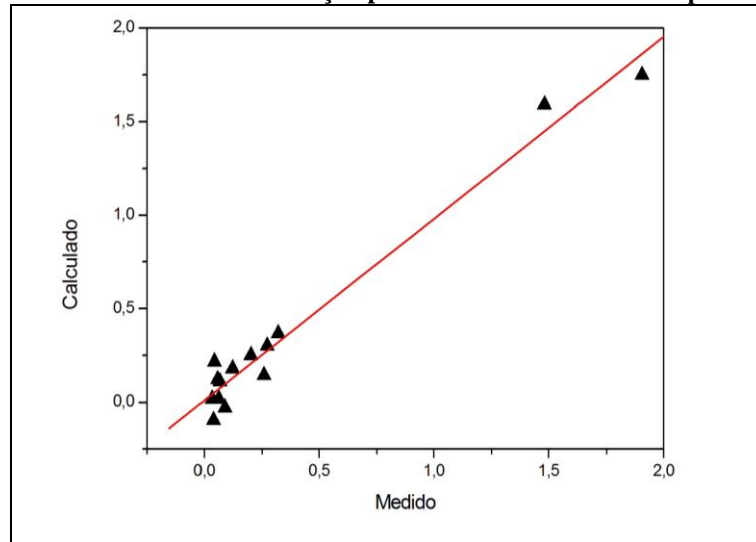
Os gráficos das Figuras 24, 25 e 26 apresentam as curvas com amostras de calibração do modelo PLS quando subtraído as amostras “B”.

Figura 23: Curva com amostras de calibração para Nitrato utilizando PLS para as amostras “B”.



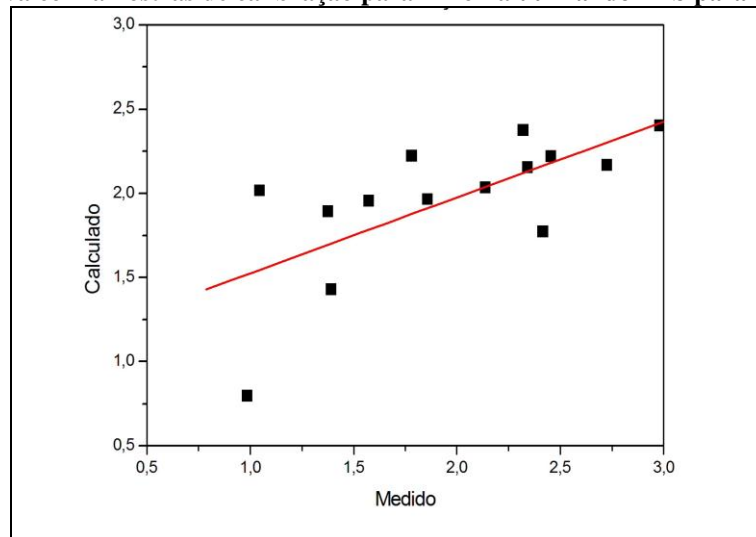
Fonte: Própria.

Figura 24: Curva com amostras de calibração para Nitrito utilizando PLS para as amostras “B”.



Fonte: Própria.

Figura 25: Curva com amostras de calibração para Amônia utilizando PLS para as amostras “B”.



Fonte: Própria .

4. Análise dos modelos

Para todos os modelos foi utilizado o número de 3 componentes principais (PCR) e 3 variáveis latentes (PLS), que se mostraram suficientes para o desenvolvimento do modelo segundo recomendação da norma ASTM E1655 – 05/2012. Pode-se observar nas Tabelas 5, 7, 9 e 11 que se obteve um percentual acima de 90% de variância acumulada, tanto para X quanto para Y, em todos os casos, o que segundo Otto (2017) é sempre a situação ideal.

As curvas de calibração do modelo, apresentadas nas Figuras 15, 16, 18, 19, 21, 22, 24 e 25 mostram que a calibração dos modelos (nitrito e nitrito), baseado na ordem de grandeza dos coeficientes de correlação R^2 , estão “coerentes” com o comportamento linear esperado. Já

a amônia (Figuras 17, 20, 23 e 26), mostrou valores ruins para o coeficiente R^2 , talvez por problemas na sua quantificação (preparo das amostras no kit e aquisição dos espectros), merecendo uma atenção extra para trabalhos futuros.

O erro de previsão RMSEP do modelo para as amostras é descrito pela equação:

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

em que y_i representa o valor previsto de concentração, \hat{y}_i valor esperado e n o número de amostras de calibração, neste caso 3 (SOUZA et. al, 2013).

De acordo com os resultados apresentados, os modelos apresentaram resultados diferentes. O modelo PLS foi o que apresentou menores valores de erros de predição comparados ao modelo PCR, que apresentou erros com valores maiores. Neste sentido, o modelo PLS se mostrou melhor que o modelo PCR.

Analisando-se as Tabelas 6, 8, 10 e 12, o nitrito é o composto que apresentou menor erro RMSEP e o nitrato o que apresentou maior erro. Isso se deve a dois motivos: 1) a faixa de concentração do nitrito é menor que o nitrato; 2) ocorreu uma extrapolação da curva de calibração, atingindo experimentalmente valores de concentração maiores, provavelmente em dissensão com a Lei de Beer.

Foram testados dois conjuntos de amostras separados (em um total de 6) para mostrar a viabilidade de cada modelo, mas o ideal seria que se tivesse um número maior de amostras (superior as 17 analisadas), para testar essa robustez. Essa é uma das justificativas para os problemas apresentados no modelo. Outra justificativa está no fato de ter-se trabalhado com concentrações que extrapolaram a curva de calibração, e isso ajuda a piorar o modelo, porém como experimentalmente atingiu-se essas concentrações elevadas, elas precisavam ser consideradas.

Em relação aos coeficientes de regressão R^2 , nota-se para as amostras de validação que o PCR e PLS funcionaram bem para os compostos de nitrato e nitrito, porém para a amônia foram menos eficientes, uma vez que os gráficos desse composto apresentaram um R^2 muito baixo, possuindo os mesmos problemas descritos acima.

CONCLUSÃO

A análise da água bruta do Rio Meia Ponte no dia da coleta mostrou que o rio estava com a concentração de compostos nitrogenados dentro da legislação exigida pelo CONAMA.

Com adição de matéria orgânica para simular uma poluição antropogênica a concentração dos compostos de nitrato e nitrito se mantiveram dentro dos padrões exigidos pelo CONAMA até o 22º dia de experimentação. O mesmo não aconteceu com a concentração do composto de amônia que ultrapassou os valores máximos permitidos pela legislação.

Ao observar os parâmetros físico-químicos analisados, percebeu-se que o modelo empírico do Rio Meia Ponte possui capacidade de autodepuração, assim como ocorre naturalmente no meio ambiente.

Se houver uma quantidade grande de amostras, a modelagem com os espectros UV e os parâmetros físico-químicos poderiam ser utilizados para se prever a concentração com maior precisão de algumas espécies em água bruta de corpos hídricos.

O modelo PLS se mostrou melhor que o modelo PCR. Isso porque na modelagem PLS utiliza-se informações (*scores*) de entrada e de saída para as análises, enquanto que a modelagem PCR leva em consideração apenas as respostas instrumentais de entrada, não levando em conta as informações provenientes das concentrações.

Foi obtido com o modelo PLS um erro RMSEp médio de 0,39 mg/L para a amônia, 1,12 mg/L para o nitrato e 0,147 mg/L para o nitrito considerando dois conjuntos com 3 amostras. Para o modelo PCR foi obtido um erro RMSEp médio de 0,68 mg/L para a amônia, 1,61 mg/L para o nitrato e 0,282 mg/L para o nitrito considerando dois conjuntos com 3 amostras.

Conclui-se que os resultados apresentados neste trabalho permitem que os modelos PCR e PLS podem ser utilizados para avaliar algumas espécies em água bruta de rio.

REFERÊNCIAS

- ABDI, H. Partial least squares regression and projection on latent structure regression (PLS Regression). **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics**, v. 2, n. 1, p.97-106, 2010.
- ALFAKIT. Disponível em: <<https://alfakit.ind.br/>>. Acesso em: 06 de abril de 2018.
- ASSOCIAÇÃO AMBIENTAL PRÓ-ÁGUAS DO CERRADO (AAPAC). **Situação Ambiental das Águas da Bacia do Rio Meia Ponte, Goiás. Goiânia, 2008**. Disponível em: <<http://proaguasdocerrado.org.br/bacia.php>>. Acesso em: 19 de dezembro de 2017.
- ASTM- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E 1655 – 05: Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis**. 2012.
- ATKINS, P.W.; JONES, L. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. 9ª ed. Brooks/Cole, Cengage Learning, Belmont, 2013.
- AZEVEDO, C.F.; RESENDE, M.D.V.; SILVA, F.F.; LOPES, P.S.; GUIMARÃES, S.E.F. Regressão via componentes independentes aplicada à seleção genômica para características de carcaça em suínos. **Pesquisa agropecuária Brasileira**, v. 48, n. 6, p. 619-626, 2013.
- AZEVEDO, W.J. **Análise da caracterização da água do Rio Meia Ponte, Cidade de Goiânia-Goiás: série histórica 2003 a 2011**. 2012. Dissertação (mestrado em Planejamento e gestão ambiental)- Universidade Católica de Brasília, Brasília.
- BARBOSA, I.M.; MIERZWA J.C.; HESPANHOL, I.; SUBTIL, E.L. Remoção de matéria orgânica e nitrogênio em biorreator com membranas submersas operando em condições de nitrificação e desnitrificação simultânea. **Revista Ambiente e Água**, v. 11, n.2, p.304, 2016.
- BARBOSA, I.S. **Análise dos Parâmetros Físico-Químicos e Metais Presentes nas Nascentes do Rio Meia Ponte**. 2015. Dissertação (mestrado em Ecologia e Produção Sustentável)- Mestrado multidisciplinar, Pontifício Universidade Católica, Goiânia.
- BRANDELERO, S.M. **Quantificação de Parâmetros Cinéticos de Nitrogênio e Oxigênio em Águas Superficiais para aplicação em Modelos Matemáticos de Qualidade da Água. Estudo de caso: Rio Meia Ponte, Goiás**. 2008. Dissertação (mestrado em Engenharia do Meio Ambiente)- Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás, Goiânia.
- BRANDELERO, S.M.; SIQUEIRA, E.Q.; SANTIAGO, M.F. A Cinética do Nitrogênio em água superficial de ambiente lótico. **Revista Ambiente e Água**, v.5, n.3, p. 147-156, Taubaté, 2010.
- BRASIL. IBGE. **Censo Demográfico, 2010**. Disponível em <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/go/inhumas/panorama>>. Acesso em: 05 de Julho de 2018.
- CALIL, P.M.; de OLIVEIRA, L.F.; KLIEMANN, H.J.; de OLIVEIRA, V.A. Caracterização Geomorfométrica e do uso do solo da Bacia Hidrográfica do Alto Meia Ponte, Goiás. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental-Agriambi**, v. 16, n. 4, p. 433-442, 2012.
- CAPODAGLIO, A.G.; HLAVÍNEK, P.; RABONI, M. Physico-chemical technologies for nitrogen removal from wastewaters: a review. **Revista Ambiente e Agua**, v.10, n.3, p. 481-498, 2015.

CARVALHO, G.L.; DE SIQUEIRA, E.Q. Qualidade da água do Rio Meia Ponte no perímetro urbano do município de Goiânia-Goiás. **REEC-Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 2, n. 1, p.19-33, 2010.

DAHLÉN, J.; KARLSSON, S.; BACKSTROM, M.; HAGBERG, J.; PETTERSON, H. Determination of nitrate and other water quality parameters in groundwater from UV/Vis spectra employing partial least squares regression. **Chemosphere**. V. 40, p. 71-77, 2000.

DAL FORNO, M.A.R., MATOS, V.V.L. Parâmetros de qualidade da água do Arroio Dilúvio, Porto Alegre/RS. **Boletim Geográfico do Rio Grande do Sul**, Porto Alegre, n. 27, p. 112-135, 2016.

DINÇES, A.R.; KARGI, F. Kinetics of sequential nitrification and denitrification processes. **Enzyme and Microbial Technology**. v. 27, p. 37-42, 2000.

ESTEVEZ, F.A. **Fundamentos de Limnologia**. 3. Ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011.

FERREIRA, M.M.C. **Quimiometria: Conceitos, Métodos e Aplicações**. 1. ed. CAMPINAS: Editora da UNICAMP, 2015. v. 1.

FONSECA, Y.V.P. **Estudo sobre a ocorrência de poluentes emergentes na água do rio meia ponte na cidade de Goiânia-Go**. 2013. 97 f. Dissertação de Mestrado- Universidade Federal de Goiás.

FRIES, J. **Análisis de Trazas. Métodos Fotométricos Comprobados**, 1971, pg.130. Método da Naftilamina.

GIROTTI, G.; NOGUEIRA, K. L.; MOURA, J. A.; SOUZA, J. B.; GIACOMETTI, L. L.; MARCHI, M. R. R.; TOGNOLLI, J. O. Estrógenos em água: otimização da extração em fase sólida utilizando ferramentas quimiométricas. **Eclética Química**. V. 32, p. 61-67, 2007.

GODINHO, R.B. **Espectroscopia Raman e Quimiometria para caracterização e controle de qualidade de Fragrâncias**. 2017. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

HANRAHAN, G. **Key Concepts in Environmental Chemistry**. 2012.

IGUIECOLOGIA. **Eutrofização**. 2015. Disponível em <<http://www.iguiecolgia.com/eutrofizacao/>>. Acesso em: 10 de abril de 2018.

JARDIM, W.F. Medição e interpretação de valores do potencial redox (Eh) em matrizes ambientais. **Química Nova**, v. 37, n. 7, p. 1233-1235, 2014.

MACEDO, C.F.; SIPAUBA-TAVARES, L.H. Eutrofização e qualidade da água na piscicultura: consequências e recomendações. **Boletim do Instituto de Pesca**, v. 36, n. 2, p. 149-163 2010.

MANAHAN, A.E. **Environmental Chemistry**. 9 edição, 2010.

MARTINS, C.R.; PEREIRA, P.A.P; LOPES, W.A.; ANDRADE, J.B. Ciclos Globais de Carbono, Nitrogênio e Enxofre: a importância na Química da Atmosfera. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**. n.5, p. 28-41, 2003.

NASCIMENTO, J.A.; DIONÍSIO, A.G.G.; DO NASCIMENTO, E.C.L.; FREITAS, S.K.B; ARAÚJO, M.C.U. Análise screening de vinhos empregando um analisador fluxo-batelada, espectroscopia UV-VIS e quimiometria. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 351-357, 2010.

NBR 10560 - Águas - **Determinação de Nitrogênio Amoniacal** - Métodos de Nesslerização, Fenato e Titulométrico.

O POPULAR. **Especial Meia Ponte: Um rio sedento** [2017]. Disponível em < <https://www.opopular.com.br/editorias/meia-ponte/especial-meia-ponte-um-rio-sedento-1.1364541>>. Acesso em: 19 de dezembro de 2017.

OLIVEIRA, F.C.C. **Modelo de Calibração Multivariada Associados à Espectroscopia Vibracional para Análise de Misturas Diesel- Óleos Vegetais**. 2006. Dissertação (mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília.

OTTO, M. **Chemometrics: Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry**. 3a. ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. ,Weinheim, Germany, 2017.

POHLING, R., **Reações químicas na análise de água**. Arte Visual Gráfica e Editora Ltda, Fortaleza, 2009. 334p.

ROCHA, S.A.; LOUGON, M.S.; de OLIVEIRA GARCIA, G. Influência de diferentes fontes de poluição no processo de eutrofização. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v.4, n.3, p. 1-6, 2009.

SILVA, S.R; SCHIMIDT, F. Redução de Variáveis de Entrada de Redes Neurais Artificiais a Partir de Dados de Análise de Componentes Principais na Modelagem de Oxigênio Dissolvido. **Química Nova**, v. 39, n. 3, p. 273-278, 2016.

SKOOG, D.A; WEST, D.M; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8ª ed. São Paulo: Pioneira Tohmson Learning, 2006.

SOUZA, A.M. D.; BREITKREITZ, M.C.; FILGUEIRAS, P.R.; ROHWEDDER, J.J.R.; POPPI, R.J. Experimento didático de quimiometria para calibração multivariada na determinação de paracetamol em comprimidos comerciais utilizando espectroscopia no infravermelho próximo: um tutorial, parte II. **Química Nova**, v. 36, n.7, p. 1057-1065, 2013.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22º Ed. 2012. 4500 F. 4-115.

TARLEY, C.R.T.; SILVEIRA, G.; DOS SANTOS, W.N.L.; MATOS, G.D., DA SILVA, E.G.P.; BEZERRA, M.A.; MIRÓ, M.; FERREIRA, S.L.C. Chemometric tools in electroanalytical chemistry: methods for optimization based on factorial design and response surface methodology. **Microchemical journal**, v. 92, n. 1, p. 58-67, 2009.

THEBALD, M.S.; SABDRI, D.; FELISBERTO, A.B.; ROCHA, M.S. Dinâmica de compostos nitrogenados em um córrego receptor de efluente tratado de abate bovino. **Revista Agrogeoambiental**. v. 4, n 2. 2012.

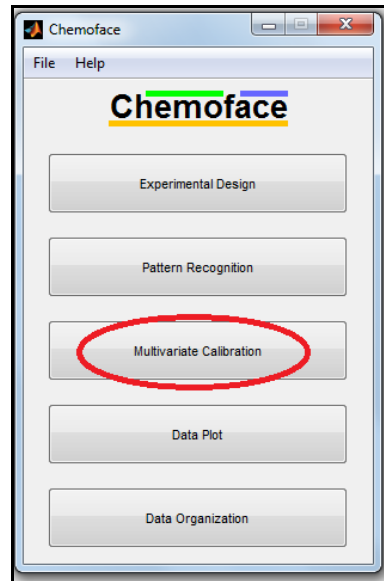
THOMAS, S.; BURGESS, C. Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry. **UV-Visible Spectrophotometry of water and wastewater**. V. 27. Elsevier, Amsterdã, 2007.

VIEIRA, M.R. Os principais parâmetros monitorados pelas sondas multiparâmetros são: pH, condutividade, temperatura, turbidez, clorofila ou cianobactérias e oxigênio dissolvido. **On line**, 2011.

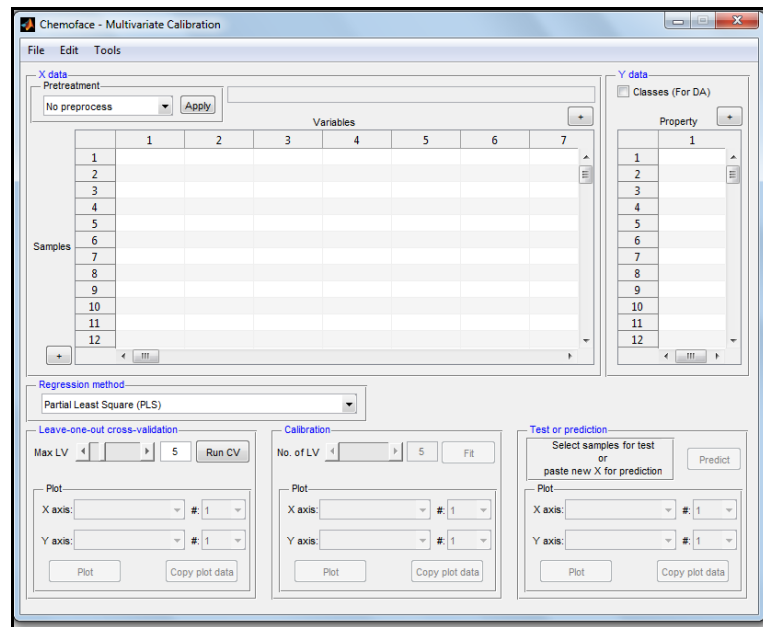
ANEXO A

Procedimento para utilização do CHEMOFACE

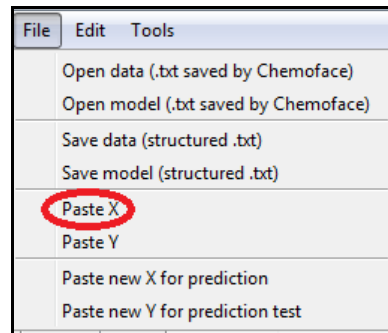
Abra o software *CHEMOFACE* e clique na opção “Multivariate Calibration”:



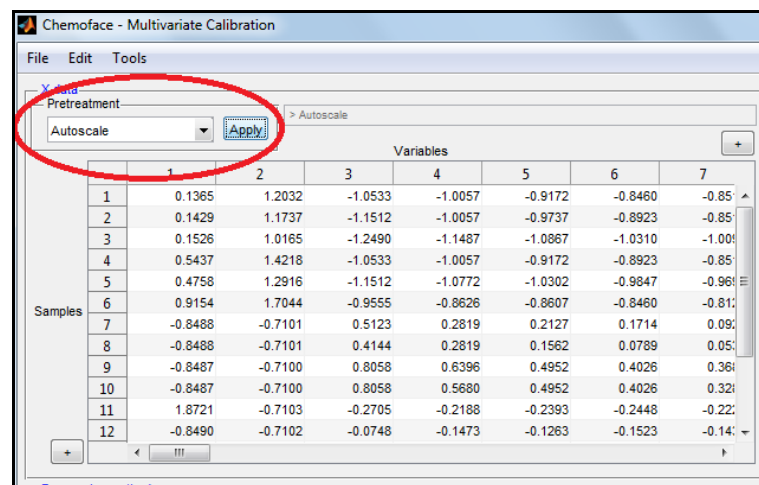
Aparecerá uma janela onde serão inseridos os dados para a modelagem:



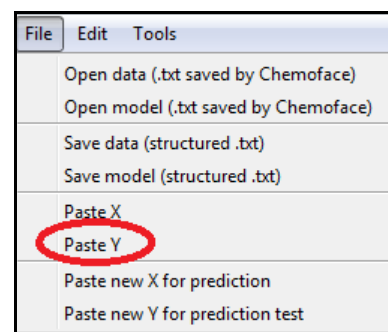
Selecione em um bloco de notas a matriz X de entrada, volte ao *chemoface* e clique em “File → Paste X”:



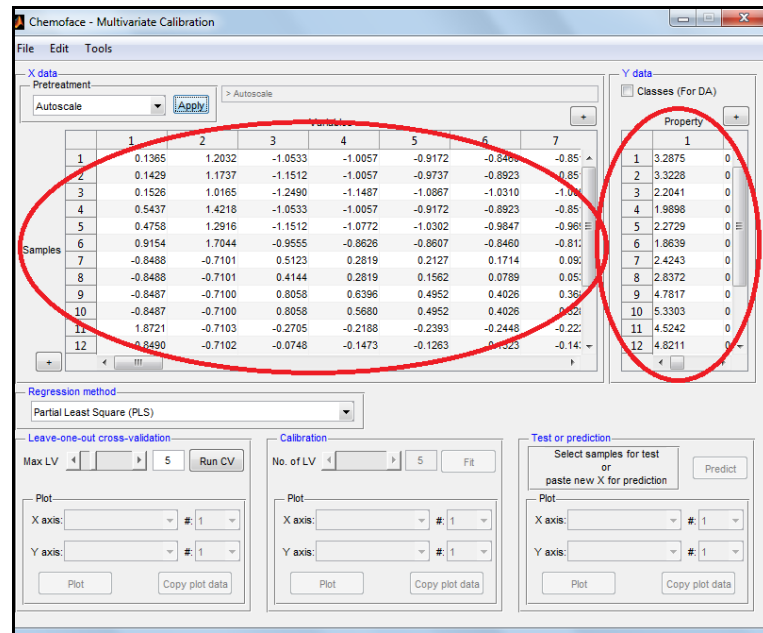
Os dados da matriz de entrada aparecerão na janela. Vá ao campo “X data” e selecione a opção “Autoscale” para autoescalonar os dados:



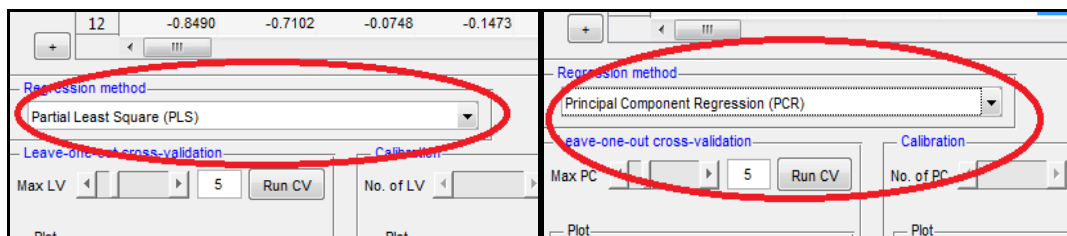
Selecione em um bloco de notas os dados de saída (Y) do modelo. Clique na opção “File → Paste Y”:



Os dados de saída aparecerão na respectiva janela (Y data) assim como os dados da matriz de entrada(X data):

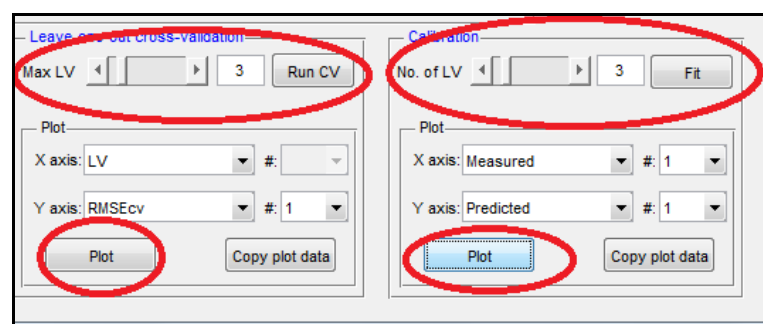


Clique em “Regression method” e selecione o modelo ao qual quer trabalhar (PCR ou PLS):

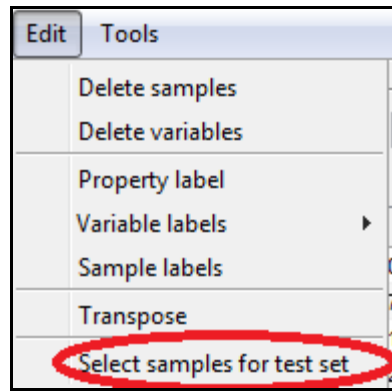


No ícone “Leave-on-out cross-validation”, verifique o número máximo de variáveis latentes com que se irá trabalhar. Clique em “Plot” para plotar o gráfico. Para construir o gráfico em outro programa copie os dados em “Copy plot data”.

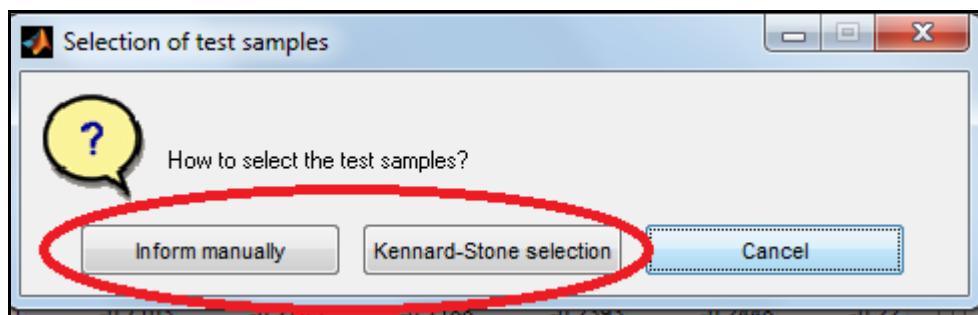
Com o numero de variáveis latentes selecionado, vá à “Calibration” coloque o número desejado (no caso 3), e clique em “Plot” para ter acesso ao gráfico. Para construir o gráfico em outro programa copie os dados em “Copy plot data”:



Para selecionar o número de amostras a serem testadas, clique em “Edit → Select samples for test set”:



Uma janela aparecerá em que será possível escolher a opção de informar manualmente “Inform manually” ou a opção de que as amostras sejam escolhidas pelo algoritmo kernard-Stone “Kennard-Stone select”:



As amostras escolhidas aparecerão selecionadas nas janelas tanto dos dados da matriz de entrada como dos de saída. Feito isso, selecione a opção “Predict” na janela “Teste of prediction” e selecione as informações “Pred stats” para se obter os dados de erro do modelo. Clique em “Plot” para gerar os dados e em “Copply plot data” para exportar os dados para outro programa:

File	1	2	3
RMSEp	0.8990	0.0475	0.1798
R ² pred	0.5537	0.8775	0.4689
R ² m(test)	0.4799	0.8674	0