

UTILIZAÇÃO DE REGRESSÃO MULTIVARIADA PARA AVALIAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO EM AMOSTRAS DE RELEVÂNCIA AMBIENTAL

Patricio Peralta-Zamora* e Gilcélia A. Cordeiro

Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, CP 19081, 81531-990 Curitiba-PR

Noemi Nagata

Departamento de Química, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Campus de Uvaranas, 84030-900 Ponta Grossa-PR

Recebido em 31/8/04; aceito em 23/2/05; publicado na web em 30/6/05

USE OF MULTIVARIATE REGRESSION IN SPECTROPHOTOMETRIC EVALUATION OF CHEMICAL OXYGEN DEMAND IN SAMPLES OF ENVIRONMENTAL RELEVANCE. In this work, a partial least squares regression routine was used to develop a multivariate calibration model to predict the chemical oxygen demand (COD) in substrates of environmental relevance (paper effluents and landfill leachates) from UV-Vis spectral data. The calibration models permit the fast determination of the COD with typical relative errors lower by 10% with respect to the conventional methodology.

Keywords: COD; multivariate regression; spectrophotometry.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o recrudescimento dos problemas ambientais relacionados com as atividades humanas (domésticas e industriais) praticamente tem obrigado a criação de programas de vigilância, de maneira a se evitar que o elevado potencial poluente dos resíduos, assim como seu tratamento e sua disposição inadequadas levem à geração de problemas ambientais de difícil recuperação. Dentro deste contexto, percebe-se que a legislação tende a ficar cada vez mais restritiva, enquanto que a fiscalização se torna mais presente.

Dentre as várias ferramentas utilizadas para avaliar o potencial poluente de um resíduo, pode ser dado destaque à Demanda Química de Oxigênio (DQO), parâmetro que reflete grande parte da matéria orgânica presente na matriz e que, portanto, aparece em grande parte das legislações ambientais do mundo¹.

Embora se trate de um parâmetro consolidado e utilizado mundialmente como critério de avaliação, sua determinação apresenta sérios inconvenientes, principalmente em função dos seguintes aspectos: o procedimento padrão² fundamenta-se na oxidação da matéria orgânica pelo dicromato de potássio, em meio sulfúrico e a elevadas temperaturas, o que implica sérios riscos de acidentes; envolve o uso de catalisadores, usualmente de preço elevado (Ag_2SO_4); envolve a geração de resíduos contendo cromo e mercúrio, o que faz com que seu caráter poluente seja elevado; envolve uma etapa de digestão que demora em torno de 2 h, o que acarreta tempo de análise elevado e, a reprodutibilidade da técnica costuma ser bastante baixa, freqüentemente levando a desvios de até 30%³.

Em função destes antecedentes, torna-se interessante desenvolver uma alternativa analítica que permita a avaliação deste parâmetro, por meio de procedimentos mais simples, rápidos e seguros. As experiências acumuladas ao longo de vários anos de trabalho na área de tratamento de resíduos nos permitiram verifi-

car a existência de elevada correlação entre a DQO e o sinal espectrofotométrico apresentado pelos diversos resíduos estudados, principalmente quando considera a área espectral integrada entre 200 e 700 nm. Este argumento, junto com dois casos de sucesso reportados na literatura^{4,5}, leva-nos a propor a utilização de regressão de mínimos quadrados parciais (PLSR⁶) para o desenvolvimento de modelos multivariados destinados à determinação de DQO em matrizes de relevância ambiental, utilizando-se espectroscopia UV-Vis.

PARTE EXPERIMENTAL

Resíduos papeleros (efluentes de polpação e de branqueamento) foram gentilmente cedidos por Klabin S.A. (Telêmaco Borba-PR), enquanto que chorume de aterro sanitário foi doado pelo Aterro Municipal da Cachimba (Curitiba-PR).

Os resíduos foram submetidos a diversos processos avançados de degradação (fotocatálise heterogênea e peroxidação assistida por radiação ultravioleta), aplicados de acordo com procedimentos descritos previamente^{7,8}. Para o efluente papeleros de branqueamento 30 amostras foram produzidas, 11 das quais foram reservadas para calibração e 19 para validação. Nos estudos envolvendo efluente de polpação, o modelo foi desenvolvido com 12 amostras, sendo outras 18 reservadas para validação. Finalmente, o trabalho com chorume de aterro sanitário envolveu o preparo de 36 amostras, 20 das quais foram utilizadas para calibração.

As determinações de DQO foram realizadas de acordo com procedimento padrão², que consistente em digestão em tubo fechado, seguida de determinação espectrofotométrica.

Os espectros foram registrados entre 200 e 700 nm, em espectrofotômetro SCINCO S-1000, utilizando-se cubetas de 1 cm.

Os modelos multivariados foram desenvolvidos por regressão de mínimos quadrados parciais, utilizando-se o programa PLS-toolbox 1.5, que opera em ambiente Matlab 4.0. Os espectros foram processados entre 199 e 401 nm (150 pontos), sendo previamente centrados na média. Para determinação do melhor número de variáveis latentes utilizou-se uma rotina de "cross validation" (sistema "leave-one out")⁹.

*e-mail: zamora@quimica.ufpr.br

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em primeiro lugar é importante salientar que, durante vários anos de trabalho na área de degradação de resíduos, uma importante correlação foi observada entre a evolução do perfil espectroscópico e da DQO. Esta observação, que é comum para resíduos papelleiros e têxteis e para outras matrizes de relevância ambiental (ex., chorume de aterro sanitário, águas contaminadas com derivados de petróleo, etc.), pode ser verificada a partir dos antecedentes apresentados na Figura 1. Durante a degradação de efluente papelleiro de polpação, o perfil espectral modifica-se sensivelmente, sendo acompanhado por modificações proporcionais da DQO ($r: 0,976$). Pequenas inconsistências provavelmente sejam devidas à presença dos agentes oxidantes utilizados no processo de degradação (ex., H_2O_2) e à irreprodutibilidade que caracteriza a determinação de DQO.

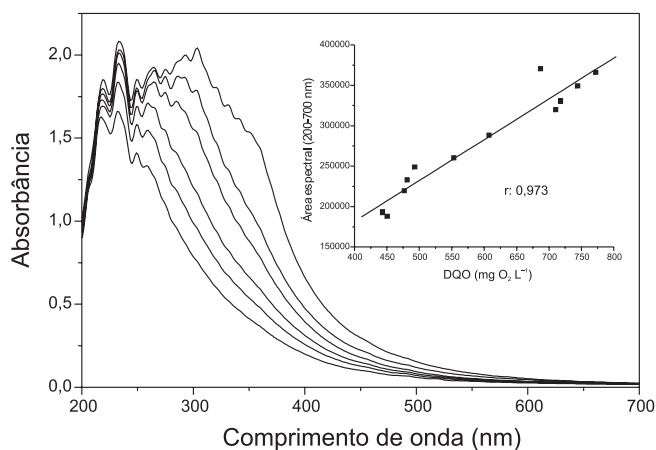


Figura 1. Evolução do espectro UV-Vis durante a degradação de efluente papelleiro de polpação e correlação entre área espectral integrada (200-700 nm) e DQO

Em função destes argumentos, a proposta de se utilizar espectroscopia UV-Vis para avaliação da DQO é bastante consistente, desde que um critério fundamental seja respeitado, isto é, a avaliação espectroscópica da DQO somente pode ser realizada a partir de modelos de calibração desenvolvidos com o próprio substrato em estudo. Por motivos óbvios, modelos espectroscópicos universais não podem ser desenvolvidos, uma vez que perfis espectroscópicos similares podem representar valores de DQO completamente diferenciados.

Embora modelos multivariados tenham sido elaborados para uma grande variedade de substratos, apenas um estudo de desenvolvimento será apresentado, envolvendo efluente papelleiro de branqueamento. Na primeira etapa, o valor de PRESS (somatória do quadrado dos erros de previsão) obtido no processo de validação cruzada (Figura 2) pode ser utilizado como argumento para a escolha do número de variáveis latentes (VL) necessário para elaboração do modelo multivariado de calibração. Embora o mínimo PRESS seja obtido com a utilização de 10 VL, pode-se observar que as 2 primeiras VLs descrevem aproximadamente 98% da variância dos resultados de DQO, utilizando praticamente 99% dos dados espectrais. Em função deste fato, e do valor de PRESS apresentar um mínimo para 2 VLs, o modelo foi elaborado com apenas duas variáveis latentes. Em geral, a utilização de um número excessivo de VLs pode levar a uma situação de super-ajuste do modelo, fazendo com que algumas VLs sejam utilizadas, apenas, para descrever anomalias apresentadas pelo conjunto de calibração ou ruídos instrumentais.

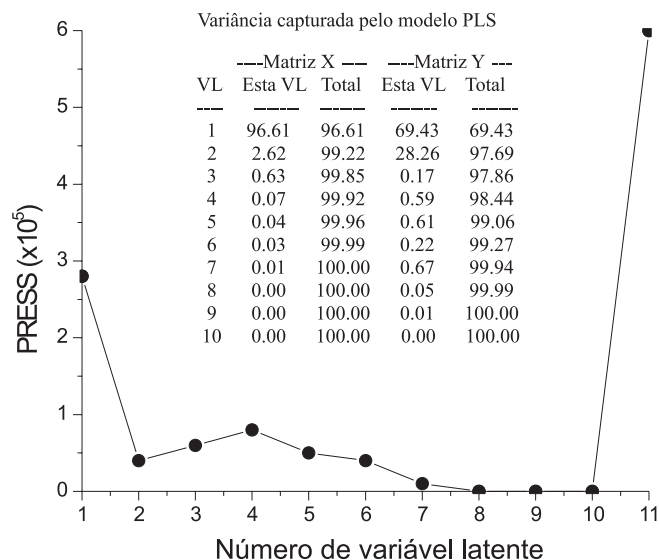


Figura 2. Relação entre o número de variáveis latentes e a somatória do quadrado dos erros de previsão, para modelo desenvolvido para efluente de branqueamento

Utilizando-se os resíduos de Student e Leverage como critérios de detecção de anomalias (Figura 3), é possível perceber que nenhum dos padrões do conjunto de calibração apresenta valores que extrapolam os limites de 2,5 e 0,54 (3 VL/N), definidos como valores máximos para resíduos e "leverage", respectivamente. A detecção de "outliers" é uma importante ferramenta adicional que o sistema de calibração multivariada disponibiliza, evitando a inclusão de argumentos que vicem os modelos.

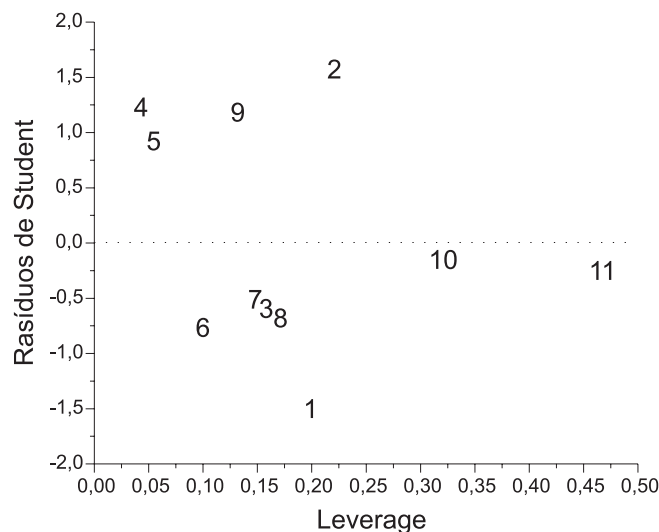


Figura 3. Resíduos de Student vs Leverage, para modelo desenvolvido para efluente de branqueamento (2 VLs)

O excelente ajuste do modelo pode ser visualizado no gráfico de valores previstos por valores reais, apresentado na Figura 4. De maneira geral, é possível observar que a informação contida nos espectros UV-Vis pode ser representada por duas variáveis latentes, a partir das quais é possível se desenvolver um modelo de regressão que se correlaciona adequadamente com os valores de DQO.

Para verificar a validade dos modelos (validação), o valor da DQO de novas amostras foi previsto a partir dos respectivos espectros, dando lugar aos resultados apresentados na Tabela 1. De maneira geral, observa-se que os modelos desenvolvidos para efluente

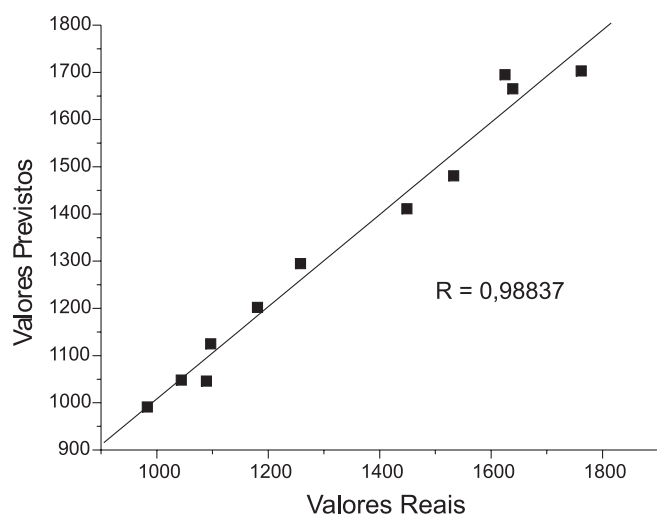


Figura 4. Valores reais vs valores previstos, para modelo desenvolvido para efluente de branqueamento (2 VLs)

de branqueamento (2 VLs), efluente de polpação (3 VLs) e chorume de aterro sanitário (3 VLs) permitiram a obtenção de resultados bastante coerentes com seus análogos obtidos pela metodologia convencional, com erros relativos máximos da ordem de 15%. Atribuir discrepâncias desta magnitude é bastante difícil, principalmente levando-se em consideração a baixa reprodutibilidade da metodologia de referência. Entretanto, cabe ressaltar que a metodologia convencional citada apresenta elevada tendência a erros po-

sitivos, por conta da interferência de espécies inorgânicas que podem ser oxidadas pelo dicromato.

Em função das dificuldades envolvidas na metodologia convencional já comentadas, novas propostas têm surgido para a rápida avaliação deste parâmetro. Dentre outros trabalhos destacam-se sistemas de digestão tradicional seguidos de avaliação por quimioluminescência¹⁰ ou sistemas de digestão modificados, fundamentados, por ex., em fotocatalise heterogênea¹¹ e ultrassom¹². Dentro deste contexto destaca-se, ainda, a proposta de um sistema miniaturizado³, que reduz bastante a geração de resíduos. Em todos estes casos, foram reportados erros ou desvios relativos superiores aos aqui apresentados.

CONCLUSÕES

No decorrer deste trabalho verificou-se que, tal como esperado, existe uma consistente correlação entre o sinal espectroscópico registrado na região UV-Vis e o teor de matéria orgânica, representado pela demanda química de oxigênio, para diversos resíduos de relevância ambiental. A informação contida nos espectros pode ser convenientemente representada por um conjunto de poucas variáveis latentes, o que facilita o desenvolvimento de um modelo de regressão multivariado, fundamentado em regressão de mínimos quadrados parciais (PLSR). Os modelos desenvolvidos mostraram-se robustos, permitindo a determinação da DQO em amostras de efluentes papéis e chorume de aterro sanitário, com baixos erros relativos em relação à metodologia padrão. Trata-se de um resultado relevante, uma vez que a simplicidade e rapidez da metodologia proposta poderiam permitir a implementação de sis-

Tabela 1. Resultados de DQO previstos pelos modelos multivariados para amostras de efluente de branqueamento, polpação e chorume, submetidas a processos de degradação

	Efluente papéis de branqueamento			Efluente papéis de polpação			Chorume de aterro sanitário		
	Real	Previsto	Erro (%)	Real	Previsto	Erro (%)	Real	Previsto	Erro (%)
Processo 1	1632	1669	+ 2,26	686	764	+ 11,31	5061	4714	- 6,86
	1701	1669	- 1,87	778	766	- 1,58	4120	4174	+ 1,31
	1250	1180	- 5,58	617	588	- 4,80	3908	3774	- 3,43
	1051	1002	- 4,73	490	446	- 9,04	3840	3799	- 1,07
Processo 2	1586	1633	+ 2,92	667	761	+ 14,08			
	1564	1573	+ 0,63	690	756	+ 9,57			
	1418	1447	+ 1,99	652	732	+ 12,27			
	1426	1341	- 5,95	671	709	+ 5,65			
	1476	1273	- 13,74	652	684	+ 4,94	4620	4908	+ 6,23
	1334	1232	- 7,68	602	656	+ 8,99	4009	3437	+ 14,27
	1045	1037	- 0,79	587	635	+ 8,26	4840	5249	+ 8,45
				586	610	+ 4,05	4091	3668	- 10,34
				556	590	+ 6,12	3960	3447	- 12,95
				579	543	- 6,26	3122	1928	- 38,24
				571	509	- 10,85			
				526	483	- 8,09			
				507	458	- 9,61			
			472	445	- 5,79				
Processo 3	1678	1637	- 2,45						
	1508	1324	- 12,23				5680	3911	-31,14
	1288	1212	- 5,92				5460	4816	-11,79
	1265	1106	- 12,61				5320	5100	- 4,13
	1135	1028	- 9,46				4180	4814	+15,17
	1112	1095	- 1,55				4410	4829	+ 9,50
	1005	1075	+ 6,90				3301	2898	- 12,21
	990	1027	+ 3,70						

temas de monitoramento “on line”, tão necessários em estações de tratamento de resíduos, por ex.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos as colaborações das alunas de Doutorado J. L. de Moraes e de Iniciação Científica L. M. Carneiro, por fornecerem os dados necessários para a elaboração deste trabalho.

REFERÊNCIAS

1. <http://www.lei.adv.br/conama01.htm>, acessada em Agosto 2004.
2. APHA, *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 19th ed., Amer. Publ. Ass: Washington, 1995.
3. LaPara, T. M.; Alleman, J. E.; Pope, P. G.; *Waste Manage.* **2000**, 20, 295.
4. Langergraber, G.; Fleischmann, N.; Hofstadter, F.; *Water Sci. Technol.* **2003**, 47, 63.
5. Eriksson, L.; Hagberg, P.; Johansson, E.; Rannar, S.; Whelehan, O.; Astrom, A.; Lindgren, T.; *J. Chemom.* **2001**, 15, 337.
6. Ferreira, M. M. C.; Antunes, A. M.; Melgo, M. S.; Volpe, P. L. O.; *Quim. Nova* **1999**, 22, 724.
7. Peralta-Zamora, P. G.; Gomes de Moraes, S.; Pelegrini, R.; Freire Jr., M.; Reyes, J.; Mansilla, H.; Duran, N.; *Chemosphere* **1998**, 36, 2119.
8. Kunz, A.; Peralta-Zamora, P. G.; Duran, N.; *Adv. Environ. Res.* **2002**, 7, 197.
9. Martens, H.; Naes, T.; *Multivariate Calibration*, John Wiley & Sons: Chichester, England, 1989.
10. Hu, Y.; Yang, Y.; *Talanta* **2004**, 63, 521.
11. Ai, S.; Li, J.; Yang, Y.; Gao, M.; Pan, Z.; Jin, L.; *Anal. Chim. Acta* **2004**, 509, 237.
12. Canals, A.; Cuesta, A.; Gras, L.; Hernández, M. R.; *Ultrason. Sonochem.* **2002**, 9, 143.