

AVANÇOS ANALÍTICOS BASEADOS EM MODELOS DE CALIBRAÇÃO DE PRIMEIRA ORDEM E ESPECTROSCOPIA UV-VIS PARA AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA: UMA REVISÃO - PARTE 1**Grazielle R. Santos^a, Gabriela S. P. Paulino^a, Grazielle P. I. Borges^a, Aníbal F. Santiago^b e Gilmare A. da Silva^{c,*}**^aDepartamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, 35400-000 Ouro Preto – MG, Brasil^bDepartamento de Engenharia Civil, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, 35400-000 Ouro Preto – MG, Brasil^cDepartamento de Química, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal de Viçosa, 36570-900 Viçosa – MG, Brasil

Recebido em 15/06/2021; aceito em 07/09/2021; publicado na web em 05/10/2021

ANALYTICAL ADVANCES BASED ON FIRST-ORDER CALIBRATION MODELS AND UV-VIS SPECTROSCOPY FOR THE ASSESSMENT OF WATER QUALITY: A REVIEW – PART 1. This work aimed to infer about the scientific progress of the use of ultraviolet-visible (UV-Vis) spectrophotometry for evaluations of water quality. The research started in the 60s, when the imminence of obtaining characteristics of the UV-Vis spectrum that estimated the water quality. From a temporal perspective, the 1990s began using first order multivariate calibration models, focus of this work, to predict water quality parameters utilizing the UV-Vis spectra. During the period evaluated, numerous studies used spectrophotometry to quantify analytes using univariate calibration. However, many works also report the fact that the determined substances absorb at the same wavelengths and describe how to resolve these interferences. But gaps such as low concentration determinations are still a bottleneck as the best results, for example, are related to high amounts of organic matter, fact also related to instrumental aspects. One of the gains was the introduction of chemometric approaches which allows quantification without the need of analytical curve construction during the prediction step. However, although they are already used techniques, the survey carried out here verified the applications are considered incipient, where, for example, dissolved organic carbon and nitrate predictions using first order multivariate calibration represent less than 30% of the determinations.

Keywords: water quality parameters; UV-Vis spectrophotometry; first order multivariate calibration; simultaneous determination.

INTRODUÇÃO

O monitoramento da qualidade das águas naturais e residuárias se apresenta como um desafio constante, tanto pela necessidade de se alcançar um recurso com alta pureza para a saúde e bem-estar humanos, quanto pelas inúmeras formas de poluição que as águas estão expostas. Esse acompanhamento frequente se faz necessário porque águas superficiais recebem descarga excessiva de matéria orgânica e inorgânica, tais como nutrientes; espécies microbiológicas, podendo ser patogênicas; inúmeros microcontaminantes; entre outros. Todas essas ocorrências estão relacionadas à quase inexistência de saneamento básico nas bacias hidrográficas brasileiras, o que inevitavelmente torna os corpos hídricos o destino final de efluentes sem tratamento adequado. Entre todas as consequências da contaminação das águas, uma das principais é o comprometimento da qualidade do recurso disponível para a população em suas atividades básicas.¹

Variáveis que informam sobre a qualidade da água, como a demanda química de oxigênio, presença de microcontaminantes, íons indicadores de poluição e contaminantes orgânicos e inorgânicos podem ser mensurados por diversas técnicas analíticas, como a espectrofotometria, espectrometria de massas, cromatografia líquida e cromatografia gasosa. As vantagens associadas à utilização dessas técnicas são consolidadas, como a sensibilidade e a repetibilidade. Especificamente à aplicabilidade das técnicas óticas se somam o baixo investimento, comparadas a outras técnicas, a agilidade da resposta e a possibilidade de instrumentos portáteis.²⁻⁴

Técnicas analíticas óticas são boas escolhas pela relativa facilidade de determinar a concentração de espécies dissolvidas em água.⁵ Especificamente a espectrofotometria na região do ultravioleta-visível

(UV-Vis) se apresenta como uma técnica rápida e simples e que tem sido largamente empregada a pesquisas que envolvem a supervisão da qualidade de águas superficiais ou residuárias. Diversas são as aplicabilidades como (i) avaliação qualitativa de amostras de água observando o perfil do espectro de absorção, (ii) sistemas para controle das características orgânicas da água na entrada de estações de tratamento avaliando valores de absorbância, (iii) determinação de parâmetros como demanda química de oxigênio e íons nitrato com a utilização de curvas de calibração e (iv) a previsão de parâmetros de qualidade da água a partir da varredura na região do UV-Vis em conjunto com modelos de calibração multivariada.

Com o desenvolvimento das tecnologias de informação, assim como a universalização da instrumentação química, o século XXI marca também o crescente desenvolvimento e aplicação da quimiometria. E nesse contexto, como uma das ferramentas promissoras, a calibração multivariada se destaca no objetivo de mensurar espécies por meio de modelos matemáticos, baseada em sinais instrumentais, como os espectros de absorção.^{6,7}

Ressalta-se ainda que a determinação de compostos em água utilizando a espectrofotometria UV-Vis é cada vez mais desafiadora. Isso se deve, principalmente, a dois fatores: a maior utilização desse recurso atrelada à crescente demanda mundial e a extensa fração de poluentes, emergentes ou não, lançados ao meio ambiente que não são regulados por qualquer legislação.⁸ Dessa forma, são necessárias pesquisas que tenham como objetivo a descrição de métodos consolidados assim como a investigação de metodologias cada vez mais robustas, levando em consideração os contaminantes e suas distintas formas de determinação.

O presente trabalho assim teve como principal objetivo inferir sobre o progresso científico da utilização da espectrofotometria na região do UV-Vis para avaliações da qualidade da água, se baseando para tal em uma pesquisa qualitativa a partir de dados bibliográficos.

*e-mail: gilmare@ufv.br

Foram apresentados os gargalos que ainda são atrelados às medidas realizadas em água devido, principalmente, ao dinamismo da matriz, além dos principais compostos já mensurados e os desafios relacionados às aplicações da técnica. Foram consideradas as diversas possibilidades no sentido de mensurações convencionais e as advindas com o uso da calibração multivariada baseada em modelos quimiométricos de primeira ordem.

METODOLOGIA

As buscas foram realizadas nas bases de dados bibliográficos *Science Direct*, *Scopus*, *SpringerLink* e *Web of Science*, no período de abril de 2020 a março de 2021. Foram consideradas as investigações científicas que tinham como objetivo avaliar qualitativamente e/ou quantitativamente parâmetros de qualidade da água por meio da espectrofotometria UV-Vis.

APLICAÇÕES DA ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS NO MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA

Técnicas espectrofotométricas, particularmente na região do UV-Vis, são tidas adequadas para inúmeras avaliações devido às inerentes figuras analíticas de mérito, que caracterizam o desempenho das técnicas analíticas instrumentais. Assim, análises na região do UV-Vis são consolidadas por serem rápidas, sensíveis e de baixo custo, além de apresentarem uma excelente precisão. Apesar de muitas técnicas de ponta disponíveis, algumas análises ainda são realizadas com recorrência com o auxílio da espectroscopia UV-Vis, como para a obtenção das concentrações de íons nitrato, nitrito e fosfato por técnicas analíticas colorimétricas.^{9,10}

A espectroscopia UV-Vis pode ser usada para avaliações qualitativas e quantitativas em uma gama de aplicações envolvendo desde matrizes ambientais a estudos de estabilidade de compostos, cinética e equilíbrio de reações, assim como na identificação de ligações metálicas. A diversidade de compostos e materiais que podem ser avaliados pela espectroscopia UV-Vis explica a heterogeneidade de áreas em que esta pode ser aplicada como, por exemplo, nas pesquisas farmacêuticas, de alimentos, de qualidade das águas e esgotos, entre outros.¹¹

Em contrapartida, essa ferramenta analítica apresenta baixa seletividade, isso é, em matrizes multielementares pode ocorrer a sobreposição espectral, que pode ser um fator limitante à aplicabilidade da técnica. Tendo como base essa limitação, nos últimos anos as análises foram significativamente aprimoradas pelo uso da espectrofotometria derivativa (DE). Tal abordagem é uma aplicação matemática de processamento de sinal que tem como vantagens a rapidez, especificidade e sensibilidade, aumentando a resolução dos espectros e a relação sinal/ruído.⁶

A DE fez relevantes contribuições para a análise quantitativa de matrizes multicomponentes. Quando utilizada conjuntamente com outras ferramentas de pré-processamento mostra-se ainda mais poderosa, especialmente em avaliações realizadas na região de absorção do UV-Vis. Nesse processo, o máximo e o mínimo originais da função se tornam zero e as inflexões passam a integrar os valores de maior notabilidade. Assim, a nova forma do espectro acaba se tornando mais estruturada, permitindo a observação de regiões antes não definidas; os sinais ficam mais aprimorados e o espectro mais extenso.¹²

Em suma, esse algoritmo consiste em converter um espectro de ordem zero para ordens superiores, porém, há de se ressaltar que os processos derivativos não aumentam as informações existentes no espectro. A DE possibilita a observação mais detalhada, dando evidência aos ombros e pontos de inflexão da curva. Isso permite,

além de uma demonstração mais clara do composto analisado, a diminuição em potencial de ruídos atrelados a interferências que podem ocorrer durante a análise.¹³

Com todas as melhorias, a espectrofotometria na região do UV-Vis tornou-se uma ferramenta importante em diversos campos da pesquisa, especialmente as que têm como foco análises orgânicas, inorgânicas, físico-químicas, farmacêuticas, bioquímicas, bem como, e não menos importante, as análises de compartimentos ambientais. Essa última tem se destacado pela avaliação, principalmente, de matéria orgânica e nitrato em águas e esgotos, além da identificação de metais e ânions que apresentam absorções adequadas na região do UV-Vis.^{10,14}

Nas técnicas espectrofotométricas, ondas eletromagnéticas são fornecidas pelo instrumento e absorvidas pelo analito avaliado, sendo o valor dessa absorção proporcional ao caminho ótico e à concentração da substância presente. Nesse sentido, verifica-se que avaliações desse tipo podem ser utilizadas em determinações qualitativas e quantitativas. Qualitativa quando cada composição química está associada a um comprimento de onda e às regiões em que bandas (absorbâncias máximas) são usadas para identificar os componentes da amostra.^{14,15} No sentido quantitativo, a radiação é absorvida pelo analito e a partir da diminuição da intensidade do feixe é possível determinar a concentração da substância, com o auxílio da estabelecida lei de Lambert-Beer. A resposta obtida após a aplicação da lei é adimensional, uma vez que é a razão da intensidade do feixe de luz antes e depois de ser absorvido pelo analito. Como diferentes substâncias absorvem em distintos comprimentos de ondas, é assim possível a determinação da concentração dos analitos de interesse.¹⁶

A lei de Lambert-Beer é descrita pela Equação 1, onde seu valor final é chamado de absorbância (A) e em um gráfico plota-se A em função do comprimento de onda (λ), o espectro. Tanto a absorção quanto a transmissão da radiação eletromagnética são definidas como a razão entre a intensidade do feixe antes (I_0) e após (I) atravessar a amostra.

$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon \times d \times c \quad (1)$$

com T: transmitância, ϵ : coeficiente de absorção molar (L/mol cm), d: comprimento do percurso do feixe de medição na amostra (cm), c: concentração (mol/L).

A varredura na região do UV-Vis, ou em outras regiões do espectro como o infravermelho, traz informações referentes ao comportamento em termos de absorção da radiação do analito que está sendo avaliado. Assim, em um gráfico de absorbância *versus* comprimento de onda é possível verificar em qual região ocorre maior interação da matéria com a radiação, uma vez que cada composto tem sua estrutura química e, conseqüentemente, capacidade de absorção relacionada a determinadas regiões do espectro.

Ainda em relação à Equação 1 é possível verificar que a absorbância é diretamente relacionada com a concentração. Portanto, em um gráfico A *versus* concentração é possível construir, a partir de regressão linear, uma função que relacione ambas as variáveis e que permita a quantificação de concentrações em amostras desconhecidas. Nesse sentido, tem-se no eixo y a variável dependente (absorbância) e no eixo x a concentração, correlacionadas linearmente.¹⁵

A espectrofotometria na região do UV-Vis é uma forma de determinar concentrações desde que o composto avaliado apresente absorção adequada. Como mencionado anteriormente, alguns métodos bem estabelecidos são realizados com base nesse princípio; como exemplo tem-se a quantificação, por meio de curva analítica experimental, de baixas concentrações de íons fosfato em água superficial.¹⁵ Embora consolidada, a construção da curva analítica para a quantificação de substâncias ainda é uma atividade laboriosa,

que além do consumo de inúmeros reagentes, tem-se ainda a questão do resíduo gerado no processo.

Nesse âmbito, a quimiometria, ciência que utiliza aplicações matemáticas, estatísticas e computacionais para o planejamento, tratamento, interpretação e previsão de dados químicos, surge como uma ferramenta à química analítica e áreas afins para a determinação de compostos de interesse.^{17,18} Nas áreas relacionadas à previsão, a quimiometria assume destaque no campo da chamada calibração multivariada, que em suma busca uma relação quantitativa entre um conjunto de dados e uma ou mais propriedades de interesse. No contexto da espectrofotometria, a calibração multivariada se relaciona à construção de modelos matemáticos que possam prever concentrações de analitos de interesse a partir de espectros de absorvância, dispensando a necessidade de novos experimentos em bancada para a determinação de amostras desconhecidas.

A calibração multivariada é uma das áreas da quimiometria que mais tem atraído interesse, talvez exatamente pela possibilidade de encontrar relações entre medidas dispendiosas, de modo que essas possam ser previstas por métodos mais fáceis e/ou mais baratos, economizando tempo e dinheiro. Entretanto há de se considerar que para o desenvolvimento dos modelos é necessário que a etapa de calibração seja realizada com amostras da matriz que se deseja avaliar, isso é, modelos construídos para uma matriz específica não são aplicados a outra e, neste caso, isso se relaciona principalmente à baixa seletividade da espectrofotometria. Assim destaca-se que a calibração multivariada supre a baixa seletividade da espectrofotometria na região do UV-Vis, permitindo a previsão de medidas de forma relativamente rápida e eficiente.^{18,19}

É possível inferir sobre a concentração de um composto químico utilizando a espectrofotometria na região do UV-Vis por dois caminhos: usando uma curva analítica pela calibração univariada ou pela previsão após construção de um modelo por calibração multivariada. Em termos de avaliações de matrizes ambientais ambas as opções têm sido utilizadas, isso porque para a análise da qualidade da água alguns compostos apresentam facilidade de absorção nessa região do espectro, como os íons cloretos e nitrato, matéria orgânica, sólidos dissolvidos e turbidez.

Entre os parâmetros de qualidade da água que absorvem na região do UV-Vis até o momento se ressaltam a demanda química de oxigênio (COD) e o nitrato, que requerem análises feitas com muita frequência utilizando técnicas espectroscópicas. A COD em específico ainda é uma análise dispendiosa e que gera resíduos extremamente danosos ao meio ambiente.²⁰ Nesse contexto, a calibração multivariada se apresenta como uma ferramenta propícia para a determinação de parâmetros de qualidade da água que, assim como a COD, ainda requerem ações específicas tanto no desenvolvimento da análise, quanto no descarte dos resíduos.²¹

De acordo com a literatura, especificamente para as águas superficiais, os espectros obtidos na região do UV-Vis podem estar relacionados a quatro compostos/grupos distintos, a começar pelo nitrato, que está presente na maior parte dos corpos d'água e entre as formas de nitrogênio é a mais estável, além de que a sua presença é facilmente detectável na região de 205 nm a 220 nm. O segundo grupo, também presente na maior parte das águas naturais, é o da matéria orgânica que, apesar de apresentar absorção em um vasto intervalo de comprimento de onda, descreve uma forma convexa acentuada entre 260 nm a 270 nm. Entretanto, pode ser influenciado por valores de pH ácidos e apresentar absorção entre 200 nm e 220 nm, mesma região das substâncias nitrogenadas.^{13,22} A terceira determinação está relacionada à presença de sólidos em suspensão e à possibilidade de coloides, apresentando absorção na faixa de 250 nm a 350 nm. E o último composto a ser listado é representado pelos íons cloreto, muito presentes em águas marinhas, que interagem de forma mensurável

com a luz abaixo de 220 nm, o que também coincide com a região de absorção do nitrato. Em suma, essas são as variáveis mais comuns encontradas até o momento na literatura de serem determinadas quando o objetivo é a avaliação e monitoramento da qualidade da água utilizando a espectrofotometria na região do UV-Vis.

HISTÓRICO DA UTILIZAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA UV-VIS EM ÁGUA

Quando a qualidade de um determinado corpo hídrico é avaliada obviamente seu espectro de absorção UV-Vis vai estar intimamente relacionado à concentração e natureza dos poluentes.¹⁴ Nesse contexto vários são os estudos ligados à qualidade da água utilizando metodologias fundamentadas em espectrofotometria, mostrando diversas aplicações da técnica, tanto em levantamentos qualitativos quanto quantitativos. A Tabela 1 apresenta uma compilação de pesquisas que aplicaram a espectrofotometria na região do UV-Vis para caracterizar águas.

A aplicabilidade de medidas utilizando absorção na região do UV-Vis foi iniciada em águas salinas, com o intuito de verificar quais elementos absorviam e qual a maior região de absorção. Nesse sentido, uma das primeiras pesquisas foi realizada por Armstrong e Boalch,²³ na qual os autores utilizaram dois conjuntos de amostras, o primeiro era uma água sintética com concentrações de sais inorgânicos idênticas à água do mar e o segundo águas marinhas obtidas próximas à costa, e realizaram para ambos os grupos de amostras varreduras na região do UV-Vis. O perfil espectral obtido para cada amostra mostrou maiores valores de absorvância em comprimentos de onda abaixo de 230 nm, e as amostras que representavam águas marinhas apresentaram o dobro do valor de absorção, quando comparadas com as de mesma concentração de sais; tal fato foi justificado pela presença de matéria orgânica, advinda do litoral.

Os estudos que se seguiram nas décadas de 60²⁴ e 70^{22,25-33} tiveram, no geral, o objetivo de identificar a região do espectro de maior absorção para compostos orgânicos, verificar a influência dos sais dissolvidos, além de quantificar a matéria orgânica dissolvida a partir da construção da curva analítica. Não ocorria um padrão para o número de amostras utilizadas, assim como as leituras eram realizadas tanto em varredura quanto em comprimento de onda único. Características relacionadas a ambientes de transição para águas doces e salgadas, comparando perfis de espectros de absorção, também foram relatados.

Avaliações qualitativas, no intuito de obter informações a respeito de possíveis contaminações orgânicas, observando as regiões de maiores absorvâncias, também foram observadas.^{25,34} Alguns trabalhos investigaram amostras de estações de tratamento de água, para aferir a eficiência da remoção de matéria orgânica. Também ponderam sobre possíveis contaminações relacionadas ao uso e ocupação do solo e sazonalidade, principalmente em águas superficiais. Em suma, os estudos mostraram que os espectros obtidos de qualquer amostra podem fornecer informações sobre condições de qualidade.

Nos anos 80, devido aos estudos anteriores, para a avaliação da matéria orgânica passou-se a utilizar comprimentos de onda fixos em 250 nm e 254 nm.³⁵⁻⁴¹ Cabe ressaltar que nesse período a matéria orgânica dissolvida cedeu lugar às mensurações específicas da COD. Assim as correlações entre mensurações de COD, realizadas em laboratórios por técnicas analíticas colorimétricas, com a leitura de amostras em comprimento de onda fixo eram comprovadas. Com a melhoria do método, amostras obtidas em rios pouco poluídos passaram a apresentar resultados cada vez mais satisfatórios.

Concomitante às pesquisas relacionadas às poluições orgânicas, estudos para a medição de nutrientes em água, representados pelo nitrato, também foram desenvolvidos.^{42,43} Uma das primeiras

Tabela 1. Pesquisas que utilizaram espectrofotometria na região do UV-Vis para avaliar parâmetros de qualidade da água

Ano	Autores	Matriz	Parâmetro	Número de amostras	Comprimento de onda (nm)	Aplicação	Coefficiente de determinação
1961	Armstrong, F. A. J Boalch	Água do mar	Sais inorgânicos	-	220	Qualitativo	-
1966	Ogura; Hanya	Água do mar	Carbono orgânico, nitrato e brometo	-	210, 220 e 230	Qualitativo	-
1971	Foster; Morris	Água do mar	Carbono orgânico dissolvido	93	200 a 350	Quantitativo	0,95
1972	Dobbs; Wise; Dean	Água superficial e residuária	TOC	1052	254	Qualitativo	0,87
1973	Foster	Água superficial e marinha	Salinidade	-	250 a 300	Qualitativo	-
1974	Foster; Morris	Água superficial e marinha	Salinidade	60	200 a 350	Qualitativo	-
1974	Mattson <i>et al.</i>	Água superficial e marinha	Matéria orgânica dissolvida	34	254, 546	Quantitativo	0,99
1975	Mrkva	Água superficial e residuária	Matéria orgânica dissolvida	-	254	Qualitativo	-
1977	Foster; Foster	Água superficial e marinha	Matéria orgânica dissolvida	104	250 a 350	Qualitativo	-
1977	Sheppard	Água superficial e marinha	Matéria orgânica dissolvida	-	230 a 350	Qualitativo	-
1977	Lewis; Canfield	Água superficial	Matéria orgânica dissolvida	2	190 a 900	Quantitativo	-
1978	Brown; Bellinger	Água superficial	Nitrato	-	215 a 225	Quantitativo	-
1980	Reid; Cresser; Macleod	Água superficial	Matéria orgânica dissolvida	54	250	Quantitativo	0,90
1983	Mrkva	Água superficial	COD	-	254	Qualitativo	-
1985	Simal; Lage; Iglesias	Água superficial	Nitrato e nitrito	-	190 a 350	Quantitativo	0,99
1985	Grieve	Água superficial	Matéria orgânica	44	360	Quantitativo	0,87
1987	Suzuki; Kuroda	Água	Nitrato e nitrito	-	215,8	Quantitativo	-
1987	Moore	Água superficial	Carbono orgânico dissolvido	614	200 a 700	Quantitativo	0,88
1992	Crumpton; Isenhardt; Mitchell	Água superficial	Nitrato	-	190 a 250	Quantitativo	0,99
1993	Gallot; Thomas	Água superficial e residuária	Matéria orgânica	-	200 a 350	Qualitativo	-
1993	Thomas; Mazas; Massiani	Água superficial residuária	Matéria orgânica	-	220, 270 e 350	Qualitativo	-
1993	Thomas <i>et al.</i>	Água superficial e residuária	Matéria orgânica e nitrato	100	200 a 300	Quantitativo	0,92
1994	Maccraith <i>et al.</i>	Água superficial	Matéria orgânica	-	254	Quantitativo	0,99
1995	Karlsson; Karlberg; Olsson	Água residuária	Nitrato	114	200 a 220	Quantitativo - PLS	0,99
1996	Chromatogr <i>et al.</i>	Água residuária	Matéria orgânica dissolvida e particulados	-	200 a 350	Quantitativo	0,91
1998	El Khorassani; Theraulaz; Thomas	Água residuária	Matéria orgânica e nitrato	-	200 a 350	Qualitativo	-
1999	Thomas <i>et al.</i>	Água superficial e residuária	Matéria orgânica e nitrato	-	200 a 350	Quantitativo	0,91/0,99
2000	Dahlén <i>et al.</i>	Água subterrânea	Nitrato e matéria orgânica	75	190 a 300	Quantitativo - PLS	0,99/0,96
2001	Edwards; Hooda	Água	Matéria orgânica e nitrato	-	190 a 350	Quantitativo	0,99
2003	Langergraber; Fleischmann; Hofstädter	Água residuária	Matéria orgânica e nitrato	56	200 a 750	Quantitativo - PLS	0,90/0,68
2003	Weishaar <i>et al.</i>	Água superficial	Matéria orgânica dissolvida	34	200 a 380	Quantitativo	0,85

Tabela 1. Pesquisas que utilizaram espectrofotometria na região do UV-Vis para avaliar parâmetros de qualidade da água (cont.)

Ano	Autores	Matriz	Parâmetro	Número de amostras	Comprimento de onda (nm)	Aplicação	Coefficiente de determinação
2004	Rieger <i>et al.</i>	Água residuária	Matéria orgânica, nitrato e nitrato	-	210 a 400	Quantitativo - PLS	0,93/0,97
2006	Fogelman; Blumenstein; Zhao	Água residuária	COD	71	190 a 350	Quantitativo - ANN/MLR	0,96/0,85
2006	Fogelman; Blumenstein; Zhao	Água residuária	Matéria orgânica	71	190 a 350	Quantitativo - ANN	0,99
2006	Rieger; Langergraber; Siegrist	água residuária	Matéria orgânica, nitrato e nitrato	35	200 a 750	Quantitativo - PLS	0,97
2007	Sandford; Exenberger; Worsfold	Água superficial e estuária	Nitrato e nitrito	-	200 a 385	Quantitativo	0,99
2007	Izbicki <i>et al.</i>	Água superficial	Carbono orgânico dissolvido	246	190 a 350	Quantitativo	0,85
2008	Lourenço <i>et al.</i>	Água residuária	Matéria orgânica	88	190 a 500	Quantitativo - PLS	0,98
2008	Torres; Bertrand-Krajewski	Água superficial	COD	16	200 a 750	Quantitativo - PLS	0,97
2009	Tipping <i>et al.</i>	Água superficial	Matéria orgânica dissolvida	48	254 e 340	Quantitativo	0,99
2010	Drolc; Vrtovšek	Águas residuárias	Nitrato e nitrito	-	205 e 211	Quantitativo	0,97
2010	Sandford; Bol; Worsfold.	Água superficial	Carbono orgânico dissolvido	50	200 a 385	Quantitativo	0,98
2011	Zhao <i>et al.</i>	Água superficial e residuária	COD	-	200 a 700	Quantitativo	0,99
2012	Carter <i>et al.</i>	Água superficial	Matéria orgânica dissolvida	1698	190 a 900	Quantitativo	0,98
2013	Dai <i>et al.</i>	Água superficial	COD	20	190 a 350	Qualitativo - PCA	
2013	Wang <i>et al.</i>	Água marinha	COD	56	190 a 700	Quantitativo - PLS	0,98
2014	Brito <i>et al.</i>	Água superficial	COD	232	190 a 800	Quantitativo - PLS	-
2014	Thomas <i>et al.</i>	Água superficial	Carbono orgânico e nitrato	150	200 a 350	Quantitativo	0,93
2014	Cao; Qu; Yang	Água residuária	COD	135	200 a 400	Quantitativo - PLS	0,90
2014	Chen; Wu; Li	Água residuária	COD	98	200 a 650	Quantitativo - PLS	0,93
2014	Platikanov <i>et al.</i>	Água residuária	TOC	138	190 a 350	Quantitativo - PLS	0,99
2015	Huebsch <i>et al.</i>	Água subterrânea	Nitrato	-	200 a 750	Quantitativo	0,99
2015	Baldwin; Valo	Água superficial	Carbono orgânico dissolvido	54	190 a 700	Quantitativo	0,98
2016	Zhou <i>et al.</i>	Água superficial	COD	-	190 a 350	Quantitativo	0,99
2017	Causse <i>et al.</i>	Água superficial e residuária	COD	580	200 a 400	Quantitativo	0,99
2018	Li <i>et al.</i>	Água superficial	COD	144	190 a 1120	Quantitativo	0,83
2018	Chen <i>et al.</i>	Água superficial	COD	-	190 a 700	Quantitativo	0,98
2019	Wang; Li; Huang ⁶⁸	Água superficial	COD	67	190 a 350	Quantitativo	0,99

Legenda: ANN: artificial neural networks, COD: demanda química de oxigênio, MLR: regressão linear múltipla, PLS: quadrados mínimos parciais, PCA: análise das componentes principais, TOC: carbono orgânico total, (-) número de amostras não informado no artigo.

avaliações do íon em água ocorreu com o estudo de Ogura e Hanya,⁴⁴ que avaliaram a presença de nitrato em uma varredura na região do UV, obtendo como melhor comprimento de onda 230 nm. Os autores Brown e Bellinger⁴⁵ desenvolveram um trabalho que também tinha como objetivo avaliar a presença de nitrato utilizando varredura na região do UV, especificamente de 215 nm a 225 nm.

Na década de 80, um dos primeiros trabalhos foi de Simal, Lage e Iglesias,³⁶ que avaliaram a partir de uma varredura na região do UV o melhor comprimento de onda para determinação do nitrato. Dez amostras de água superficial foram analisadas, ressaltando-se a aplicação da segunda derivada como pré-processamento dos

espectros. Os autores justificaram que o uso do pré-processamento foi importante para obtenção de uma melhor descrição da banda de absorção da espécie de interesse, sem interferência da presença de matéria orgânica.

Uma conquista importante nessa década foi o desenvolvimento e aplicação de algoritmos de pré-processamento espectrais. Conforme reportado por Santana *et al.*,⁴⁶ sabe-se que a escolha do pré-processamento é fundamental para o sucesso da análise, e sua definição deve ser em função da técnica analítica empregada e da matriz avaliada. Na década de 80 processos derivativos estavam sendo explorados, com destaque para a aplicação da segunda derivada.

Ressalta-se que ela era empregada para análises qualitativas e quantitativas, com o objetivo de obter melhores resolução e relação sinal-ruído, difíceis de alcançar nos espectros diretos.

O gargalo apresentado naquele momento era a possibilidade de diferentes substâncias, por exemplo, nitrato, nitrito e matéria orgânica dissolvida, absorverem no mesmo comprimento de onda. Essa situação era amenizada com a aplicação do pré-processamento, que auxiliava a visualização das diferentes bandas, consequentemente na identificação de cada uma.

O desenvolvimento e aplicação de algoritmos de pré-processamento espectral auxiliaram o emprego da espectroscopia na região do UV-Vis em estações de tratamento de água e esgoto. Nesse sentido, a técnica era aplicada na estação de tratamento em tempo real, no intuito de informar de forma qualitativa um possível perfil do espectro associado a maiores ou menores absorbâncias relacionadas à presença de matéria orgânica na água que iria passar pelo processo de tratamento. Representou uma inovação na identificação de possíveis eventos que poderiam alterar, de alguma forma, o processo de tratabilidade utilizado na estação.

Diversos foram os trabalhos que se sucederam na década de 90^{5,47-51} com a finalidade de utilizar técnicas analíticas de varredura na região do UV de forma *on-line*, obtendo-se informações a respeito da matriz avaliada no sentido de mensurar a matéria orgânica. Identificar o grau de biodegradabilidade, verificar qualitativamente amostras de efluentes tratados e águas superficiais, assim como detectar a necessidade de diluições para o descarte correto de efluentes foram algumas das aplicações que deixaram claro que o espectro na região do UV-Vis pode ser utilizado como uma prerrogativa qualitativa para se verificar a qualidade e para operar variáveis de monitoramento da água, uma vez que o perfil do espectro pode indicar maior ou menor presença de espécies relacionadas à presença de matéria orgânica.

Outra aplicação que caminhou a passos largos na década de 90 foi a mensuração de nitrato e nitrito utilizando absorção na região do UV em processos de varredura, no geral de 190 nm a 250 nm. Os autores Crumpton, Isenhardt e Mitchell⁵² determinaram a concentração de nitrato em água superficial com o auxílio de uma curva analítica, obtida a partir da segunda derivada das absorbâncias de amostras de água superficial. Os autores realizaram leituras de 190 nm a 250 nm e observaram o pico mais intenso de absorção em 224 nm. Thomas *et al.*⁵³ também tiveram como objetivo determinar a concentração do íon nitrato e obtiveram uma boa relação dos valores mensurados com os previstos, utilizando espectros com tratamento de convolução.

A década de 90 marcou o início do desenvolvimento de métodos que poderiam prever a concentração de uma determinada substância utilizando seu espectro aplicando modelos quimiométricos. Nesse sentido, destaca-se um dos primeiros estudos que empregaram tais técnicas para a previsão da concentração de nitrato.⁵⁴ Nessa pesquisa, os autores utilizaram a calibração multivariada, com a aplicação de um modelo quimiométrico baseado em quadrados mínimos parciais (*Partial Least Squares* - PLS), para mensurar nitrato em águas residuárias que foram retiradas de três locais diferentes, para que as amostras fossem distinguidas quanto ao grau de poluição. O destaque do trabalho se dá pela aplicação de diferentes pré-processamentos aos espectros, sendo eles a segunda derivada, o autoescalamamento e a correção de dispersão multiplicativa (*Multiplicative Scatter Correction* - MSC). O melhor modelo construído apresentou coeficiente de determinação de 0,99 e utilizou o pré-processamento MSC, além de dispor para a pesquisa a eficiência e as vantagens da aplicação dos modelos quimiométricos.

Modelos quimiométricos de previsão que utilizam um vetor por amostra, sendo esse caracterizado pelas medidas instrumentais e, nesse caso, descritas como as absorbâncias na região do UV-Vis,

são categorizados como calibrações de primeira ordem. A principal vantagem da primeira ordem é o fato de que o composto de interesse pode ser quantificado na presença de outros analitos conhecidos, que podem ser interferentes, desde que eles estejam presentes nas amostras utilizadas para a calibração. A partir disso infere-se que a utilização de modelos quimiométricos supre a conhecida falta de seletividade da espectrofotometria UV-Vis, ao passo que cada matriz deve ser calibrada, indicando que um modelo desenvolvido dificilmente será utilizado para avaliar outra matriz.⁵⁵

Assim, os anos 2000 foram marcados por diversos trabalhos que utilizaram a calibração multivariada para mensurar concentrações de substâncias que absorviam na região do UV-Vis.⁵⁶⁻⁶² A principal vantagem da utilização das técnicas de análise multivariada era a possibilidade da construção de modelos que conseguissem prever valores de concentração de forma rápida e confiável, extinguindo a etapa de determinação pelo uso da curva analítica, muitas vezes exaustiva e dispendiosa. Diante disso, inúmeras pesquisas foram desenvolvidas com a aplicação do PLS e novamente testando diferentes tipos de pré-processamento na busca de coeficientes de determinação/correlação e predições cada vez melhores.

Dahlén *et al.*⁶³ obtiveram sucesso ao aplicar técnicas de calibração multivariada para prever concentrações de nitrato e matéria orgânica, utilizando a segunda derivada como pré-processamento e realizando varredura de 190 nm a 300 nm. Com a aplicação do PLS encontraram regressões com coeficientes de determinação acima de 95% para ambos os parâmetros, 99% e 96% para COD e nitrato, respectivamente. Langergraber, Fleischmann e Hofstädter⁶⁴ utilizaram um espectrofotômetro submerso para realizar varreduras na região do UV-Vis em amostras de águas residuárias. O objetivo foi avaliar as concentrações de nitrato e COD aplicando calibração multivariada por meio de regressão PLS. Os autores utilizaram nenhum tipo de pré-processamento para os espectros e, em termos de coeficiente de determinação, a melhor relação encontrada foi para a matéria orgânica, 0,98, enquanto para o nitrato foi de 0,68.

Rieger *et al.*⁶⁵ também utilizando um instrumento submersível avaliaram a predição de COD, nitrato e nitrito aplicando modelos quimiométricos por regressão PLS, enfatizando que não utilizaram pré-processamento para os espectros. Os valores medidos para o nitrato e nitrito apresentaram melhor relação com os preditos pelo modelo, apresentando um coeficiente de determinação de 0,97, em relação à previsão da matéria orgânica, sendo que a correlação ficou abaixo de 95%. Fogelman *et al.*⁶⁶ também aplicaram métodos quimiométricos para a calibração multivariada, por meio das redes neurais artificiais (*Artificial Neural Networks* - ANN) e a regressão por PLS. A ideia era prever as demandas química e biológica de oxigênio, a partir de varreduras realizadas de 190 nm a 350 nm, tendo sido obtidos coeficientes de correlação de 0,96 e 0,85 para as técnicas ANN e PLS, respectivamente. O maior coeficiente de correlação relacionado à aplicação do modelo ANN em relação ao PLS pode estar relacionado a dois fatores. Primeiramente, quando um modelo PLS é aplicado a um conjunto de dados pressupõe que os mesmos sejam lineares, ao contrário do que pode ocorrer com a ANN, assim, a melhor resposta da rede neural pode significar que os dados tratados pelos autores eram não lineares.⁶⁷

Avaliando amostras de águas residuárias advindas de uma estação de tratamento de esgoto, Lourenço *et al.*⁶⁸ buscaram mensurar carbono orgânico total a partir da aplicação da calibração multivariada, mais especificamente por regressão usando PLS. É um trabalho de destaque, pois testaram três modelos utilizando diferentes diluições e pré-processamentos. Em todas as tentativas obtiveram coeficientes de correlação acima de 90%, ou seja, foram alcançados modelos considerados preditivos. Ainda em 2008 Torres e Bertrand-Krajewski⁶⁹ buscaram mensurar COD também

aplicando calibração multivariada. Outro trabalho de destaque uma vez que testaram diferentes pré-processamentos, diluições e geraram diferentes modelos.

Resalta-se que o uso mais aplicado da quimiometria se deveu tanto ao desenvolvimento das áreas de *hardware* e *software*, e consequentemente à introdução de computadores nas rotinas laboratoriais, quanto à universalização de instrumentos, isso é, maior facilidade de acesso a espectrofotômetros e cromatógrafos para análises químicas, a partir da década de 50. Nesse contexto, toda essa tecnologia incrementou os resultados nas avaliações experimentais, num âmbito revolucionário, já que a quantidade e a variedade de dados analíticos gerados deram um enorme salto, uma vez que os instrumentos fornecem inúmeras repostas para cada amostra avaliada.^{70,71}

Assim o uso de sistemas computadorizados nas análises químicas provocou o surgimento de um volume de dados cada vez maior. Porém, sabe-se que os *outputs* instrumentais se constituem de números, sinais ou curvas que por si só não representam informação química, isso é, possuir uma base relevante de dados não é sinônimo de conhecimento. Diante disso, para que essa imensidão de informações se transforme em respostas adequadas, surge a necessidade de ferramentas computacionais capazes de processar esses dados de maneira concisa e eficiente.^{72,73}

Muitas ferramentas da matemática e da estatística foram introduzidas nas pesquisas, momento em que a utilização dos modelos multivariados surgiu como uma possibilidade para elas. Em resumo, a descoberta do potencial dessa metodologia ocorreu em 1969, quando pesquisadores publicaram trabalhos sequenciais explicitando as possibilidades advindas com o uso dos modelos multivariados.⁷⁴⁻⁷⁶ Dois anos após esse ocorrido, em 1971, o termo quimiometria foi usado pela primeira vez pelo químico S. Wold (químico sueco, Universidade de Umea),⁷³ que juntamente com B. Kowalski (químico alemão, Universidade de Washington) e D. Massart (químico belga, Universidade de Ghent), foram os precursores das pesquisas relacionadas à quimiometria.

Em 1972, Wold juntamente com Bruce Kowalski estabeleceram a primeira sociedade internacional de quimiometria, com o objetivo de fortalecer a difusão da prática da matemática e da estatística nas análises químicas. Em 1975 foi criado o primeiro pacote computacional para aplicação da quimiometria, conhecido como ARTHUR, utilizado na linguagem Fortran. No ano seguinte ocorreu o primeiro simpósio, evento do qual surgiu o preambular livro dedicado totalmente a metodologias multivariadas. Na década de 80 foram inaugurados dois meios de publicação dedicados à quimiometria, o *Journal of Chemometrics* e o *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*.⁷¹

Percebe-se que em cerca de duas décadas as metodologias multivariadas foram reconhecidas como potenciais ferramentas no auxílio à interpretação de conjuntos de dados complexos. Tal fato, atrelado ao desenvolvimento de tecnologias da informação, explicam a aplicação da quimiometria, no viés da calibração multivariada, no início do século XXI. Vale ressaltar que um dos maiores desafios da química analítica é prever analitos de interesse a partir de propriedades do sistema avaliado, como por exemplo, concentrações de COD e nitrato utilizando espectros na região do UV-Vis.^{73,77}

O desenvolvimento e aceitação dos modelos multivariados ao longo das décadas de 70, 80 e 90 explicam a utilização da calibração multivariada para previsão de parâmetros de qualidade da água mais disseminadas a partir do ano 2000. Essa prática foi consolidada nos anos seguintes conforme os trabalhos aqui citados, que aplicaram e aperfeiçoaram cada dia mais as técnicas, sempre na busca de uma melhor previsão. Como já mencionado, o início do século XXI também foi marcado pelo surgimento de instrumentos usados submersos na água.

A predição desses instrumentos utiliza a calibração multivariada global, isso é, com a aplicação do PLS é construído um modelo global de predição da concentração da espécie de interesse, baseado na absorção da mesma na região do UV-Vis. Com a consolidação dos modelos multivariados, atrelada ao desenvolvimento e acesso a melhores redes computacionais, muitas pesquisas se desenvolveram com o intuito de construir modelos de calibração locais e compararem os resultados com os fornecidos pelo instrumento, isto é, a calibração global.

Drolic e Vrtovšek⁷⁸ utilizaram um espectrofotômetro submersível para avaliar os teores de nitrito e nitrato e em comparação com os valores obtidos em laboratório alcançaram valores coerentes. O instrumento mede abaixo de 250 nm, a partir de uma calibração global, porém os autores relatam a realização de uma calibração local, ou seja, com as amostras da matriz avaliada. Sandford, Bol e Worsfold⁷⁹ também com a utilização de um espectrofotômetro portátil avaliaram a concentração da matéria orgânica em águas superficiais. Desenvolveram uma calibração local e o modelo alcançou excelentes predições; além disso, os autores enfatizaram as vantagens da utilização da técnica para monitoramento de bacias hidrográficas.

Como já explicitado, os modelos multivariados a partir do ano 2000 se encontravam num processo de difusão nos diversos ambientes da pesquisa científica. Porém, resalta-se que a obtenção de concentrações a partir da construção de curvas analíticas experimentais continua a ser desenvolvida e cada vez mais aperfeiçoada.⁸⁰⁻⁸⁷ Carter *et al.*⁸⁸ avaliaram cerca de 1400 amostras de águas superficiais de localidades totalmente distintas e suscetíveis a diferentes formas de poluição. O objetivo era obter valores de COD a partir de curvas de calibração, obtidas em diferentes comprimentos de ondas, e com uma extensa variabilidade de concentração. Trata-se de uma pesquisa muito relevante pela metodologia minuciosa no tocante à avaliação das amostras. As leituras foram realizadas em triplicata, em comprimentos de onda específicos para a espécie de interesse, além de avaliarem a possibilidade de outras substâncias absorverem no comprimento usado. O modelo obtido foi baseado em comprimento de onda específico e obteve sucesso para as amostras advindas dos diferentes locais amostrados.

Thomas *et al.*⁸⁹ avaliaram 150 amostras de água superficial em bacia hidrográfica da Bretanha, município francês. A ideia principal do trabalho foi encontrar uma relação linear entre matéria orgânica e nitrato, utilizando como principal técnica a varredura na região do UV. Em se tratando da região de melhor absorção, sabe-se que em determinado comprimento de onda tanto o carbono orgânico dissolvido quanto o nitrato apresentam bons valores de absorbância. Dessa forma, foi realizada a varredura nos comprimentos de 200 nm a 350 nm, além dos espectros serem normalizados. Todos os espectros avaliados se cruzaram em um determinado comprimento de onda, a saber, 225 nm, que foi o utilizado para construir a relação linear entre os parâmetros de interesse, obtendo-se uma regressão com coeficiente de correlação de 0,96. Os autores também avaliaram amostras advindas de outras regiões e concluíram que para locais diferentes novas investigações são requeridas.

Baldwin e Valo⁹⁰ avaliaram amostras de água superficial realizando varredura na região do UV-Vis, para obterem valores de carbono orgânico dissolvido. Porém, apesar de terem alcançado uma forte correlação (0,98), a predição não alcançou valores tidos como satisfatórios. Huebsch *et al.*⁹¹ avaliaram amostras de água subterrânea para a predição de íons nitrato, a partir de um instrumento de UV-Vis submersível, e obtiveram bons resultados enfatizando que novas matrizes requerem novas calibrações. Concomitantemente à técnica tradicional, cada vez mais são observadas pesquisas que buscam o desenvolvimento de modelos multivariados mais robustos. A segunda década do século XXI, no que diz respeito à calibração multivariada

utilizando espectros, tem apresentado pré-processamentos cada vez mais avançados, levando à construção de modelos cada vez mais robustos.

O trabalho desenvolvido por Cao, Qu e Yang⁹² é uma demonstração da evolução das aplicações das técnicas de calibração multivariada. Os autores avaliaram a determinação de COD em amostras de águas residuárias advindas de ambientes de criação de peixes. Quatro abordagens quimiométricas foram testadas, sendo elas a regressão linear múltipla (MLR), quadrados mínimos parciais, máquina de vetores de suporte (*Support Vector Machine* – SVM) e rede neural artificial. Essa pesquisa se destaca pela variedade de modelos desenvolvidos na busca de um que apresentasse excelentes valores de predição. Além desses quatro modelos, também foram diversificados os algoritmos de pré-processamento dos espectros, tendo sido testadas cinco abordagens, a saber, a correção de dispersão multiplicativa, a variável normal padrão (*Standard Normal Variate* - SNV), o alisamento Savitzky-Golay (*Savitzky-Golay Smoothing* - SGS) e a primeira e segunda derivadas. O modelo de melhor predição para a matriz avaliada foi utilizando a calibração com PLS e o pré-processamento SNV.

Chen *et al.*⁹³ realizaram uma pesquisa para avaliar COD em amostras coletadas nas etapas de uma estação de tratamento de esgoto, com concentrações conhecidas variando de 128 mg/L a 1000 mg/L. Em suma, o trabalho propôs o monitoramento da matéria orgânica em tempo real utilizando varredura na região do UV-Vis, porém incrementando a metodologia tradicional, no sentido de variar os intervalos dos comprimentos de onda, ora fixo ora variável, e tratar os dados com calibração multivariada utilizando regressão por PLS com seleção de variáveis. Os espectros foram pré-processados usando a segunda derivada e como resultado obtiveram um modelo com coeficiente de determinação acima de 90%, indicando como trabalhos futuros o desenvolvimento de modelos para concentrações mais baixas de COD.

Li *et al.*⁹⁴ avaliaram amostras de água superficial para previsão da COD utilizando técnicas de análise multivariada. Foram obtidos 44 espectros de varredura na região do UV-Vis e para o pré-processamento vários algoritmos foram aplicados, como a primeira e segunda derivadas, a correção de dispersão multiplicativa, a variável normal padrão e o alisamento Savitzky-Golay. O modelo de regressão foi obtido via PLS e, testando todos os pré-tratamentos nos espectros, o que apresentou melhor resposta foi o que utilizou a primeira derivada, apresentando um coeficiente de correlação de 0,83.

O artigo mais recente da Tabela 1⁹⁵ também buscou realizar a predição da COD utilizando para tal técnicas de calibração multivariada. O diferencial do trabalho, notadamente, se encontra no coeficiente de correlação encontrado pelos autores, no valor de 0,9994. A matriz de avaliação foi água superficial que, apesar disso, apresentou um intervalo de concentração de COD alto. Em suma, os espectros foram pré-processados com o alisamento Savitzky-Golay e a correção de sinal ortogonal (*Orthogonal Signal Correction* - OSC) e a varredura foi realizada de 200 nm a 750 nm, com intervalos de 5 nm. Os resultados demonstraram a aplicabilidade de técnicas quimiométricas como potenciais abordagens já estabelecidas, mas também promissoras em distintas e inexploradas aplicações, para a previsão de concentrações de analitos de interesse.

De modo geral, a utilização da espectrofotometria na região do UV-Vis é uma prática que já teve sua eficácia comprovada para avaliações da COD e nitrato em água. As melhorias dos métodos que utilizam a técnica, assim como o acesso a instrumentos cada vez mais robustos, se traduzem nos bons resultados já alcançados. Em se tratando da qualidade da água natural ou residuária, o desenvolvimento de pesquisas e tecnologias deve ser contínuo, focando na busca do aprimoramento do processo, levando em consideração que a água é uma matriz extremamente dinâmica.

As metodologias univariadas utilizadas na área ambiental são bem estabelecidas e nesse contexto a aplicação de varreduras espectrais aliadas à calibração multivariada para a previsão de parâmetros surge como um potencial que deve ser melhor aproveitado. Aqui também vale a ressalva de que as técnicas de calibração multivariada, muitas utilizando linguagem de programação, não representam atividades usuais dentro do ambiente laboratorial de avaliações de cunho ambiental. Esse fato foi constatado pelo levantamento aqui descrito, onde trabalhos que utilizaram a previsão da COD e nitrato utilizando calibração multivariada representam menos de 30% dos descritos. Assim, visto todas as vantagens atreladas ao uso das técnicas de calibração multivariada e atualmente a disponibilidade de *softwares* cada vez mais avançados e dedicados, esse é um cenário que requer mudanças. Independente da técnica utilizada a maioria dos trabalhos apresentou coeficientes de correlação acima de 90%, e alguns casos chegaram a 99%; isso é, uma constatação relevante do ponto de vista de todas as melhorias estabelecidas. Quando se avalia todos os recursos que devem ser dispendidos para análises da COD, por exemplo, mais uma vez a aplicação da calibração multivariada para mensurar variáveis se mostra uma metodologia relevante.

A quantidade de amostras utilizadas para a calibração é um ponto relevante considerando a aplicação da análise multivariada, mas, de acordo com os trabalhos aqui descritos, não foi estabelecido um número mínimo. Entretanto, a premissa da estatística multivariada é trabalhar com matrizes representativas de dados, muitas vezes extensas, que com o tratamento utilizando técnicas univariadas fatalmente todas as conclusões possíveis não seriam exploradas. Nesse viés há de se considerar que uma maior quantidade de amostras auxilie o desenvolvimento de modelos de calibração multivariada, no sentido de obter melhores coeficientes de regressão e, conseqüentemente, melhor robustez para a previsão.

A maior parte do processo de monitoramento da água ainda requer a coleta manual de amostras e, levando em consideração o desenvolvimento da tecnologia da informação, será de relevância a disseminação de pesquisas que proponham a união da espectrofotometria UV-Vis com sistemas automatizados, permitindo avaliações em tempo real. Esses sistemas podem ser implementados em diversos ambientes, como estações de tratamento de água e esgoto, redes de monitoramento de bacias hidrográficas e para o monitoramento de efluentes industriais. Além da vantagem associada à diminuição de custos envolvida na etapa de coleta, outro benefício agregado à utilização desses sistemas é o emprego da inspeção visual do perfil espectral para indicar alguma alteração no recurso de forma imediata.

Outro viés são as investigações científicas que, baseadas na espectrofotometria UV-Vis associada a modelos quimiométricos, atuem no sentido de desenvolver metodologias de determinação de respostas simultaneamente. A maior parte dos compostos existentes apresenta boa absorção na região do UV-Vis, o que justifica a baixa seletividade da técnica. Assim, pesquisas futuras devem atuar no sentido de validar métodos capazes de determinar diferentes parâmetros de qualidade da água concomitantemente, o que diminuiria em potencial o tempo e os custos relacionados à mensuração em bancada, como reagentes, além da destinação e tratamento corretos dos resíduos, em grande parte tóxicos. Isso é possível graças à vantagem de primeira ordem que, como já mencionado, traduz-se na calibração dos interferentes conhecidos na etapa de desenvolvimento do modelo quimiométrico.

Porém, a utilização dos modelos multivariados de primeira ordem não permite considerar interferentes não modelados na etapa de calibração; caso isso ocorra, tais amostras sempre serão consideradas como *outliers*. Da perspectiva analítica operacional, esse entrave é resolvido com a utilização de modelos multivariados que alcancem a

vantagem de segunda ordem, o que será abordado na próxima revisão desse tema (Parte 2).

CONCLUSÕES

A espectrofotometria na região do UV-Vis para avaliar a qualidade da água, quer seja de forma qualitativa quer seja de forma quantitativa, é uma técnica de muito potencial, como explicitado nos trabalhos aqui descritos. Atrelado à facilidade de manuseio está o fato de o instrumento ser de acesso relativamente fácil nos laboratórios de pesquisa e, com o desenvolvimento de métodos analíticos que se apresentam mais robustos, os resultados obtidos são cada vez mais satisfatórios. A espectrofotometria derivativa também surgiu como uma ferramenta que aprimorou muito a utilização dos espectros de absorção, na medida em que traz a possibilidade de melhora na resolução dos sinais de compostos que podem se sobrepor, eliminando etapas de pré-tratamento da amostra, resultando em respostas mais confiáveis e rápidas.

Concomitante a essa melhoria, a difusão da estatística multivariada, assim como a implementação continuada de ferramentas computacionais cada vez mais sofisticadas, trouxe inúmeros ganhos ao uso da espectrofotometria na região do UV-Vis como ferramenta de previsão de compostos químicos com características específicas de absorção. A aplicação de modelos de calibração multivariada para previsão de compostos apresenta inúmeras aplicações e a determinação de parâmetros de qualidade da água utilizando esse método deve se tornar uma prática recorrente. Os ganhos relacionados à utilização dessa metodologia para a área ambiental se refletem tanto em termos de mensurar as variáveis de interesse, quanto na diminuição em potencial do tempo, custo e dos resíduos gerados, muitas vezes tóxicos.

Neste trabalho foram compiladas as pesquisas mais recorrentes que utilizaram a espectrofotometria na região do UV-Vis para determinação de alguma propriedade da matriz água. Essa avaliação ocorreu sempre tendo como premissa, obviamente, a absorção de compostos na região do UV-Vis e, também, com o aprimoramento das medidas, a utilização da espectroscopia derivativa, calibração multivariada de primeira ordem, incluindo algoritmos de pré-processamento de sinais, ou os dois concomitantemente. O principal intuito foi de esclarecer, acerca dos usos fundamentais, os gargalos existentes para a implementação e aceitação de todas as formas possíveis de utilização da espectrofotometria UV-Vis aliada à quimiometria para previsão de características de interesse do compartimento ambiental água.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

REFERÊNCIAS

- Jiao, L.; Zhong, N.; Zhao, X.; Ma, S.; Fu, X.; Dong, D.; *TrAC – Trends Anal. Chem.* **2020**, *127*, 115.
- Carstea, E. M.; Bridgeman, J.; Baker, A.; Reynolds, D. M.; *Water Res.* **2016**, *95*, 205.
- Cusano, A.; Pilla, P.; Contessa, L.; Iadicicco, A.; Campopiano, S.; Cutolo, A.; Giordano, M.; Guerra, G.; *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 1.
- Şener, Ş.; Şener, E.; Davraz, A.; *Sci. Total Environ.* **2017**, *584*, 131.
- Thomas, O.; Gallot, S.; *J. Anal. Chem.* **1990**, *338*, 234.
- Sohrabi, M. R.; Mirzabeygi, V.; Davallo, M.; *Spectroscopy* **2018**, *201*, 306.
- Kafle, B. P.; *Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry* (2020), doi:10.1016/b978-0-12-814866-2.00005-1.

- Llhamas-Dios, M. I.; Vellido, I.; Jimenez-Gavilan, P.; Candela, L.; Corada-Fernandez, C.; *Sci. Total Environ.* **2021**, *788*, 1478.
- Parmar, A.; Sharma, S.; *TrAC – Trends Anal. Chem.* **2016**, *77*, 44.
- Simion, I. M.; Sârbu, C.; *Spectrochim. Acta, Part A.* **2019**, *219*, 91.
- Edwards, A. A.; Alexander, B. D.; *Encycl. Spectrosc. Spectrom.* **2017**, *3*, 511.
- Bosch Ojeda, C.; Sanchez, Rojas, F.; *Microchem. J.* **2013**, *106*, 1.
- Thomas, O.; Burgess, C.; *UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater*, 2nd ed., Netherlands, 2017.
- Thomas, O.; El Khorassani, H.; Touraud, E.; Bitar, H.; *Talanta* **1999**, *50*, 743.
- Kafle, B. P.; *Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry* (2020), doi:10.1016/b978-0-12-814866-2.00002-6.
- Măntele, W.; Deniz, E.; *Spectrochim. Acta, Part A* **2017**, *173*, 965.
- Dos Reis, M. M.; Ferreira, M. M. C.; *Quim. Nova* **1999**, *22*, 11.
- Ferreira, M. M. C.; Antunes, A. M.; Melgo, M. S.; Volpe, P. L. O.; *Quim. Nova* **1999**, *22*, 724.
- Naes, T.; Isaksson, T.; Fearn, T.; Davies T.; *Multivariate Calibration and Classification*, 1st ed., NIR Publications: Chichester, 2002.
- Peralta-Zamora, P.; Cordeiro, G. A.; Nagata, N.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 838.
- Peixoto, A. L. C.; Brito, R. A.; Salazar, F. R. S.; Guimaraes, O. L. C.; Filho H. J. I.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 1641.
- Mrkva, M.; *Water Res.* **1975**, *9*, 587.
- Armstrong, G. T.; Boalch, F. A. J.; *Nature* **1961**, *192*, 858.
- Ogura, N.; Hanya, T.; *Nature* **1966**, *212*, 758.
- Foster, P.; Morris, A. W.; *Water Res.* **1971**, *5*, 19.
- Foster, P.; Morris, A. W.; *Water Res.* **1974**, *8*, 137.
- Sheppard, C. R. C.; *Water Res.* **1977**, *11*, 979.
- Brown, L.; Bellinger, E. G.; *Water Res.* **1978**, *12*, 223.
- Foster, P.; *Mar. Freshwater Res.* **1973**, *7*, 369.
- Mattson, J. S.; Smith, C. A.; Jones, T. T.; Gerchakov, S. M.; *Limnol. Oceanogr.* **1974**, *19*, 530.
- Mrkva, M.; *Water Res.* **1974**, *9*, 587.
- Foster, P.; Foster, G. M.; *Water Res.* **1977**, *11*, 351.
- Lewis, W. M.; Canfield D.; *Archiv für Hydrobiologie* **1977**, *8*, 74.
- Dobbs, R. A.; Wise, R. H.; Dean, R. B.; *Water Res.* **1972**, *6*, 1173.
- Reid, J. M.; Cresser, M. S.; MacLeod D. A.; *Water Res.* **1980**, *14*, 525.
- Simal, J.; Lage, M. A.; Iglesias, I.; *Journal of the Association of Official Analytical Chemists* **1985**, *68*, 962.
- Suzuki, N.; Kuroda, R.; *The Analyst* **1987**, *112*, 1077.
- Foster, P.; *Water Res.* **1985**, *19*, 701.
- Mrkva, M.; *Water Res.* **1983**, *17*, 231.
- Grieve, I.; *Earth Surf. Processes Landforms* **1986**, *11*, 461.
- Moore, T. R.; *N. Z. J. Mar. Freshwater Res.* **1987**, *21*, 585.
- Khorassani, H. El.; Theraulaz, F.; Thomas, O.; *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* **1998**, *26*, 296.
- Edwards, A. C.; Hooda, P. S.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2001**, *80*, 49.
- Sandford, R. C.; Exenberger, A.; Worsfold, P. J.; *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 8420.
- Brown, L.; Bellinger E. G.; *Water Res.* **1978**, *12*, 223.
- Santana, F.; Souza, A.; Almeida, M.; Breikreitz, M.; Filgueiras, P.; Sena, M.; Poppi, R.; *Quim. Nova* **2020**, *43*, 371.
- Gallot, S.; Thomas, O.; *Fresenius' J. Anal. Chem.* **1993**, *346*, 976.
- Thomas, O.; Mazas, N.; Massiani, C.; *Sci. Total Environ.* **1993**, *14*, 487.
- MacCraith, B.; Grattan, K. T. V.; Connolly, D.; Briggs, R.; Boyle, W. J. O.; Avis, M.; *Sens. Actuators, B* **1994**, *22*, 149.
- Thomas, O.; Theraulaz, F.; Cerda, V.; Constant, D.; Quevauviller, P.; *TrAC – Trends Anal. Chem.* **1997**, *16*, 7.
- Thomas, O.; Theraulaz, F.; Agnel, C.; Suryani, S.; *Environ. Technol.* **1996**, *17*, 251.
- Crumpton, W. G.; Isenhardt, T. M.; Mitchell, P. D.; *Limnol. Oceanogr.* **1992**, *37*, 907.

53. Thomas, O.; Theraulaz, F.; Domeizel, M.; Massiani, C.; *Environ. Technol.* **1993**, *14*, 1187.
54. Karlsson, M.; Karlberg, B.; Olsson, R. J. O.; *Anal. Chim. Acta* **1995**, *312*, 107.
55. Mazivila, S. J.; Borges Neto, W.; *Fuel* **2021**, *285*, 119.
56. Weishaar, J. L.; Aiken, G. R.; Bergamaschi, B. A.; Fram, M. S.; Fujii, R.; Mopper, K.; *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 4702.
57. Fogelman, S.; Blumenstein, M.; Zhao, H.; *Neural Computing and Applications* **2006**, *15*, 197.
58. Rieger, L.; Langergraber, G.; Siegrist, H.; *Water Sci. Technol.* **2006**, *53*, 187.
59. Sandford, R. C.; Exenberger, A.; Worsfold, P. J.; *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 8420.
60. Izbicki, J. A.; Pimentel, I. M.; Johnson, R.; Aiken, G. R.; Leenheer, J.; *Environ. Chem.* **2007**, *4*, 35.
61. Torres, A.; Bertrand-Krajewski, J.-L.; *Water Sci. Technol.* **2008**, *57*, 581.
62. Tipping, E.; Corbishley, H. T.; Koprivnjak, J. F.; Lapworth, D. J.; Miller, M. P.; Vincent, C. D.; Hamilton-Taylor, J.; *Environ. Chem.* **2009**, *6*, 472.
63. Dahlén, J.; Karlsson, S.; Bäckström, M.; Hagberg, J.; Pettersson, H.; *Chemosphere* **2000**, *40*, 71.
64. Langergraber, G.; Fleischmann, N.; Hofstädter, F.; *Water Sci. Technol.* **2003**, *47*, 63.
65. Rieger, L.; Langergraber, G.; Thomann, M.; Fleischmann, N.; Siegrist, H.; *Water Sci. Technol.* **2004**, *50*, 143.
66. Fogelman, S.; Zhao, H.; Blumenstein, M.; Zhang, S.; *1st Australian Young Water Professionals Conference*, Australia, 2006.
67. Sena, M. M.; Trevisan, M. G.; Poppi, R. J.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 910.
68. Lourenço, N. D.; Menezes, J. C.; Pinheiro, H. M.; Diniz, D.; *Environ. Technol.* **2008**, *29*, 891.
69. Torres, A.; Bertrand-Krajewski, J. L.; *Water Sci. Technol.* **2008**, *57*, 581.
70. Teófilo, R. F.; Ferreira, M. M. C.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 338.
71. Ferreira, M. M. C.; *Quimiometria Conceitos, Métodos e Aplicações*, 1st ed., Editora Unicamp: Campinas, **2015**.
72. Jiménez-Carvelo, A. M.; González-Casado, A.; Bagur-González, M. G.; Cuadros-Rodríguez, L.; *Food Res. Int.* **2019**, *122*, 25.
73. Brereton, R. G.; Jansen, J.; Lopes, J.; Marini, F.; Pomerantsev, A.; Rodionova, O.; Roger, J. M.; Walczak, B.; Tauler, R.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2017**, *409*, 5891.
74. Jurs, P. C.; Kowalski, B. R.; Isenhour, T. L.; Reilley, C. N.; *Anal. Chem.* **1969**, *41*, 1949.
75. Jurs, P. C.; Kowalski, B. R.; Isenhour, T. L.; Newell, A.; Shaw, J. C.; Simon, A.; *Computer and Information Sciences* **1969**, *6*, 690.
76. Kowalski, B. R.; Jurs, P. C.; Isenhour, T. L.; Reilley, C. N.; *Anal. Chem.* **1969**, *41*, 695.
77. Neto, B. D. B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 1401.
78. Drolc, A.; Vrtovšek, J.; *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 4228.
79. Sandford, R. C.; Bol, R.; Worsfold, I. P. J.; *J. Environ. Monit.* **2010**, *12*, 1678.
80. Dai, L. L.; Huang, P. J.; Hou, D. B.; Zhang, G. X.; *Appl. Mech. Mater.* **2013**, *316*, 690.
81. Wang, L. L.; Liu, X. H.; Shi, X. X.; Lu, Y. R.; Yun, Q.; Wang, M. Y.; *Adv. Mater. Res.* **2013**, *726*, 1534.
82. Brito, R. S.; Pinheiro, H. M.; Ferreira, F.; Matos, J. S.; Lourenço, N. D.; *Urban Water J.* **2014**, *11*, 261.
83. Platikanov, S.; Rodriguez-Mozaz, S.; Huerta, B.; Barceló, D.; Cros, D. J.; Batle, M.; Poch, G.; Tauler, R.; *J. Environ. Manage.* **2014**, *140*, 33.
84. Peng Zhou, K.; Hong Bi, W.; Hang Zhang, Q. Hu Fu, X.; Qing Wu, G.; *Optoelectronics Letters* **2016**, *12*, 461.
85. Causse, J.; Thomas, O.; Jung, A. V.; Thomas, M. F.; *Water Res.* **2017**, *108*, 312.
86. Li, J.; Tong, Y.; Guan, L.; Wu, S.; Li, D.; *Optik* **2018**, *174*, 591.
87. Chen, J.; Liu, S.; Qi, X.; Yan, S.; Guo, Q.; *Sens. Actuators, B* **2018**, *254*, 778.
88. Carter, H. T.; Tipping, E.; Koprivnjak, J. F.; Miller, M. P.; Cookson, B.; Hamilton-Taylor, J.; *Water Res.* **2012**, *46*, 4532.
89. Thomas, O.; Jung, A. V.; Causse, J.; Louyer, M. V.; Piel, S.; Baurès, E.; Thomas, M. F.; *Chemosphere* **2014**, *107*, 115.
90. Baldwin, D. S.; Valo, W.; *Environmental Science Processes & Impacts* **2015**, *17*, 619.
91. Huebsch, M.; Grimmeisen, F.; Zemann, M.; Fenton, O.; Richards, K. G.; Jordan, P.; Sawarieh, A.; Blum, P.; Goldscheider, N.; *Hydrol. Earth Syst. Sci.* **2015**, *19*, 1589.
92. Cao, H.; Qu, W.; Yang, X.; *Anal. Methods* **2014**, *11*, 3799.
93. Chen, B.; Wu, H.; Li, S. F. Y.; *Talanta* **2014**, *120*, 325.
94. Li, J.; Tong, Y.; Guan, L.; Wu, S.; Li, D.; *Optik* **2018**, *174*, 591.
95. Wang, C.; Li, W.; Huang, M.; *Sens. Actuators, B* **2019**, *300*, 126.