

II-237 - MEDIÇÃO *IN SITU* E EM TEMPO REAL DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO EM UMA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO ANAERÓBIO DE ESGOTO

Orlando Antonio Duarte Hernández ⁽¹⁾

Engenheiro Industrial pela Universidade Nacional Experimental do Tachira (UNET). Mestre em Gestão e Auditorias Ambientais pela Universidade Europea Miguel de Cervantes (UEMC). Professor da Universidade Nacional Experimental do Tachira. Doutorando em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná (UFPR) – Brasil

Alexandre Moreno Lisboa ⁽²⁾

Assessoria de Pesquisa e Desenvolvimento, Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR) - Brasil

Mauricio P. Cantão ⁽³⁾

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná (UFPR) – Brasil

Gustavo Rafael Collere Possetti

Assessoria de Pesquisa e Desenvolvimento, Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR) - Brasil

Miguel Mansur Aisse

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná (UFPR) – Brasil

Endereço⁽¹⁾: Departamento de Hidráulica e Saneamento. Caixa Postal 19011 – Jardim das Américas – 81531-990 – Curitiba – Paraná, Brasil. email oranduhel1@gmail.com

RESUMO

As análises de parâmetros físicos e químicos são cada vez mais importantes para a operação de estações de tratamento de esgoto (ETEs), isso porque possibilitam a verificação e o controle do desempenho. Recentemente foram desenvolvidos sensores que utilizam a espectroscopia UV/VIS para medição de parâmetros como a demanda química de oxigênio (DQO). O objetivo deste trabalho é relatar os resultados do emprego de um sistema de medição com uso da espectroscopia para determinação *in situ* e em tempo real da DQO, em uma estação de tratamento anaeróbio de esgoto com reator de fluxo ascendente e manta de lodo. Os estudos foram conduzidos em uma ETE de médio porte (vazão médio de esgoto de 319 L/s) localizada no estado do Paraná, utilizaram-se ferramentas estatísticas como cálculo do erro relativo, gráficos boxplot, dispersão e teste de t-Student, nível de significância $\alpha = 0,05$, teste bilateral, para comparar resultados obtidos com o sistema de medição instalado na ETE e com as análises laboratoriais. Os resultados permitem concluir que o monitoramento pode ser efetivo para o afluente do UASB, uma vez que foram testados três cenários, com diferentes calibrações, e nenhuma delas apresentou diferença estatisticamente significativa de valores de DQO medidos com a sonda e com o método colorimétrico do laboratório. A calibração local linear, com erro médio de 4,32%, $\sigma \pm 2,76\%$ e $R^2 0,7667$, foi a que melhor se adaptou às condições do esgoto da ETE avaliada. Para o efluente do reator UASB o comportamento da sonda não teve a aderência esperada. Para as quatro situações avaliadas, apenas a calibração *off set* não teve diferença significativa (erro médio de 27,53%, com $\sigma \pm 24,11\%$ e $R^2 0,1246$). A eficiência de remoção da DQO da estação durante o período de estudo resultou 56 e 60%.

PALAVRAS-CHAVE: Espectroscopia UV/VIS, DQO, UASB, Sistema de Saneamento, Sonda.

INTRODUÇÃO

Na América Latina a coleta e o tratamento de esgotos sanitários ainda carecem de significativos avanços e o Brasil não escapa dessa realidade, mas novos projetos estão sendo desenvolvidos, nos últimos anos, para ampliar a cobertura dos sistemas. Também novos procedimentos e equipamentos estão sendo testados para melhorar a eficiência operacional das Estações de Tratamento de Esgotos - ETEs.

O tratamento é predominantemente realizado pelos reatores de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB- - *up flow anaerobic sludge blanket*), nas ETEs do Paraná e do Brasil. Isto pode ser explicado também pelas diversas características favoráveis dos sistemas anaeróbios, onde se destacam o baixo consumo de energia,

reduzida demanda de área e maior simplicidade operacional, além de baixa produção de lodos e reduzido custo de implantação (Chernicharo *et al.*, 1999).

Os métodos de amostragem e análise são cada vez mais importantes, na avaliação da operação estações de tratamento, não só pela qualidade dos dados registrados, mas também por permitir a monitorização. A abordagem tradicional é baseada em jornadas pontuais e de curta duração, para coleta de amostras e posterior análise em laboratório. Adicionalmente, muitas das análises em laboratório são demoradas, usam reagentes dispendiosos ou tóxicos e produzem resíduos que requerem tratamento posterior (Vanrolleghem e Lee, 2003; Lourenço *et al.*, 2006; Brito *et al.* 2014).

Existem parâmetros usualmente avaliados como temperatura, pH, condutividade, entre outros que podem ser monitorados em contínuo. Nos últimos anos foram publicados trabalhos registrando parâmetros como carbono orgânico total (COT), sólidos suspensos totais (SST) e demanda química de oxigênio (DQO), recorrendo a técnicas espectrométricas (Rieger *et al.*, 2006; Van de Broeke *et al.*, 2006, Torres e Bertrand-Krajewski, 2008; Brito *et al.*, 2014). A espectrometria aplicada em reatores UASB, no Brasil, tem que superar desafios adicionais, devido as particularidades da matriz de qualidade do esgoto e o efluente dos reatores, logo do tratamento.

A demanda química de oxigênio (DQO) é um parâmetro global muito utilizado como indicador do conteúdo orgânico, no projeto e desempenho do sistema de tratamento anaeróbio, utilizando reatores UASB (Chernicharo *et al.*, 2015). Aisse *et al.* (2002), tratando esgoto doméstico, mencionam o valor da DQO de 151 ± 64 mg/L característica no efluente, para o reator tipo UASB. Considerando no afluente o valor 453 ± 147 mg/L, obteve-se uma eficiência de remoção de 67%. Para os SST a eficiência de remoção foi 69%. A Carga Orgânica Volumétrica pode ser considerada como aproximadamente 1,80 kg DQO/m³.d., para um tempo de detenção hidráulico de 8 horas.

A medição da absorbância em múltiplos comprimentos de onda (espectro), para monitoramento e controle de processos tem uma aplicação já vasta, notadamente nas indústrias química, farmacêutica, alimentar, têxtil, entre outras (Baures *et al.*, 2007; Ojeda *et al.*, 2009). O potencial da utilização do espectro completo na faixa do UV tem sido explorado para estimar valores de COT, DQO e DBO₅ em águas residuárias (Thomas *et al.*, 1997). A espectrometria nas faixas do ultravioleta e do visível (UV-Vis) permite a obtenção de informação de extrema relevância (Van del Broeke *et al.*, 2006; Brito *et al.* 2014). É uma técnica rápida e simples de implementar, usada para avaliação da qualidade de águas residuárias (Thomas *et al.*, 2005). A faixa de comprimentos de onda utilizados varia de 200 a 400 nm, para a radiação ultravioleta e entre 400 a 800 nm, para a radiação visível. Tendo em conta as características de absorbância da radiação dos compostos que contribuem para os valores de DQO, podem-se identificar as faixas de comprimentos de onda que melhor se relacionam com eles.

Recentemente, foram desenvolvidos novos sensores mais robustos que podem generalizar a monitoração espectrométrica *online*, com exemplos da utilização de espectrômetros submersíveis em coletores, para efeitos investigação (OTHU, 2009; Hulsmann, 2011) e mais recentemente a acompanhamento de água residual em drenagem urbana (Brito *et al.*, 2014). Como desvantagem estes equipamentos apresentam elevado custos. Outro aspecto muito importante são as particularidades da amostra a mensurar (efeitos de matriz) e a medida do erro, que pode ser diminuído com calibração prévia, além do controle das variáveis locais do lugar da coleta, como flutuações no fluxo, sólidos grosseiros e limpeza do equipamento. Uma boa monitoração depende de resultados verdadeiros. Van der Broeke *et al.* (2006) e Torres e Bertrand-Krajewski (2008) sustentam que a aquisição *online* de espectros tem sido majoritariamente implementada em ETEs. Cabral *et al.* (2016) apresentaram medições de vazão de CH₄, relacionando com vazão de esgoto, cargas orgânicas e temperatura em 4 ETEs com reatores UASB, em escala plena. Dentre as dificuldades relatadas neste trabalho estão, necessidade de calibração dos equipamentos e a manutenção periódica. Pode-se admitir que os instrumentos de medição têm de lidar com desafios adicionais, devido à variabilidade da matriz de qualidade da água e a questões de operação e segurança associadas às instalações *in situ* (Brito *et al.*, 2014). No Brasil existem poucos trabalhos sustentam a aquisição *in situ* da DQO em ETEs com reatores tipo UASB, em tempo real.

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é relatar os resultados do emprego de um sistema de medição espectrofotométrico, para determinação *in situ* e em tempo real, da DQO em uma estação de tratamento anaeróbio de esgoto, com reator de fluxo ascendente e manta de lodo.

METODOLOGIA

Área de Estudo

Os estudos foram conduzidos em uma ETE de médio porte (vazão médio de esgoto de 319 L/s) localizada na cidade de Curitiba-PR,. A planta possibilita o tratamento preliminar do esgoto (gradeamento manual de 20 mm, gradeamento mecanizado de 3 mm, desarenador e calha Parshall), bem como o tratamento biológico em seis reatores UASB, com capacidade nominal de 70 L/s cada. Posteriormente são encontradas lagoas aeradas facultativas para o pós-tratamento do efluente anaeróbio.

Medidor da Concentração de DQO do esgoto (Sonda)

O sistema de medição de DQO, da marca Scan, modelo Carbolysar (Figura 1), é composto por uma sonda e uma unidade controladora. O sistema possibilita determinação de concentrações entre 100 e 1.200 mg DQO/l, por meio de espectrometria UV/VIS. A medição é realizada por meio da diferença entre a intensidade ótica emitida por uma lâmpada (que fica dentro da janela de medição) e a intensidade ótica que chega ao detector após passar pelo esgoto. O sistema de medição (sonda) tem um comprimento de 0,6 m e 44 mm de diâmetro, trabalha com comprimentos de onda entre 200 nm e 750 nm e utiliza uma lâmpada de xênon.

O instrumento foi instalado dentro da ETE supracitada, de forma a possibilitar a avaliação do esgoto afluente e efluente aos reatores UASB. Para tanto, empregou-se um sistema automatizado que possibilitou o bombeamento de alternado de amostras de esgoto afluente e efluente aos reatores.

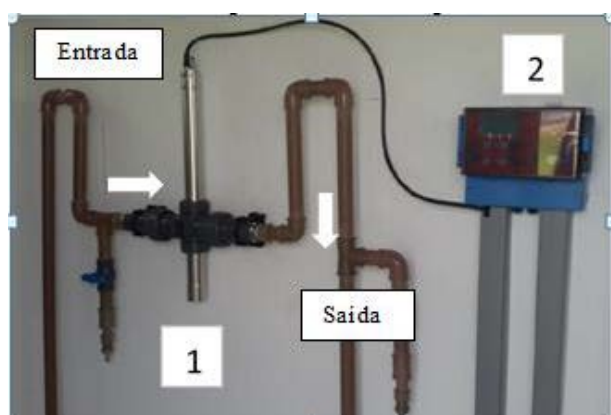


Figura 1: Esquema da instalação da sonda de DQO.

Nota: (1) Sonda Carbolysar (espectrometro), (2) Display controlador do Equipamento.

O sistema de medição de DQO, possui um sistema de autolimpeza de ar comprimido, com pressão máxima de 5 bar., permitindo também uma limpeza manual. O procedimento de limpeza procurou remover depósitos de sólidos na fenda de medição, se utilizou água morna e álcool puro (etanol), empregando-se escovas disponibilizadas pelo fabricante, a frequência de limpeza manual foi acrescentada de quinzenal para duas vezes por semana logo da leitura do dia 14.

Métodos de calibração e comparação com análises laboratoriais

Além das medições realizadas em tempo real no processo, amostras de esgoto foram coletadas e avaliadas em laboratório. Para tanto, adotaram-se os procedimentos preconizados no Standard Methods (APHA, 2012). Assim, em nível laboratorial, a DQO foi determinada com o auxílio do método colorimétrico, com a transferência das amostras para um frasco de digestão a 150°C, durante 2 horas. A leitura da absorbância foi realizada a 620 nm, em um espectrofotômetro de bancada DR6000, sendo que a DQO foi calculada a partir de uma curva de calibração previamente conhecida. Coletaram-se 25 amostras do esgoto afluente aos reatores UASB e 29 amostras na saída dos reatores UASB. Essas amostras foram coletadas em diferentes dias, no

horário entre as 9:00 as 11:00 durante verão e o outono 2016. As calibrações do sistema de medição instalado na ETE foram feitas de forma que as amostras cobrissem a faixa de variação histórica dos valores da concentração do esgoto. Para a leitura da DQO do afluente se estruturaram 3 cenários: 1) calibração global (de fábrica), 2) calibração local *off set* (medição em campo e laboratorial, usada para ajustar a calibração global à situação atual, alterando a posição, mas não a inclinação da curva da calibração global), e 3) calibração local linear (a partir de duas amostras no campo e dois resultados laboratoriais, a inclinação e o alinhamento da calibração global mudam). Para o registro de DQO efluente foram propostos 4 cenários: 1) calibração global (de fábrica), 2) calibração *off set*, 3) calibração local linear, e 4) nova curva de calibração dada pelo fabricante.

Utilizaram-se ferramentas estatísticas como cálculo do erro relativo em porcentagem, gráficos boxplot, gráfico de dispersão e teste de t-Student para duas amostras presumindo variâncias equivalentes, nível de significância $\alpha = 0,05$, teste bilateral, para comparar resultados obtidos com o sistema de medição instalado na ETE e com as análises laboratoriais.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 2 apresenta o erro relativo entre os valores registrado pelo sistema de medição instalado na ETE e as análises laboratoriais para as amostras de esgoto afluentes aos reatores UASB. Entre as leituras 1 e 11, referentes à calibração global, observaram-se erros, em média, de 66,68%, com desvio padrão de 64,02%. Para os dias de medição 12 ao 20, utilizou-se a calibração local *off set*, encontrando-se valores de erros de média 38,31%, com desvio padrão de 40,5%. Para as amostras 21 a 25, a sonda foi recalibrada usando a opção de calibração local linear, registrando-se um erro médio 4,32%, com um desvio padrão de 2,76%. A melhora no desempenho da sonda, a partir da coleta 16, pode ser atribuída a frequência de limpeza que foi ampliada a duas vezes por semana, a partir da coleta 14.

A calibração global (Figura 3a) apresentou média dos valores da sonda igual a 708 mg/L de DQO, desvio padrão 252 em comparação com 486 mg/L de DQO desvio padrão 250 no laboratório. No caso da calibração local *off set* (Figura 3b) a média da sonda foi de 705 mg/L de DQO desvio padrão 152 contra 562 mg/L desvio padrão de 190 no laboratório. Para a calibração local linear (Figura 3c) as médias da sonda e do laboratório foram muito mais próximas: 650 mg/L de DQO, desvio padrão 52 medido com a sonda e 651 mg/L de DQO desvio padrão 73 medido no laboratório, ou seja, foram os melhores resultados.

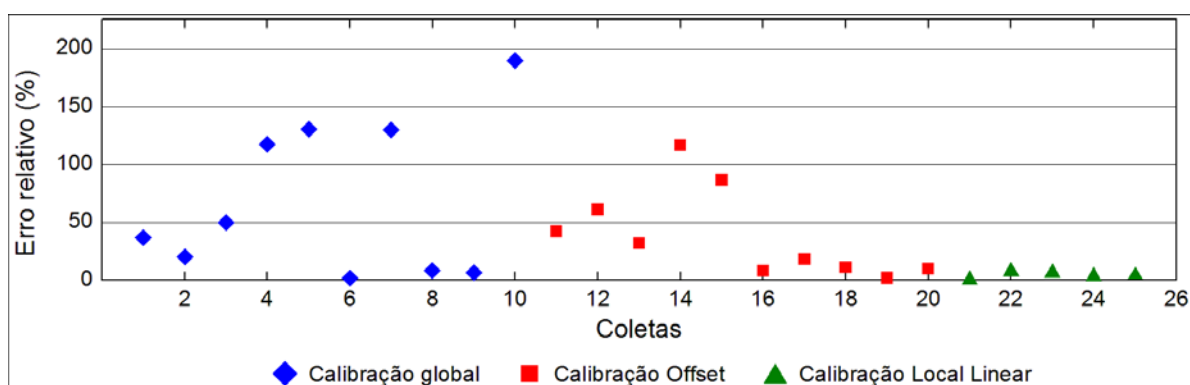


Figura 2 Gráfico de dispersão dos erros relativos do afluente nos modos de calibração: calibração global; calibração *off set* e calibração local linear.

Para as três situações foi avaliado o teste de t student, não encontrando se diferença significativa para as 3 calibrações. No entanto claramente a Figura 3c e a Figura 2 apresentam valores contundentes que pressupõem que a calibração local linear foi a melhor das 3 testadas, baseadas no menor erro relativo 4,32% e na menor diferença entre as médias. Calcularam-se também as correlações entre as análises da DQO do afluente medida com a sonda e os resultados do laboratório Figura 4. O coeficiente de determinação (R^2) para o afluente, apresentou os seguintes valores: (Figura 4^a) resultado 0,6178 para a calibração global, (Figura 4b) foi 0,4612 para a calibração local *off set* e para a Figura 4c o coeficiente foi 0,7667 para a calibração local linear. Assim, essa última condição foi a que melhor se adaptou à realidade da estação estudada.

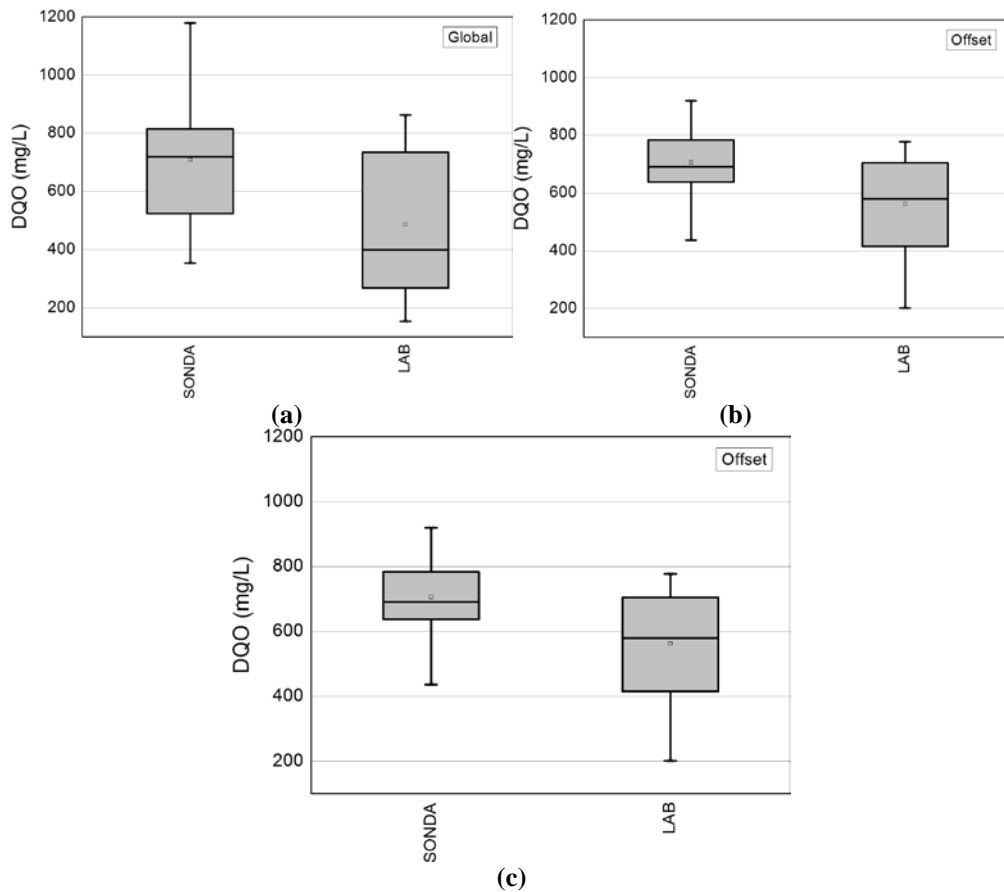


Figura 3: Gráficos *boxplot* do afluente para os modos de calibração. (a) Calibração global; (b) calibração local *off set*; (c) calibração local linear.

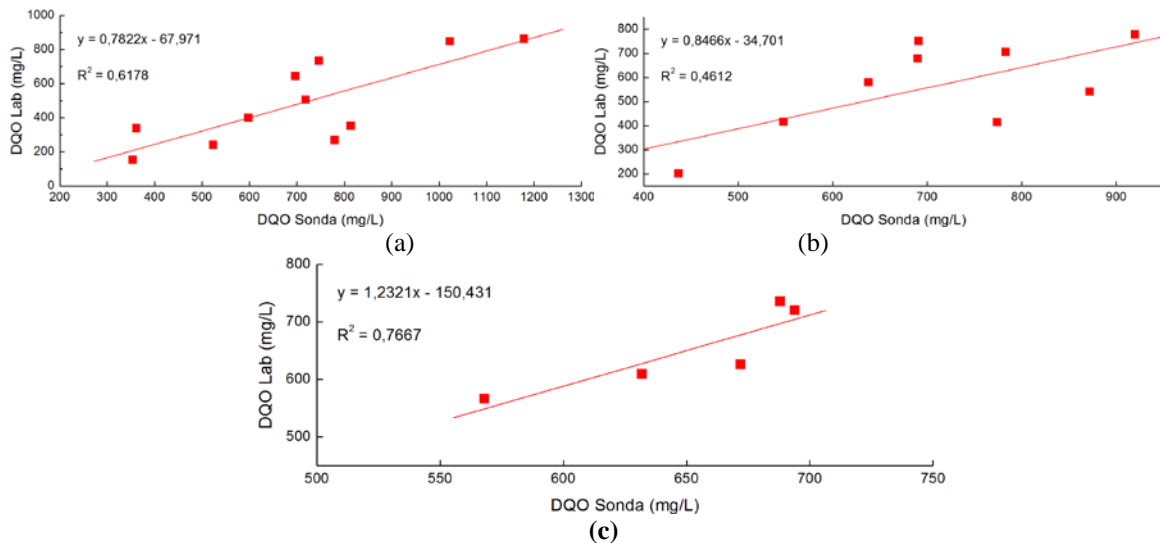


Figura 4: Gráficos de *Dispersão* para os modos de calibração: (a) calibração global; (b) calibração local *off set*; (c) calibração local linear

Nota: Para todos os gráficos Eixo x - DQO da Sonda, Eixo y - DQO medido no laboratório.

A Figura 5 por sua vez, descreve o erro relativo entre o valor da sonda e o valor do laboratório para as amostras de esgoto efluente aos reatores UASB. Entre as leituras 1 e 9 (calibração global de fábrica), observaram-se erros, em média, de 51,66%, com desvio padrão de 35,6%. Para os dias de medição 10 ao 19, utilizou-se a calibração local *off set*, encontrando-se valores de erros, em média, de 27,53%, com desvio

padrão de 24,11%. Já para as amostras 20 a 24, a sonda foi recalibrada usando a opção de calibração local linear, registrando-se erro médio de 10,09%, com um desvio padrão de 1,95%.

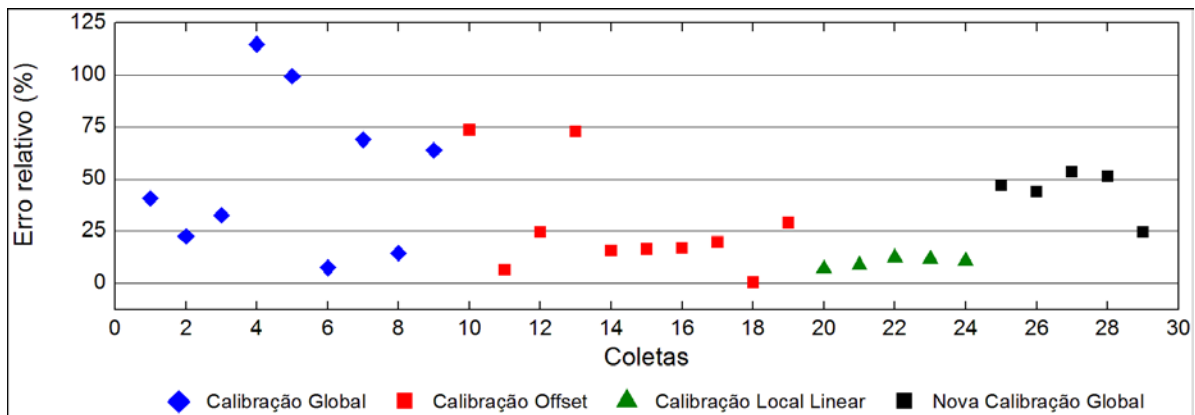


Figura 5 Gráfico de Dispersão dos erros relativos do efluente nos modos de calibração: calibração global; calibração *off set*; calibração local linear e nova calibração global

O aumento da frequência de limpeza promoveu uma melhora no desempenho da sonda (após a coleta 14). Além das 3 etapas testadas para o esgoto afluente aos reatores UASB, obteve-se mais uma curva global disponibilizada pelo fabricante, registrando um erro médio de 44,14%, com um desvio padrão 10,25%. Os valores de DQO para o esgoto efluente aos reatores UASB podem ser observados na Figura 6, para as diferentes condições de calibração.

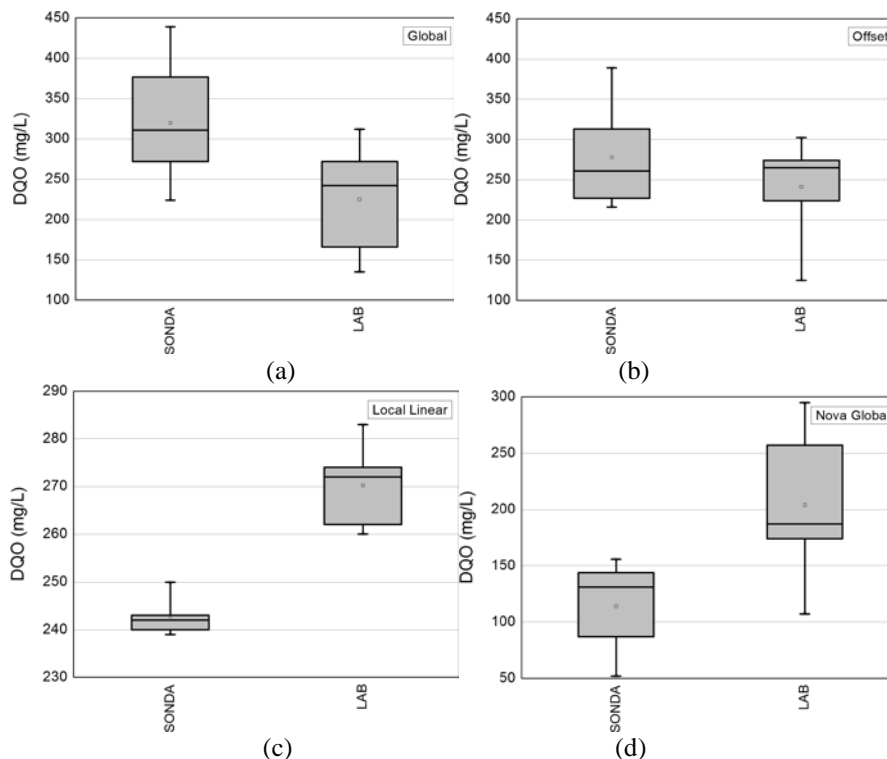


Figura 6: Gráficos *boxplot* do efluente para os modos de calibração. (a) Calibração global; (b) calibração local *off set*; (c) calibração local linear; (d) Nova Calibração Global.

Para o efluente do reator UASB o comportamento da sonda não teve a aderência esperada. Na calibração global (Figura 6a) a média da DQO da sonda foi de 319 mg/L, com desvio padrão 73 sendo a média dos valores do laboratório foi igual a 225 mg/L com desvio padrão 68. Para a calibração *off set* (Figura 6b) as médias ficaram mais próximas, com valores de 277 mg/L, desvio padrão 60 para a sonda e 241 mg/L, desvio padrão 53 para o laboratório. No caso da calibração linear (Figura 6c), a sonda apresentou DQO de 243 mg/L,

desvio padrão 4,0 enquanto que as análises laboratoriais registraram um valor médio de 270 mg/L, desvio padrão 9,39. Por fim, a nova curva de calibração dada pelo fabricante (Figura 6d) apresentou médias de DQO de 114 mg/L, desvio padrão 43,37, para a sonda *versus* 204 mg/L com desvio padrão de 74, para o laboratório. A aplicação do teste de t-Student indicou que só a calibração *off set* não teve diferença significativa, descartando os outros 3 condições de calibração. O coeficiente de determinação (R^2) para o efluente resulto no seguinte R^2 0,3845 para a calibração global (Figura 7a), R^2 0,1246 para a calibração local *off set* (Figura 7b), e R^2 0,5566 para a calibração local linear (Figura 7c). Para a nova curva de calibração dada pelo fabricante R^2 0,7927 (Figura 7d).

Na Figura 7 se apresentam os coeficientes de determinação para os diferentes cenários estudados.

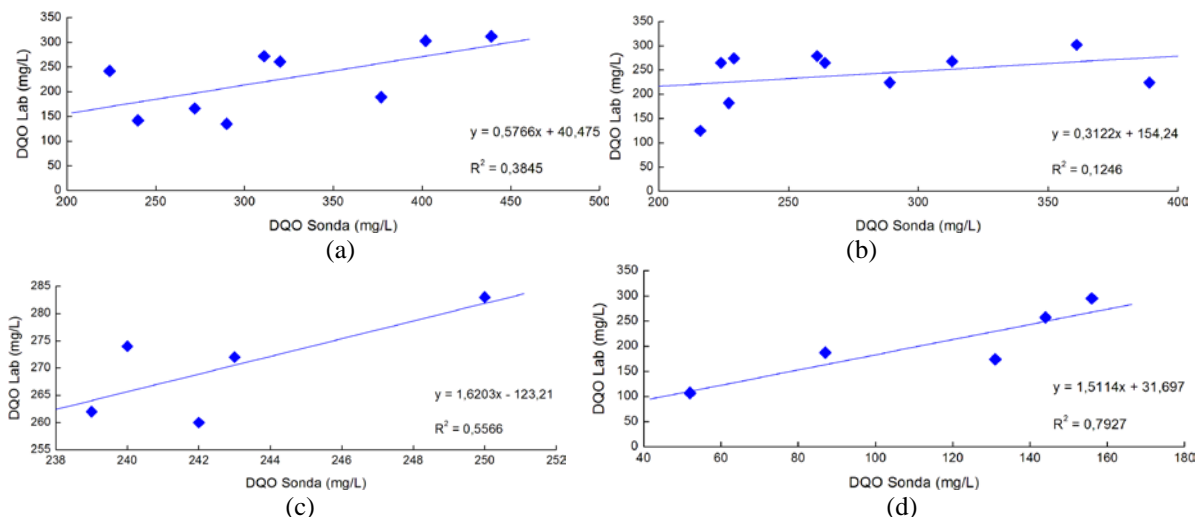


Figura 7: Gráficos de Dispersão para os modos de calibração. (a) Calibração global; (b) calibração local *off set*; (c) calibração local linear; (d) Nova Calibração Global.

Nota: Para todos os gráficos Eixos x - DQO da Sonda, Eixo y - DQO medido no laboratório

Outros comentários

Uma explicação para as diferenças encontradas para todos os testes pode ser que o método espectrométrico detecta apenas a fração da matéria orgânica que absorve luz na região UV-Vis, por exemplo os ácidos orgânicos e hidratos de carbono. Os íons sulfetos, cloretos e Fe(II) podem não ser interpretados como DQO pelo equipamento, mas serão oxidados pelo dicromato usado no laboratório, resultando em valores de DQO maior. Outro aspecto importante é que a sonda pode medir, além de DQO, sólidos suspensos totais e a calibração em conjunto pode permitir um ajuste dos parâmetros do modelo inicialmente construído pelo *software* intrínseco (Gruber *et al.*, 2006). A calibração global não registrou valores confiáveis para o efluente. Outro destaque é que este estudo é a primeira tentativa de usar a espectroscopia para avaliação de DQO em reatores UASB para tratamento de esgoto, tecnologia que foi utilizada com sucesso em drenagem urbana. Então a calibração local linear é a configuração que se adapta melhor para o afluente e que apresenta menor erro relativo para efluente.

Aspectos Operacionais

Deve-se evitar a ocorrência de fenômenos que possam interferir com a medição da absorbância, principalmente a presença de bolhas de ar e a obstrução da janela ótica (Vanrolleghem *et al.*, 2003). No caso deste estudo esse problema foi recorrente, com a ocorrência de obstruções e entupimento na tubulação de comunicação das caixas de efluente e afluente com o local da sonda. Para minimizar este fato se aumentou a frequência de limpeza de todas as válvulas de retenção, operação e manutenção das bombas. Outro aspecto importante é a configuração de instalação da sonda, garantindo o fluxo permanente e contínuo dentro da janela de medição e mantendo a livre circulação do escoamento na janela ótica. Além disso, as bombas de alimentação, trabalharam em velocidade do fluxo menor que 3 m/s para garantir a qualidade da medição. A frequência de manutenção e limpeza operacional das bombas submersíveis, do compressor e das válvulas de retenção, foi semanal, para preservar a janela de medição livre de impurezas que pudessem atrapalhar a medição. Os equipamentos contêm um sistema de autolimpeza, com ar comprimido, empregando pressão de 3 a 5 bar (Gruber *et al.*, 2005), sendo

o ar comprimido utilizado livre de óleos, graxas e partículas. Adicionalmente utilizou-se água destilada e detergente, auxiliado por escova manual, para complementar a atividade.

Os sistemas de limpeza do ar são um requisito muito importante para a confiabilidade dos dados fornecidos pelos espectrometros, que podem produzir um acréscimo (drift) nos valores quando o sistema de limpeza do ar não é suficiente para eliminar a sujeira que pode se depositar na fenda da janela de medição da sonda (Gruber *et al.*, 2005). Para o caso de estudo verificou-se que a pressão de 5 bar (máximo permitido) não foi suficiente para eliminar o “filme” formado na janela, atrapalhando a medição e confiabilidade das medições. Para Langengrabre *et al.* (2004), Gruber *et al.* (2005), Brito *et al.* (2014) o sistema de limpeza com ar previne a formação e o crescimento de um filme, mas no caso de estudo ele não foi suficiente, possivelmente devido às características particulares do esgoto de UASB, ainda não estudado em profundidade com este equipamento.

Quando se recorre a espectrômetros submersíveis, que efetuam a estimativa dos valores dos parâmetros analíticos com uso de *software* interno, está geralmente disponível uma calibração de fábrica para a composição típica da água residual, com base em espectros obtido em condições específicas (Gruber *et al.*, 2006) A calibração global tem como base algoritmos padrões disponível para condições específicas de aplicações típicas. Mas como a limpeza foi uma variável importante e específica do estudo, enquanto que a calibração global é um modelo do fabricante, mas a matriz de qualidade do esgoto pode mudar de local para local, devido às características diferentes na origem do esgoto, sendo conveniente proceder a uma calibração local de forma a melhorar a qualidade das estimativas (Langergraber *et al.*, 2004; Gruber *et al.*, 2006; Torres *et al.*, 2006; Brito *et al.*, 2014). O presente estudo destaca a importância de uma calibração local adaptada a matriz do esgoto brasileiro.

Avaliação da eficiência de Remoção da Estação de Tratamento

A Tabela 1 resume o desempenho dos reatores UASB, para as leituras a partir do dia 16 ate o ultimo dia de medição, para afluente, e o dia 14 e o dia 24 para efluente, devido a que durante esse período o erro entre a sonda e os analyses de laboratório forem os mais baixos com media de 10 e 13 % respectivamente.

Tabela 1: Avaliação do Desempenho do Reator UASB (3)

PARÂMETRO	Unidades	DQO afluente	DQO efluente	SST afluente	SST efluente	Eficiência DQO	Eficiência SST
Sonda ⁽¹⁾	mg/L	682 ⁽²⁾	271 ⁽³⁾	----	---	60 %	---
Laboratório ⁽¹⁾	mg/L	613	267	196	82	56%	58%

Nota: (1) Horário de coleta: das 09:00 as 11:00 h; (2) Valores para coleta do dia 16 em diante (menores erros); (3) Valores para coleta do dia 14 a 24 (menores erros), (3) Período de observação: janeiro a maio (2016).

Pode-se perceber que a eficiência de remoção da DQO esta próximo para as duas técnicas, entre 56 e 60%. Quando se compara todo o período avaliado (janeiro a maio de 2016) a remoção da DQO, avaliada em Laboratório, foi 56,76 %, com uma media de entrada de 541 mg/L e saída do reator de 234 mg/L. Estas eficiências ficam no limite inferior do reportado por Aisse *et al.* (2002) e Chernicharo *et al.* (2015), onde os autores fazem uma recopilação do desempenho de instalações de tratamento anaeróbio de esgotos sanitário em grande escala, tendo a Brasil como maior exponente. A ETE avaliada opera com tempo de detenção próximo ao de projeto.

CONCLUSÕES

No âmbito no presente artigo avaliou-se a aplicação do sistema de medição baseado na técnica da espectroscopia, *in situ* e em tempo real, utilizando uma sonda para mensurar a DQO, na entrada e na saída de reatores UASB, numa estação de tratamento de esgoto sanitário no estado do Paraná. Os resultados permitem concluir que o monitoramento pode ser efetivo para o afluente do UASB, uma vez que forem testados três cenários com diferentes calibrações, e nenhuma delas apresentou diferença estatisticamente significativa de valores de DQO medidos com a sonda e com o método colorimétrico do laboratório. A calibração local linear, com erro médio de 4,32%, com um desvio padrão de 2,76% e coeficiente determinação de 0,7667, foi a que melhor se adaptou às condições do esgoto da ETE avaliada.

Para o efluente ao reator UASB o comportamento da sonda não teve a aderência esperada. Para as quatro situações avaliadas, apenas a calibração *off set* não teve diferença significativa (erro médio de 27,53%, com desvio padrão de 24,11% e coeficiente de determinação de 0,1246). A calibração global não registrou valores confiáveis para o efluente. A eficiência de remoção da DQO da estação ficou entre 56 e 60% valores no limite inferior do reportado na literatura

Portanto, considera-se que a aplicação de técnicas espectrométricas constitui um avanço para a monitorização *in situ* e em tempo real de ETEs no Brasil, mesmo que os equipamentos não possam ser considerados como indicadores de qualidade do esgoto, pode ser uma alternativa para a operação de Estações de Tratamento de Esgoto. No entanto, é preciso primeiro definir as melhores práticas para se obter resultados com maior confiabilidade. Como exemplo, menciona-se a adaptação de procedimentos operacionais de limpeza adequados à realidade de uma ETE com tecnologia UASB.

RECOMENDAÇÕES

A partir do presente estudo desenvolveram-se as seguintes recomendações para estudos futuros:

- 1) Acrescentar as leituras e calibração para o parâmetro DQO no efluente, procurando mudanças na operação da sonda, devido a que o presente estudo apresenta valores não conclusivos para o parâmetro DQO no efluente.
- 2) Construir e inserir no equipamento curvas de calibração global adaptadas a realidade do esgoto brasileiro, por exemplo, na saída do reatores UASB.
- 3) Avaliar o comportamento as correlações das outras variáveis que o equipamento mede, exemplo DQO filtrada e Sólidos Suspensos totais. Para o afluente e efluente de UASB e as diferentes configurações do post-tratamento utilizadas do efluente anaeróbio.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao projeto Brasil-Alemanha de Fomento ao Aproveitamento Energético de Biogás no Brasil - PROBIOGAS, pelo financiamento da pesquisa, e a SANEPAR, UFPR, UFMG pelo apoio demonstrado. A OEA pela cessão de Bolsa para realização de doutorado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AISSE, M. M. ; LOBATO, M. B. ; JÜRGENSEN, D. ; ALÉM SOBRINHO, P. . Tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios. (Treatment of Anaerobic Effluents with Discharge of Aerobic Sludge to the UASB Reactor) In: VII Taller e Simpósio Latino Americano sobre Digestion Anaerobia. Merida, Mexico. 2002.
2. APHA – AWWA – WEF – Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 2012
3. BAURES E., HELIAS E., JUNQUA., THOMAS, O. J. G., Fast characterization of non-domestic load in urban wastewater networks by UV spectrophotometry. Journal of Environmental Monitoring. Vol. 9. pp. 959-965, 2007.
4. BRITO R. S., PINHEIRO, H, FERREIRA F., MATOS, J.S., LOURENÇO, N. In situ UV-Vis spectroscopy to estimate COD and TSS in wastewater drainage systems. Urban Water Journal Volume 11, 2014, 2014
5. CABRAL, B. G. C.; PLATZER, C. J.; CHERNICHARO C.A.L.; HOFFMANN, H.; BELLI FILHO, P. Avaliação do biogás produzido em reatores UASB em ETE. Exposição de Experiências Municipais em Saneamento. Jaraguá do Sul, Brasil, 2016.
6. CHERNICHARO, C.; VAN HAANDEL A.; AISSE, M.M.; CAVALCANTI, P. Reatores anaeróbios de manta de lodo. In CAMPOS J (coord). PROSAB. Rio de Janeiro ABES, p.55-198, 1999
7. CHERNICHARO, C.A.L. Van LIER J. NOYOLA, A.R. BRESSANI T. Anaerobic sewage treatment: state of the art, constraints and challenges. Environ Sci Biotechnol, 14:649–679. 2015
8. GRUBER, G., BERTRAND-KRAJEWSKI, J.L., DE BÉNÉDITTIS, J., HOCHEDLINGER, M., LETTL, W. Practical aspects, experiences and strategies by using UV/VIS sensors for long-term sewer monitoring. Water Practice & Technology. Vol. 1. 2006.

9. GRUBER, G., WINKLER, S., PRESSL, A. Continuous monitoring in sewer networks - an approach for quantification of pollution loads from CSOs into surface water bodies. *Water Science & Technology*. IWA. Vol. 52 (12). pp. 215-223, 2005
10. HULSMANN, A. Prepared. D3.1.3 A common protocol for sensor testing. <http://www.preparedfp7.eu/prepared-publications>. p. 39, 2011
11. LANGERGRABER, G., WEINGARTENER, A., FLEISCHMANN, N., Time - resolved delta spectrometry. A method to define alarm parameters from spectral data. *Water Science & Technology*. Vol. 50 (11). pp. 13-20, 2004
12. LOURENÇO, N.D., CHAVES, C. L., MENEZES, J. C., NOVAIS, J. M., PINHEIRO, H., DINIZ, D. A espectroscopia ultravioleta-visível na prevenção de descargas não conformes de águas residuais industriais. *Engenharia Química - Indústria, Ciência e Tecnologia*. Vol. 4, 2006
13. OJEDA, C. B., SÁNCHEZ, F. (2009). Process analytical chemistry. Applications of ultraviolet/visible spectrometry in environmental analysis. An overview. *Applied Spectroscopy Reviews*. Vol. 44. pp 245-265
14. OTHU Rapport d'activités scientifique 2006/2008. Fédération d'équipes de recherche, OTHU - Observatoire de terrain en hydrologie urbaine. INSA, BRGM, CEMAGREF, ECL, ENTPE. 2009.
15. RIEGER, L., LANGERGRABER, G., SIEGRIST, H. Uncertainties of spectral in situ measurements in wastewater using different calibration approaches. *Water Science & Technology*. Vol. 53 (12).pp. 187-197, 2006
16. THOMAS, O., BAURÈS, E., POUET, M. UV spectrophotometry as a non-parametric measurement of water and wastewater quality variability. *Water Quality Research Journal, Canada*. Vols. 40 (1). pp 51-58, 2005
17. THOMAS, O., THERAULAZ, F., CERDA, V., CONSTANT, D., QUEVAUVILLER, P. Wastewater quality monitoring. *Trends in analytical chemistry*. Vol. 16, pp. 419 – 424, 1997
18. TORRES, A., BERTRAND-KRAJEWSKI, J.L. Partial Least Squares local calibration of a UV-visible spectrometer used for in situ measurements of COD and TSS concentrations in urban drainage systems. *Water Science & Technology*. Vol. 57 (4). pp. 581-588, 2008.
19. Van DER BROEKE, J., LANGERGRABER, G., WIENGARTNER, A. On-line and in-situ UV/vis spectroscopy for multi-parameter measurements: a brief review. *Spectroscopy europe*. Vol. 18, 2006.
20. VANROLLEGHEM, P.A., LEE, D.S. On-line monitoring equipment for wastewater treatment processes. state of the art. *Water Science & Technology*. Vol. 47. pp 1-34, 2003.