

II- 1519 - AVALIAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA FLUORESCENTE EM LAGOAS FACULTATIVAS (ESTUDO DE CASO)

Luiz Henrique Lopes Rigotto⁽¹⁾

Engenheiro Químico pela Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais (PUC-MG). Mestrando em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP).

João Paulo Lopes Rigotto⁽²⁾

Engenheiro Civil pela Faculdade Kennedy. Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

Aníbal da Fonseca Santiago⁽³⁾

Engenheiro Ambiental pela Universidade Federal de Viçosa (UFV). Mestre em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Universidade de São Paulo (USP) e Doutor em Engenharia Civil pela Universidade Federal de Viçosa (UFV).

Endereço⁽¹⁾: Universidade Federal de Ouro Preto. Campus Universitário, Morro do Cruzeiro. Ouro Preto, MG - CEP 35.400-000 - e-mail: luiz.rigotto@aluno.ufop.edu.br

RESUMO

A transformação da matéria orgânica dissolvida (MOD) em sistemas de tratamento de esgoto e seu impacto no meio ambiente têm sido amplamente estudados em várias tecnologias, como lodos ativados, UASB, wetlands construídos, anaeróbio-aeróbio-anóxico e biorreatores de membrana. Diferentes técnicas, como espectroscopia de fluorescência, espectroscopia UV-Vis, resinas de separação, cromatografia e membranas de ultrafiltração, têm sido utilizadas para avaliar a transformação da MOD. No entanto, as lagoas facultativas, um método de tratamento de águas residuais predominantemente biológico, ainda são pouco estudadas em relação à caracterização e transformação da MOD. Este estudo de caso buscou expandir o conhecimento sobre as características da MOD em lagoas facultativas utilizando espectroscopia de fluorescência, com base em um estudo realizado nas lagoas facultativas da ETE Ouro Branco, em Minas Gerais, Brasil.

PALAVRAS-CHAVE: tratamento de esgoto, lagoas facultativas, matéria orgânica dissolvida, PARAFAC, fluorescência molecular.

INTRODUÇÃO

A transformação da matéria orgânica dissolvida (MOD) em sistemas de tratamento de esgoto, e sua subsequente descarga em mananciais, tem sido objeto de investigação em diversas tecnologias, tais como lodos ativados (IGNATEV et al., 2019), UASB (JANHOM et al., 2011), wetlands construídos (CHUNJIAN et al., 2021), anaeróbio-aeróbio-anóxico (MAIZEL et al., 2017; SHI et al., 2020; XUE et al., 2022) e biorreatores de membrana (MAQBOOL et al., 2017, JACQUIN et al., 2018).

A avaliação da transformação da MOD nesses sistemas de tratamento pode ser realizada por meio de diversas técnicas, tais como espectroscopia de fluorescência (JANHOM et al., 2011; MAQBOOL et al., 2017; JACQUIN et al., 2018; IGNATEV et al., 2019; SHI et al., 2020; CHUNJIAN et al., 2021; XUE et al., 2022), espectroscopia UV-Vis (MAIZEL et al., 2017; MAQBOOL et al., 2017; IGNATEV et al., 2019; XUE et al., 2022), resinas de separação (JANHOM et al., 2011; SHI et al., 2020); cromatografia (IGNATEV et al., 2019; XUE et al., 2022) e membranas de ultrafiltração (SHI et al., 2020).

Apesar de sua relevância nos tratamentos de águas residuais, especialmente em países em desenvolvimento com ampla disponibilidade de áreas, as lagoas facultativas ainda são pouco estudadas no que se refere à caracterização e transformação da MOD. Uma vez que o processo de tratamento em lagoas facultativas é predominantemente biológico, a MOD sofre diversas transformações relacionadas à sua utilização por microrganismos. O desenvolvimento e decaimento dos microrganismos resultam na formação de diferentes produtos microbianos solúveis, os quais influenciam a composição da MOD (TANG et al., 2021). Portanto, compreender as transformações da MOD em função dos processos de tratamento é crucial para o avanço das técnicas de tratamento e potencial redução dos impactos ambientais.

O objetivo deste estudo foi ampliar o conhecimento acerca das características da MOD em lagoas facultativas, utilizando a espectroscopia de fluorescência como ferramenta de análise. Para explorar esse tema, um estudo de caso foi realizado nas lagoas facultativas da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Ouro Branco, localizada na cidade de Ouro Branco, Minas Gerais

OBJETIVOS

- **Objetivo geral:**

Avaliar a fração dissolvida da matéria orgânica em lagoa facultativa utilizando espectroscopia de fluorescência.

- **Objetivos específicos:**

Demonstrar o potencial da espectroscopia de fluorescência como ferramenta informativa para avaliar a matéria orgânica dissolvida em sistemas de tratamento.

Investigar quais componentes podem estar presentes no afluente e efluente das lagoas facultativas estudadas.

MATERIAIS E MÉTODOS

- **Estação de Tratamento de Esgoto de Ouro Branco**

A Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Ouro Branco está situada no município de Ouro Branco, localizado em Minas Gerais (20°52'9"S, 43°73'96"O), e é operada pela Companhia de Saneamento de Minas Gerais (COPASA). O sistema de tratamento adotado na ETE Ouro Branco é do tipo "australiano", composto inicialmente por duas lagoas anaeróbias operando em paralelo, seguidas por duas lagoas facultativas também operando em paralelo, responsáveis pelo tratamento do efluente proveniente dessas lagoas anaeróbias. A Figura 1 apresenta de forma simplificada o esquema do sistema de tratamento

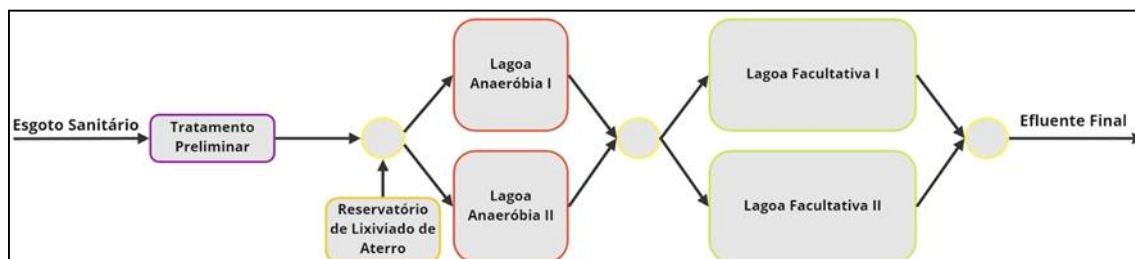


Figura 1: Esquema simplificado do sistema de tratamento na ETE Ouro Branco.

- **Esquema Amostral**

As amostragens para o experimento foram realizadas entre os dias 13/12/2021 e 17/12/2021, em um total de cinco pontos de coleta. Foram coletadas amostras nos pontos de entrada e saída das lagoas facultativas. A fração dissolvida das amostras foi separada por filtração em membranas de 0,7 µm.

- **Avaliação da matéria orgânica fluorescente: espectroscopia de fluorescência molecular**

As transformações da matéria orgânica fluorescente nas lagoas facultativas foram analisadas utilizando a matriz de excitação-emissão (MEEs), combinando a identificação de picos de fluorescência por região e análise de fatores paralelos (PARAFAC). As leituras das amostras foram feitas em um espectrofluorímetro (RF-5301PC, Shimadzu, Japão), localizado no Laboratório de Materiais Optoeletrônicos da UFOP.

Para construir as MEEs, foram adotados os mesmos intervalos de excitação e emissão utilizados por Yu et al. (2021) em amostras de esgoto. A excitação foi realizada entre 240 nm e 450 nm, com um intervalo de leitura de 5 nm, e a emissão foi de 260 nm a 550 nm, com um intervalo de leitura de 1 nm.

As MEEs geradas foram processadas no pacote de manipulação de MEEs e implementação PARAFAC chamado staRdom, desenvolvido por Pucher et al. (2019a) para a linguagem R. Todo o processo foi realizado no ambiente RStudio (R 4.2.1). Diversos tratamentos foram aplicados às MEEs para redução de potenciais erros e refinamento da análise. Mais informações sobre a significância de cada tratamento, sua aplicação em MEEs e translação para código R podem ser encontradas no compilado de tratamentos de Pucher (2019b).

O modelo PARAFAC foi aplicado na plataforma OpenFluor para identificar componentes similares registrados na base de dados. Foram citados os componentes com mais de 90% de similaridade em excitação e emissão, que tecnicamente faziam sentido de acordo com as matrizes das amostras. Além disso, os componentes também foram identificados por regiões de fluorescência, conforme proposto por Chen et al. (2003).

RESULTADOS

Na Figura 2 são apresentados os cinco componentes fluorescentes deconvolucionados pelo modelo PARAFAC das matrizes de excitação-emissão das amostras da entrada nas lagoas facultativas.

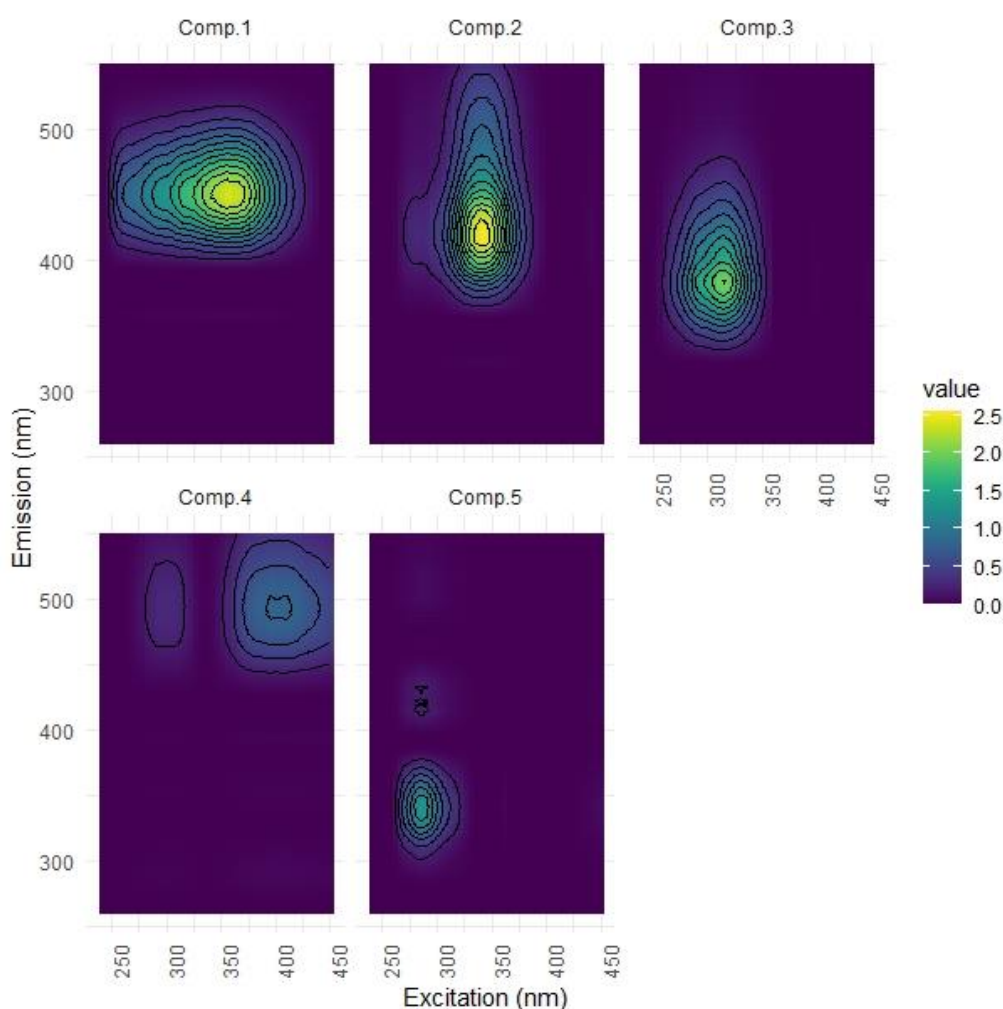


Figura 2: Componentes do modelo PARAFAC das amostras da entrada do tratamento em lagoas facultativas.

- **Identificação por regiões conforme Chen et al. (2003):**

Os componentes 1 (ex. 355 nm, em. 450 nm), 2 (ex. 340 nm, em. 420 nm) e 4 (ex. 495 nm, em. 410 nm) pertencem a região V, dos componentes tipo-húmicos. O componente 3 (ex. 315 nm, em. 380 nm) se encontra

entre as regiões IV, tipo-produtos microbianos solúveis e V, tipo-fúlvicos. O componente 5 (ex. 285 nm, em. 340 nm) pertence a região IV, tipo-produtos microbianos solúveis.

No OpenFluor foram identificados 40, 20, 45, 6 e 22 componentes com mais de 90% de similaridade para os componentes 1, 2, 3, 4 e 5 respectivamente.

Tabela 1: Componentes similares aos encontrados nas amostras da entrada das lagoas facultativas na base de dados OpenFluor.

COMPONENTES	PRINCIPAIS COMPONENTES SIMILARES NA BASE DE DADOS OPENFLUOR
Comp. 1	Shutova et al. (2014) [C3] - amostras de plantas de tratamento de água;
	Peleato et al. (2017) [C1] - componente é muito similar ao do siringaldeído, composto proveniente da quebra da lignina;
	Hong et al. (2021b) [C1] - pântano costeiro;
	Vines e Terry (2020) [C1] - efluente doméstico pós-tratamento terciário;
	Hong et al. (2021a) [C1] - estuário de rio altamente poluído;
	Murphy et al. (2011) [STM-C1; WRAMS-C4; BY-C1; RH-C1; GLOBAL-C3] - estação de tratamento de efluentes;
Comp. 2	Ren et al. (2021) [C1] - lagos de diferentes níveis de eutrofização;
	Jutaporn et al. (2020) [C2] - efluente doméstico pós-tratamento secundário;
	Shutova et al. (2014) [C3] - plantas de tratamento de água;
	Murphy et al. (2011) [RWTP-C3; PC-C3; WRAMS-C4; GLOBAL-C3; RH-C1; STM-C1; BY-C1] - estação de tratamento de efluentes;
Comp. 3	Peleato et al. (2017) [C4] - planta de tratamento de água superficial;
	Bittar et al. (2015) [C2] - MOD relacionada a cianobactéria <i>Microcystis aeruginosa</i> ;
	Hong et al. (2021a) [C3] - estuário de rio altamente poluído;
	Hambly et al. (2015) [C2] - tanque de cultivo de trutas com sistema de recirculação e biofiltração
Comp. 4	Hong et al. (2021a) [C4] - estuário de rio altamente poluído;
	Ren et al. (2021) [C2] - lagos de diferentes níveis de eutrofização;
Comp. 5	Yamashita et al. (2013) [C5] - tipo-triptofano, indica matéria orgânica dissolvida recém-produzida;
	Ren et al. (2021) [C3] - lagos de diferentes níveis de eutrofização;
	Murphy et al. (2011) [STM-C5; RWTP-C4; WRAMS-C5] - estação de tratamento de efluentes;

Na Figura 3 são apresentados os cinco componentes fluorescentes deconvolucionados pelo modelo PARAFAC das matrizes de excitação-emissão das amostras da saída nas lagoas facultativas.

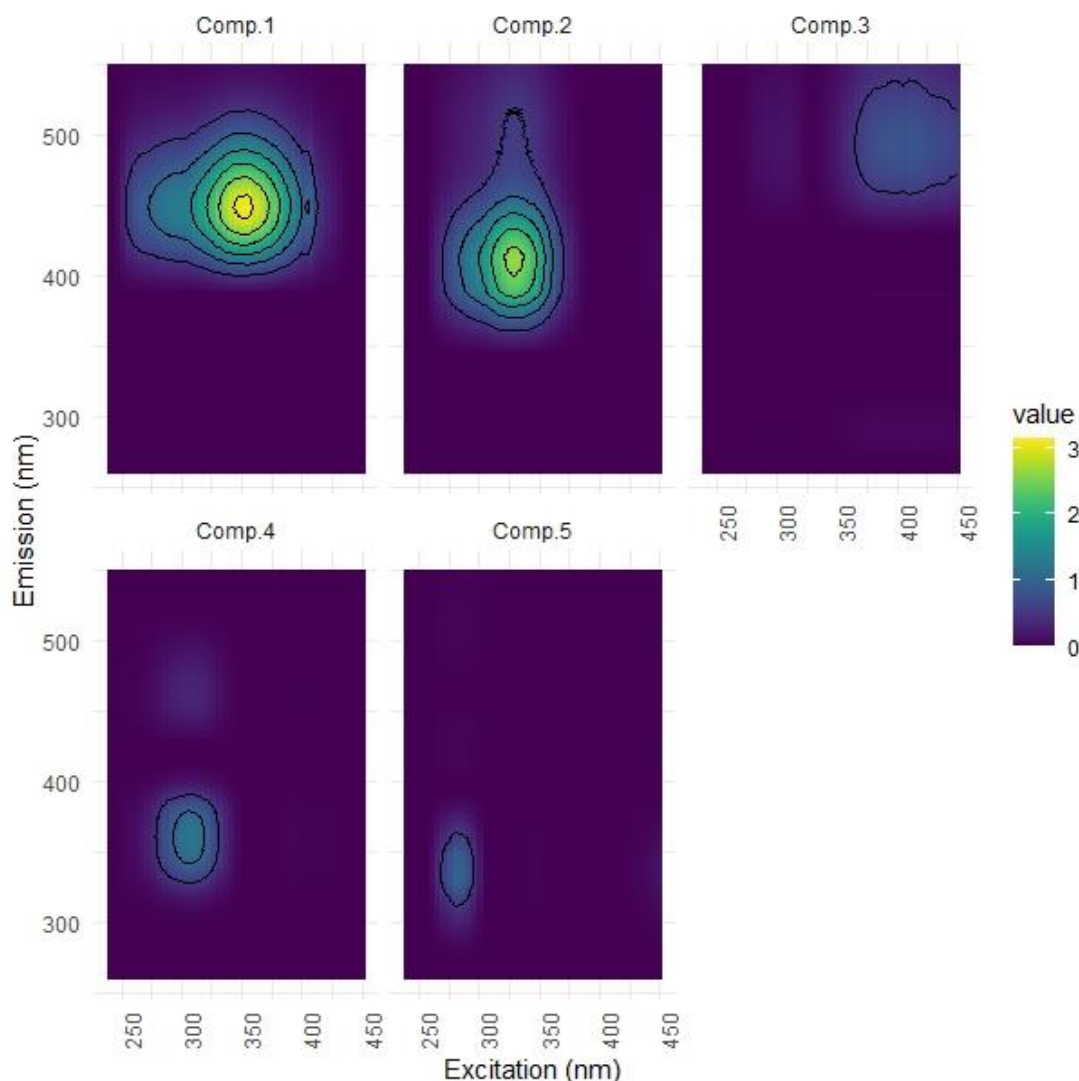


Figura 3: Componentes do modelo PARAFAC das amostras da saída do tratamento em lagoas facultativas.

- **Identificação por regiões conforme Chen et al. (2003):**

Os componentes 1 (ex. 355 nm, em. 450 nm), 2 (ex. 330 nm, em. 415 nm) e 3 (ex. 410 nm, em. 490 nm) estão inseridos na região V, dos componentes tipo-húmicos. Os componentes 4 (ex. 305 nm, em. 360 nm) e 5 (ex. 280 nm, em. 330 nm) fazem parte da região IV, tipo-produtos microbianos solúveis.

No OpenFluor foram identificados 42, 38, 5, 11 e 33 componentes com mais de 90% de similaridade para os componentes 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente.

Tabela 2: Componentes similares aos encontrados nas amostras da saída das lagoas facultativas na base de dados OpenFluor.

COMPONENTES	PRINCIPAIS COMPONENTES SIMILARES NA BASE DE DADOS OPENFLUOR
Comp. 1	Hong et al. (2021b) [C1] - pântano costeiro;
	Chen et al. (2018) [C1] - amostras de lagos eutrofizados;
	Murphy et al. [STM-C1; WRAMS-4; RH-C1; GLOBAL-C3; BY-C1; PC-C3; RWTP-C3] - estação de tratamento de efluentes;
	Shutova et al. (2014) [C3] - plantas de tratamento de água;
	Osburn et al. (2016) [C6] - lançamento de efluentes domésticos em águas superficiais;
	Peleato et al. (2017) [C1] - planta de tratamento de água superficial;
	Vines e Terry (2020) [C1] - efluente doméstico pós-tratamento terciário;
	Ren et al. (2021) [C2] - lagos de diferentes níveis de eutrofização;
Comp. 2	Murphy et al. [RWTP-C3; PC-C3; WRAMS-C4; GLOBAL-C3; RH-C1; STM-C1; BY-C1] - estação de tratamento de efluentes;
	Ren et al. [C1] - lagos de diferentes níveis de eutrofização;
	Hong et al. (2021b) [C1] - pântano costeiro;
	Shutova et al. (2014) [C3] - plantas de tratamento de água;
Comp. 3	Ren et al. (2021) [C2] - lagos de diferentes níveis de eutrofização;
	Chen et al. (2018) [C4] - amostras de lagos eutrofizados;
Comp. 4	Murphy et al. (2011) [GLOBAL-C6; RWTP-C4; WRAMS-C5; PC-C4];
	Ren et al. (2021) [C3] - estação de tratamento de efluentes;
	Yamashita et al. (2013) [C5] - tipo-triptofano, indica matéria orgânica dissolvida recém-produzida;
	Limberger et al. (2019) [C4] - tanques de peixes, componente de origem no processamento de matéria orgânica complexa por microrganismos;
	Amaral et al. (2016) [C3] - componente identificado como tipo-proteína associado a ação de microrganismos
Comp. 5	Hong et al. (2021a) [C4] - estuário de rio altamente poluído;
	Ren et al. (2021) [C2] - lagos de diferentes níveis de eutrofização;

CONCLUSÕES

Em conclusão, os objetivos propostos neste trabalho foram alcançados com sucesso. Através da utilização da espectroscopia de fluorescência, foi possível avaliar a fração dissolvida da matéria orgânica em lagoa facultativa, demonstrando o seu potencial como uma ferramenta informativa para a avaliação de sistemas de tratamento. Além disso, foi possível investigar os componentes presentes no afluente e efluente das lagoas facultativas estudadas, fornecendo informações valiosas sobre a composição da matéria orgânica dissolvida nesses sistemas.

É importante ressaltar que a base de dados OpenFluor foi fundamental para a exploração mais detalhada dos resultados obtidos a partir da identificação dos componentes utilizando a técnica PARAFAC. Através dessa plataforma, foi possível comparar os resultados com dados previamente registrados, o que contribuiu para a validação dos resultados obtidos neste estudo.

Os resultados obtidos neste trabalho têm relevância para o campo da pesquisa em tratamento de águas residuais, fornecendo informações importantes sobre a composição e transformações da matéria orgânica dissolvida em lagoas facultativas. Esses resultados podem ser utilizados como base para o desenvolvimento de estratégias mais eficientes de tratamento de águas residuais, visando a proteção e conservação dos recursos hídricos e a promoção da sustentabilidade ambiental. Futuras pesquisas podem se beneficiar dos achados deste estudo e utilizar a

espectroscopia de fluorescência em conjunto com a base de dados OpenFluor para aprofundar o conhecimento sobre a matéria orgânica dissolvida em sistemas de tratamento de águas residuais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMARAL, V.; GRAEBER, D.; CALLIARI, D.; ALONSO, C. Strong linkages between DOM optical properties and main clades of aquatic bacteria. *Limnology and Oceanography*. 2016.
2. BITTAR, T.; VIEIRA, A.; STUBBINS, A.; MOPPER, K. Competition between photochemical and biological degradation of dissolved organic matter from the cyanobacteria *Microcystis aeruginosa*. *Limnology and Oceanography*. 2015
3. CHEN, W.; WESTERHOFF, P.; LEENHEER, J.; BOOKSH, K. Fluorescence Excitation–Emission Matrix Regional Integration to Quantify Spectra for Dissolved Organic Matter. *Environmental Science & Technology*. 2003.
4. CHEN, B.; HUANG, W.; MA, S.; FENG, M.; LIU, C.; GU, X.; CHEN, K. Characterization of Chromophoric Dissolved Organic Matter in the Littoral Zones of Eutrophic Lakes Taihu and Hongze during the Algal Bloom Season. *Water*. 2018.
5. CHUNJIAN, LIU R, LI X, SONG Y, GAO H. Degradation of dissolved organic matter in effluent of municipal wastewater plant by a combined tidal and subsurface flow constructed wetland. *Journal of Environmental Sciences*, v. 106, p. 171–181, 1 ago. 2021.
6. HAMBLY, A. C.; ARVIN, E.; PEDERSEN, L.; PEDERSEN, P.; SEREDYŃSKA-SOBECKA, B.; STEDMON, C. A. Characterising organic matter in recirculating aquaculture systems with fluorescence EEM spectroscopy, *Water Research*, Volume 83, 2015.
7. HONG, H. WU, S.; WANG, Q.; DAI, M.; QIAN, L.; ZHU, H.; LI, J. Fluorescent dissolved organic matter facilitates the phytoavailability of copper in the coastal wetlands influenced by artificial topography, *Science of The Total Environment*, Volume 790, 2021b.
8. HONG, H. WU, S.; WANG, Q.; DAI, M.; QIAN, L.; ZHU, H.; LI, J. Fluorescent dissolved organic matter facilitates the phytoavailability of copper in the coastal wetlands influenced by artificial topography, *Science of The Total Environment*, Volume 790, 2021b.
9. IGNATEV, A.; TUHKANEN, T. Monitoring WWTP performance using size-exclusion chromatography with simultaneous UV and fluorescence detection to track recalcitrant wastewater fractions. *Chemosphere*, v. 214, p. 587–597, 1 jan. 2019.
10. JANHOM, T.; PAVASANT, P.; WATTANACHIRA, S. Profiling and monitoring of DOM in brewery wastewater and treated wastewater. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 176, n. 1–4, p. 403–418, maio 2011.
11. JUTAPORN, P.; ARMSTRONG, M.D.; CORONELL, O. Assessment of C-DBP and N-DBP formation potential and its reduction by MIEX® DOC and MIEX® GOLD resins using fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis. *Water Research*, Volume 172. 2020.
12. LIMBERGER, R.; BIRTEL, J.; PETER, H.; CATALÁN, N.; DA SILVA FARIAS, D.; BEST, R.J.; BRODERSEN, J.; BÜRGMANN, H; MATTHEWS, B. Predator-induced changes in dissolved organic carbon dynamics. *Oikos*. 2019.
13. MAIZEL, A. C.; REMUCAL, C. K. The effect of advanced secondary municipal wastewater treatment on the molecular composition of dissolved organic matter. *Water Research*, v. 122, p. 42–52, 2017.
14. MAQBOOL, T.; CHO, J.; HUR, J. Dynamic changes of dissolved organic matter in membrane bioreactors at different organic loading rates: Evidence from spectroscopic and chromatographic methods. *Bioresource Technology*, v. 234, p. 131–139, 2017.
15. MURPHY, K.; HAMBLY, A.; SINGH, S.; HENDERSON, R.; BAKER, A.; STUETZ, R. Organic Matter Fluorescence in Municipal Water Recycling Schemes: Toward a Unified PARAFAC Model. *Environmental Science & Technology*. 2011.
16. OSBURN, C.; HANDSEL, L.; PEIERLS, B.; PAERL, H. Predicting Sources of Dissolved Organic Nitrogen to an Estuary from an Agro-Urban Coastal Watershed. *Environmental Science & Technology*. 2016.
17. PELEATO, N. M.; SIDHU, B.; LEGGE, R.; ANDREWS, R. Investigation of ozone and peroxone impacts on natural organic matter character and biofiltration performance using fluorescence spectroscopy. *Chemosphere*. Volume 172, 2017.
18. PUCHER, M.; GRAEBER, D.; WEIGELHOFER, G; HEIN, T. 2019b. Correcting raw data, calculating peaks and indices in EEMS and absorbance (slope) parameters. Disponível em: <<https://cran.r->

- project.org/web/packages/staRdom/vignettes/Basic_analysis_of_DOM_samples.html#absorbance-baseline-correction>. Acesso em 20 de Mar. de 2023.
19. PUCHER, M.; WÜNSCH, U.; WEIGELHOFER, G.; MURPHY, K.; HEIN, T.; GRAEBER, D. staRdom: Versatile Software for Analyzing Spectroscopic Data of Dissolved Organic Matter in R. Water. 2019a
 20. REN, W., WU, X., GE, X. Characteristics of dissolved organic matter in lakes with different eutrophic levels in southeastern Hubei Province, China. J. Ocean. Limnol. 39, 1256–1276. 2021.
 21. SHI, Y.; LI, S.; WANG, L.; LI, J.; SHEN, G.; WU, G.; XU, K. Characteristics of DOM in 14 AAO processes of municipal wastewater treatment plants. Science of The Total Environment, Volume 742. 2020.
 22. SHUTOVA, Y.; BAKER, A.; BRIDGEMAN, J.; HENDERSON, R. K. Spectroscopic characterisation of dissolved organic matter changes in drinking water treatment: From PARAFAC analysis to online monitoring wavelengths. Water Research, Volume 54. 2014.
 23. TANG S, WANG Z, WU Z, ZHOU Q. Role of dissolved organic matters (DOM) in membrane fouling of membrane bioreactors for municipal wastewater treatment. Journal of Hazardous Materials, v. 178, n. 1–3, p. 377–384, jun. 2010.
 24. VINES, T.; TERRY, L. Evaluation of the biodegradability of fluorescent dissolved organic matter via biological filtration. AWWA Water Science. 2020.
 25. XUE, Z.; LV, Z.; LIU, C.; YANG, X.; YU, S.; LI, L. Chromatographic and spectroscopic comparison of dissolved organic matter variation in anaerobic-anoxic-oxic process with tertiary filtration and membrane bioreactor, Journal of Water Process Engineering, Volume 47, 2022.
 26. YAMASHITA, Y.; BOYER, J. N.; JAFFÉ, R. Evaluating the distribution of terrestrial dissolved organic matter in a complex coastal ecosystem using fluorescence spectroscopy. Continental shelf research. 2013.
 27. YU, B.; LIU, D.; WANG, J.; SUN, Y. Insight into removals of PARAFAC components from dissolved and particulate organic matter in wastewater treatment process by two-dimensional correlation and structure equation modeling. Environmental Sciences Europe. 2021.