

I-185 - MATRIZ DE EMISSÃO E EXCITAÇÃO DE FLUORESCÊNCIA PARA CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA NA ÁGUA DE SISTEMAS DE ABASTECIMENTO PÚBLICO

Rosemeire Alves Laganaro

Química, Supervisora do Departamento de Recursos Hídricos Metropolitanos da SABESP - Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo.

Allan Saddi Arnesen

Engenheiro do Departamento de Execução de Projetos de Pesquisa, Desenvolvimento Tecnológico e Inovação da SABESP - Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo.

Ellen Cristina Perrucci

Química do Departamento de Recursos Hídricos Metropolitanos da SABESP - Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo.

Sheila Gozzo Camera

Química, Gerente da Divisão ETA Cotia, do Departamento de Tratamento de Água da Metropolitana da SABESP - Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo.

Endereço⁽¹⁾: Estrada Santa Inês, Km 2 – Mandaqui – São Paulo – SP - CEP: 02639-000 - Brasil - Tel: +55 (11) 2208-0620 - e-mail: ralves2@sabesp.com.br.

RESUMO

O conhecimento da matéria orgânica presente em águas de mananciais de abastecimento público é de grande importância para as companhias de saneamento, já que estes componentes reagem com o cloro formando subprodutos da cloração. Atualmente, o parâmetro analisado para medir a matéria orgânica na água é o Carbono Orgânico Total (COT), mas este não possibilita a caracterização dos componentes moleculares mais importantes (como ácidos húmicos, fúlvicos e proteínas). Estudos recentes têm demonstrado que a fluorescência, através da técnica da matriz de excitação e emissão (EEM) é uma alternativa interessante para determinação destes precursores de formação de subprodutos de cloração. O presente trabalho buscou avaliar a técnica de EEM para determinar precursores à formação de THM em águas brutas de duas estações de tratamento de água (ETAs), bem como a efetividade do processo de tratamento de água na remoção de precursores específicos. Dentre os resultados, observou-se que uma das ETAs apresentou maior eficiência de remoção de substâncias húmicas e fúlvicas ao longo do tratamento do que a outra.

PALAVRAS-CHAVE: Matéria Orgânica na água, Pré-oxidação, Oxidantes Alternativos ao Cloro, Trihalometanos.

INTRODUÇÃO

A matéria orgânica presente nas águas de mananciais para abastecimento público é composta por misturas heterogêneas complexas, incluindo diversas substâncias como ácidos húmicos e fúlvicos, aminoácidos, ácidos graxos, fenóis, esteróis, hidrocarbonetos, ureia, polímeros, lipídios e polissacarídeos (THURMAN, 1985; BOLTO et al., 2002).

Durante o processo de tratamento de água, o cloro (principal agente oxidante/desinfetante adotado) pode reagir com a matéria orgânica levando à formação de subprodutos da desinfecção, como os Trihalometanos (THMs). Estes compostos devem ser controlados por questão de saúde pública, sendo que a Portaria do Ministério da Saúde (MS) nº 2914/2011 estabelece o Valor Máximo Permitido (VMP) de 0,1 mg/L para o parâmetro THM total.

A natureza da matéria orgânica presente na água bruta interfere diretamente na formação destes subprodutos da cloração. Segundo Yang et al. (2015), os métodos de tratamento de água e suas características tem efeitos diferentes sobre a matéria orgânica de diferentes naturezas, sendo importante o desenvolvimento de métodos efetivos de determinação de seus constituintes.

As matrizes de matérias orgânicas presentes nas águas são compostas por substâncias provenientes da degradação biológica de materiais orgânicos, sendo que estas substâncias absorvem a radiação na faixa espectral de 200 a 800nm.

As características de absorção da radiação têm sido utilizadas para determinação de parâmetros que permitem quantificar a matéria orgânica presente na água, como o Carbono Orgânico Total (COT) e Carbono Orgânico Dissolvido (COD). O método utilizado para determinação destes parâmetros é o 5310B (APHA, 2012) de combustão em forno de alta temperatura (680°C), onde todo carbono é oxidado.

Contudo, estes parâmetros não possibilitam a caracterização dos componentes moleculares da matéria orgânica na água. Existem métodos destrutivos (com adição de químicos para fracionamento da matéria orgânica) e não destrutivos (espectrometria ultravioleta ou de fluorescência) para determinar estes componentes.

A espectroscopia da fluorescência é uma técnica óptica confiável e altamente sensível, no mínimo uma ordem de magnitude mais sensível do que a espectrometria UV (BAKER, 2001). As matrizes de excitação e emissão de fluorescência, que contêm dados de fluorescência em vários pares de excitação/emissão (Ex/Em) para cada amostra de água, fornecem muita informação sobre a matéria orgânica (YANG et al., 2015).

Neste contexto, o presente trabalho buscou avaliar a técnica de EEM para determinar precursores à formação de THM em águas brutas de estações de tratamento de água, bem como a efetividade do processo de tratamento de água na remoção de precursores específicos.

OBJETIVO

Avaliar a técnica de EEM para caracterização da matéria orgânica em águas brutas de estações de tratamento de água, bem como determinar a efetividade do processo de tratamento atual para remoção dos compostos moleculares.

MATERIAIS E MÉTODOS

As águas analisadas pelo método do EEM neste trabalho foram de sistemas de produção de água da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), com o objetivo de detectar os componentes da matéria orgânica que podem ser precursores à formação de subprodutos de desinfecção. Dependendo das condições meteorológicas do ano, como temperatura e chuvas, estes sistemas podem apresentar variações da quantidade e qualidade de matéria orgânica na água bruta.

Inicialmente, foram utilizadas apenas amostras de dois sistemas de tratamento de água da RMSP, nomeados neste trabalho de Estações de Tratamento de Água (ETAs) I e II, cujas características gerais estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Características gerais das ETAs estudadas.

ETA	Processo de tratamento	Vazão (nominal)	Pontos de Oxidação / Desinfecção
I	Convencional	4 m ³ /s	Pré-oxidação com Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂) Pós-cloração
II	Convencional	0,08 m ³ /s	Pré-cloração Pós-cloração

Foram coletadas águas de três pontos de cada ETA:

- Bruta: do ponto de captação da ETA, antes da aplicação de qualquer produto químico;
- Decantada: após o processo de sedimentação, antes da filtração; e
- Final: água final do processo de tratamento, antes de seguir ao sistema de distribuição.

As amostras foram coletadas para análises de EEM, COT e COD ao longo de 30 semanas, de 18/07/16 a 10/02/2017. O levantamento de dados continuará até Maio/17, completando 46 semanas de todas as estações climáticas do ano, com frequência semanal de aquisição de dados.

Nas amostras da água bruta foram analisados os parâmetros COT e COD, ambos pelo método 5310B (determinado com analisador TOC-L-CPN Shimadzu e amostrador automático ASI-L). A diferença entre os dois parâmetros é que a amostra de COD é filtrada em membranas de papel de 0,45 μm . Estes dados foram utilizados para determinar a quantidade de matéria orgânica na água bruta coletada e guiar a escolha de datas a serem analisadas pela abordagem PARAFAC com os dados de EEM.

O equipamento utilizado para as análises de EEM foi o AQUALOG, da Empresa HORIBA, que utiliza uma lâmpada de Xenon (150W), que opera em uma faixa de excitação de 230 a 630 nm (passos de 5nm) e possui um detector espectrógrafo sensível para registrar a emissão das moléculas presentes na água.

Este equipamento apresenta como diferencial o fato de fazer, além da espectrometria de fluorescência, a medição da absorbância em uma faixa importante do espectro eletromagnético (de 230 a 1000 nm, em passos de 5nm). Esta potencialidade permite que os dados de absorbância sejam, por exemplo, utilizados para: correção dos resultados medidos da fluorescência na matriz Ex/Em e cálculos de estimativas de compostos químicos.

As análises realizadas no equipamento AQUALOG foram realizadas conforme orientações do fornecedor. Inicialmente, eram feitas 10 leituras por amostra, mas ao longo do tempo observou-se que não havia necessidade de tantas leituras já que a variação entre elas não era significativa. Devido a questões ópticas, os resultados dos dados de EEM são influenciados pelos efeitos de espalhamentos (Rayleigh e Raman) e, portanto, foram realizados processamentos para filtrar e mascarar este efeito e evitar que eles influenciassem nas análises posteriores.

O equipamento possui um software que permitiu a investigação dos picos de emissão e excitação de fluorescência das amostras das ETAs estudadas, determinando os comprimentos de onda em que ocorrem as maiores intensidades. Esta abordagem foi aplicada para datas onde ocorreram as maiores concentrações de COT e COD.

Os dados de EEM das ETAs foram analisados através de técnica estatística para extração dos componentes da matéria orgânica, como ácidos húmicos, fúlvicos e/ou proteínas. A técnica estatística multivariada utilizada nesta análise é denominada PARAFAC (*Parallel Factor Analysis*), que tem sido adotada para segregar os dados de fluorescência das matrizes EEM para diferentes finalidades.

Nesta abordagem, uma base de dados EEM é utilizada como entrada para ajuste de um modelo, identificando n componentes e, após a geração de um modelo estatisticamente representativo, dados de interesse (com valores variáveis de COT e COD, por exemplo) são validados para determinar as parcelas de cada componente na água em amostras específicas.

Os dados de entrada utilizados para ajuste dos modelos foram os de água bruta, já que se entende que este tipo de água possui maior gama de compostos de matéria orgânica na água.

Para analisar o grau de representatividade dos modelos estatísticos ajustados aos dados, foram utilizados os parâmetros R^2 e a abordagem *Split Half Analysis*, na qual os dados são divididos em dois grupos e correlacionados entre si, comparando-os com o modelo ajustado para determinar sua consistência interna.

Com este procedimento de validação é possível determinar, por exemplo, o quanto as ETAs são capazes de remover no processo de tratamento os componentes orgânicos presentes na água.

Nesta etapa, foram utilizados dados de água bruta, decantada e final. Para cada ETA, este procedimento de validação foi realizado para três datas com as menores e três datas com as maiores concentrações de COT, sendo as datas escolhidas apresentadas nas Figuras 1 e 2.

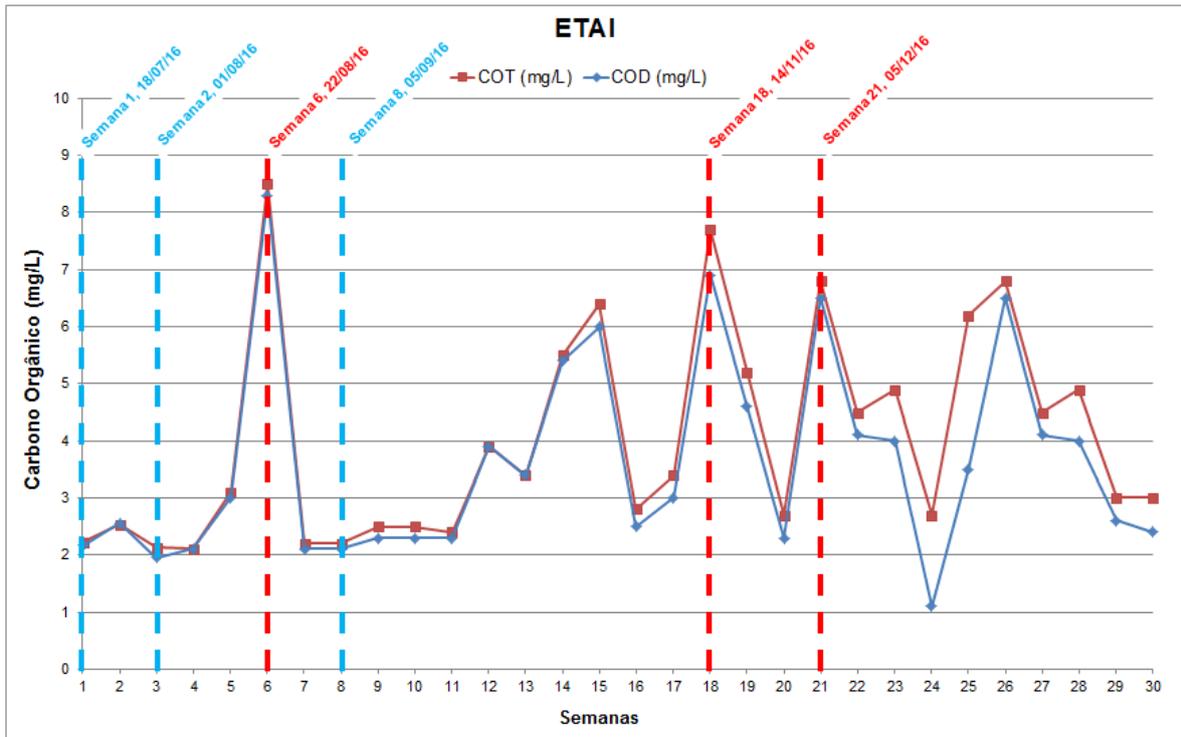


Figura 1: Variação de COT e COD ao longo do tempo, desde a Semana 1 (18/07/2016) à Semana 30 (10/02/2017), na ETA I, destacando em azul tracejado as semanas com baixas concentrações de COT e COD e em vermelho tracejado as semanas com altas concentrações de COT e COD.

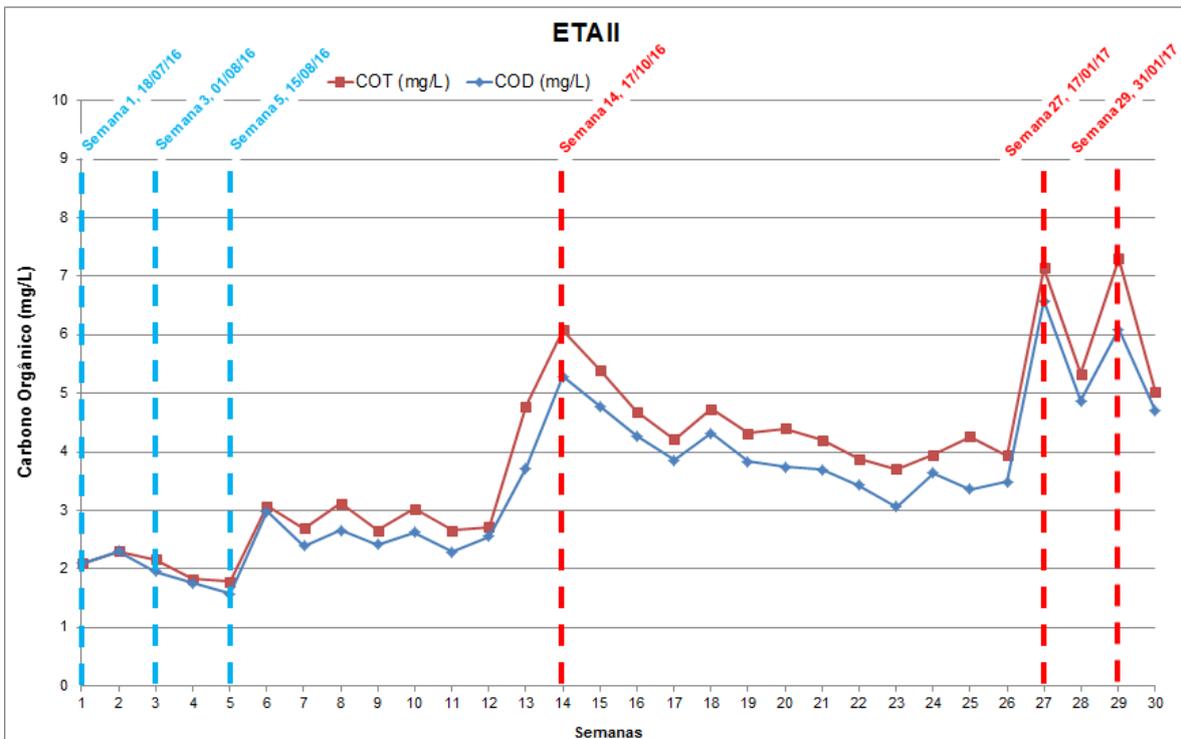


Figura 2: Variação de COT e COD ao longo do tempo, desde a Semana 1 (18/07/2016) à Semana 30 (10/02/2017), na ETA II, destacando em azul tracejado as semanas com baixas concentrações de COT e COD e em vermelho tracejado as semanas com altas concentrações de COT e COD.

RESULTADOS

Os resultados preliminares de EEM para o caso da ETA I demonstraram que ocorre variação da pluma do gráfico 3D ao longo do tempo, acompanhando as variações de COT e COD da água bruta, conforme apresenta a Figura 3. Também é possível verificar, nesta Figura, que ao longo do processo de tratamento (bruta → decantada → final) esta pluma é removida, mas não totalmente em eventos de maior teor de matéria orgânica na água.

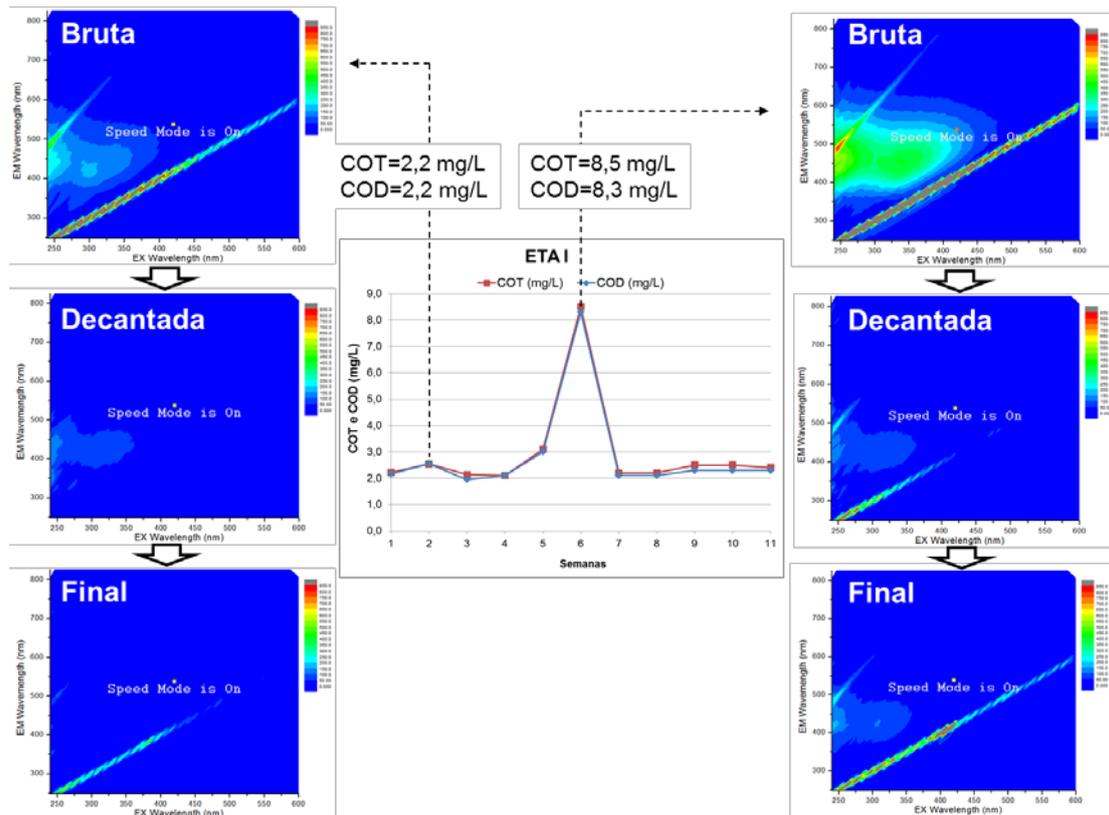


Figura 3: Resultados de análises de EEM para a ETA I em duas semanas com diferentes concentrações de COT e COD na água bruta ao longo das primeiras 11 semanas do levantamento de dados.

Conforme se pode observar na Figura 3, os traços presentes na diagonal representam os efeitos dos espalhamentos Rayleigh e Raman (HUA et al., 2010), os quais foram removidos por filtros e máscaras digitais antes da aplicação do método estatístico PARAFAC.

Para exemplificar os resultados de absorvância em diversos comprimentos de onda (de 230 a 600 nm), escolheu-se a semana 6, em que ocorreram elevados teores de COT e COD (de 8,5 e 8,3 mg/L, respectivamente). Os resultados dos gráficos de absorvância das águas Bruta, Decantada e Final estão apresentados na Figura 4.

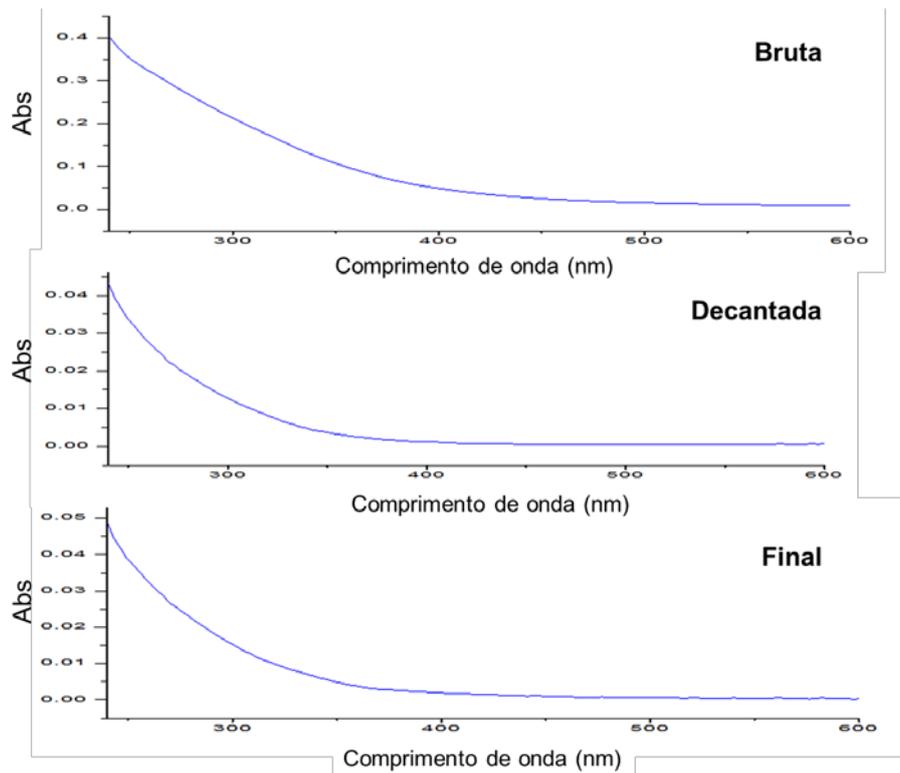


Figura 4: Gráficos de absorvância para as amostras de águas bruta, decantada e final da ETA I na semana de 6 (22/08/16).

É visível nestes gráficos que, ao longo do tratamento a curva de absorvância tende a se aproximar dos eixos, uma vez que há menos compostos presentes na água para absorver a radiação que penetra no meio líquido.

Também utilizando esta data (semana 6), foi realizada uma investigação dos picos de emissão e excitação no software do equipamento AQUALOG, os quais estão apresentados na Figura 5. Deve-se observar neste gráfico que os processamentos para eliminar os efeitos dos espalhamentos Rayleigh e Raman já foram aplicados.

Nesta Figura foram realizados dois cortes, um no sentido do eixo de Emissão (Corte 1, em azul) e outro no sentido do eixo de Excitação (Corte 2, em vermelho), para identificar através dos gráficos situados na lateral direita (Emissão) e na parte superior (Excitação) os picos de intensidade dos gráficos. As maiores intensidades observada para Emissão e Excitação nestes cortes, foram, respectivamente, de 442 nm e 245 nm.

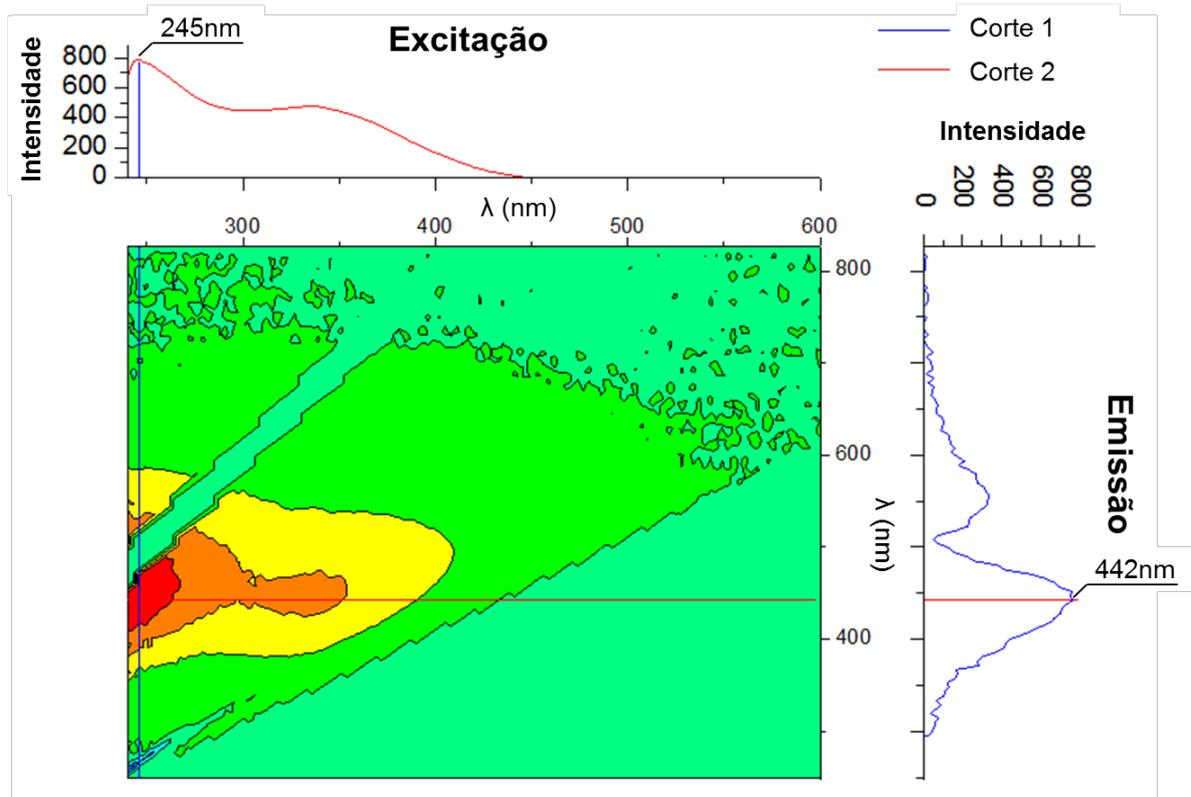
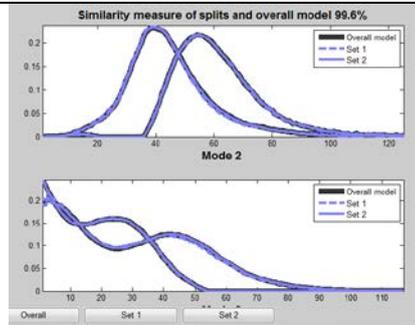
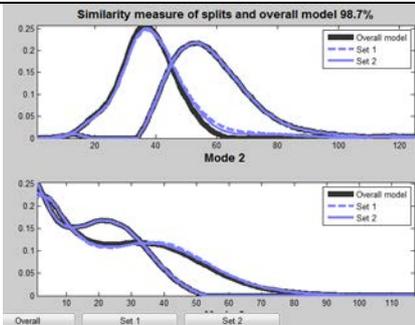


Figura 5: Gráfico EEM e cortes (1 para Emissão, em azul, e 2 para Excitação, em vermelho) para a amostra de águas bruta da ETA I na semana de 6 (22/08/16).

No entanto, desta análise dos cortes da matriz EEM pouco pode ser interpretado, sendo necessária a abordagem estatística para decomposição em componentes. Por meio da técnica PARAFAC foram ajustados dois modelos para as ETAs I e II, cujos números de componentes identificados, valores de R^2 , gráficos da abordagem *Split Half Analysis* e os *outliers* (pontos com elevado erro residual) removidos estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Dados dos modelos ajustados para as duas ETAs estudadas.

Dados:	ETA I	ETA II
Nº de componentes:	2	2
R^2 modelo:	98,524%	98,767%
Gráfico <i>Split Half Analysis</i> (gráficos superiores representam Emissão e inferiores Excitação)		
Outliers removidos:	13/02/17 (amostras 52,53,54), 16/01/17 (amostras 61,62,63) e 19/12/16 (amostras 73,74,75)	02/03/17 (amostras 1,2,3), 21/02/17 (amostras 16,17,18) e 20/12/16 (amostra 80)

Nesta Tabela pode-se observar que, para dois componentes e após a eliminação de *outliers* foram obtidos ajustes representativos aos modelos das ETAs, com R^2 (do modelo e da abordagem *Split Half Analysis*) superiores a 98%.

Os gráficos da Figura 6 apresentam os resultados das decomposições dos modelos ajustados para as duas ETAs. Nesta Figura se observa grande semelhança entre as componentes dos modelos ajustados para as ETAs I e II, sendo que

A literatura científica apresenta faixas onde ocorrem os picos de emissão e excitação das substâncias orgânicas fúlvicas e húmicas, conforme abaixo (HUA et al., 2010; Zhu et al., 2014):

- Substâncias fúlvicas: dois picos de excitação que ocorrem por volta de 240 e 330nm e um pico de emissão que pode ocorrer em torno de 450 nm.
- Substâncias húmicas: pico de excitação por volta de 250 nm e uma ampla banda de emissão centrada entre 450 e 550 nm;

Por comparação com estudos científicos realizados previamente (HUA et al., 2010; Zhu et al., 2014), determinou-se que a Componente 2 as substâncias fúlvicas e a Componente 1 representa as substâncias húmicas.

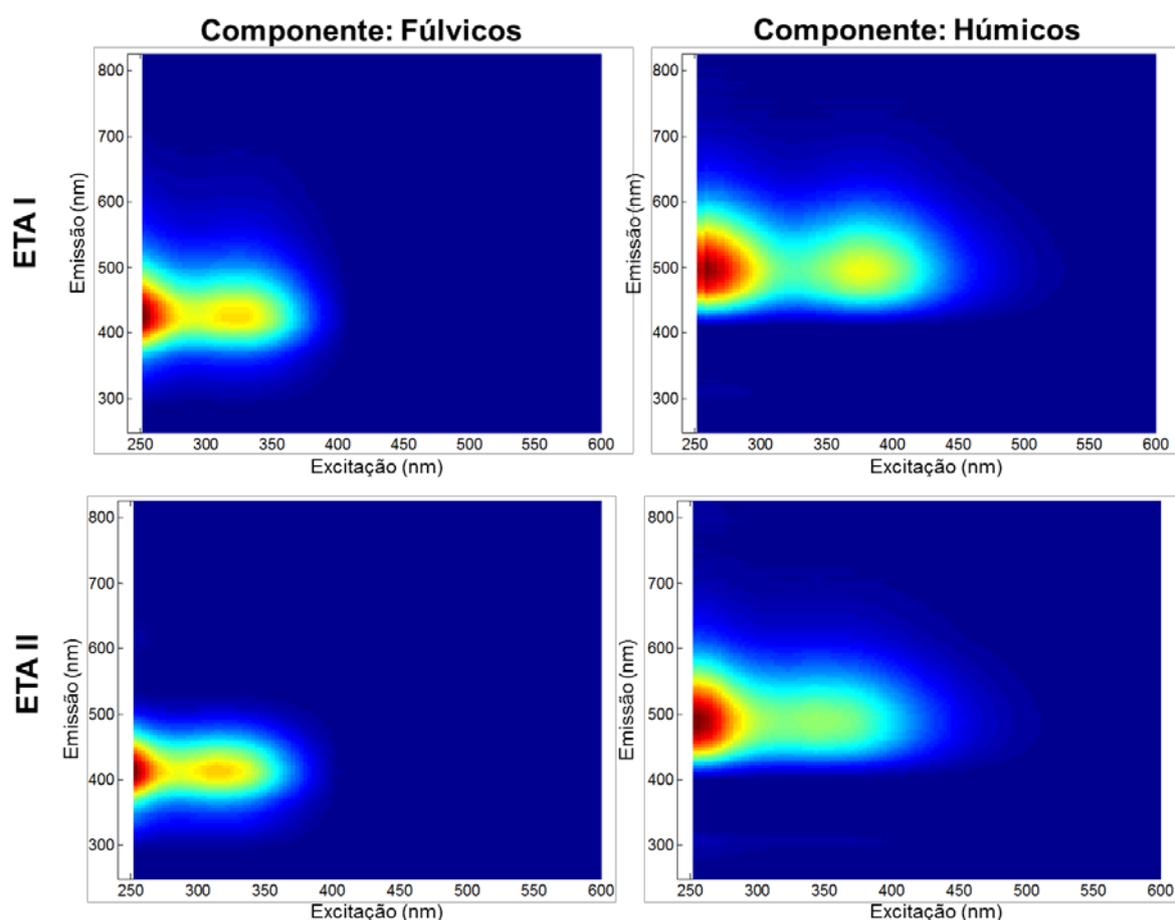


Figura 6: Resultados das decomposições pela análise PARAFAC em componentes de substâncias fúlvicas e húmicas para as ETAs I e II.

Com estes modelos ajustados, foram validadas datas específicas com teores baixo e altos de COT e COD, conforme Figuras 1 e 2, obtendo valores de intensidade média para as águas bruta, decantada e final. Estes resultados estão compilados nas Tabelas 3 e 4 para as ETAs I e II, respectivamente.

Nestas Tabelas é possível observar a grande diferença das intensidades médias entre as semanas com maior e menor teores de COT e COD. Não foi possível, entretanto, correlacionar estes valores de intensidade média dos componentes às concentrações de ácidos húmicos e fúlvicos, pois esta análise não é realizada pelos laboratórios da Companhia.

Tabela 3: Resultados de intensidade média dos componentes Fúlvicos e Húmicos obtidos para as semanas com maiores e menores concentrações de COT e COD para a ETA I.

ETA I	Semanas de < COT (média de 2,3 mg/L)		Semanas de > COT (média de 7,7 mg/L)	
	Fúlvicos	Húmicos	Fúlvicos	Húmicos
Tipo de água				
Bruta	3560	2264	10119	9499
Decantada	1870	530	2205	459
Final	734	24	2135	268

Tabela 4: Resultados de intensidade média dos componentes Fúlvicos e Húmicos obtidos para as semanas com maiores e menores concentrações de COT e COD para a ETA II.

ETA II	Semanas de < COT (média de 2,0 mg/L)		Semanas de > COT (média de 7,3 mg/L)	
	Fúlvicos	Húmicos	Fúlvicos	Húmicos
Tipo de água				
Bruta	4311	4537	13428	10583
Decantada	2766	3204	9828	8809
Final	1821	2492	8495	8009

Ao analisar a eficiência média de remoção dos componentes fúlvicos e húmicos ao longo do tratamento (Tabela 5), observaram-se algumas diferenças entre as ETAs estudadas. De forma geral, a ETA I apresentou eficiência consideravelmente maior na remoção dos componentes analisados pela técnica EEM/PARAFAC do que a ETA II.

Tabela 5: Resultados das decomposições pela análise PARAFAC em componentes de substâncias fúlvicas e húmicas para as ETAs I e II.

	ETA I		ETA II	
	FÚLVICOS	HÚMICOS	FÚLVICOS	HÚMICOS
Eficiência média de remoção da Bruta à Decantada	63%	86%	33%	23%
Eficiência média de remoção da Bruta à Final	81%	98%	50%	35%

Além disso, no caso da ETA I a componente mais removida ao longo do tratamento foi a das substâncias húmicas, que devido ao maior tamanho de cadeia e peso molecular era o comportamento esperado de acordo com a literatura (ZHU et al., 2014). Já no caso da ETA II, as substâncias fúlvicas foram, em média, mais removidas do que as húmicas, fato que deverá ser mais investigado para determinar as causas deste comportamento.

CONCLUSÕES / PRÓXIMOS PASSOS

A técnica de EEM associada à análise estatística de decomposição PARAFAC abre uma nova possibilidade de melhor entendimento dos componentes da matéria orgânica presente na água. Esta abordagem possibilita, por exemplo, a determinação de valores relativos de intensidade dos componentes e a avaliação da eficiência dos processos de tratamento das estações de tratamento de água, como exemplificado neste artigo.

Neste trabalho, por exemplo, observou-se que uma das ETAs apresentava maior eficiência de remoção de substâncias húmicas e fúlvicas ao longo do tratamento do que a outra. Este aspecto pode influenciar a formação de subprodutos de cloração, por exemplo, dependendo das condições de aplicação de desinfetante e tempos de contato.

No entanto, pouco ainda se conhece acerca deste novo método, que necessita de um estudo mais aprofundado para obter informações que sejam de fato úteis à realidade operacional das ETAs. Alguns aspectos que deverão ser melhor investigados após o final do levantamento de dados são:

- Ajuste de modelos de decomposição estatística: determinar quais os dados de entrada que devem ser utilizados (tipo de água e sazonalidade, já que as condições climáticas influenciam os teores de matéria orgânica na água);
- Correlação entre os valores de intensidade EEM com concentrações dos componentes: analisar ou estimar com base em dados de absorvância os teores de ácidos húmicos e fúlvicos na água;

- Verificar como os dados de absorvância podem ser utilizados para agregar valor na análise destes compostos orgânicos, já que é sabido que estes possuem comportamentos espectrais distintos em diferentes comprimentos de onda.

AGRADECIMENTOS

Os autores desse trabalho agradecem às empresas HORIBA e CYGNUS pelo fornecimento do equipamento para testes e suporte na condução dos testes. Também agradecemos a toda equipe da SABESP envolvida na elaboração do trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater. 22 ed. Washington: APHA, 2012.
2. BOLTO, B.; et al. Removal of THM precursors by coagulation or ion exchange. *Water Research*, vol.36, n.20, pp.5066-5073. 2002.
3. BAKER, A. Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers. *Environmental Science & Technology*, vol. 35, n.5, pp.948-953. 2001.
4. HUA, B. et al. Parallel Factor analysis of fluorescence EEM spectra to identify THM precursors in lake waters. *Environ. Monit. Assess.*, vol. 161, n. 71, pp.71-81. 2010.
5. THURMAN, E.M. Organic geochemistry of natural waters. Dordrecht: Martinus Nijhoff- Dr. Junk. 1985.
6. YANG, L. et al. Occurrence and behaviors of fluorescence EEM-PARAFAC components in drinking water and wastewater treatment systems and their applications: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, vol.22, n.9, pp. 6500-6510. 2015.
7. ZHU, G. et al. DOM removal by flocculation process: Fluorescence excitation–emission matrix spectroscopy (EEMs) characterization. *Desalination*, vol. 346, n. 1, pp. 38-45, 2014.