

Avaliação do fingerprint espectroscópico de águas residuárias urbanas através de métodos quimiométricos

Evaluation of the spectroscopic fingerprint from urban sewage by chemometric methods

William Vitor Rodrigues
Valença

William_mohha@hotmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, Paraná, Brasil.

Paulo Henrique Março

paulohmarco@gmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, Paraná, Brasil.

Patrícia Valderrama

pativalderrama@gmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, Paraná, Brasil.

RESUMO

Na caracterização de águas residuárias urbanas grande parte dos parâmetros são determinados através de métodos físico-químicos que, além de serem custosos e trabalhosos, geram resíduos que devem ser tratados e dispostos adequadamente. As técnicas instrumentais espectroscópicas fornecem uma impressão digital (*fingerprint*) acerca de uma determinada amostra. Dessa forma, a espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis), aliada a métodos quimiométricos, tais como as ferramentas de análise não supervisionadas: Análise de Componentes Principais (*Principal Component Analysis* - PCA) e Análise de Componentes Independentes (*Independent Component Analysis* - ICA), foram empregadas na avaliação de águas residuárias urbanas no município de Campo Mourão - PR permitindo extrair informações estrutural química e atuar na análise da composição dessas amostras, sem geração de resíduos. Foi possível evidenciar a absorção de matéria orgânica na região de 200 a 300 nm, cuja concentração diminui ao pelos processos de tratamento. Os resultados obtidos demonstram também um sinal em 313 nm atribuído ao nitrato, que aumenta sua concentração ao decorrer do tratamento, devido à oxidação da amônia. O sinal correspondente ao fosfato se mantém em concentração constante em todas as etapas. Os resultados alcançados proporcionam uma caracterização das águas residuárias alinhada aos requisitos da química verde.

PALAVRAS-CHAVE: Espectroscopia. PCA. ICA. Quimiometria.

ABSTRACT

In the characterization of urban wastewater, several parameters are determined through physicochemical methods, which are costly, laborious, and generate waste that must be properly treated and disposed of. Spectroscopic techniques provide a fingerprint of the sample. Thus, ultraviolet and visible (UV-Vis) spectroscopy, coupled with chemometric methods, such as unsupervised tools: Principal Component Analysis (PCA) and Independent Component Analysis Analysis - ICA), were used in the evaluation of urban wastewater in the Campo Mourão - PR allowing the extraction of structural chemical information and to perform the analysis of the composition of these samples, without generation of residues. It was possible to show the absorption of organic matter in the region from 200 to 300 nm, whose concentration decreases as it passes through the treatment processes. The results obtained also show a signal at 313 nm attributed to the nitrate, which increases its concentration during the treatment, due to the ammonia oxidation. The phosphate signal remains constant at the treatment stages. The results achieved provide the wastewater characterization in agreement with the green chemistry requirements.

KEYWORDS: Spectroscopy. PCA. ICA. Chemometrics.

Recebido: 31 ago.. 2018.

Aprovado: 19 set. 2018.

Direito autoral:

Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

O desenvolvimento urbano se acelerou na segunda metade do século XX com a concentração da população em espaço reduzido (cidades), produzindo grande competição pelos mesmos recursos naturais, especialmente a água. O abastecimento de água de fontes seguras e a coleta de esgoto, com despejo a jusante (sem tratamento) do manancial da cidade, tiveram como finalidade evitar doenças e seus efeitos, mas acabaram transferindo os impactos para jusante. Para controle desse impacto, no início da década de 1970 houve um marco importante com a aprovação do "Clean Water Act" (Lei de água limpa) nos Estados Unidos. Essa legislação definiu que todos os efluentes deveriam ser tratados com a melhor tecnologia disponível para recuperação e conservação dos rios. Foram realizados investimentos maciços em tratamento de esgoto doméstico e industrial, recuperando em parte a qualidade da água dos sistemas hídricos (rios, lagos, reservatórios e costeiro). Isso permitiu melhorar as condições ambientais, evitar a proliferação de doenças e a deterioração de fontes de abastecimento (TUCCI, 2008).

No Brasil, a Resolução 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, de 13 de maio de 2011, dispõe as condições e padrões de lançamento de efluentes. Em seu terceiro artigo, essa Resolução dispõe que efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostas nesta Resolução e em outras normas aplicáveis (Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, 2011).

O tratamento de águas residuárias urbanas se divide em quatro níveis de tratamento: preliminar, primário, secundário e terciário. A utilização ou combinação destes tipos de tratamento depende do grau de poluentes que o efluente possui, e o nível de remoção que se pretende atingir (Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental – SNSA, 2008).

Na etapa de caracterização de águas residuárias urbanas, grande parte dos parâmetros são determinados através de métodos físico-químicos que, além de serem custosos e trabalhosos, geram resíduos que devem ser tratados e dispostos adequadamente (Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental - SNSA, 2008).

As técnicas instrumentais espectroscópicas fornecem uma impressão digital (*fingerprint*) acerca de uma determinada amostra e a espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis), aliada a métodos quimiométricos, tais como as ferramentas de análise não supervisionadas: Análise de Componentes Principais (*Principal Component Analysis* - PCA) e Análise de Componentes Independentes (*Independent Component Analysis* - ICA), podem extrair informações estrutural química e atuar na análise da composição dessas amostras, sem geração de resíduos, estando assim de acordo com os requisitos da química verde (ZHANG et al., 2011).

Na cidade de Campo Mourão - Paraná, as estações de tratamento de esgotos (ETEs) são responsáveis pelo atendimento de mais de 19 mil ligações de esgoto que correspondem ao descarte de um número superior 69 mil pessoas na área urbana do município (RITTER et al., 2013). Dessa forma, pretende-se empregar a espectroscopia na região do UV-Vis e as ferramentas quimiométricas PCA e ICA na avaliação e caracterização de águas residuárias da cidade de Campo Mourão – Paraná.

MÉTODOS

As amostras de águas residuárias urbanas foram coletadas em três pontos de duas estações de tratamento de esgotos presentes no Município. O primeiro ponto de coleta de amostra refere-se à entrada do esgoto bruto, o segundo ponto está situado na etapa intermediária do tratamento, e o último ponto refere-se ao efluente pronto para o despejo no corpo de água receptor, conforme Figura 1, totalizando 6 (Seis) pontos de coleta no total, as coletas foram realizadas de março a maio.

Figura 1- Croqui dos pontos a serem coletados nas estações de tratamento.



Fonte: Serviço Autônomo de Água e Esgoto – Minas Gerais

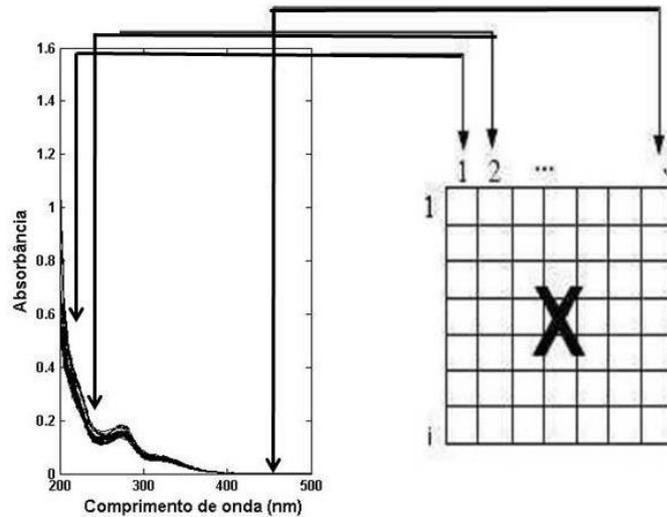
As amostras foram coletadas por um profissional especializado, que atua na companhia responsável pelas estações de tratamento.

As amostras coletadas foram avaliadas através de espectroscopia na região do UV-Vis (200 – 900 nm) utilizando um equipamento Instruments Ltd T80+ e cubetas de quartzo de 10mm de caminho óptico.

Após a aquisição dos espectros a investigação do *fingerprint* espectral se deu através dos métodos quimiométricos PCA e ICA, por meio da interface do MATLAB R2007b com as ferramentas do pacote PLS-Toolbox 5.2 (The Mathworks Inc., MA, USA).

Para a utilização da PCA e ICA, os vetores de dados foram organizados no formato de uma matriz, aqui denominada de matriz **X**, em que cada linha da matriz **X** representa uma amostra, e as colunas representam as absorvâncias em cada comprimento de onda, que foram obtidos através da espectroscopia UV-Vis, conforme exemplificado na Figura 2.

Figura 2 - Construção da matriz X .



Fonte: VALDERRAMA et al. (2014)

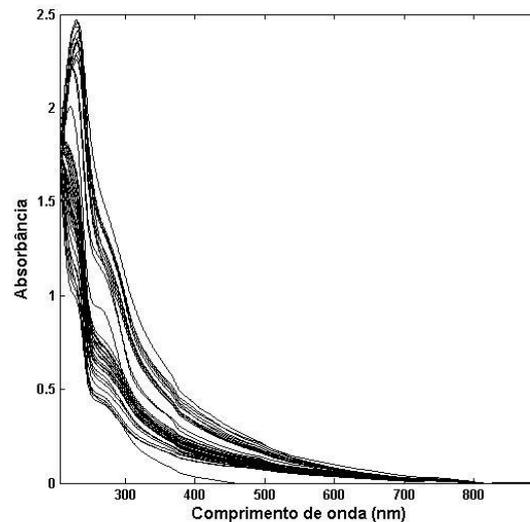
Na PCA, a matriz X foi decomposta em um produto de duas matrizes, uma matriz de *scores* (T) e uma matriz de *loadings* (P) (WOLD; ESBENSEN; GELADI 1987). A matriz de *scores* traz informações acerca das amostras na nova base vetorial, enquanto que a matriz de *loadings* carrega as informações das variáveis. Dessa forma, a matriz X de espectros UV-Vis, foi transformada através da PCA em gráficos informativos sobre as amostras (*scores*) e suas respectivas variáveis (*loadings*).

Após o processo de análise por PCA, a ICA foi utilizada. A PCA e a ICA são matematicamente diferentes, enquanto a PCA busca agrupar todas as variáveis que são altamente relacionadas, a ICA realiza a decomposição de sinais de uma mistura de forma que as variáveis sejam o mais estatisticamente independentes quanto possível, assim, a ideia principal da ICA é encontrar uma transformação matemática dos dados em uma combinação linear de componentes estatisticamente independentes, para então se obter o máximo de informações relevantes das amostras (RUTLEDGE; BOUVERESSE, 2013). A ICA também foi aplicada à matriz X de espectros na região do UV-Vis.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O *fingerprint* espectroscópico obtido para as amostras de águas residuárias em três pontos de duas ETEs da cidade de Campo Mourão – PR foram, primeiramente, organizados no formato de uma matriz com 42 linhas (42 amostras) e 693 colunas (693 valores de absorbância na região espectral de 208 a 900 nm). Os resultados apresentados são de uma ETE analisada, pois os resultados são análogos em ambas as ETEs consideradas no estudo. A Figura 3 apresenta esses resultados para uma das ETEs.

Figura 3 Fingerprint espectroscópico para águas residuárias de uma ETE.



Fonte: Autoria própria (2018).

A partir da matriz de dados espectroscópicos para cada uma das ETEs foi realizada uma avaliação quimiométrica a partir das ferramentas PCA e ICA, com o objetivo de isolar os sinais dos constituintes presentes nesse sistema e, paralelamente, ter uma ideia do seu comportamento com relação à sua concentração ao longo dos diferentes pontos de coleta na ETE.

Os resultados alcançados com a aplicação da PCA mostraram apenas uma diferença das amostras de águas residuárias no primeiro ponto de coleta em relação aos dois outros pontos considerados. Essa diferença, de acordo com os *loadings*, se deu por conta da concentração de matéria orgânica.

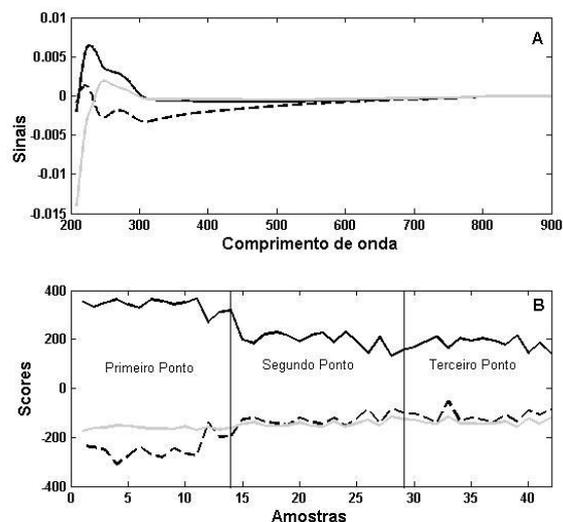
Os resultados obtidos através do ICA permitiram obter mais informações sobre o comportamento desse sistema. Isso foi possível porque o ICA tenta recuperar os sinais puros estimando uma transformação linear, usando um critério que mede a independência estatística entre as fontes geradoras do sinal (que fornecem absorção espectroscópica na região considerada no estudo). O PCA por sua vez encontra a direção de maior dispersão das amostras e esta é a direção errada para separação de sinal (Bouveresse e Rutledge, 2012).

A Figura 4 apresenta os sinais separados pelo ICA para uma das ETEs e seus respectivos *scores* (concentração relativa), de onde verifica-se um sinal que pode ser atribuído à absorção de matéria orgânica entre 200 e 300 nm (Curti et al., 2017) cuja concentração relativa diminui de acordo com os pontos de coleta, sendo mais elevada para a água residuária bruta que chega na ETE e com concentração decrescente à medida que passa pelos pontos de tratamento.

De acordo com Melo e Marques (2000) as águas residuárias são constituídas por 99,9% de água e 0,01% de sólidos. Desse sólido, 70% é de caráter orgânico (proteínas, carboidratos e lipídeos) e 30% de caráter inorgânico (areia, sais e metais). A matéria inorgânica é formada, principalmente, por areia e substâncias minerais dissolvidas e, raramente, as águas residuárias são

tratadas para remoção destes constituintes (Santos, 2009). Ainda de acordo com Jordão e Pessoa (1995), as águas residuárias podem ser caracterizadas como compostas, em geral, por nitrogênio orgânico (na forma de proteínas, aminoácidos e uréia), amônia (produzida como primeiro estágio da decomposição do nitrogênio orgânico), nitrito (estágio intermediário da oxidação da amônia), nitrato (produto final da oxidação da amônia), fósforo orgânico (combinado à matéria orgânica) e fósforo inorgânico (ortofosfato e polifosfatos). Dessa forma, através da Figura 4, pode-se atribuir um sinal isolado para o nitrato em 313 nm (Holler et al., 2009), presente em baixa concentração no primeiro ponto de coleta e em concentração superior no segundo e terceiro pontos de coleta devido à sua formação como produto final da oxidação da amônia. O terceiro sinal pode ser atribuído ao fosfato inorgânico que permanece com concentração constante ao longo dos pontos de coleta e tratamento das águas residuárias.

Figura 4 - Resultados do ICA para uma ETE. (A) Sinais separados. (B) Scores.
(—) matéria orgânica. (---) nitrato. (—) fosfato.



Fonte: Autoria própria (2018).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados alcançados proporcionam uma caracterização das águas residuárias alinhada aos requisitos da química verde. Esses resultados evidenciam para a obtenção de um processo inovador na avaliação do tratamento realizado para as águas residuárias urbanas.

A metodologia proposta através do *fingerprint* espectroscópico mostrou a redução da concentração de matéria orgânica ao longo das etapas do tratamento das águas residuárias, bem como uma concentração constante de fosfatos. A presença de amônia pode ser evidenciada através do nitrato oriundo de sua oxidação e presente em maior concentração ao longo das etapas do

tratamento realizado na ETE antes do lançamento da água residuária tratada ao corpo de água receptor.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos ao edital PROREC 02/2017 pelo fomento a pesquisa, a Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus Campo Mourão, e a empresa de saneamento que forneceu as amostras.

REFERÊNCIAS

TUCCI, C. E. M.. Águas urbanas. **Estudos Avançados**, [s.l.], v. 22, n. 63, p.97-112, 2008. FapUNIFESP (SciELO).

BRASIL. Resolução 430 nº 92 do **Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA**, de 13 de maio de 2011. **Dispõe Sobre As Condições e Padrões de Lançamento de Efluentes, Complementa e Altera A Resolução no 357, de 17 de Março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA.**

Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental – RNSA. **Abastecimento de água: operação e manutenção de estações de tratamento de água : guia do profissional em treinamento** : nível 2 / Ministério das Cidades - Belo Horizonte : ReCESA, 2008. 92 p. Disponível em: < <http://nucase.desa.ufmg.br/wp-content/uploads/2013/04/AA-OMETA.2.pdf> >. Acesso em: 01 maio 2018.

ZHANG, J.; ZHANG, X.; DEDIU, L.; VICTOR, C. Review of the current application of fingerprinting allowing detection of food adulteration and fraud in China. **Food Control**, [s.l.], v. 22, n. 8, p.1126-1135, ago. 2011. Elsevier BV.

RITTER, C. M. ; CURTI, S. M. M.; VALDERRAMA, P. Monitoramento mensal da presença de detergentes não biodegradáveis e resíduos de óleos comestíveis nas estações de tratamento de esgoto da cidade de Campo Mourão, Paraná. **Tópos** (UNESP. Presidente Prudente), v. 7, p. 51-57, 2013.

WOLD, S.; ESBENSEN, K.; GELADI, P. Principal component analysis. **Chemometrics And Intelligent Laboratory Systems**, [s.l.], v. 2, n. 1-3, p.37-52, ago. 1987. Elsevier BV.

RUTLEDGE, D.; BOUVERESSE, D. Jouan-rimbaud. Independent Components Analysis with the JADE algorithm. **Trac Trends In Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 50, p.22-32, out. 2013. Elsevier BV.

SERVIÇO AUTÔNOMO DE ÁGUA E ESGOTO PIRAPORÃ (Minas Gerais). **Esgoto – Informações Técnicas**. Disponível em: <<http://www.saaepirapora.com.br/1.0/index.php/esgoto/esgoto-informacoes-tecnicas>>. Acesso em: 05 maio 2018.

VALDERRAMA, L.; GONÇALVES, R.P.; MARÇO, P.H.; VALDERRAMA, P.; UV-Vis spectrum fingerprinting and chemometric method in the evaluation of extra virgin olive oil adulteration and fraud. **Rebrapa**, 5(2), 32-40, 2014.

BOUVERESSE, D.; RUTLEDGE, D. Introduction à l'Analyse en Composantes Indépendantes, et comparaison avec l'Analyse en Composantes Principales. *Annales des Falsifications, de l'Expertise Chimique et Toxicologique* 976:35-41, 2012.

CURTI, S.M.M.; RITTER, C.M.; da SILVA, L.B.; VALDERRAMA, L.; BARRIQUELLO CONSOLIN, M.F.; CONSOLIN FILHO, N.; MEDEIROS, F.V.S.; MARÇO, P.H.; VALDERRAMA, P. On the feasibility of spectroscopy and curve resolution to detection of ethinylestradiol in sewage—preliminary studies. **Br. J. Anal. Chem.** 4:35– 39, 2017.

MELO, W. J.; MARQUES, M. O. Potencial do lodo de esgoto como fonte de nutrientes para as plantas. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: EMBRAPA meio ambiente, 2000, p. 109-141, 2000.

SANTOS, E. R.; OKADA, K.; TAKAKI, G. M. C. **Caracterização química, microbiológica e toxicidade do lodo de esgoto da estação mangueira**. 2009. 69 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Desenvolvimento de Processos Ambientais, Universidade Católica de Pernambuco, Recife, 2009. Disponível em: <http://www.unicap.br/tede/tde_arquivos/6/TDE-2011-05-30T150823Z-385/Publico/dissertacao_ednaldo_ramos.pdf>. Acesso em: 20 ago. 2018

JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. A. **Tratamento de Esgotos Domésticos**. 3 ed., Rio de Janeiro: Associação Brasileira de engenharia sanitária – ABES, 1995. p. 681.

HOLLER, J. F.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. **Editora Bookman**: Porto Alegre, 6 ed., 2009, p. 384.