



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**MURILLO CRUZ MATOS**

**ANÁLISE DA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA EM EFLUENTES DE  
ABATEDOURO BOVINO UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA E  
PARAFAC**

CAMPO GRANDE-MS  
2022

**MURILLO CRUZ MATOS**

**ANÁLISE DA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA EM EFLUENTES DE  
ABATEDOURO BOVINO UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA E  
PARAFAC**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais do Instituto de Física da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, como requisito a obtenção do título de Mestre em Ciências dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Nicolodelli

Co-Orientador: Prof. Carlos Renato Menegatti

Versão Original

CAMPO GRANDE-MS

2022

## DEDICATÓRIA

*Todo esforço e tempo aplicados a realização deste trabalho eu dedico ao meu filho, Vicente Pereira Matos, que me trouxe um novo ânimo e uma força ainda maior de querer estudar e buscar mais conhecimento.*

*A minha companheira (Gabriela Cardoso) pelo apoio no tempo em que estive dedicado ao mestrado, aos meus pais (Macêdo e Célia) por terem me gerado, criado, apoiado e todo suporte me dado desde o início de minha vida até o momento.*

*Aos meus irmãos (Diego e Thiago), sobrinhos (Benício, Carolina, Arthur e Ísis), colegas, amigos e demais familiares que fazem parte da minha história e sabem o quanto almejo esse título de mestre.*

*Ao meu orientador, Prof. Dr. Gustavo Nicolodelli, por acreditar que a minha ideia inicial pudesse nos levar a algo interessante e ao também aluno e amigo Fernando Conceição por todos os ensinamentos diários.*

*A Deus e a fé inabalável de que só o conhecimento pode nos livrar de um futuro ignorante!*

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Gustavo Nicolodelli por ter embarcado comigo nesta jornada com um empenho impressionante, uma vez que sou de uma área totalmente desconhecida por ele e ao meu co-orientador Prof. Dr. Carlos Renato Menegatti por suas considerações essenciais na realização deste trabalho.

A Dra. Amanda Maria Tadini que teve um papel importantíssimo quanto a informações iniciais de matéria orgânica dissolvida, ensinando e apresentando o vasto campo de estudos relacionados ao assunto.

Ao meu amigo Prof. Dr. Cauê Alves Martins por ter me apresentado o Instituto de Física – INFI e ter me orientado quanto a realização da prova de ingresso a pós-graduação.

Agradeço ao também aluno do programa Fernando Conceição por tudo que me foi passado durante os anos de trabalho que tivemos juntos, pelas conversas extracurriculares e pela paciência.

Ao Senhor Mário dos Santos, proprietário do Matadouro Esperança, por me deixar utilizar como base as características do empreendimento onde já é mais do que um cliente. Também agradeço a imensa ajuda da Exata Engenharia Ambiental LTDA que me ensina e apoia na vida profissional desde 2011 e a toda a equipe do Biolaqua Ambiental LTDA.

Ao meu grande amigo, Engenheiro Ambiental Rodrigo Cardoso Cirico, proprietário da Exata, por todo suporte técnico e emocional nesta caminhada.

Agradeço ao Grupo de Óptica e Fotônica – GOF do INFI - UFMS pelo suporte me dado nas questões de equipamentos e estrutura de laboratório. Não esquecendo o técnico de laboratório e colega Silvano Naves.

Por fim, agradeço de uma forma geral a todas as pessoas envolvidas neste processo, pelo tempo, apoio, carinho, ensinamento, crítica e tudo que no fim das contas é válido em qualquer caminhada em busca do conhecimento.

*“Conhecimento não é aquilo que você sabe, mas o que você faz com aquilo que você sabe”  
(Aldous Huxley)*

## RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a Matéria Orgânica Dissolvida (MOD) dos efluentes líquidos gerados por uma indústria frigorífica em diferentes etapas de tratamento, bem como da qualidade do corpo receptor desses efluentes, utilizando a técnica de espectroscopia de fluorescência associada ao método de análise de fatores paralelos poládico/paralelo canônico (do inglês, PARAFAC) e a Análise de Componentes Principais (do inglês, PCA). Carbono orgânico dissolvido (COD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), índice biológico e índice de humificação também foram determinados. As amostras analisadas foram coletadas no Córrego Onça e no matadouro denominado “Matadouro Esperança” localizado no estado de Mato Grosso do Sul, Brasil, ao longo de 2021, nas quatro estações do ano. As amostras de águas residuais superficiais foram obtidas em quatro locais, dois efluentes e dois corpos d'água: (i) entrada e (ii) saída das águas residuárias do matadouro; córrego Onça a (iii) montante e (iv) jusante. A MOD do efluente nos locais de entrada e saída do sistema de tratamento do matadouro mostrou-se composto principalmente por proteínas, clorofila e por substância húmica, enquanto no corpo d'água receptor era constituído principalmente por substâncias húmicas. Particularmente, a diminuição dos parâmetros COD, DBO e DQO na saída, em comparação com o ponto de entrada, confirma a biodegradação da matéria orgânica por microrganismos em compostos mais humificados nas lagoas biológicas que corroboram com os resultados obtidos por espectroscopia de fluorescência. Os índices biológicos e de humificação obtidos por espectroscopia de fluorescência, para o Córrego Onça, não apresentam diferenciação entre os pontos montante e jusante, resultados esses corroborados pelas análises físico-químicas e PARAFAC. Portanto, a espectroscopia de fluorescência em conjunto com as análises multivariadas (PARAFAC e PCA) mostrou-se uma ferramenta viável para avaliação da qualidade de MOD em águas residuárias de abatedouro.

**Palavras-chave:** Matéria Orgânica Dissolvida; Espectroscopia de fluorescência; PARAFAC; Parâmetros físico-químicos.

## ABSTRACT

The present work aimed to evaluate the Dissolved Organic Matter (DOM) in effluents generated from a slaughterhouse industry at different stages of the effluent treatment process as well as in water body receiving effluent by using fluorescence spectroscopy technique associated with the canonical polyadic/parallel factor analysis (PARAFAC) and Principal Component Analysis (PCA). Dissolved Organic Carbon (COD), Biochemical Oxygen Demand (BOD), Chemical Oxygen Demand (COD) and humification index were also determined. The analyzed samples were collected in Onça stream and a slaughterhouse called "Slaughterhouse Esperança" located in the state of Mato Grosso do Sul, Brazil, throughout 2021, in the four seasons of the year. The samples were collected in four sites: two effluent treatment plants, (i) entrance and (ii) exit of slaughterhouse wastewater; and two water bodies at Onça Stream, (iii) upstream and (iv) downstream. The DOM of the residual water at the entrance and exit sites of the slaughterhouse treatment system was shown to be composed mainly proteins, chlorophyll and in less extend of humic substance, while in the receiving water body it was mainly constituted humic substances. Particularly, the decrease of COD, BOD and COD parameters at exit, compared to the entrance site, confirms the biodegradation of the organic matter by microorganisms in more humified compounds at the biological lagoons that corroborate with the results obtained by fluorescence spectroscopy. The biological and humification indices for obtained by fluorescence spectra, for the Onça Stream no show differentiation at the upstream and downstream sites, those results corroborate by the physical-chemical and PARAFAC analyzes. Therefore, the fluorescence spectroscopy together with multivariate analysis (PARAFAC and PCA) proved to be a viable tool for evaluating the quality of DOM in slaughterhouse wastewater.

**Keywords:** Dissolved Organic Matter; Fluorescence Spectroscopy; PARAFAC; Physical-chemical parameters.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Posição da Fluorescência e Fosforescência no quadro de Interações de Luz-Matéria. (Valeur et. al. 2001).....	21
Figura 2 – Possíveis Vias de Desexcitação de Moléculas Excitadas. (Valeur et. al. 2001). ..	22
Figura 3 – Matriz de emissão e excitação do ponto a montante do lançamento para o mês de fevereiro de 2021. ....	24
Figura 4 – Diagrama representativo do modelo tri-linear para o método PARAFAC. ....	27
Figura 5- Localização dos pontos de coleta:.....	29
Figura 6– Ponto1: Entrada do Sistema de Tratamento (efluente bruto); Ponto 2 – Saída do Sistema de Tratamento (efluente tratado); Ponto 3 – Montante do lançamento (corpo hídrico); Ponto 4 – Jusante do lançamento (corpo hídrico).....	30
Figura 7– Fluxograma do sistema de tratamento de efluentes implantado no Matadouro Esperança.....	31
Figura 8– (A) Esquema experimental para medida de fluorescência; (B) Dados obtidos pelo equipamento são representados pelos espectros de emissão 2D.....	34
Figura 9 - – Amostras armazenadas em Eppendorfs de 2 ml para análises no fluorímetro...35	
Figura 10- MEE em que (a), (b), (c) e (d) correspondem às amostras de entrada, saída, montante e jusante, respectivamente. As amostras utilizadas foram referentes aos meses de janeiro, fevereiro e março que caracterizam a estação verão.....	41
Figura 11 - MEE em que (a), (b), (c) e (d) correspondem às amostras de entrada, saída, montante e jusante, respectivamente. As amostras utilizadas foram referentes aos meses de abril, maio e junho que caracterizam a estação outono. ....	42
Figura 12 - MEE em que (a), (b), (c) e (d) correspondem às amostras de entrada, saída, montante e jusante, respectivamente. As amostras utilizadas foram referentes ao mês de setembro caracterizando a estação inverno. ....	43
Figura 13 - MEE em que (a), (b), (c) e (d) correspondem às amostras de entrada, saída, montante e jusante, respectivamente. As amostras utilizadas foram referentes ao mês de dezembro caracterizando a estação primavera. ....	44
Figura 14 - (a) Componentes, C1, C2 e C3, obtidos através do EEM e PARAFAC e (b) espectros de excitação e emissão recuperados. 08 EEM foram analisados. ....	47
Figura 15- Média dos carregamentos. O limite de confiança das médias foi calculado considerando uma distribuição t-Student com grau de liberdade 2 e grau de confiabilidade igual a 95%. ....	48
Figura 16- Dispersão 2D obtidos por tratamento PCA dos componentes: a) C1, b) C2 e c) C3. Entrada (preto), saída (vermelho), montante (verde) e jusante (azul) referente a estação do verão. ....	51
Figura 17 - Dispersão 2D obtidos por tratamento PCA dos componentes: a) C1, b) C2 e c) C3. Entrada (preto), saída (vermelho), montante (verde) e jusante (azul) referente a estação do outono. ....	51
Figura 18 - Dispersão 2D obtidos por tratamento PCA dos componentes: a) C1, b) C2 e c) C3. Entrada (preto), saída (vermelho), montante (verde) e jusante (azul) referente a estação do inverno. ....	52

Figura 19 - Dispersão 2D obtidos por tratamento PCA dos componentes: a) C1, b) C2 e c) C3. Entrada (preto), saída (vermelho), montante (verde) e jusante (azul) referente a estação da primavera.....52

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Informações referentes ao número de abates e consumo de água do Matadouro Esperança nos meses estudados de 2021. ....	28
Tabela 2 - Parâmetros físico-químicos para o efluente do abatedouro (sistema de entrada e saída) no ano de 2021. ....	37
Tabela 3 - Parâmetros físico-químicos para o córrego Onça (montante e jusante) no ano de 2021. ....	38
Tabela 4 - Índice Biológico para o efluente do abatedouro e córrego Onça para o ano de 2021. ....	53
Tabela 5 - Índice de Humificação para o efluente do abatedouro e córrego Onça para o ano de 2021. ....	53

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIEC – Associação Brasileira das Indústrias Exportadoras de Carnes  
ABRAFRIGO - Associação Brasileira de Frigoríficos  
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas  
CEPEA – Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada  
CETESB- Companhia Ambiental do Estado de São Paulo  
COD - Carbono Orgânico Dissolvido  
CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente  
COT – Carbono Orgânico Total  
CONCORDIA - Diagnóstico de Consistência do Tensor Núcleo  
PARAFAC – PARAFAC  
DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio  
DQO - Demanda Química de Oxigênio  
ESALQ – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz  
FAO - Organização para a Alimentação e Agricultura  
IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística  
ISO – International Organization for Standardization  
MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento  
MEE - Matriz Emissão-Excitação  
MO - Matéria Orgânica  
MOD - Matéria Orgânica Dissolvida  
MON – Matéria Orgânica Natural  
MOS - Matéria Orgânica do Solo  
NBR – Associação Brasileira de Normas Técnicas  
OCDE - Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico  
OMS - Organização Mundial da Saúde  
P – Fósforo  
PCA – Análise de Componente Principal  
SECEX - Secretaria de Comércio Exterior  
SMWW - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater  
THM – Trihalometanos  
USP – Universidade de São Paulo  
UV – Ultravioleta  
WEF – Fórum Econômico Mundial

## SUMÁRIO

FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL .....	1
DEDICATÓRIA .....	3
AGRADECIMENTOS .....	4
ABSTRACT .....	7
LISTA DE FIGURAS .....	8
LISTA DE TABELAS .....	10
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	11
SUMÁRIO .....	12
1 INTRODUÇÃO .....	13
1.1 Contextualização do problema.....	13
2 OBJETIVOS .....	15
2.1 Objetivo geral .....	15
2.2 Objetivos específicos .....	15
3 DESENVOLVIMENTO.....	15
3.1 Abate bovino e Impacto Ambiental.....	15
3.2 Matéria orgânica dissolvida (MOD) .....	18
3.3 INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA E ANÁLISE DE DADOS ESPECTROSCÓPICOS .....	20
3.3.1 Aplicações da Fluorescência.....	22
3.3.2 Matrix Emissão e Excitação (MEE) .....	23
3.3.3 PARAFAC .....	25
3.3.4 Análise de Componentes Principais.....	27
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
4.1 Descrição da Área de Estudo e do Processo de Amostragem.....	28
4.2 Avaliações físico-químicas das Amostras .....	32
4.3 Medidas de Fluorescência: equipamentos e parâmetros utilizados .....	34
4.4 Tratamento dos dados: Empregando PCA e PARAFAC.....	35
4.5 Determinação dos Índices Biológico e de Humificação.....	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	36
5.1 Análise dos Parâmetros físico-químicos das Amostras .....	36
5.2 Análise das Características Espectrais de Fluorescência da MOD das Amostras.....	40
6 Conclusões.....	54
REFERÊNCIAS .....	56

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Contextualização do problema

De acordo com a Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE) e as diretrizes da Organização para a Alimentação e Agricultura (do inglês, FAO), está projetado um aumento da produção mundial de carne em 6 milhões de toneladas de carcaças detonadas de 2020 a 2029, sendo que 81% desse aumento virá de países em desenvolvimento (OCDE-FAO, 2020). Atualmente, o Brasil é o segundo maior produtor de carne bovina do mundo e o quinto maior exportador. Em 2020, o Brasil produziu cerca de 10 milhões de toneladas de carne bovina, ou seja, 20,8% das carnes que são comercializadas para dezenas de países em todo o mundo, seguindo os mais rigorosos padrões de qualidade (ABIEC, 2021a). As exportações de carne bovina do país, *in natura* e processada, alcançaram 2.016 milhões de toneladas e geraram US \$ 8,4 bilhões em 2020, segundo dados da Secretaria de Comércio Exterior (SECEX) (ABRAFRIGO, 2021). Para alcançar este alto impacto produtivo e econômico, o país abateu cerca de 222 milhões cabeças de gado (ABIEC, 2021b).

Apesar dessas excelentes estimativas do ponto de vista econômico, o setor não consegue aproveitar todos os resíduos gerados, decorrentes do processo de abate e dos processos de lavagem dos componentes industriais, gerando resíduos em forma de efluentes. Os efluentes de todas as etapas do processamento são coletados posteriormente para tratamentos biológicos, geralmente por lagoas ou reatores anaeróbicos de manta de lodo (Jasim, 2020; Samer, 2015). Depois de passar por uma lagoa, ou uma série de lagoas de estabilização, o efluente deve atingir a condição mínima para ser lançado no corpo receptor de água, sem causar danos a ele. Para garantir a qualidade da água, o corpo receptor deve ser monitorado constantemente para atender aos padrões estabelecidos pelo Conselho do Meio Ambiente (CONAMA) no Brasil (CONAMA, 2021).

Compreender a dinâmica da Matéria Orgânica Natural (MON) e suas frações química e biologicamente ativas é fundamental para avaliar sua vulnerabilidade a mudanças nas propriedades físicas e químicas quando submetido a diferentes condições climáticas e hídricas (Tadini et al., 2018). Em particular, a Matéria Orgânica Dissolvida (MOD) consiste em compostos orgânicos solúveis de estruturas complexas dissolvidas no sistema aquático, que são o resultado da decomposição de tecidos de plantas e algas e microrganismos, além da Matéria Orgânica do Solo (MOS) presente na água (Ma e Li, 2020; Nebbioso e Piccolo, 2013; Zark e Dittmar, 2018). A MOD é um importante

componente responsável por diversos processos químicos e biológicos em águas naturais, entre os quais se destaca sua participação na mobilização e transporte de nutrientes, metais e poluentes, bem como no controle da acidez e servindo de substrato para microrganismos (Xu-jing et al., 2011). Devido à natureza química complexa da MOD, rico em compostos aromáticos, é difícil elucidar sua estrutura molecular, que consiste em milhares de variedades de subestruturas alifáticas e aromáticas, ricas em grupos funcionais, como carbonila, carboxila, hidroxila, fenólica e cadeias aromáticas (Nebbioso e Piccolo, 2013; Xu-jing et al., 2011). No entanto, apesar de sua complexidade química, a MOD pode ser investigada e caracterizada por técnicas espectroscópicas, como a espectroscopia de fluorescência (Li et al., 2020; Suzuki et al., 2016).

O uso de técnicas ópticas para detecção e quantificação dos compostos presentes nas amostras de interesse vem se mostrando alternativas viáveis e rápidas. Em geral, requerem procedimentos simples no preparo de amostras ou até mesmo nenhum preparo. A vantagem da análise de matéria orgânica (MO) por meio da técnica de fluorescência é sua alta sensibilidade e a possibilidade real de portabilidade para análise *in situ* (Li et al., 2020; Suzuki et al., 2016). O uso da espectroscopia de fluorescência para detecção da MOD, Carstea traz em estudos mais recentes a avaliação da MOD de águas de reuso e em determinados tipos de efluentes (Carstea et al., 2016). Para uma melhor compreensão das características da MOD obtidas através das Matrizes Excitação-Emissão (MEE), é importante o desenvolvimento de algoritmos que alterem a dimensionalidade do número de variáveis, como a análise de componentes principais (PCA) e o método de fatores paralelos (PARAFAC) (Li et al., 2020).

Apesar da técnica de fluorescência ser utilizadas há anos para análise da MOD, assim como, a sua associação com métodos multivariados, ainda não há trabalhos na literatura que aplicam estes métodos de análise para investigação das características do efluente gerado na atividade de abate bovino somado ao corpo hídrico receptor. Neste trabalho, realizamos medidas com a técnica de fluorescência para uma análise sazonal da MOD em quatro pontos de coleta distintos. A partir da análise dos resultados através da MEE e os parâmetros físico-químicos demonstramos que esta técnica pode ser empregada como uma alternativa para a caracterização da MOD neste tipo particular de sistema hídrico.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

O presente trabalho teve como objetivo utilizar as matrizes de excitação-emissão combinado com os métodos PARAFAC e PCA para avaliar o efluente gerado pelo matadouro Esperança, bem como as possíveis mudanças na qualidade do corpo receptor devido ao lançamento desses resíduos.

### **2.2 Objetivos específicos**

Análise sazonal dos parâmetros físico-químicos de amostras de efluente e do corpo hídrico receptor, considerando as quatro estações do ano;

Análise molecular dos componentes presentes nas amostras de efluente e corpo hídrico receptor através da matriz emissão-excitação MEE;

Análise qualitativa das componentes presentes nas amostras de efluente e do corpo receptor, que foram obtidas através da MEE associada a ferramentas multivariadas, considerando as quatro estações do ano;

Determinação dos índices de humificação e biológico, de amostras de efluente e corpo hídrico receptor, considerando as quatro estações do ano.

## **3 DESENVOLVIMENTO**

### **3.1 Abate bovino e Impacto Ambiental**

O Brasil, com sua população de 226 milhões de bovinos, possui 22,6% do gado total mundial. A produção brasileira de carne bovina é a segunda maior do mundo, com os Estados Unidos ocupando o primeiro lugar na produção de carne (FAO, 2016). A produção global de carne dobrou nas últimas três décadas (Mekonnen e Hoekstra, 2012; FAO, 2013). Bouwman et al. (2013) projetaram uma constante duplicação do crescimento da produção de carne até 2050. Além disso, a produção de carne bovina tem aumentado continuamente nos últimos anos, principalmente na Índia e na China devido aos aumentos de renda e à mudança em direção a uma dieta semelhante a ocidental, rica em proteínas (Pingali, 2007).

Para o Brasil os preços do boi gordo sofreram queda de preço no mercado em maio de 2021, segundo dados divulgados pelo IBGE. No primeiro trimestre de 2021 - quando o preço da arroba girava em torno de R\$ 315, o número de bovinos abatidos no Brasil

somou 6,64 milhões, 9,71% abaixo do trimestre anterior e 10,08% inferior ao do primeiro trimestre de 2020. (CEPEA, ESALQ, USP, 2021). Por outro lado, a produtividade foi recorde no primeiro trimestre de 2021. Entre janeiro e março, a produtividade totalizou 262,87 quilos por animal no Brasil, em média, 3,8% superior à do mesmo período do ano passado, quando também estava em níveis recorde (CEPEA, ESALQ, USP, 2021).

Dentro da pecuária, a carne bovina surge como a *commodity* que mais recebe atenção por seus impactos ambientais. Isso se deve à evidente contribuição agregada da produção de carne bovina às questões ambientais globais, como mudanças climáticas e uso da terra. Globalmente, estima-se que as cadeias de abastecimento de carne bovina emitam cerca de 2,9 giga toneladas de CO<sub>2</sub>-eq, cerca de 40% de todas as emissões do gado usando uma abordagem de ciclo de vida (Gerber et al., 2013).

A quantidade de resíduos sólidos orgânicos das indústrias produtoras de carne aumenta a cada dia. Aproximadamente, entre 20% e 50% do peso do animal não é adequado para consumo humano. (López e Casp, 2004). Os produtos resultantes do processo de abate de bovinos são denominados carcaças e subprodutos; os órgãos são economicamente importantes, pois agregam valor à produção e são fontes potenciais de nutrientes, principalmente com o crescente tamanho da população mundial e a crescente demanda por proteínas de alta qualidade (Kale et al., 2008).

A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) (2014), define abatedouros como “locais que realizam o abate dos animais, produzindo carcaças e vísceras comestíveis, podendo ser divididos em dois tipos: os que desossam os animais abatidos, separam sua carne, suas vísceras e os que as industrializam, gerando seus derivados e subprodutos”.

De acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) (2014) o crescente consumo de carne levou ao aumento do número de abatedouros e a busca do setor pelo aperfeiçoamento e modernização de seus processos produtivos, assegurando a qualidade do produto final, outro ponto relevante do processo são os impactos que o setor pode causar ao meio ambiente, já que o mesmo utiliza grandes quantidades de água, além de produzir uma série de resíduos e efluentes com elevada carga orgânica.

Há grande consumo de água durante as etapas do processo de abate, o que irá contribuir na geração de efluentes líquidos, se tornando um aspecto ambiental relevante. De acordo com a CETESB (2014), os principais consumos de água em abates são nas áreas de lavagem dos animais, lavagem dos caminhões; lavagem de carcaças, vísceras e intestinos; limpeza e esterilização de equipamentos; limpeza de pisos, paredes e bancadas; operações de industrialização da carne.

Levando em consideração que praticamente toda atividade possui potencial poluidor leva-se em consideração o correto tratamento dos resíduos e efluentes líquidos gerados. A Organização Mundial da Saúde (OMS) estima que 2,4 bilhões de pessoas não têm acesso a qualquer tipo de equipamento de saneamento (OMS e Fundo das Nações Unidas para a Infância, 2000). Os sistemas de coleta de águas residuais (ou seja, redes de esgoto) e os sistemas de tratamento centralizado e descentralizado são projetados e gerenciados principalmente para proteger a saúde humana e ambiental.

Segundo as definições da Norma Brasileira (NBR) ISO 14.001 (ABNT, 1996), aspecto ambiental é o “elemento das atividades, produtos e/ou serviços de uma organização que pode interagir com o meio ambiente” e impacto ambiental é “qualquer modificação do meio ambiente, adversa ou benéfica, que resulte, no todo ou em parte, dos aspectos ambientais da organização”. Assim, aspectos ambientais são constituídos pelos agentes geradores ou causadores das interações e alterações do meio ambiente, como emissões atmosféricas, resíduos, efluentes líquidos, consumo de matérias primas, energia, água, entre outros.

A resolução CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) nº 001 de 1986, considera-se como impacto ambiental qualquer alteração nas propriedades físicas, químicas e biológicas do ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que, direta ou indiretamente, afetem: “a saúde, a segurança e o bem-estar da população; as atividades sociais e econômicas; as condições estéticas e sanitárias do ambiente e a qualidade dos recursos naturais” (BRASIL, 1986).

Um aspecto positivo para o tratamento dos efluentes líquidos gerados se dá por instalações de tratamento adequadas, por meio das quais patógenos e constituintes químicos, como matéria orgânica que se acumula, sejam removidos antes que a água tratada seja devolvida ao meio ambiente (Muga et. al., 2006).

O monitoramento ambiental é aplicado para determinar a conformidade com os padrões ambientais e de descarga e para identificar áreas com problemas persistentes para remediação oportuna e eficaz (Cahoon e Mallin, 2013). A avaliação da qualidade das águas residuais é uma parte essencial do monitoramento ambiental devido ao alto impacto antrópico das descargas tratadas e não tratadas nos corpos d'água (Suthar et al., 2010). A seleção de uma tecnologia de tratamento de águas residuais (efluentes líquidos) em particular não deve ser baseada principalmente em conhecimentos técnicos, mas também deve integrar as atividades humanas e ambientais que a cercam. (Muga et. al., 2006)

Particularmente, o Matadouro Esperança, preconizado neste estudo, possui um sistema de tratamento composto por lagoas anaeróbias e facultativas. Embora ambas

tenham alta eficiência de remoção, o maior tempo de detenção das lagoas facultativas muitas vezes leva a maior eficiência de remoção de constituintes como nitrogênio e patógenos (WEF, 1992). As lagoas anaeróbias podem ter de 2,5 a 4,5 m de profundidade e as reações de tratamento biológico predominantes são formação de ácido bacteriano e fermentação de metano.

O processo que ocorre nesse tipo de lagoa está diretamente associado às bactérias produtoras de ácido que convertem matéria orgânica em ácidos voláteis, dióxido de carbono, água e nitrogênio. As bactérias se decompõem gerando produtos como gás metano, dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio, alcalinidade e água. São geralmente usadas para aplicações especiais, como tratamento de fortes resíduos industriais e agrícolas (por exemplo, de processamento de alimentos, como frigoríficos e matadouros). (Spellman e Drinan, 2014)

Um impacto causado por esse tipo de tratamento é a emissão de odores oriundos da produção sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), para reduzir esses odores, é comum a prática de implantar uma lagoa facultativa a jusante, ou seja, em sequência a lagoa anaeróbia. (Spellman e Drinan, 2014)

As lagoas facultativas podem ter de 0,9 a 2,4 m de profundidade onde possuem camadas aeróbias cobrindo as camadas anaeróbicas. No tratamento aeróbico os processos ocorrem na camada superior fornecem controle de odores e remoção de nutrientes e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO). Processos de fermentação anaeróbica, como digestão de lodo, desnitrificação e alguma remoção de DBO ocorre na camada inferior. As chaves para uma operação bem-sucedida deste tipo de lagoa é a produção de oxigênio por algas fotossintéticas e ação do vento e aeração na superfície. (Spellman e Drinan, 2014)

### **3.2 Matéria orgânica dissolvida (MOD)**

A MOD, como uma parte importante de fontes naturais de água, é de grande importância para o desempenho natural da água, tratamento e qualidade do efluente. MOD geralmente tem uma composição complexa, mas é dominada por MON derivada de material vegetal (Leenher e Croue, 2003). Grande parte dos estudos sobre MOD estão relacionados ao tratamento de água potável decorrente do problema de subprodutos da desinfecção (Li et. al.,2020), por exemplo a formação de trihalometanos (THMs) geradas durante o processo de cloração, devido a reação de cloro e MO, principalmente substâncias húmicas (Rook, 1973).

Particularmente, a MOD consiste em compostos orgânicos solúveis de estruturas complexas dissolvidas no sistema aquático, que são o resultado da decomposição de tecidos de plantas e algas e microrganismos, além de MOS presente na água (Ma e Li, 2020; Nebbioso e Piccolo, 2013; Zark e Dittmar, 2018). MOD é um componente importante responsável por diversos processos químicos e biológicos em águas naturais, entre os quais se destaca sua participação na mobilização e transporte de nutrientes, metais e poluentes, bem como para controlar a acidez e servir como substrato para microrganismos (Xu-jing et al., 2011). Conseqüentemente, a MOD pode influenciar os processos biogeoquímicos em ambientes aquáticos (Zhang et al., 2021), sendo um componente importante para vários processos químicos e biológicos em águas naturais, como foto transformação, biodegradação, mobilização e complexação de nutrientes, metais e poluentes (Xu -jing et al., 2011).

Devido à natureza química complexa da MOD, rica em compostos aromáticos, é difícil elucidar sua estrutura molecular, composta por milhares de variedades de subestruturas alifáticas e aromáticas, ricas em grupos funcionais, como carbonila, carboxila, hidroxila, fenólica e cadeias aromáticas (Nebbioso e Piccolo, 2013; Xu-jing et al., 2011). No entanto, apesar de sua complexidade química, a MOD pode ser investigada e caracterizada por técnicas espectroscópicas, como a espectroscopia de fluorescência (Li et al., 2020; Suzuki et al., 2016).

Fato importante a se destacar é que a MOD impacta o desempenho das instalações de tratamento de água, aumentando o custo (por exemplo, aumentando a dosagem de coagulante) ou contaminando os materiais de tratamento de água, especialmente durante a filtração e adsorção (Li et. al., 2020).

No entanto, não é fácil obter um entendimento detalhado da MOD por sua grande variedade, composição complexa e baixa concentração. Seja para detecção de quantidade ou determinação de qualidade, parâmetros tradicionais como carbono orgânico total (COT), demanda química de oxigênio (DQO) e absorvância ultravioleta específico em 254 nm (SUVA) fornecem apenas informações limitadas em uma visão global. (Li et. al., 2020)

A espectroscopia de fluorescência mostrou-se uma técnica adequada para a caracterização da MOD, conforme recentemente revisado em detalhes por Carstea et al (Carstea et al., 2016). Para melhorar a compreensão das características da MOD pode ser utilizada as MEE, uma vez que elas podem ser aplicadas na análise de sistemas multifluoróforos. Esta técnica permite construir mapas de contorno que contêm informações sobre a fluorescência total do sistema. Recentemente, uma grande atenção tem sido dada ao desenvolvimento de algoritmos para traduzir dados de alta

dimensionalidade ou reduzi-los em dimensões menores reduzindo o número de variáveis, como a PCA e PARAFAC (Li et al., 2020). Por exemplo, Li et al (2020) relataram em um artigo de revisão o desenvolvimento de ferramentas analíticas, com base na PCA e PARAFAC, os progressos de caracterizar MOD e sua assistência aos processos de tratamento de água potável (Li et al., 2020).

Choi et al usaram MEE/PARAFAC para caracterizar a composição química das águas residuais municipais e para investigar a mudança de composição na biodegradação (Choi et al., 2017). Cohen et al realizaram uma análise a longo prazo da MO em águas residuais ao longo do tratamento aplicando MEE/PARAFAC (Cohen et al., 2014). A abordagem MEE/PARAFAC também tem sido usada para revelar distribuições de tamanho molecular de componentes fluorescentes em MOD (Wünsch et al., 2017). Ma e Li (2020) também demonstraram que a espectroscopia de fluorescência pode ser aplicada para a compreensão das características ópticas, composição e origem de MOD em rios (Ma e Li, 2020). Além disso, a técnica MEE/PARAFAC foi usada para determinar o grupo de fluoróforos que indica poluição fecal da natureza complexa de MOD em águas superficiais (Suzuki et al., 2016).

### **3.3 INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA E ANÁLISE DE DADOS ESPECTROSCÓPICOS**

Fluorescência é um caso particular de luminescência. O modo de excitação para esse fenômeno é a absorção de um fóton, que leva a espécie absorvedora para um estado excitado eletrônico. A emissão de fótons que acompanha a desexcitação é então chamada de fotoluminescência, que engloba a fluorescência, fosforescência ou fluorescência retardada. Esses são possíveis efeitos físicos resultantes da interação da luz com a matéria, conforme mostrado na Figura 1. (Valeur et. al. 2001).

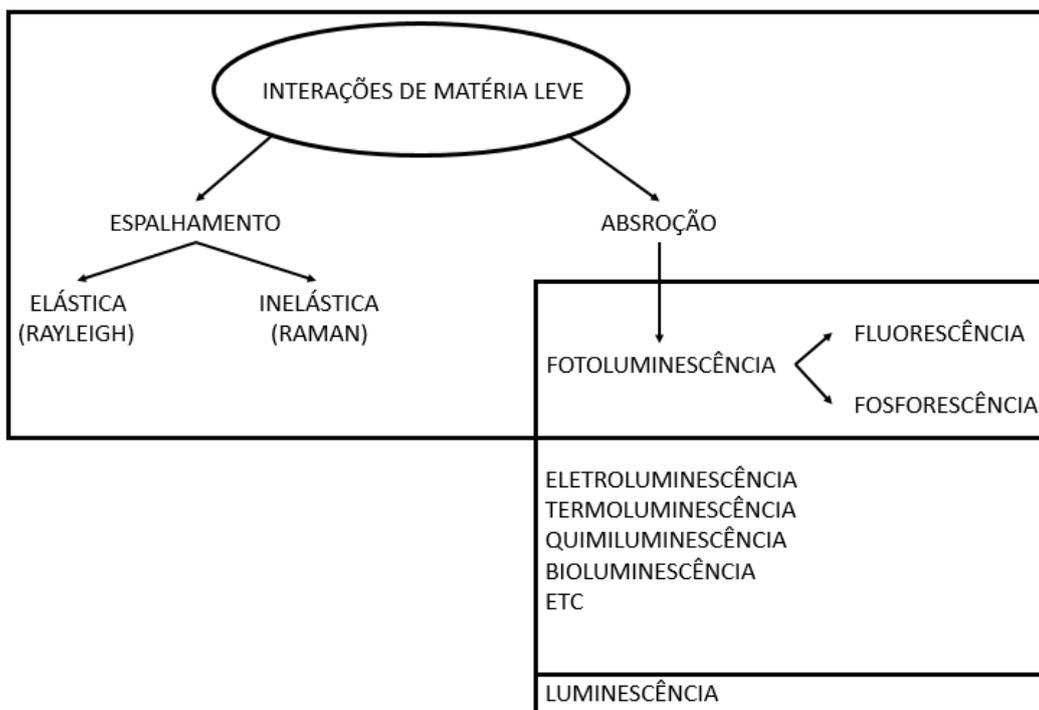


Figura 1 – Posição da Fluorescência e Fosforescência no quadro de Interações de Luz-Matéria. (Valeur et. al. 2001).

Uma vez que uma molécula é excitada pela absorção de um fóton, ela pode retornar ao estado fundamental com emissão de fluorescência. Porém, outras vias de desexcitação também são possíveis, como: conversão interna (ou seja, retorno direto ao estado fundamental sem emissão de fluorescência), cruzamento intersistema (possivelmente seguido por emissão de fosforescência), transferência de carga intramolecular e mudança. Assim como, as interações no estado excitado com outras moléculas: transferência de elétrons, transferência de prótons, transferência de energia, formação de excímeros ou exciplexos, conhecidos como processos fotofísicos intermoleculares. (Valeur et. al. 2001).

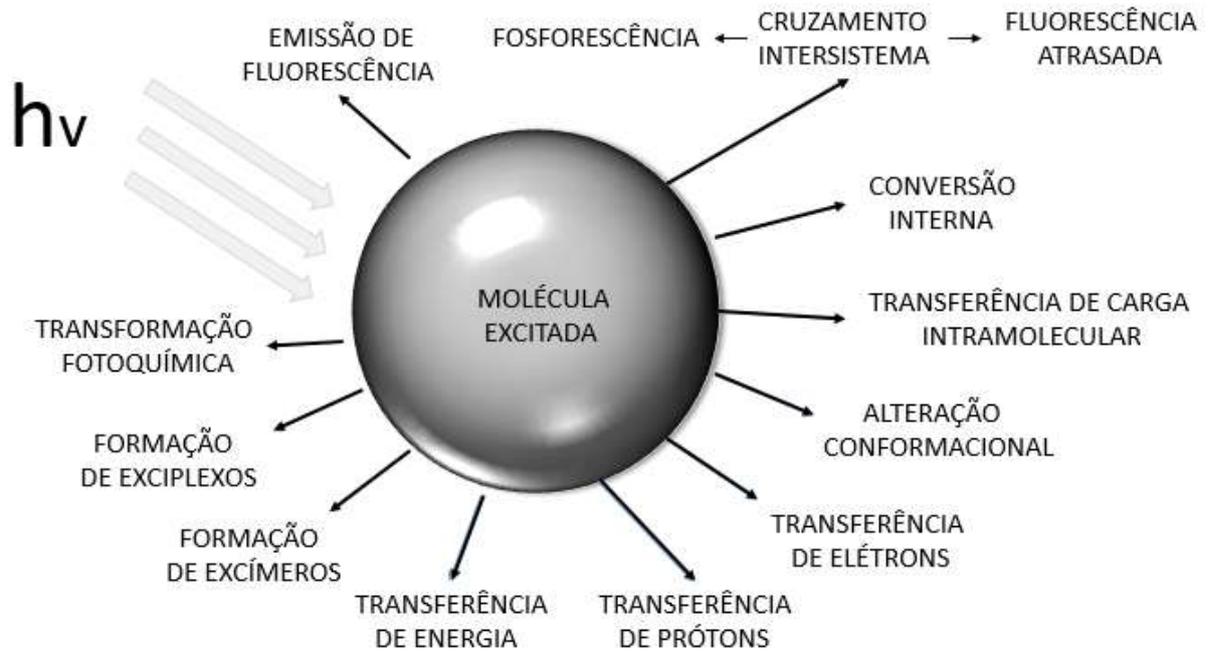


Figura 2 – Possíveis Vias de Desexcitação de Moléculas Excitadas. (Valeur et. al. 2001).

Essas vias de desexcitação podem competir com a emissão de fluorescência se ocorrerem em uma escala de tempo comparável ao tempo médio (tempo de vida) durante o qual as moléculas permanecem no estado excitado, que representa a janela de tempo experimental para observação de processos dinâmicos. A qualidade na análise de fluorescência decorre da alta sensibilidade das técnicas fluorométricas, da especificidade das características da fluorescência devido ao microambiente da molécula emissora, e a capacidade desta última de fornecer informações temporais. Dentre os parâmetros físicos e químicos que caracterizam o microambiente e podem, assim, afetar as características de fluorescência de uma molécula, temos: Polaridade, ligações de hidrogênio, pH, pressão, viscosidade, temperatura, “quenchers”, potencial elétrico e íons. (Valeur et. al. 2001).

### 3.3.1 Aplicações da Fluorescência

A espectroscopia de fluorescência é uma técnica muito sensível e aplicada para o estudo seletivo de “fluoróforos”, definição dada a grupos cromóforos que apresentam fluorescência em uma banda de comprimento de onda específico (Santos, 2014). É também uma técnica bastante seletiva, uma vez que ambos os comprimentos de onda, de excitação e de emissão, dependem do mesmo composto de interesse, fazendo com que o

sinal de fluorescência coletado seja característico para cada molécula em estudo (Santos, 2006; Fialho, 2007).

Quando um analito é fluorescente, a detecção fluorométrica direta é possível por meio de um espectrofluorômetro operando em comprimentos de onda de excitação e observação apropriados. Como exemplo, o caso de hidrocarbonetos aromáticos (óleos brutos), proteínas (soro sanguíneo), clorofilas (plantas), etc. Dentre as áreas de aplicação, foram relatadas: análise de poluentes do ar e da água, óleos, alimentos, drogas; monitoramento de processos industriais; monitoramento de espécies de relevância clínica; criminologia; agricultura, artes, etc. (Valeur et. al. 2001).

Devido às características mencionadas anteriormente, a técnica mostrou-se eficaz para a análise de matéria orgânica natural podendo classificá-la de acordo com a sua origem, gênese e natureza; para identificar estruturas moleculares e funcionalidades; e sendo sensível à presença de metais pesados e contaminantes orgânicos (Milori et al., 2002; Narimoto, 2006). A técnica também permite diferenciar compostos orgânicos, que contêm grupos funcionais aromáticos, visto que fornecem valores superiores de intensidade de fluorescência em comparação aos outros tipos de estruturas químicas (Costa, 2011).

Nas últimas décadas, diversos estudos comprovaram o potencial da espectroscopia de fluorescência como ferramenta de monitoramento e detecção em sistemas naturais e projetados, sendo usada, como por exemplo, para avaliar a qualidade do esgoto bruto e efluentes industriais. (Baker, 2001; Boving et al., 2004; Pfeiffer et al., 2008, Li et. al. 2020)

### **3.3.2 Matrix Emissão e Excitação (MEE)**

A modalidade MEE é uma técnica mais completa da análise de fluorescência, a qual permite que um conjunto simples ou uma mistura de componentes fluorescentes presentes nas frações húmicas possa ser avaliado, proporcionando, assim, uma impressão digital da amostra (Chen et al. 2002; Peuravuori et al. 2002; Sierra et al. 2005; Rodríguez et al. 2014; Zhu et al. 2014).

A MEE obtida por fluorescência é uma técnica rápida, seletiva e sensível. A vantagem excepcional desta técnica é que a informação sobre as características da fluorescência pode ser inteiramente adquirida pela mudança de comprimento de onda de excitação e de emissão simultaneamente. A espectroscopia de fluorescência MEE tem sido usada com sucesso para avaliar as características da matéria orgânica e substâncias húmicas de

diversas origens (Coble,1996; Baker, 2001; Lu; Jaffe, 2001; Reynolds, 2002; Chen et al., 2003, Santos et. al. 2015).

Os métodos mais comuns de obtenção de espectros de fluorescência para águas residuais são as MEE. MEEs representam mapas de contorno de fluorescência, que compreendem uma série de varreduras de emissão repetidas registradas em uma faixa de comprimentos de onda de excitação (Coble, 1996). A Figura 3 representa uma MEE para a amostra de corpo hídrico a montante do lançamento para o mês de fevereiro de 2021.

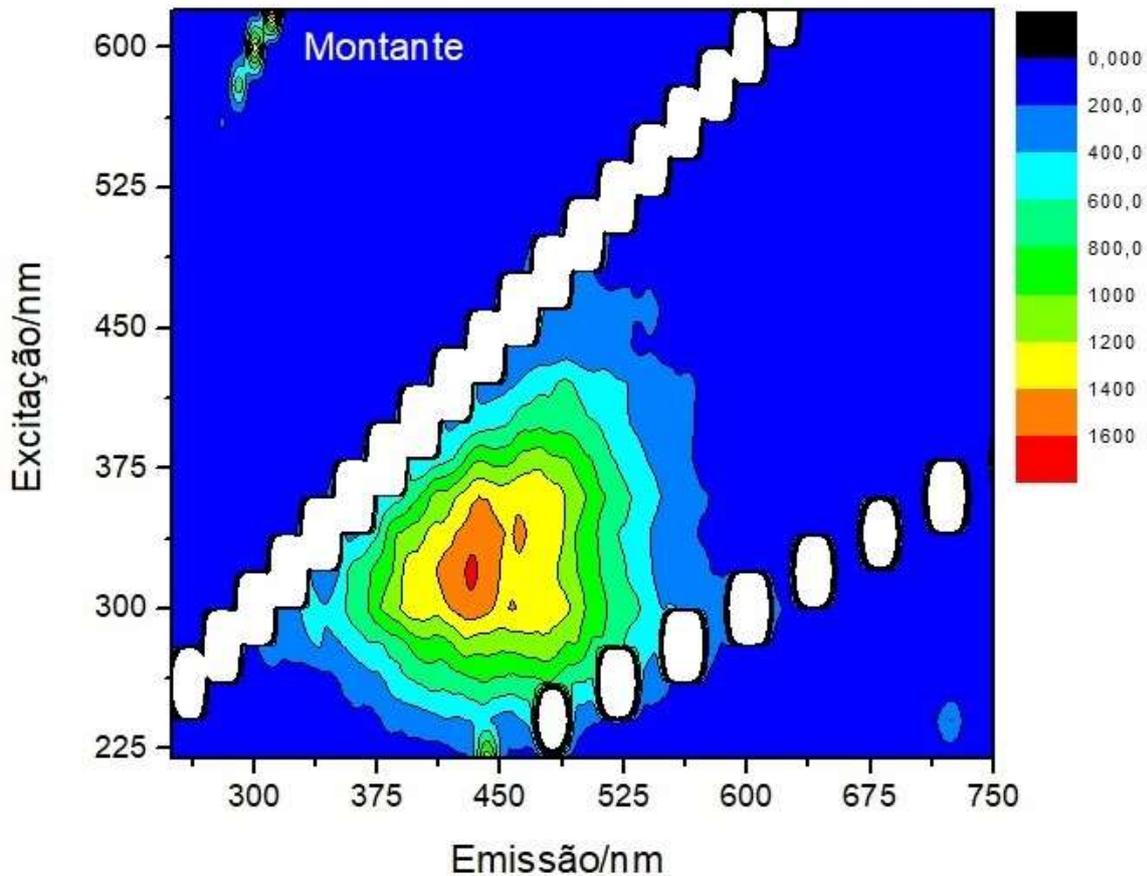


Figura 3 – Matriz de emissão e excitação do ponto a montante do lançamento para o mês de fevereiro de 2021.

Na Figura 3 podemos observar a presença diagonalmente na MEE os espalhamentos ou efeitos de dispersão principalmente denominada dispersão de Rayleigh e Raman. A espalhamento de Rayleigh é um tipo de espalhamento elástica, os fótons da fonte de excitação ricocheteiam nas moléculas em solução, após o que são espalhados em muitas direções sem perda de energia. O espalhamento aparece sempre no mesmo comprimento de onda que a luz (Bahram, Bro, Stedmon, Afkhami, 2007).

O espalhamento Raman é um tipo de espalhamento inelástica. Em comparação com a dispersão de Rayleigh, uma porção muito menor dos fótons das moléculas de impacto

da fonte de excitação e são dispersos de forma inelástica. Durante a dispersão inelástica, parte da energia das fotos é transferida e a dispersão resultante aparece em um comprimento de onda diferente daquele da onda de excitação (Bahram, Bro, Stedmon, Afkhami, 2007).

Além disso, as MEEs oferecem possibilidades variadas de interpretação de dados, desde simples seleção de pico, até a mais complexa PARAFAC, desenvolvida pelo Rasmus Bro (1997), e mapas de auto-organização.

A espectroscopia tridimensional de matrizes de fluorescência de excitação e emissão tem sido, desde 1990, amplamente utilizada de forma satisfatória para caracterizar a MOD, mas os relatórios sobre a sua utilização para caracterizar as propriedades da MOD (McKnight et al., 2001; Wu; Tanoue, 2001; Chen et al., 2002,2003) identificando as fontes de MOD e monitorando as contaminações nas águas naturais só aparecerem posteriormente (Sierra, 2006; Liu et al., 2009) e a técnica é utilizada até hoje em análises de solo (Santos, 2014) e também em análises de águas de rios (Morais, 2021).

Além de ser uma técnica adequada para análise da MOD, ela permite rastrear sua mudança e comportamento durante as etapas de tratamento do efluente (Li et. al., 2019). Quando comparada com a espectroscopia de absorção UV-VIS, por exemplo, a MEE gerada a partir de uma varredura de fluorescência constante contém mais informações dimensionais e tem um desempenho mais sensível na detecção de substâncias orgânicas de baixa concentração de matéria (Sgroi&Anumol, 2018).

### **3.3.3 PARAFAC**

Utilizando-se a espectroscopia de MEE, a medida de uma única amostra gera uma superfície ou uma matriz de intensidades de fluorescência, onde cada coluna contém os dados de uma excitação específica. Extrapolando-se para um conjunto de amostras, tem-se a formação de um tensor tridimensional, definido por três dimensões (amostras – comprimento de onda de excitação – comprimento de onda de emissão) (Lima, 2001; Trevisan, 2003).

O método de análise de fatores paralelos ou PARAFAC é a mais estável e robusta forma de análise e decomposição espectral aplicada a dados multidimensionais tri lineares. As primeiras aplicações realizadas pelos químicos ocorreram a partir dos anos noventa (Bro, 1997, Trevisan, 2003).

PARAFAC é o algoritmo mais comumente usados para processar dados MEE (Murphy, 2013). Com base no método dos mínimos quadrados, o PARAFAC pode

decompor o sinal de fluorescência em fenômenos de fluorescência individuais subjacentes (Bro, 1997). Vários tutoriais detalhados foram publicados (Stedmon e Bro, 2008), e certos estudos de melhoria de modelagem foram realizados (Engelen et. al. Cuss, 2016).

O algoritmo do PARAFAC foi utilizado com sucesso para tratar uma grande quantidade de amostras de MOD fluorescente analisadas pela espectroscopia tridimensional MEE, levando à decomposição de um conjunto de compostos fluorescentes (Stedmon et al., 2003; Stedmon; Markager, 2003, 2005; Holbrook et al., 2006). Uma descrição completa do método PARAFAC e componentes em águas residuais é fornecida por Yang et. al. (2015b).

Devido às suas propriedades únicas, a modelagem por PARAFAC proporciona uma decomposição espectral singular, que é mais facilmente interpretável do que as decomposições bi lineares (Luciani et al., 2008). Este método vem sendo amplamente utilizado em vários trabalhos científicos como um algoritmo de decomposição poderoso, por se tratar de um método de análise multimodos baseado em uma decomposição multilinear do conjunto de dados (Santos, 2014).

O PARAFAC também pode ser usado para análise qualitativa e, neste último caso, os *loadings* (dados das matrizes decompostas) do modo de concentração ou *scores* obtidos após decomposição são relacionados com as concentrações conhecidas do grupo de calibração. Novas amostras de concentração desconhecida podem ser analisadas com a inserção destas amostras em um tensor contendo as amostras de calibração, de modo que tanto as amostras desconhecidas como as de calibração são usadas na decomposição. Reduzindo-se desta maneira a presença de erros sistemáticos (Trevisan, 2003).

O método PARAFAC permite decompor o arranjo tridimensional de dados, construído a partir do EEM, em três matrizes A, B e C, chamadas de carregamentos, com elementos  $a_{if}$ ,  $b_{jf}$  e  $c_{kf}$ , cujo modelo trilinear é encontrado para minimizar a soma dos quadrados dos resíduos  $e_{ijk}$ , conforme o modelo representado pela equação. (Stedmon e Bro, 2008)

$$x_{ijk} = \sum_{f=1}^F a_{if} b_{jf} c_{kf} + e_{ijk}$$

Onde:  $x_{ijk}$  corresponde aos elementos da matriz de dados X. Após a decomposição de vários fatores f, leva a excitação 2D correspondente ao espectro de emissão e a contribuição de cada componente para a fluorescência total do sistema em estudo (Figura 4). (Valeur et. al. 2001).

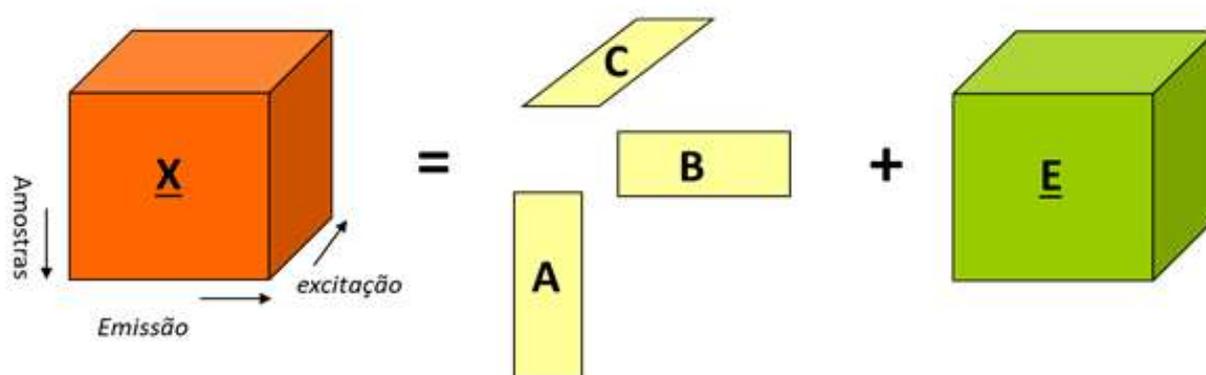


Figura 4 – Diagrama representativo do modelo tri-linear para o método PARAFAC.

A Figura 4 traz as seguintes informações: X: Arranjo tridimensional das matrizes emissão-excitação; A: concentração dos elementos; B: espectro puro dos componentes de emissão; C: espectro puro dos componentes de excitação; E: erro do modelo.

O principal problema encontrado ao utilizar o PARAFAC é a escolha do número ideal de fatores para a decomposição. Uma escolha errônea pode gerar interpretações falsas do sistema em estudo, inviabilizando totalmente a análise. Análises de variância residual, diagnóstico de consistência do tensor núcleo, ou *Core Consistency Diagnostic* (CORCONDIA) (Mounier, et al 2017) e técnicas de validação cruzada como *split-half*, são parâmetros importantes que tem sido usado com eficiência para a escolha do número de fatores a serem utilizados para a decomposição (Luciani et al., 2008).

### 3.3.4 Análise de Componentes Principais

A análise de componentes principais (do inglês Principal Component Analysis, ou PCA) é definida por Bro e Smilde (2014) como um versátil e poderoso método capaz de proporcionar uma visão geral de dados complexos multivariados. Abdi e Williams (2010) definem PCA como uma técnica multivariada de análise de dados observáveis em que suas variáveis estão correlacionadas.

Resumidamente, o PCA é uma ferramenta quimiométrica aplicada para reduzir a dimensionalidade das variáveis originais por uma transformação ortogonal linear, convertendo um conjunto de variáveis correlacionadas em variáveis não correlacionadas (componentes principais -PCs). A conexão entre as variáveis originais e os PCs é dada pelos coeficientes de transformação linear (*Loadings*). Analisando o gráfico dos *loadings*, é possível determinar quais variáveis (comprimento de onda) estão sendo mais relevantes para a construção do PC. (Larios e Nicololdelli, 2020)

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Descrição da Área de Estudo e do Processo de Amostragem

As amostras coletadas são oriundas do corpo hídrico receptor córrego Onça (18° 30' 25,28 "S / 54° 40' 35,83") e no efluente bruto e tratado do matadouro (18° 30' 33,17 "S / 54° 40' 33,78" O) denominado "Matadouro Esperança" localizado em Coxim, MS – Brasil.

A quantidade volumétrica média de uso de água para abate de bovinos foi de 2.650 L/1.000 kg de produto no verão. O efluente de abatedouro de bovinos é empregado para limpeza do piso de abate conforme descrito na literatura (Ziara, Li, Dvorak, 2018). A Tabela 1 apresenta dados referentes ao número de abates e consumo de água por dia e por mês no Matadouro Esperança durante o ano de 2021, assim como, consumo de água por cabeça. Assim, este estudo teve como foco a coleta do efluente encontrado na entrada e saída do tratamento de efluentes do abatedouro de bovinos, conforme mostra a Figura 5.

Tabela 1 – Informações referentes ao número de abates e consumo de água do Matadouro Esperança nos meses estudados de 2021.

Meses	Nº de Abates	Dias Trabalhados	Abates/dia	Consumo de água (m <sup>3</sup> )	Consumo de água (m <sup>3</sup> /dia)	Consumo de água (m <sup>3</sup> /cabeça)	Consumo de água (L/cabeça)
Janeiro	675	20	33	299	15,0	0,44	443,0
Fevereiro	475	19	25	517	27,2	1,09	1088,4
Março	730	23	31	467	20,3	0,64	639,7
Abril	726	20	36	445	22,3	0,61	612,9
Mai	752	21	35	792	69,0	1,05	1.050,0
Junho	884	22	40	831	37,7	0,94	940,0
Setembro	722	21	34	859	39,1	1,19	1.190,0
Dezembro	920	23	40	848	36,9	0,92	921,7

Dados fornecidos pelo Matadouro Esperança.

A Figura 5 apresenta a localização dos 4 (quatro) pontos de coleta somado ao ponto de lançamento.



Figura 5- Localização dos pontos de coleta:

Os procedimentos de coleta de amostra e limpeza dos frascos foram realizados seguindo as recomendações descritas na CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo) (Brandão, 2011). As amostras no corpo hídrico foram obtidas no ponto 1 - entrada do sistema de tratamento de efluente do matadouro; ponto 2 - saída do sistema de tratamento do matadouro; ponto 3 – corpo hídrico Córrego Onça a montante do ponto de lançamento; e ponto 4 – corpo hídrico Córrego Onça a jusante do ponto de lançamento. As imagens dos quatro pontos de coleta e do ponto de lançamento são mostradas na Figura 6.



Figura 6– Ponto1: Entrada do Sistema de Tratamento (efluente bruto); Ponto 2 – Saída do Sistema de Tratamento (efluente tratado); Ponto 3 – Montante do lançamento (corpo hídrico); Ponto 4 – Jusante do lançamento (corpo hídrico).

As amostras foram coletadas durante o ano de 2021, ou seja, de janeiro a dezembro em todos os 4 pontos de coleta. Assim obtivemos dados mensais referentes às características do efluente gerado pela atividade e do corpo hídrico receptor. Devido a questões logísticas referente à pandemia mundial associada ao vírus SARS-CoV-2, não foi possível coletar amostras em todos meses do ano. Porém, foi possível obter amostras de todas estações do ano, como previsto inicialmente do trabalho.

Em seguida, as amostras foram transportadas em caixa de isopor e mantidas no gelo até o laboratório, filtrado através de uma membrana de 0,2 mm (Filter Pro) para a remoção de pequenas partículas, e armazenadas sob 2°C de refrigeração e protegidas da radiação externa, para uma ocasional análise posterior.

A Figura 7 apresenta o esquema do sistema de tratamento de efluentes gerados pelo Matadouro Esperança e destaca os pontos de amostragem 1 (entrada- efluente bruto) e 2 (saída - efluente tratado).

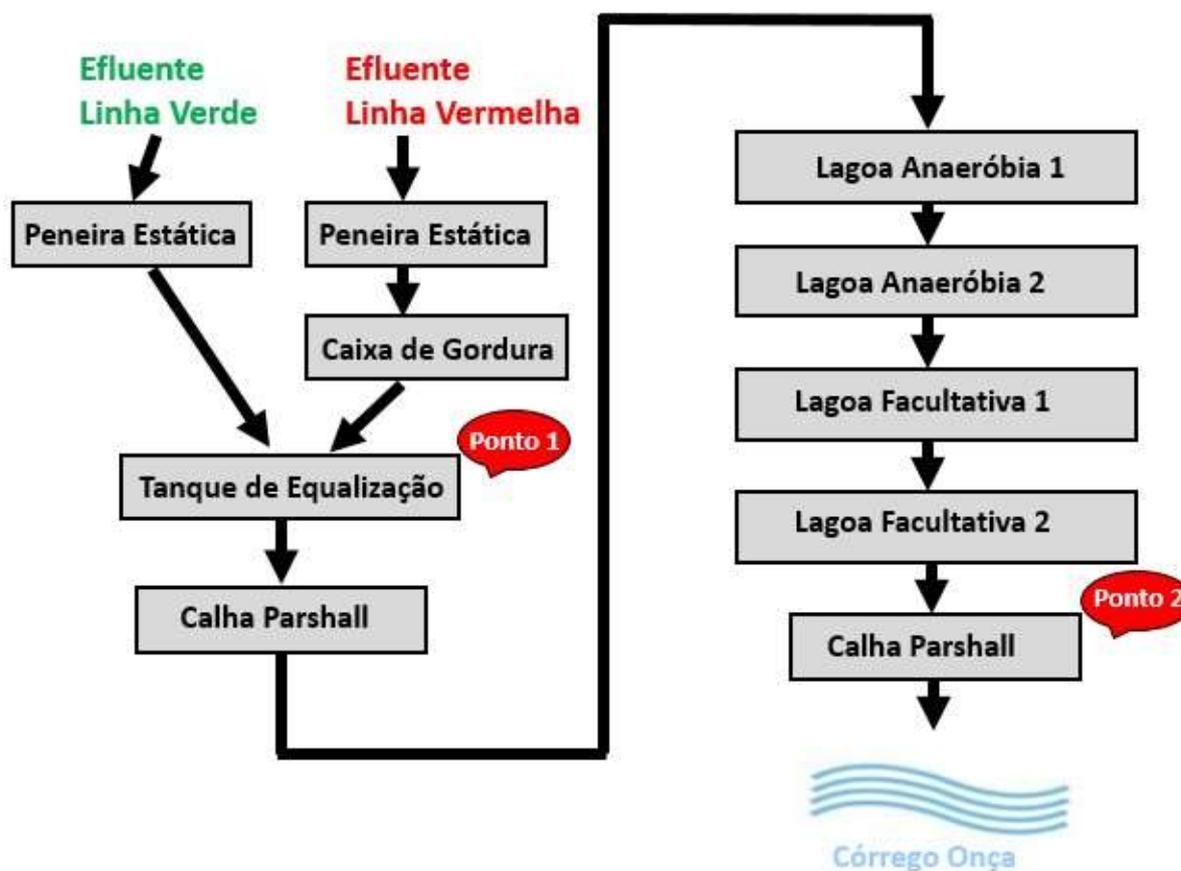


Figura 7– Fluxograma do sistema de tratamento de efluentes implantado no Matadouro Esperança.

O Guia Técnico Ambiental de Abate da CETESB traz que é comum nos abatedouros os efluentes líquidos serem divididos em duas linhas a linha verde e a linha vermelha.

Discorrendo a Figura 7 temos a peneira estática da linha verde (onde são os efluentes que não há presença de sangue) que tem a função de reter sólidos em suspensão. A peneira estática da linha vermelha (onde são os efluentes onde há presença de sangue) tem a mesma função.

Caixa de gordura é o dispositivo destinado a reter gorduras, onde o princípio de separação se dá pela diferença de densidade entre a gordura e a água.

Tanque de equalização tem como principal função de promover a mistura adequada dos dois efluentes oriundos das linhas verde e vermelha.

Calha Parshall é um medidor de vazão de canais abertos, função exclusiva é o controle de vazão.

Lagoas Anaeróbias 1 e 2 tem como função principal de remover DBO e DQO, ou seja, diminuir a carga orgânica do efluente, ocorre a geração de gases como metano e dióxido de carbono.

Lagoas Facultativas 1 e 2 possuem simultaneamente zonas aeróbia e anaeróbia, o princípio de funcionamento das lagoas facultativas caracteriza um fluxo contínuo e natural, reagindo biologicamente à oxidação da matéria orgânica

De forma resumida, após a entrada (ponto 1), o efluente passa pelas lagoas anaeróbias, ocorrendo um processo de estabilização, sem consumo de oxigênio dissolvido, resultando em diminuição da carga orgânica. Posteriormente pelas lagoas facultativas, onde possuem zonas aeróbias e anaeróbias, e durante esse processo, o efluente reage biologicamente para oxidar a matéria orgânica. O efluente tratado passa na calha Parshall (ponto 2) e encaminhado ao córrego Onça.

#### **4.2 Avaliações físico-químicas das Amostras**

A qualidade das águas residuais é geralmente avaliada por meio de testes físicos, químicos e microbiológicos. As técnicas frequentemente utilizadas são: demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico (Bourgeois et al., 2001; Bridgeman et al., 2013). Em nosso caso, cada parâmetro analisado foi levantado a partir das técnicas elencadas.

COD (carbono orgânico dissolvido) foi medido em um Shimadzu TOC-VCNS analisador. As amostras foram filtradas com filtro PES (Polietersulfona) de 0,45 µm porosidade. Alíquotas de 1mL foram adicionadas em frascos de TOC contendo 9mL de desionizado água, e 3 amostras diluídas foram preparadas de cada amostra recebida. Medidas realizadas no laboratório da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS).

O teste de 5 dias (SMWW 5210-B) foi usado para determinar a Demanda Bioquímica de Oxigênio, para a qual a amostra foi diluída com água e transferida para DBO, criando um ambiente propício à ação bacteriológica desde a água de diluição é saturado de oxigênio e possui nutrientes que favorecem o metabolismo e a proliferação de bactérias. Para medir o consumo de O<sub>2</sub> foi utilizado um eletrodo OD (oxigênio dissolvido) acoplado a um sensor de luminescência, ambos conectado a um equipamento multi-parâmetro da marca HACH (modelo HQ40d).

Para COD, o método de refluxo fechado com espectrofotometria (HACH-8000) foi usado. O COD é definido em mg.L<sup>-1</sup> como mg de O<sub>2</sub> consumido por litro de amostra onde o equipamento utilizado é o espectrofotômetro modelo DR-3900 de HACH.

O teor de fósforo foi determinado pelo método do cloreto estanhoso (SMWW-4500D), onde a amostra foi coletada e transferida para um Erlenmeyer de 250mL, com volume de

100 mL ou porção diluída. Em seguida, adicionado 1mL de ácido forte solução e 0,4 g de persulfato de amônio. Colocado em uma placa quente por 40 minutos ou até redução de volume (15-20 mL). A análise da amostra foi realizada usando um HACH espectrofotômetro, modelo DR-3900, monitorando a absorção em 690 nm.

O método Nessler (Hach Company-8038) foi usado para determinar o total nitrogênio amoniacal. A determinação amoniacal é feita na faixa de 0,02 a 2,5 mg.L<sup>-1</sup> de NH<sub>3</sub>-N por destilação. A análise da amostra foi realizada usando um HACH espectrofotômetro, modelo DR-3900, monitorando a absorção em 425 nm. No caso do nitrogênio total, o nitrogênio total Kjeldahl foi usado e validado pelo método Nessler (Hach Company-8075).

O pH das amostras foi ajustado para cima a 2 com ácido sulfúrico e resfriado a 4 °C, exigindo digestão e destilação. Para leitura é utilizado o espectrofotômetro modelo DR-3900 da HACH que idealizou o método utilizado na quantificação no comprimento de onda de 425nm.

O teor de óleos e graxas foi determinado usando a técnica gravimétrica do Método de extração de Soxhlet (SMWW-5520D). Amostras colocadas em frascos de vidro e acidificado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado ou HCl concentrado em pH ≤ 2, refrigeração temperatura entre 4°C. As amostras são filtradas em papel de filtro com uma solução de sílica diatomácea, onde o material necessário é retido e após um período de 4 h sendo destilado na presença do solvente n-hexano, o óleo é extraído e quantificado em mg L<sup>-1</sup>.

A série de sólidos (totais, dissolvidos e suspensos) foram determinados usando o método SMWW-2540 todos baseados em métodos gravimétricos com algumas particularidades. Os sólidos totais foram quantificados por 100mL de amostra da secagem a 103-105°C (SMWW-2540B). O total de sólidos dissolvidos é quantificado pelo método SMWW-2540C onde o material foi filtrado e seco em cápsulas. Finalmente, os sólidos suspensos quantificados pelo método SMWW-2540D onde a amostra retida no filtro de 2 µm.

O parâmetro de pH é usado o eletro métrico método SMWW 4500-B onde a atividade de íons H<sup>+</sup> é determinada. Foi utilizado o medidor portátil multi-parâmetro da *ThermoScientific*, modelo Orion Star 5.

Em todas as amostras coletadas, efluente e corpo hídrico, os parâmetros físico-químicos foram realizados no laboratório Biolaqua Ambiental, onde o mesmo fornece boletins analíticos com os valores.

### 4.3 Medidas de Fluorescência: equipamentos e parâmetros utilizados

Os espectros de MEEs foram obtidos em um espectrofluorímetro (SCinco FS-2) composto por monocromadores de excitação e emissão e uma lâmpada de xenônio 150W. Os comprimentos de onda de excitação e emissão registrados foram de 220 - 620 nm e 250 - 800 nm, respectivamente. As fendas de excitação e emissão foram configuradas a 5 nm. (Figura 8)

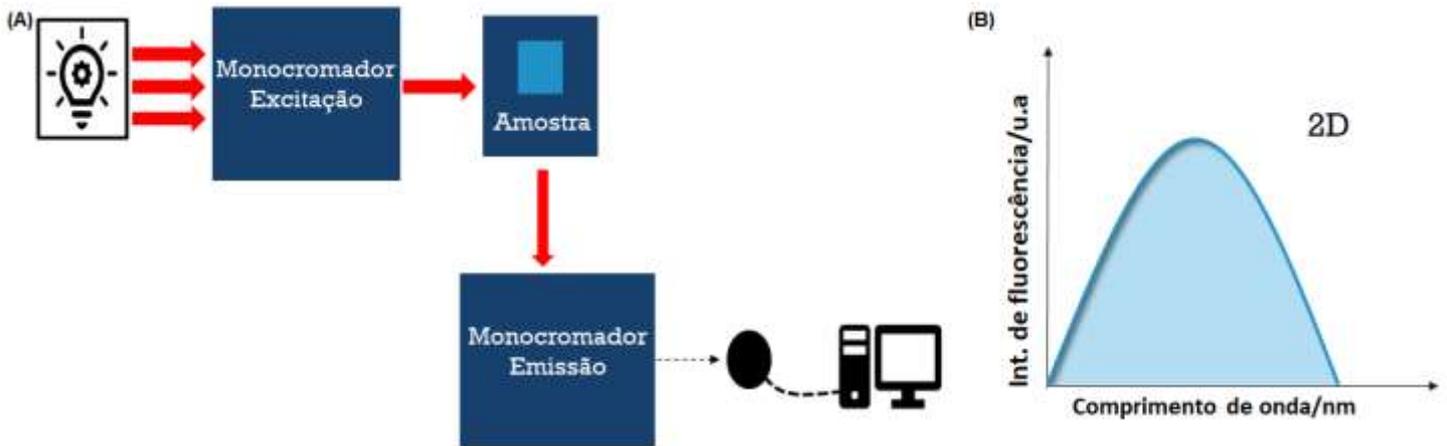


Figura 8– (A) Esquema experimental para medida de fluorescência; (B) Dados obtidos pelo equipamento são representados pelos espectros de emissão 2D.

Foi utilizada uma cubeta de quartzo com percurso óptico de 1 cm e quatro faces polidas.

Todas as medições foram realizadas à temperatura ambiente, 23 °C. Foram realizadas 96 MEE, ou seja, três réplicas foram avaliadas para cada um dos quatro pontos de coleta avaliados nesse estudo durante o ano de 2021. Alguns índices foram calculados por espectroscopia de fluorescência para distinguir ainda mais a composição e propriedades de MOD.

Posteriormente as amostras são retiradas da cubeta e acondicionadas em eppendrofs para futuras reavaliações caso necessário. Como exemplificado na Figura 9.

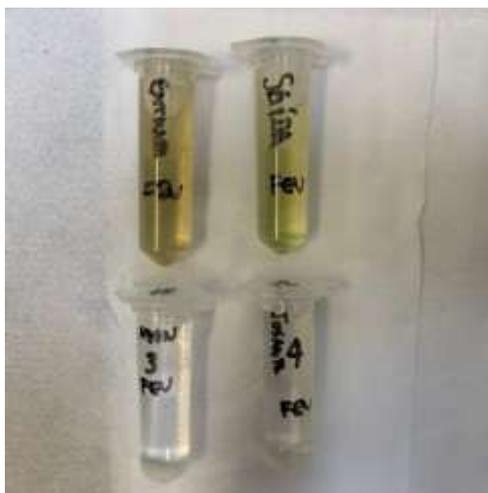


Figura 9 - – Amostras armazenadas em Eppendorfs de 2 ml para análises no fluorímetro.

As análises de fluorescência foram realizadas no laboratório de óptica e fotônica (GOF) do Instituto de Física (INFI) da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS).

#### 4.4 Tratamento dos dados: Empregando PCA e PARAFAC

A MEE foi organizada em uma matriz tridimensional e analisada pelo método multivariado PARAFAC que o decompõe em três matrizes, chamadas de carregamentos. A decomposição da MEE por PARAFAC foi realizada usando o “*software progMeef*” desenvolvido pelo Laboratório PROTEE da Universidade de Toulon, França. Três componentes foram usados na decomposição, e o algoritmo de mínimos quadrados alternados (ALS) foi adotado como o método de decomposição trilinear. Os espalhamentos na MEE foram excluídos pelo procedimento de *Zeep*, utilizando um intervalo de 15 nm (Mounier et al., 2017). A escolha dos componentes baseou-se na análise da consistência do tensor central (CONCORDIA), cujos valores acima de 60% são aceitáveis para a determinação dos componentes (Bro e Kiers, 2003).

Após a decomposição PARAFAC da MEE, espectros de emissão 2D contidos no MEE, referentes aos componentes C1 ( $\lambda_{exc} = 320$  nm), C2 ( $\lambda_{exc} = 280$  nm) e C3 ( $\lambda_{exc} = 420$  nm), foram empregados em PCA. As faixas espectrais utilizadas no PCA foram de 250 nm a 800 nm, para todos os componentes, os espalhamentos não foram removidos porque apresentam o mesmo perfil em todos os espectros, respectivamente para excitações relacionadas aos componentes C1, C2 e C3. Como veremos nos resultados essas bandas espectrais foram escolhidas por apresentarem valores de CONCORDIA aceitáveis na decomposição PARAFAC (Bro e Kiers, 2003; Mounier et al., 2017). Finalmente, o algoritmo PCA foi implementado no software *Matlab* R2021a.

#### **4.5 Determinação dos Índices Biológico e de Humificação**

O índice de humificação é determinado como a área total sob o espectro de emissão de fluorescência na faixa de 480-700 nm com a excitação em 465 nm (Milori et. al. 2002), ele é um indicador de transformação e estabilidade química da estrutura da matéria orgânica (Milori et al., 2002; Tadini et al., 2018, Zsolnay et al., 1999).

O índice biológico (BIX) é definido pela razão da intensidade de fluorescência em  $\lambda_{em}$  380 nm dividida pela intensidade de fluorescência em  $\lambda_{em}$  430 nm com excitação em 310 nm (Huguet et. al. 2009). Valores elevados (BIX>1) correspondem a presença de MOD recém produzidos de origem autóctone (matéria orgânica “fresca”) (Huguet et al., 2009; Hansen et al., 2016; Parlanti et al., 2000).

### **5 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

#### **5.1 Análise dos Parâmetros físico-químicos das Amostras**

Os parâmetros físico-químicos das amostras, COD, DBO, DQO, Fósforo total, Nitrogênio amoniacal, Nitrogênio total, óleos e graxas totais, pH e sólidos totais, são mostrados nas Tabela 2 (pontos de entrada e saída) e Tabela 3 (pontos de jusante e montante).

Tabela 2 - Parâmetros físico-químicos para o efluente do abatedouro (sistema de entrada e saída) no ano de 2021.

Parâmetros Pontos de Amostragem	Mês	Carbono orgânico dissolvido (COD. mg L <sup>-1</sup> )	Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO. mg L <sup>-1</sup> )	Demanda Química de Oxigênio (DQO. mg L <sup>-1</sup> )	Fósforo Total (mg L <sup>-1</sup> )	Nitrogênio Amoniacal (NH <sub>3</sub> -N. mg L <sup>-1</sup> )	Nitrogênio Total (mg L <sup>-1</sup> )	Óleos e Graxas (mg L <sup>-1</sup> )	Sólidos Totais (mg L <sup>-1</sup> )	pH	
Entrada	JANEIRO	*	1.670,0	4.450,0	21,55	89,5	145,5	437,0	2.752,0	6,60	
	FEVEREIRO	458,3	2.340,0	4.598,0	17,36	10,2	21,0	232,8	3.518,0	8,07	
	MARÇO	503,5	1.855,0	4.722,0	18,52	70,5	110,0	88,5	3.410,0	6,60	
	ABRIL	252,8	2.300,0	4.474,0	22,378	95,0	158,5	207,0	2.701,0	3,37	
	MAIO	606,5	1.765,0	4.031,0	19,181	74,0	86,0	263,2	3.299,0	6,69	
	JUNHO	661,1	1.940,0	3.471,0	20,20	85,0	95,0	858,0	2.828,0	6,70	
	SETEMBRO	544,2	4.111,0	7.740,0	21,71	55,0	75,0	172,2	5.768,0	6,98	
	DEZEMBRO	753,9	4.680,0	8.469,0	21,33	132,5	180,0	1.202,7	6.222,0	6,74	
	Limite	-	<b>Eficiência &gt;90%</b>	-	-	<b>20,0</b>	-	<b>70,0</b>	-	<b>5,0 a 9,0</b>	<b>Conama 430/2011 (art. 16)</b>
Saída	JANEIRO	*	352,9	1.032,0	23,044	8,95	8,95	170,4	3.619,0	8,80	
	FEVEREIRO	191,6	1.770,0	3.928,0	13,8	91,4	119,0	69,7	2.676,0	6,99	
	MARÇO	114,4	251,8	640,0	17,08	6,15	15,1	48,5	2.331,0	8,71	
	ABRIL	94,34	281,1	831,0	21,53	5,5	13,7	143,0	3.190,0	6,76	
	MAIO	147,2	323,8	867,0	12,45	10,0	16,2	176,5	3.211,0	8,66	
	JUNHO	120,5	532,0	1.012,0	17,0	17,5	24,0	545,2	3.526,0	8,77	
	SETEMBRO	316,0	512,0	1.497,0	20,5	5,0	20,0	67,3	5.278,0	8,84	
	DEZEMBRO	304,7	229,0	367,0	16,25	8,2	33,0	30,7	3.073,0	8,22	
	Limite	-	<b>Eficiência &gt;90%</b>	-	-	<b>20,0</b>	-	<b>70,0</b>	-	<b>5,0 a 9,0</b>	<b>Conama 430/2011 (art. 16)</b>

\* Parâmetros não avaliados.

Tabela 3 - Parâmetros físico-químicos para o córrego Onça (montante e jusante) no ano de 2021.

Pontos de Amostragem	Parâmetros									
	Mês	Carbono orgânico dissolvido (COD. mg L <sup>-1</sup> )	Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO. mg L <sup>-1</sup> )	Demanda Química de Oxigênio (DQO. mg L <sup>-1</sup> )	Fósforo Total (mg L <sup>-1</sup> )	Nitrogênio Amoniacal (NH <sub>3</sub> -N. mg L <sup>-1</sup> )	Nitrogênio Total (mg L <sup>-1</sup> )	Óleos e Graxas (mg L <sup>-1</sup> )	Sólidos Totais (mg L <sup>-1</sup> )	pH
Montante	JANEIRO	*	< 1,5	< 3,0	0,098	0,27	*	< 10,0	168,0	7,61
	FEVEREIRO	13,77	< 1,5	< 3,0	0,060	0,40	*	< 10,0	160,0	7,25
	MARÇO	5,01	< 1,5	< 3,0	0,476	0,30	*	< 10,0	293,0	6,98
	ABRIL	3,77	< 1,5	< 3,0	0,085	0,2	*	< 10,0	142,0	8,34
	MAIO	34,93	< 1,5	< 3,0	0,239	0,3	*	< 10,0	184,0	6,46
	JUNHO	9,07	< 1,5	< 3,0	0,030	0,1	*	< 10,0	113,0	7,33
	SETEMBRO	33,74	< 1,5	< 3,0	0,061	0,3	-	< 10,0	290,0	7,13
	DEZEMBRO	34,25	< 1,5	< 3,0	0,265	0,3	-	< 10,0	349,0	6,51
	Limite	-	<b>120,0</b>	-	-	<b>20,0</b>	-	<b>70,0</b>	-	<b>5,0 a 9,0</b>
Jusante	JANEIRO	*	< 1,5	< 3,0	0,170	0,30	*	< 10,0	182,0	7,27
	FEVEREIRO	21,89	< 1,5	< 3,0	0,087	0,43	*	< 10,0	175,0	7,43
	MARÇO	7,12	< 1,5	< 3,0	0,566	0,36	*	< 10,0	314,0	8,8
	ABRIL	11,52	< 1,5	< 3,0	< 0,008	0,2	*	< 10,0	141,0	7,5
	MAIO	30,25	< 1,5	< 3,0	0,111	0,3	*	< 10,0	195,0	6,44
	JUNHO	13,89	< 1,5	< 3,0	0,098	0,1	*	< 10,0	110,0	7,41
	SETEMBRO	6,00	< 1,5	< 3,0	0,097	0,2	-	< 10,0	263,0	7,08
	DEZEMBRO	44,33	< 1,5	< 3,0	0,241	0,4	-	< 10,0	365,0	6,7
	Limite	-	<b>120,0</b>	-	-	<b>20,0</b>	-	<b>70,0</b>	-	<b>5,0 a 9,0</b>

\* Parâmetros não avaliados.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) afirmou por meio das Resoluções 357/2005 e 430/2011 que o lançamento de efluentes tratados não deve prejudicar a qualidade das águas superficiais (Seibert et al., 2020). Em geral, os principais parâmetros considerados para avaliar a qualidade da água são DBO, DQO, nitrogênio total, nitrogênio amoniacal, óleos e graxas, fósforo total, sólidos totais e pH.

A partir dos dados da Tabela 2 observa-se foi obtido um menor valor de DBO e DQO no ponto de saída, em relação ao ponto de entrada em todos os meses analisados. Em setembro, por exemplo, o valor de DBO chegou a ser 20 vezes menor na saída em relação ao ponto de entrada. Isso confirma a remoção de matéria orgânica no sistema de tratamento de águas residuais instalado no empreendimento, independente das condições sazonais e climáticas. Adicionalmente, quando comparados os valores de DBO e DQO para a montante e a jusante, verifica-se que o lançamento pontual do efluente não impactou os valores nesses pontos, sendo  $< 1.5 \text{ mg L}^{-1}$  para a DBO e  $< 3.0 \text{ mg L}^{-1}$  em todos os meses (Tabela 3).

Voltando para a Tabela 2, e analisando os valores de COD, P, óleos e graxas totais, os parâmetros diminuíram no ponto de saída quando comparados com a entrada do sistema para todos meses analisados. Esse resultado também é esperado devido ao pré-tratamento com o sistema de lagoas. Já os sólidos totais não tiveram um comportamento bem definido ao longo de todos os meses. Na Tabela 3, os pontos montante e jusante, os parâmetros P, óleos e graxas totais e sólidos totais não apresentaram discrepâncias nos valores apurados estão de acordo com a legislação nacional. Não foi possível realizar uma análise estatística com esses parâmetros, pois o laboratório responsável fornece apenas uma medida por mês.

Na Tabela 2, analisando os valores de nitrogênio amoniacal e nitrogênio total, para todos os meses, ocorre uma diminuição de valor na saída em relação à entrada, sendo que somente ao mês de fevereiro ocorre valor de saída maior do que a entrada. Em geral, a amostra coletada na saída em fevereiro tem um comportamento atípico para todos os parâmetros físico-químicos analisados. Fato pode estar relacionado aos altos índices pluviométricos no mês. No ponto de saída, diversos parâmetros apresentam alto valor no desvio padrão médio, podendo estar associados à proliferação de algas observada nas lagoas (que representam as condições nutricionais em um ambiente eutrófico) no momento da coleta (Nolan e Cardinale, 2019; Wu et al., 2021). Quando comparados esses parâmetros para montante e jusante, novamente observa-se pouca diferença entre os valores, quando comparamos os meses pareados. O último parâmetro analisado é o

pH, que permanece dentro do limite recomendado pela legislação em vigor para todos os pontos de coleta, em todos os meses investigados, com o valor entre 6,5 e 9,0.

## **5.2 Análise das Características Espectrais de Fluorescência da MOD das Amostras**

As Figura 10 a 12 apresentam as MEE em que (a), (b), (c) e (d) correspondem às amostras de entrada, saída, montante e jusante, respectivamente, no ano de 2021 para as 4 estações.

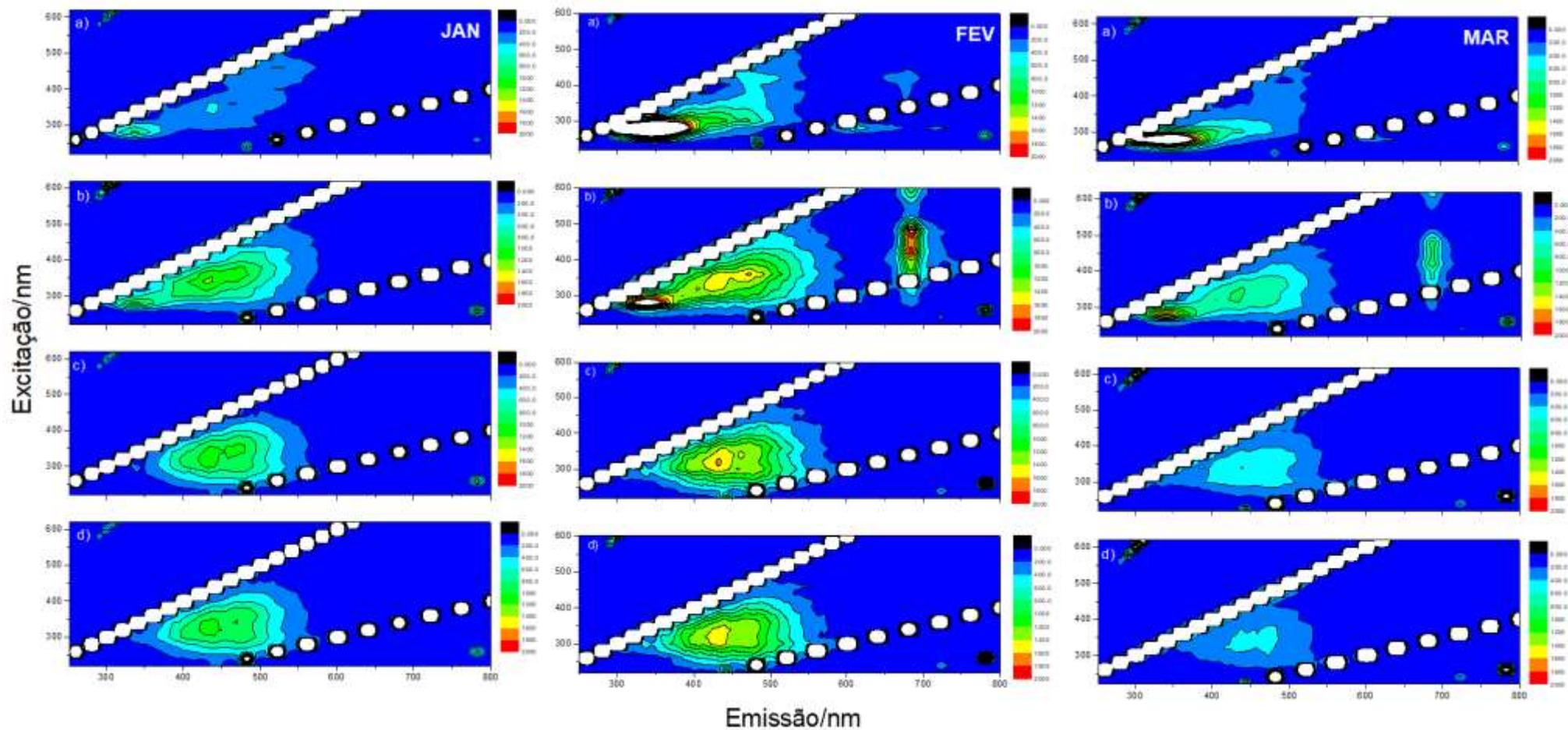


Figura 10- MEE em que (a), (b), (c) e (d) correspondem às amostras de entrada, saída, montante e jusante, respectivamente. As amostras utilizadas foram referentes aos meses de janeiro, fevereiro e março que caracterizam a estação verão.

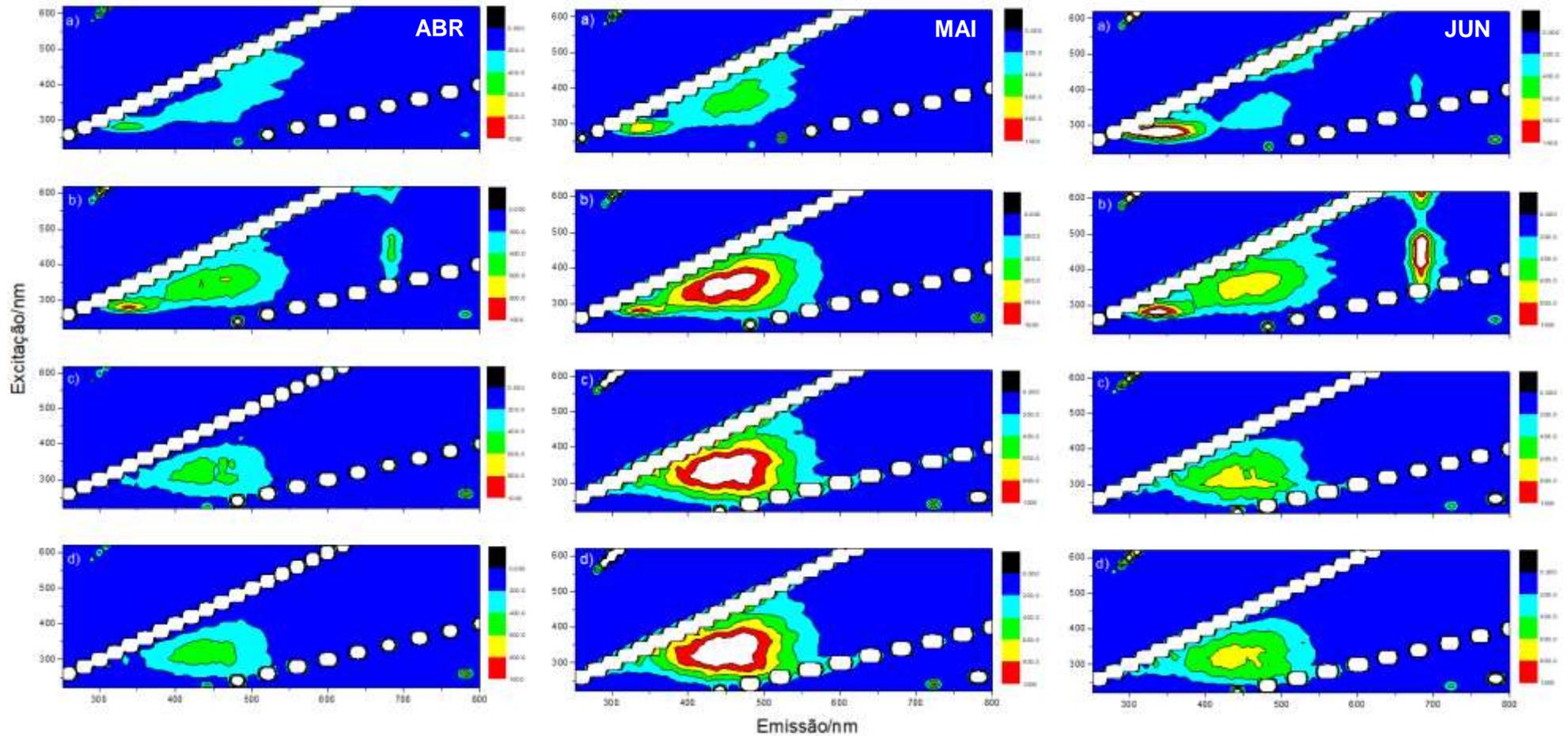


Figura 11 - MEE em que (a), (b), (c) e (d) correspondem às amostras de entrada, saída, montante e jusante, respectivamente. As amostras utilizadas foram referentes aos meses de abril, maio e junho que caracterizam a estação outono.

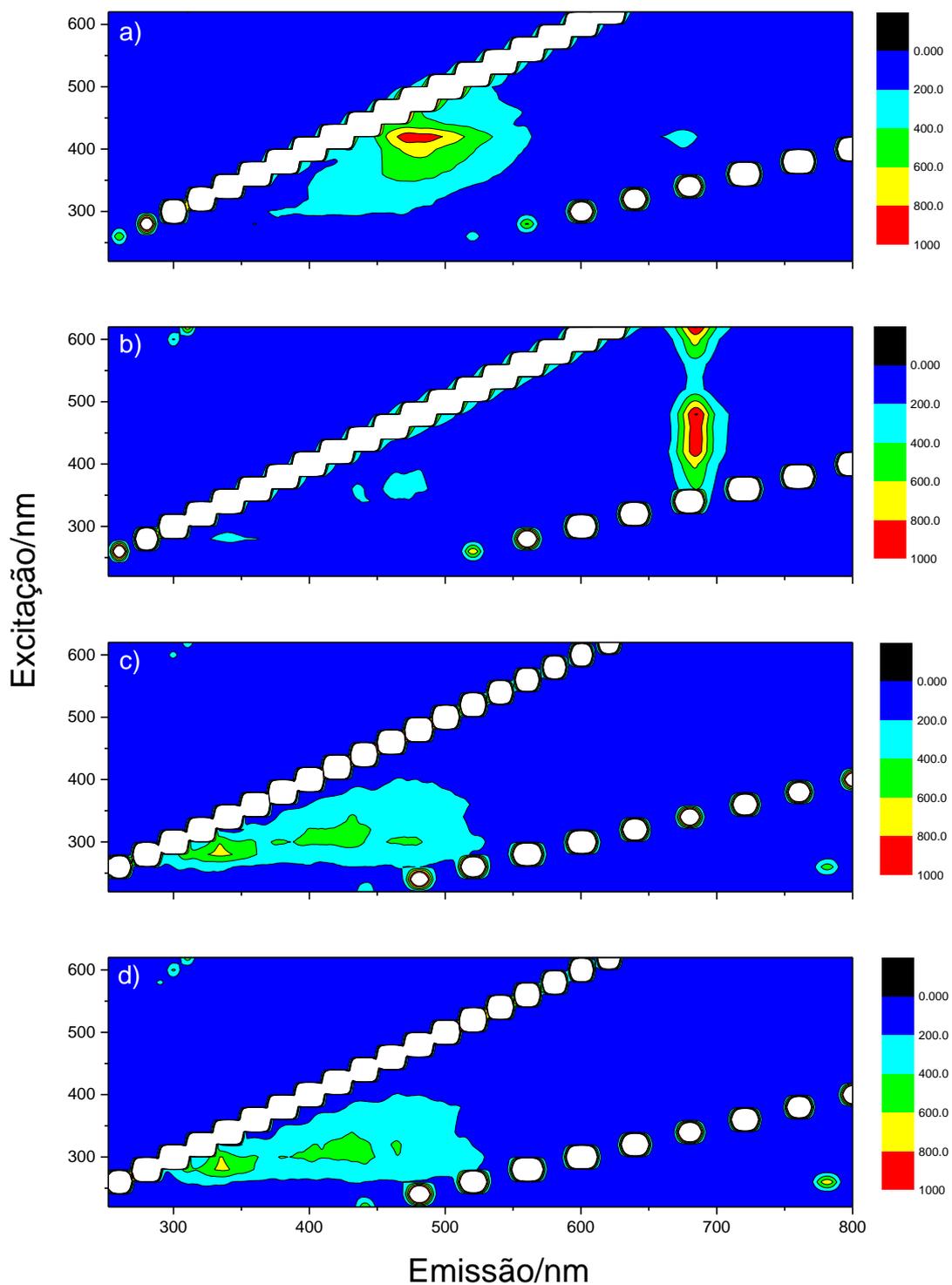


Figura 12 - MEE em que (a), (b), (c) e (d) correspondem às amostras de entrada, saída, montante e jusante, respectivamente. As amostras utilizadas foram referentes ao mês de setembro caracterizando a estação inverno.

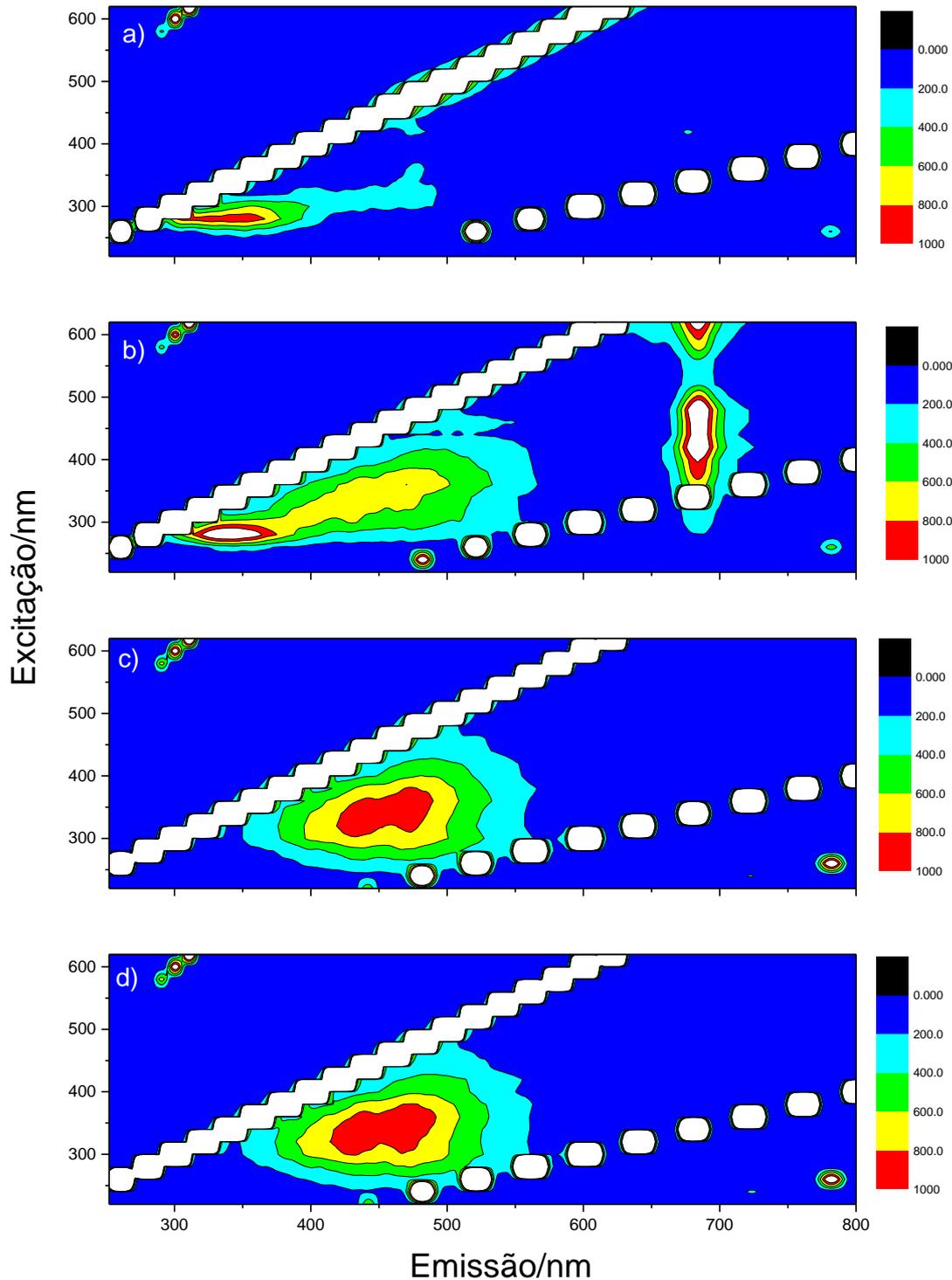


Figura 13 - MEE em que (a), (b), (c) e (d) correspondem às amostras de entrada, saída, montante e jusante, respectivamente. As amostras utilizadas foram referentes ao mês de dezembro caracterizando a estação primavera.

Considerando os meses de janeiro, fevereiro e março, que caracterizam a estação climática verão, tem-se que em todas as MEE no ponto de entrada apresentou uma emissão máxima na faixa de 350 nm quando excitada entre 250 – 300 nm (Figura 10 a), podendo ser referido ao triptofano autóctone (T) (Coble et al., 1998; Tadini et al., 2020; Yu et al., 2019). Este componente é considerado como uma proteína proveniente da

transformação microbiana de produtos MOD terrestres (Zhao et al., 2017). Também é possível observar um pico de emissão na região de 470 nm na faixa de excitação de 350 – 450 nm.

No ponto de saída, observa-se duas regiões distintas de emissão para o mês de janeiro, emissão 330 nm com uma faixa de excitação de 250 – 300 nm e a região com emissão de 430 nm na faixa de excitação de 300 – 400 nm. (Figura 10 b). Em fevereiro e março a emissão máxima apareceu em 400 - 550 nm quando excitada entre 250 e 440 nm. Podendo estar fortemente associado à presença de metabólitos secundários, como ácido ferúlico, flavonóides, cumarina e quercetina (Ranulfi et al., 2016). Além disso, ainda sobre fevereiro e março, a MOD de saída apresentou alta emissão de fluorescência na faixa de 680 a 710 nm com intensidade máxima em 690 nm, que está associada à emissão de clorofila, a partir de algas fitoplanctônicas (Figueiró et al., 2018). É válido aqui destacar a necessidade de dados sazonais, na estação de verão característico de chuvas com mais frequência, o mês de fevereiro tivemos uma precipitação total de 216,6 mm, conforme dados apresentados na Rede Hidrometeorológica Nacional de responsabilidade da Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA).

As emissões na faixa de 425 a 475 nm quando excitadas entre 280 e 325 nm são observadas na MOD do corpo receptor, jusante e montante, em todos os meses (Figura 10 c e Figura 10d) e podem ser atribuídas a húmicos alóctones característico das ações antrópicas (Yu et al., 2019; Zhang et al., 2011).

Na próxima estação do ano, considerando as MEE dos três meses investigados, para os pontos de entrada, saída, jusante e montante, observamos um comportamento similar ao da estação do verão para os picos de emissão e excitação das MEE. A única diferença está na intensidade dos picos de emissão, que será investigado posteriormente através do PARAFAC (Figura 11 a e b).

Como já citado anteriormente devido a questões logísticas referente à pandemia mundial associada ao vírus sars-cov-2, não foi possível coletar amostras em todos os meses do ano, por esse motivo para estação climática inverno fora realizada a coletada somente no mês de setembro e na primavera no mês de dezembro. Como observado nas Figura 12 e 12, considerando as MEEs dos pontos de entrada, saída, jusante e montante, os componentes relacionados aos pontos foram os mesmos que dos meses anteriores, variando apenas a intensidade de emissão.

Em geral, pode-se observar que a MOD, na entrada, tem composição protéica, enquanto um desvio de sinal para a região do vermelho (*red-shit*) dos grupos de fluorescência foi observado após o tratamento da MOD (saída de águas residuais do matadouro). Isso pode estar associado à transformação da matéria orgânica em que

podem ser vistos arranjos estruturais mais complexos e compostos principalmente por frações aromáticas. (Soares da Silva et al., 2020; Tadini et al., 2020).

Durante a transformação/degradação da matéria orgânica por microrganismos, pode ocorrer a preservação de compostos mais resistentes à degradação química, gerando grupos quimicamente mais estáveis (Liang et al., 2017). Além disso, os resultados da fluorescência indicam que a composição química da MOD no córrego onça não foi significativamente alterada mesmo com o lançamento pontual do efluente gerado pelo matadouro, conforme pode ser visto nas Figuras 9 a 12 (“c” montante e “d” jusante), corroborando com os valores observados para DBO e DQO (Tabela 3).

Para avaliar a contribuição da MOD no conjunto de amostras, as MEE foram decompostas via PARAFAC. O método de decomposição fornece os *loadings* de fluorescência, obtendo informações qualitativas sobre as concentrações dos fluoróforos que compõem a MEE analisada, bem como o comportamento de excitação e emissão de cada componente (Murphy et al., 2013). Os espectros MEE foram tratados usando o PARAFAC, e forneceu um modelo de resposta MEE com componentes (fluoróforo) que representam as contribuições para o sinal de fluorescência da amostra, como mostrado na Figura 14 (a) componentes MEE e (b) espectros de excitação e emissão.

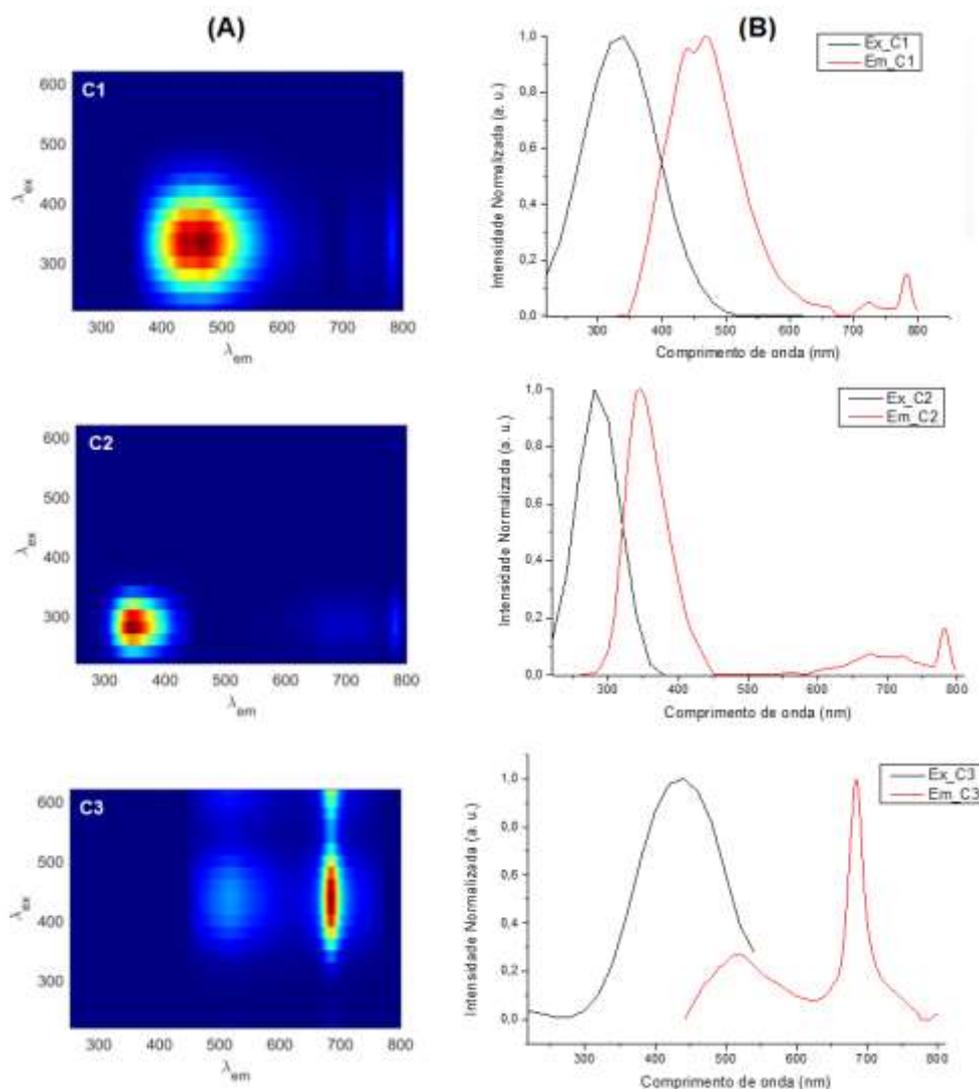


Figura 14 - (a) Componentes, C1, C2 e C3, obtidos através do EEM e PARAFAC e (b) espectros de excitação e emissão recuperados. 08 EEM foram analisados.

O pico máximo das bandas de excitação e emissão foram encontrados centrados nos seguintes valores de excitação ( $\lambda_{ex}$ ) e comprimentos de onda de emissão ( $\lambda_{em}$ ): ( $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 320 \text{ nm} / 440 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 280 \text{ nm} / 340 \text{ nm}$  e  $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 420 \text{ nm} / 685 \text{ nm}$ , para os componentes C1, C2 e C3, respectivamente. As substâncias húmicas têm uma emissão entre 350 nm a 500 nm, com picos centrados em  $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 340 \text{ nm} / 425 \text{ nm}$  e  $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 325 \text{ nm} / 450 \text{ nm}$ , que são atribuídos aos ácidos húmico e fúlvico, respectivamente (Sheng e Yu, 2006). Portanto, o sinal de emissão do componente C1 pode ser correlacionado ao sinal de fluorescência de substâncias húmicas, como os ácidos húmico e fúlvico. Compostos como proteínas, revelados pela emissão entre 300 e 350 nm com excitação máxima e emissão centrada em  $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 280 \text{ nm} / 340 \text{ nm}$ , que pode ser atribuída ao aminoácido triptofano (Sheng e Yu, 2006). Conseqüentemente, os valores  $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$  do componente C2 correspondem à excitação e emissão de proteínas. De acordo

com os valores de  $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$  e perfil de emissão recuperado do componente C3, é possível confirmar a presença de clorofila nas amostras (Bhagooli et al., 2021; Figueiró et al., 2018; Ranulfi et al., 2016). Além da clorofila, também foi observada a contribuição de metabolitos secundários, uma vez que o componente C3 tem emissão entre 420 nm a 620 nm (Ranulfi et al., 2016).

A Figura 15 apresenta os resultados obtidos através da decomposição PARAFAC na qual foi obtido um modelo de três componentes (C1, C2 e C3) com CONCORDIA de 94,9%, também corresponde às cargas médias de cada componente em todos os meses amostrados. Os valores médios dos *loadings* para todas amostras são apresentados na Figura 15.

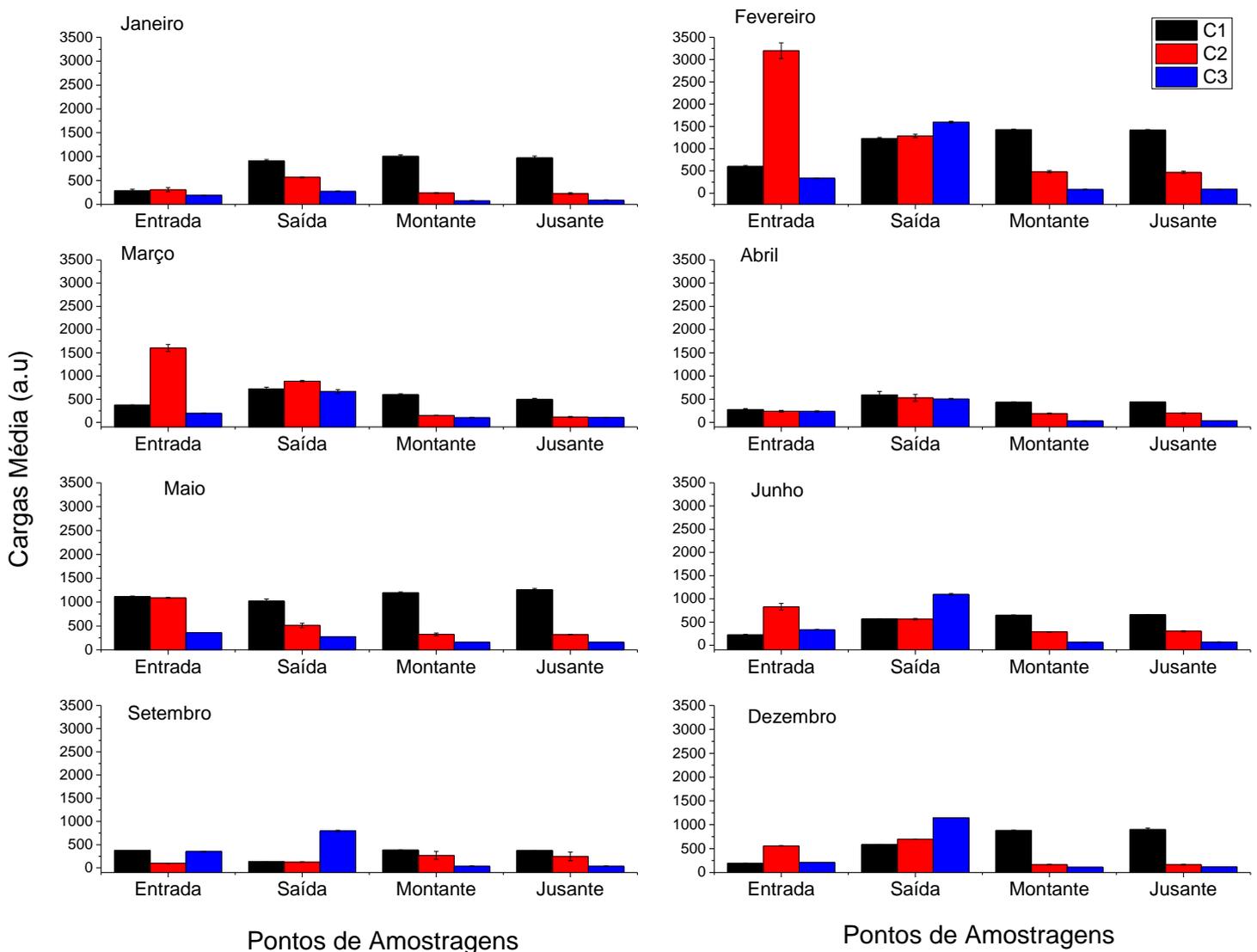


Figura 15- Média dos carregamentos. O limite de confiança das médias foi calculado considerando uma distribuição t-Student com grau de liberdade 2 e grau de confiabilidade igual a 95%.

De acordo com as características atribuídas aos componentes C1, C2 e C3, foi possível avaliar o potencial de transformação da MOD no efluente do matadouro e no corpo hídrico (Li et al., 2020; Suzuki et al., 2016). Nos meses que compõem a estação verão, ou seja janeiro, fevereiro e março, o valor da contribuição do composto C1 é menor na entrada do sistema, em relação ao local de saída (30 a 52%), demonstrando que na entrada do sistema há um material orgânico mais biodegradável (materiais “frescos”) com alto potencial de degradação, corroborando com o observado por DBO e DQO (Tabela 2), pois C1 se refere a um material mais humificado/transformado (como as substâncias húmicas). Conforme mostrado na Figura 15, o valor de contribuição do composto C2, em fevereiro e março, é muito maior na entrada, em relação aos demais locais de coleta, cerca de duas vezes maior que a saída e mais de oito vezes em relação às amostras de córrego. Situação não ocorre em janeiro, podendo estar relacionado ao início da temporada chuvosa na região. Também associando ao fato de a entrada do sistema de retenção ser rica em proteínas, uma vez que este setor recebe os resíduos diretamente do abatedouro sem tratamento prévio. O ponto de saída apresenta maior contribuição do composto C3 do que o ponto de entrada, indicando uma alta presença de clorofila e compostos metabólicos secundários na composição deste ponto de coleta. Isto está relacionado ao funcionamento das lagoas do sistema, onde na lagoa anaeróbia ocorre a fase metanogênica que remove a DBO e DQO o que acarreta na diminuição de carga orgânica. Como não há agitação mecânica nas lagoas pode ocorrer a proliferação de algas que caracteriza a presença da clorofila.

Em relação aos pontos montante e jusante, ambas são compostas predominantemente por substâncias húmicas, com baixa presença de proteínas e clorofila no sistema, e não apresentaram aumento significativo dos compostos C1, C2 e C3, nos meses do verão, o que indica que o efluente gerado no sistema de tratamento do abatedouro não alterou as características da MOD no Córrego Onça nesse período de tempo.

Nos meses abril, maio e junho que compõem a estação outono, acontece maior produção de abates no empreendimento. A média do número de abates diário nesses meses foi de 37, enquanto no verão foi 30. Para a componente C1, valores de entrada menor que a saída só não acontece em maio, fato pode estar relacionado a presença de matéria orgânica biodegradável, material fresco e com alto potencial de degradação. Para a C2, a componente é maior no ponto de entrada dos meses de maio e junho, quando comparado com o ponto de saída. Isso pode estar associado as características do efluente gerado na atividade, uma vez que o efluente *in natura* é rico em proteínas. Para o mês de abril, assim como, janeiro, esse comportamento não se repetiu. Para os meses de

abril e junho o ponto de saída apresenta uma contribuição maior do componente C3 quando comparada ao ponto de entrada, assim como no verão. Nos pontos a montante e jusante do lançamento, onde são transmitidas as características do corpo hídrico receptor temos características praticamente idênticas em todos os meses, o que reforça que o córrego Onça não vem sofrendo alterações significativas devido a contribuição do efluente.

Para setembro e dezembro, as componentes C1, C2 e C3 apresentaram comportamentos parecidos com os demais meses, a menos da componente C1 no inverno, onde era esperado um aumento na saída, devido a motivos já explicados anteriormente. Um dos motivos que podem ter levado a essa diferença, é um problema de *Innerfilter* durante a medida. Já na montante e jusante do lançamento, as componentes (C1, C2 e C3) nota-se que os valores de contribuição são idênticos para os dois meses, corroborando com os dados apresentados na Tabela 3, e mais uma vez evidenciando que o córrego Onça não vem sofrendo significativas alterações devido ao lançamento do efluente tratado do empreendimento.

Os gráficos de dispersão 2D obtidos por tratamento PCA dos componentes C1 (a), C2 (b) e C3 (c) são mostrados nas Figura 16, 17 e 18, para as estações climáticas verão, outono, inverno e primavera, respectivamente.

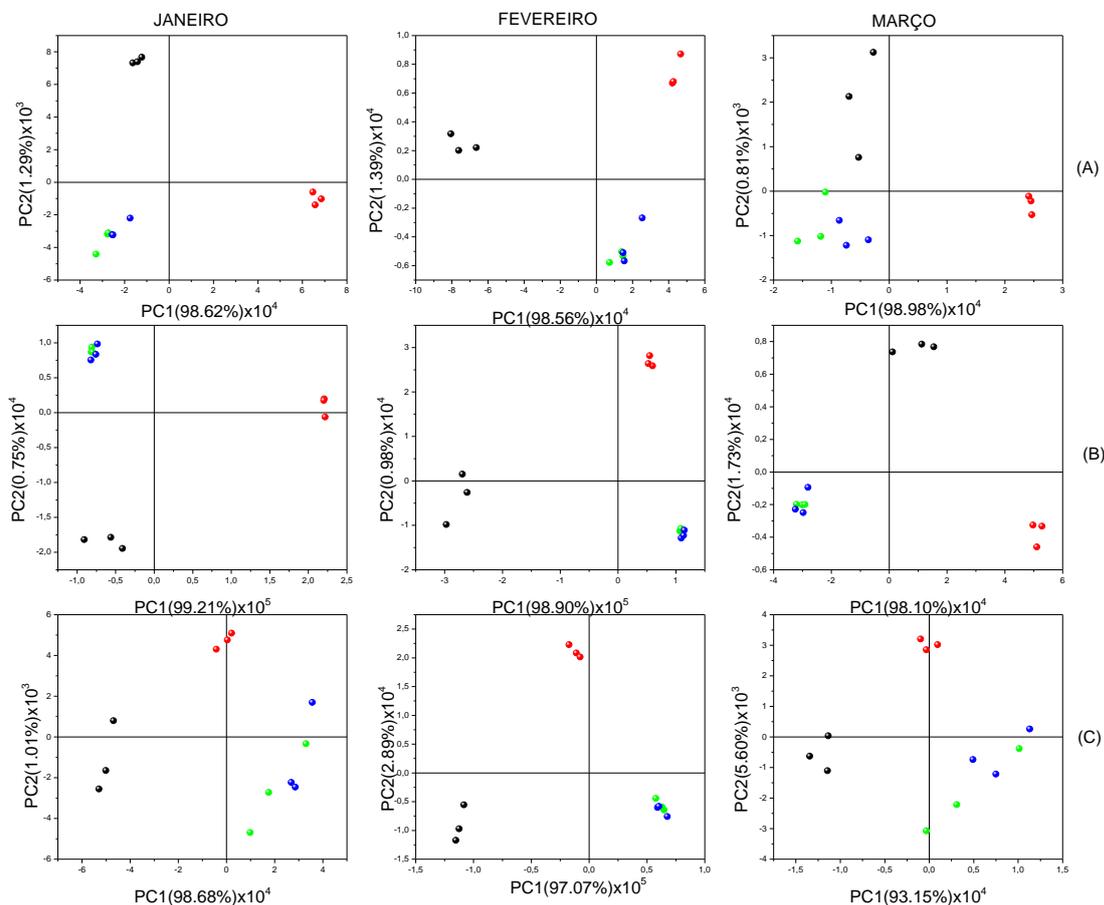


Figura 16- Dispersão 2D obtidos por tratamento PCA dos componentes: a) C1, b) C2 e c) C3. Entrada (preto), saída (vermelho), montante (verde) e jusante (azul) referente a estação do verão.

Considerando os componentes C1, C2 e C3, para todos os meses no verão, os resultados do PCA mostraram que os dados da montante e jusante apareceram agrupados e separados dos dados de entrada e saída. A entrada e a saída não estão agrupadas por possuírem características diferentes, como por exemplo: a entrada possui maior carga orgânica do que a saída. A Figura 16 confirmou que a MOD presente no córrego Onça, nos pontos a montante e a jusante possui características semelhantes e não está sofrendo alterações significativas devido ao lançamento do efluente do matadouro.

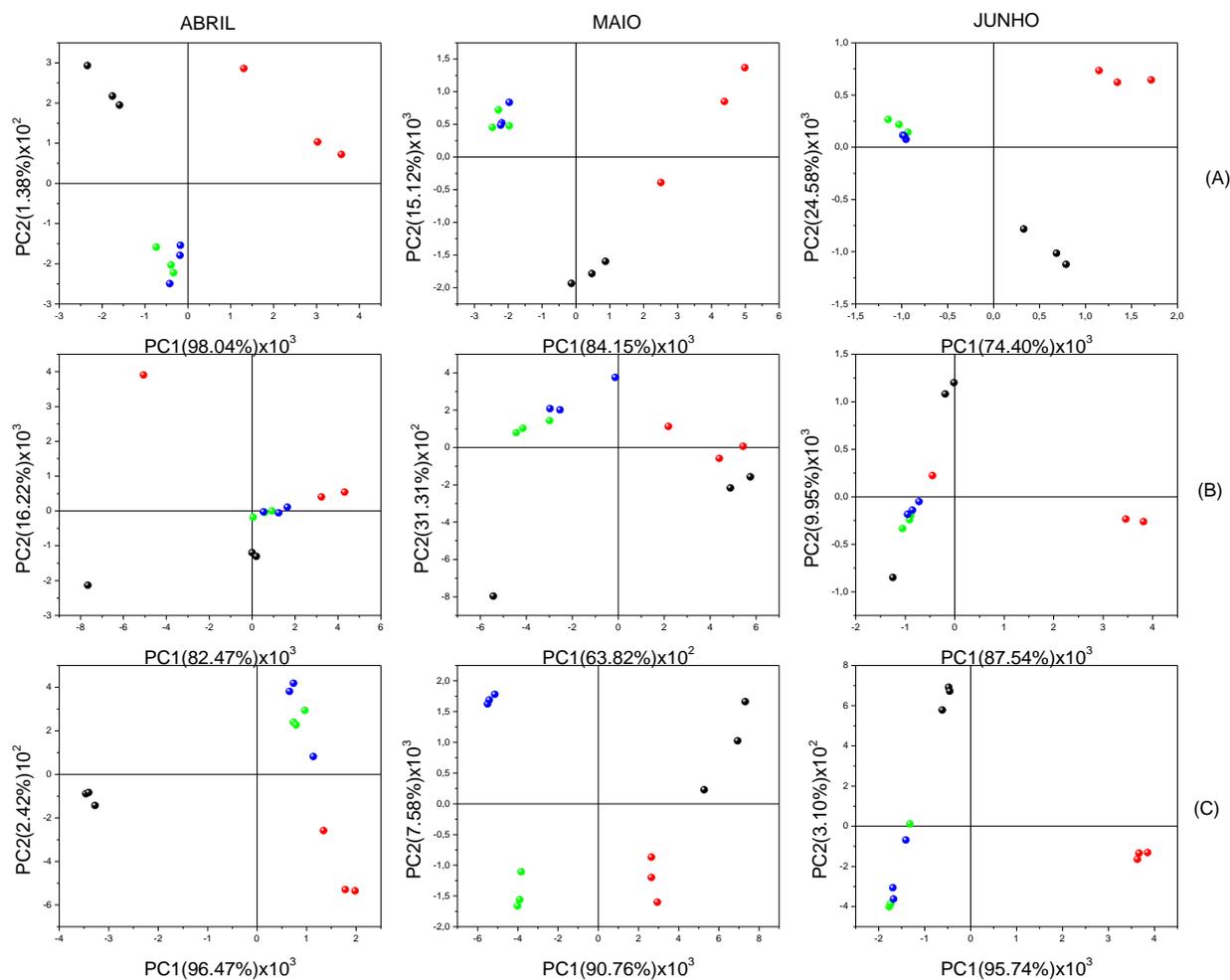


Figura 17 - Dispersão 2D obtidos por tratamento PCA dos componentes: a) C1, b) C2 e c) C3. Entrada (preto), saída (vermelho), montante (verde) e jusante (azul) referente a estação do outono.

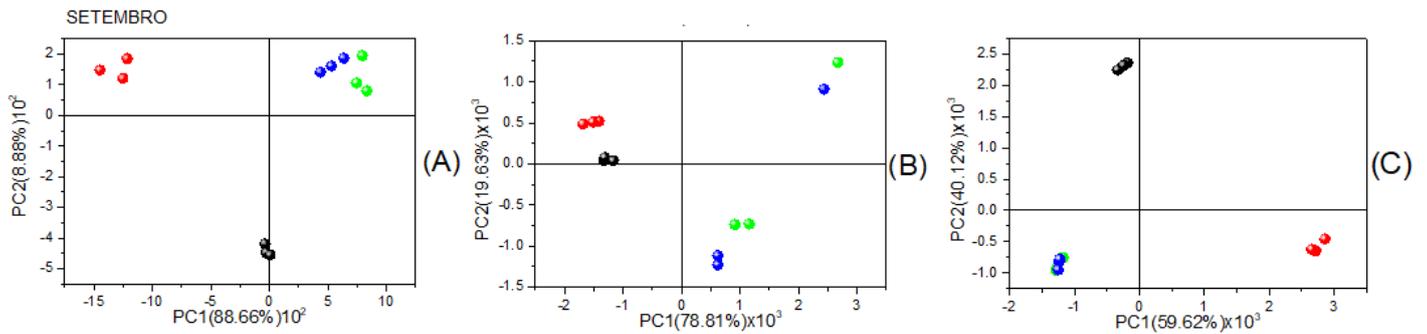


Figura 18 - Dispersão 2D obtidos por tratamento PCA dos componentes: a) C1, b) C2 e c) C3. Entrada (preto), saída (vermelho), montante (verde) e jusante (azul) referente a estação do inverno.

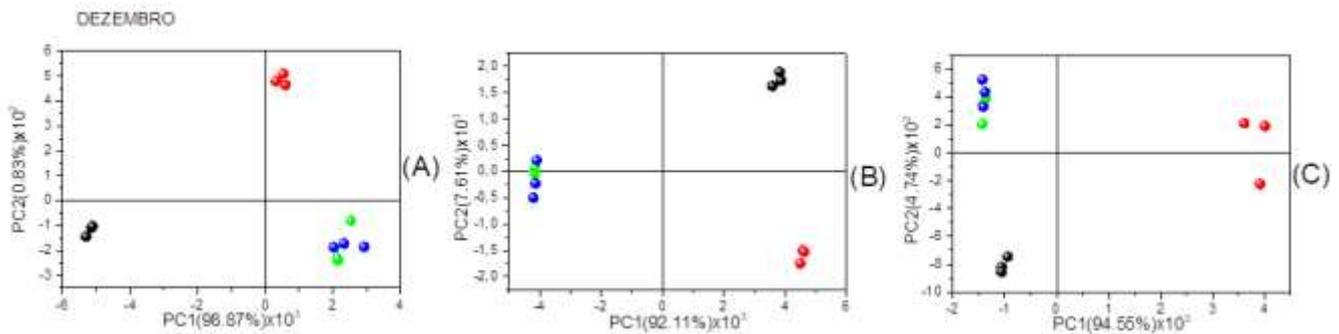


Figura 19 - Dispersão 2D obtidos por tratamento PCA dos componentes: a) C1, b) C2 e c) C3. Entrada (preto), saída (vermelho), montante (verde) e jusante (azul) referente a estação da primavera.

E analisando o outono, inverno e primavera, podemos dizer que as características dos componentes C1, C2 e C3 também seguem os mesmos padrões das apresentadas no verão, a menos da C3 para maio e C2 em setembro. Em geral, isso nos mostra que as características de cada ponto de coleta não sofrem alterações mesmo quando a alterações climáticas, mesmo que ocorram flutuações de intensidade nas componentes, ou seja, variações nas concentrações dos compostos, o comportamento geral da MOD presente nas amostras analisadas não sofre grandes alterações devido as mudanças de sazonalidade.

Os indicadores composicionais de MOD fluorescentes foram determinados para as amostras avaliadas neste estudo. Os valores do índice biológico e índice de humificação são apresentados nas Tabela 4 e Tabela 5, respectivamente.

Tabela 4 - Índice Biológico para o efluente do abatedouro e córrego Onça para o ano de 2021.

	<b>JAN.</b>	<b>FEV.</b>	<b>MAR.</b>	<b>ABR.</b>	<b>MAI.</b>	<b>JUN.</b>	<b>SET.</b>	<b>DEZ.</b>
<b>Pontos</b>	<b>BIX</b>							
<b>Entrada</b>	1,016 ± 0,027	2,072 ± 0,038	2,007 ± 0,089	0,933 ± 0,008	1,049 ± 0,074	2,605 ± 0,023	0,847 ± 0,033	2,139 ± 0,044
<b>Saída</b>	0,84 ± 0,010	1,028 ± 0,017	0,999 ± 0,010	0,948 ± 0,018	0,789 ± 0,023	0,943 ± 0,020	0,935 ± 0,065	1,089 ± 0,013
<b>Montante</b>	0,526 ± 0,013	0,602 ± 0,012	0,533 ± 0,005	0,638 ± 0,009	0,551 ± 0,008	0,623 ± 0,013	0,735 ± 0,057	0,513 ± 0,000
<b>Jusante</b>	0,536 ± 0,004	0,595 ± 0,006	0,527 ± 0,026	0,638 ± 0,013	0,540 ± 0,009	0,629 ± 0,012	0,713 ± 0,088	0,504 ± 0,010

*BIX: biological index by Huguet et al. 2009.*

Tabela 5 - Índice de Humificação para o efluente do abatedouro e córrego Onça para o ano de 2021.

	<b>JAN.</b>	<b>FEV.</b>	<b>MAR.</b>	<b>ABR.</b>	<b>MAI.</b>	<b>JUN.</b>	<b>SET.</b>	<b>DEZ.</b>
<b>Pontos</b>	<b>HFIL</b>	<b>HFIL</b>	<b>HFIL</b>	<b>HFIL</b>	<b>HFIL</b>	<b>HFIL</b>	<b>HFIL</b>	<b>HFIL</b>
<b>Entrada</b>	29,173 ± 925	32,824 ± 510	21,945 ± 430	30,044±2,093	45,037±745	29,557±725	34,687±687	17,335±244
<b>Saída</b>	36,195 ± 1102	97,330 ± 625	45,627 ± 1857	35,755±487	34,918±161	67,330±1,393	42,875±1,153	62,705±985
<b>Montante</b>	17,529 ± 1102	22,188 ± 1863	17,100 ± 594	7,155±500	29,428±1,545	13,533±851	7,488±416	19,960±181
<b>Jusante</b>	18,797 ± 990	22,657 ± 370	16,081 ± 516	8,587±643	29,874±720	14,493±1,375	7,650±775	20,684±138

*HFIL: Índice de humificação by Milori et al. 2002.*

De acordo com a Tabela 4 pode-se observar que o BIX diminuiu na saída do sistema em relação a entrada, para a maioria dos meses analisados, corroborando com o observado pelo DBO e DQO (Tabela 2) para o efluente do abatedouro. Isso ocorreu devido à transformação da matéria orgânica biodegradável presente no local de entrada que estava sendo consumida pelos microrganismos nas lagoas de maturação no ponto de saída. Além disso, houve uma maior quantidade de MO "fresca" de origem biológica/microbiana ( $BIX > 1$ ) (Hansen et al., 2016; Huguet et al., 2009; Parlanti et al., 2000) e menor índice de humificação na entrada quando comparado com o ponto de saída (Tabela 5). No entanto, a montante e a jusante mostram BIX abaixo (0,50 a 0,74) que indica mais MO de fontes terrestres.

Além disso, os índices de humificação, para o córrego Onça, não apresentaram diferença significativa nos pontos a montante e a jusante para todas as amostras coletadas, sendo esses resultados corroborados pelas análises físico-químicas e de PARAFAC, permitindo inferir que a MOD do córrego não sofre influência de efluentes de matadouro.

Em resumo, os resultados da caracterização físico-química (Tabela 2) mostraram uma redução do teor na saída do efluente do matadouro do que na entrada para todos os parâmetros, principalmente COD, DBO e DQO, o que confirma a biodegradação da MO por microrganismos em composto mais humificado em as lagoas biológicas (lagoas de estabilização). Essa tendência corrobora com os resultados obtidos por espectroscopia de fluorescência e posteriormente confirmada pelos índices biológicos e de humificação (Tabela 4 e 5). Além disso, o efluente do matadouro possui um pH levemente alcalino de 8,2 na saída, favorecendo a solubilização de compostos MOD mais refratários, como os ácidos húmicos.

## **6 Conclusões**

O MOD do efluente nos locais de entrada e saída do sistema de tratamento do matadouro mostrou ser composto principalmente de proteínas, clorofila e de substância húmicas, enquanto no corpo de água receptor era constituído principalmente de substâncias húmicas. A caracterização físico-química mostrou uma redução do conteúdo no efluente do matadouro na saída quando comparado a entrada na maioria dos parâmetros. Particularmente, a diminuição dos parâmetros DQO, DBO e COD, confirma a biodegradação da matéria orgânica por microrganismos em compostos humificados nas lagoas que corrobora com os resultados obtidos por espectroscopia de fluorescência

espectroscopia e posteriormente confirmada pelos índices biológico e de humificação. Os índices de humificação para o córrego Onça não mostrou diferenciação no montante e a jusante, esses resultados corroboram com as análises químicas, PCA e PARAFAC. Assim, a espectroscopia de fluorescência juntamente com a análise multivariada (PARAFAC e PCA) provou ser uma ferramenta viável para caracterização da qualidade de MOD do efluente do matadouro. Além disso, como a espectroscopia de fluorescência é uma ferramenta óptica para análise rápida, exigindo pouca ou nenhuma preparação da amostra, e com baixo custo de análise, possui um ótimo potencial de aplicação para essas análises. Pode-se ainda evidenciar o pioneirismo da pesquisa, uma vez que não há registros tão atuais utilizando a quantidade de amostragens utilizadas. Todos os meses coletados, em diferentes estações climáticas do ano nos apresentam dados confiáveis descartando a possibilidade de coincidências.

Em conclusão, os dados físico-químicos e de fluorescência obtidos a partir das coletas na jusante e montante do córrego Onça foram avaliados neste estudo em um período de um ano e mostraram que o sistema de tratamento do matadouro está sendo eficiente, ou seja, não está alterando a qualidade da MOD do mesmo. Considerando a avaliação mensal, mesmo que o sistema apresentou alguns parâmetros pontuais com comportamento fora do padrão geral, podemos sugerir que as variações climáticas/sazonais não estão afetando significativamente o tratamento do sistema.

## REFERÊNCIAS

- ABIEC, 2021a. abiec. URL <http://abiec.com.br/exportacoes/>
- ABIEC, 2021b. Abiec. URL <http://abiec.com.br/abates/>
- ABRAFRIGO, 2021. ABRAFRIGO. URL <https://www.abrafrigo.com.br/index.php/estatisticas/>
- Abdi, H.; Willians, L. J. Principal component analysis: Principal component analysis. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics, v. 2, n. 4, p. 433–459, 2010.
- Anumol T., Sgroi M., Park M., Roccaro P., Snyder S. A., Predicting trace organic composts breakthrough in granular activated carbon using fluorescence and UV absorbance as surrogates, *Water Res.* 76 (2015) 76–87.
- Baker, A., 2001. Excitação por fluorescência e caracterização da matriz de emissão de alguns rios impactados por esgoto. *Environ. Sci. Technol.* 35 (5), 948e953.
- Bahram, M., Bro, R., Stedmon, C., Afkhami, A., 2007. Manipulação de espalhamento Rayleigh e Raman para modelagem PARAFAC de dados de fluorescência usando interpolação. *Inter Science* (www.interscience.wiley.com) DOI: 10.1002/cem.978.
- Bouwman, L., Goldewijk, KK, Van Der Hoek, KW, Beusen, AHW, Van Vuuren, DP, Willems, J., Rufino, MC, Stehfest, E., 2013. Explorando mudanças globais nos ciclos de nitrogênio e fósforo na agricultura induzida pela produção de gado durante o período 1900-2050. *Proc. Natl. Acad. Sci. EUA* 110 (52), 20882e20887. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1012878108>.
- Brandão, C.J. et al., 2011. Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. URL <https://arquivos.ana.gov.br/institucional/sge/CEDOC/Catalogo/2012/GuiaNacionalDeColeta.pdf>.
- Bro, R., Kiers, H.A.L., 2003. A new efficient method for determining the number of components in PARAFAC models. *J. Chemom.* 17, 274–286. <https://doi.org/10.1002/cem.801>
- Bro, R.; Smilde, A. K. Principal component analysis. *Anal Methods*, v. 6, n. 9, p. 2812–2831, 2014.
- Cahoon, LB, Mallin, MA, 2013. In: Ahuja, S. (Ed.), *Monitoring Water Quality*. Elsevier, Amsterdam, pp. 149 e 169.
- Carstea, E.M., Bridgeman, J., Baker, A., Reynolds, D.M., 2016. Fluorescence spectroscopy for wastewater monitoring: A review. *Water Res.* 95, 205–219. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.021>.
- CEPEA, ESALQ, USP, 2021. [wwwdocument]. URL <https://www.cepea.esalq.usp.br/en/brazilian-agribusiness-news/number-of-animals-slaughtered-in-br-is-the-lowest-since-2009-but-productivity-is-a-record.aspx>.
- Cetesb. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/tecnologia-ambiental/cas-em-ativida-de/48-camara-ambiental-do-setor-de-abate--frigorifico-e-graxaria>.
- Choi, Y.-Y., Baek, S.-R., Kim, J.-I., Choi, J.-W., Hur, J., Lee, T.-U., Park, C.-J., Lee, B., 2017. Characteristics and Biodegradability of Wastewater Organic Matter in Municipal Wastewater Treatment Plants Collecting Domestic Wastewater and Industrial Discharge. *Water* 9, 409. <https://doi.org/10.3390/w9060409>.
- Coble, PG, 1996. Caracterização de MOD marinho e terrestre em água do mar usando espectroscopia de matriz de excitação-emissão. *Mar. Chem.* 51 (4), 325e346.

CONAMA, 2021. CONAMA resolution .URL  
[http://www.mpsp.mp.br/portal/page/portal/documentacao\\_e\\_divulgacao/doc\\_biblioteca/bibli\\_servicos\\_produtos/BibliotecaDigital/BibDigitalLivros/TodosOsLivros/Resolucoes-Conama\\_1984-2012.pdf](http://www.mpsp.mp.br/portal/page/portal/documentacao_e_divulgacao/doc_biblioteca/bibli_servicos_produtos/BibliotecaDigital/BibDigitalLivros/TodosOsLivros/Resolucoes-Conama_1984-2012.pdf)

FAO, 2013. Food Outlook: Biannual Report on Global Food Markets. Carne e carne Produtos. Organização para a Alimentação e Agricultura (FAO) das Nações Unidas (ONU), Roma, Itália. URL: <http://www.fao.org/CODrep/019/i3473e/i3473e.pdf>.

Gerber, P.J., Mottet, A., Opio, C.I. & Teillard, F., Environmental impacts of beef production: Review of challenges and perspectives for durability, *Meat Science* (2015), doi: 10.1016/j.meatsci.2015.05.013.

Hansem, A. M., Kraus, T. E. C., Pellerin, B. A., Fleck, J. A., Downing, B. A., Bergamaschi, Optical properties of dissolved organic matter (DOM): Effects of biological and photolytic degradation, *Limnol. Oceanogr.* 61 (2016) 1015–1032. <https://doi.org/10.1002/lno.10270>.

Huguet, A., Vacher, L., Relexans, S., Saubusse, S., Froidefond, J. M., Parlanti, E., Properties of Fluorescent Dissolved Organic Matter in the Gironde Estuary, *Org. Geochem.* 40 (2009) 706-719.

Jasim, N.A., 2020. The design for wastewater treatment plant (WWTP) with GPS X modelling. *Cogent Eng.* 7, 1723782. <https://doi.org/10.1080/23311916.2020.1723782>.

Li, L., Wang, Y., Zhang, W., Yu, S., Wang, X., Gao, N., 2020. New advances in fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy for the characterization of dissolved organic matter in drinking water treatment: A review. *Chem. Eng. J.* 381, 122676. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122676>.

Lima, J.P.M. Interação de pesticidas da família dos carbamatos com ácidos fúlvicos. 2001. 141 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2001.

Luciani, X.; Mounier, S.; Paraquetti, H.H.M.; Redon, R.; Lucas, Y.; Bois, A. Lacerda, L.D.; Raynaud, A., Ripert, A. Tracing of dissolved organic matter from the SEPETIBA Bay (Brazil) by PARAFAC analysis of total luminescence matrices. *Marine Environmental Research*, v. 2, p. 148-157, 2008.

Ma, Y., Li, S., 2020. Spatial and temporal comparisons of dissolved organic matter in river systems of the Three Gorges Reservoir region using fluorescence and UV–Visible spectroscopy. *Environ. Res.* 189, 109925. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109925>.

MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Aves. Brasília, DF. 2014. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/animal/especies/aves>.

Mekonnen, MM, Hoekstra, AY, 2012. Uma avaliação global da pegada hídrica de produtos de animais de fazenda. *Ecosistemas* 15 (3), 401e415. <http://dx.doi.org/10.1007/s10021-011-9517-8>.

Milori, D.M.B.P. Martin-Neto, L., Bayer, C., Mielniczuk, J., Bagnato, V. S., Humification Degree of Soil Humic Acids Determined by Fluorescence Spectroscopy, *Soil Sci* (2002) 739-749. <https://doi.org/10.1097/00010694-200211000-00004>.

Morais, C. P, Tadini, A.M., Bento, L. R. Oursel, B., Guimarães, E. G., Neto, L. M., Mounier, S., Milori, D.M.B.P., 2021. Assessing extracted organic matter quality from river sediments by elemental and molecular characterization: Application to the Tietê and Piracicaba Rivers (São Paulo, Brazil). *Applied Geochemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.105049>.

Mounier, S., Nicolodelli, G., Redon, R., Milori, D.M.B.P., 2017. Direct solid surface fluorescence spectroscopy of standard chemicals and humic acid in ternary system.

- Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 177, 79–85. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.01.017>.
- Nebbioso, A., Piccolo, A., 2013. Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM): a critical review. *Anal. Bioanal. Chem.* 405, 109–124. <https://doi.org/10.1007/s00216-012-6363-2>.
- OECD-FAO, 2020. OECD-FAO Agricultural Outlook 2020-2029 [wwwdocument]. URL [https://www.oecd-ilibrary.org/agriculture-and-food/oecd-fao-agriculturaloutlook-2020-2029\\_1112c23b-em](https://www.oecd-ilibrary.org/agriculture-and-food/oecd-fao-agriculturaloutlook-2020-2029_1112c23b-em)
- Opio, C., Gerber, P., Mottet, A., Falcucci, A., Tempio, G., MacLeod, M., Vellinga, T., Henderson, B., Steinfeld, H., 2013. GreenHouseGasEmissionsfromRuminantSupplyChains - A global life cycle assessment. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), Rome.
- Pingali, P., 2007. Ocidentalização das dietas asiáticas e a transformação dos alimentos sistemas: implicações para pesquisa e política. *Política Alimentar* 32 (3), 281e298. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodpol.2006.08.001>.
- Santos, C. H. Estudo da matéria orgânica e composição elementar de solos arenosos de regiões próximas a São Gabriel da Cachoeira no Amazonas. Tese de Doutorado Embrapa Instrumentação – São Carlos/SP, 2014.
- Seibert, D., Zorzo, C.F., Borba, F.H., de Souza, R.M., Quesada, H.B., Bergamasco, R., Baptista, A.T., Inticher, J.J., 2020. Occurrence, statutory guideline values and removal of contaminants of emerging concern by Electrochemical Advanced Oxidation Processes: A review. *Sci. Total Environ.* 748, 141527. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141527>.
- Sgroi, M., Anumol, T., Roccaro, P., Vagliasindi, F.G.A., Snyder, S.A., Modeling emerging contaminants breakthrough in packed bed adsorption columns by UV absorbance and fluorescing components of dissolved organic matter, *Water Research* (2018), doi:10.1016/j.watres.2018.09.018.
- Smith, Z., Roman, C., Fluorescência. Chemistry Libretexts, 2020. Disponível em [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Supplemental\\_Modules\\_\(Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\)/Spectroscopy/Electronic\\_Spectroscopy/Radiative\\_Decay/Fluorescence](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Electronic_Spectroscopy/Radiative_Decay/Fluorescence). Acesso em: 03, janeiro de 2022.
- Stedmon, C.A.; Markager, S.; Bro, R. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. *Marine Chemistry*, v. 82, p. 239-254, 2003.
- Stedmon, C.A.; Markager, S. Behaviour of the optical properties of coloured dissolved organic matter under conservative mixing. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, v. 57, p. 1-7, 2003.
- Stedmon, C.A.; Markager, S. Resolving the variability in dissolved organic matter fluorescence in a temperature estuary and its catchment using PARAFAC analysis. *Limnology and Oceanography*, v. 50, n. 2, p. 686-697, 2005.
- Spellman, R. F, Drinan, E. J. 2014. Wastewater Stabilization Ponds. Taylor & Francis Group, LLC. Boca Raton, Florida.
- Suthar, S., Sharma, J., Chabukdhara, M., Nema, A., 2010. Avaliação da qualidade da água de rio Hindon em Ghaziabad, Índia: impacto das águas residuais industriais e urbanas. *Environ. Monit. Avaliar.* 165 (1e4), 103 e 112.
- Suzuki, M., Ishii, E., Kose, T., Ohno, M., Okuda, T., Nakai, S., Nishijima, W., Kawata, K., 2016. Characterizing Dissolved Organic Matter from Cattle Slurry in Kushiro River Water

- Using EEM-PARAFAC. *J. Water Environ. Technol.* 14, 350–361. <https://doi.org/10.2965/jwet.16-004>.
- Tadini, A.M., Mounier, S., Milori, D.M.B.P., 2020. Modeling the quenching of fluorescence from organic matter in Amazonian soils. *Sci. Total Environ.* 698, 134067. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134067>.
- Tadini, A.M., Nicolodelli, G., Mounier, S., Montes, C.R., Milori, D.M.B.P., 2015. The importance of humin in soil characterisation: A study on Amazonian soils using different fluorescence techniques. *Sci. Total Environ.* 537, 152–158. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.125>.
- Tadini, A.M., Nicolodelli, G., Senesi, G.S., Ishida, D.A., Montes, C.R., Lucas, Y., Mounier, S., Guimarães, F.E.G., Milori, D.M.B.P., 2018. Soil organic matter in podzol horizons of the Amazon region: Humification, recalcitrance, and dating. *Sci. Total Environ.* 613–614, 160–167. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.068>.
- Trevizan, L.C.; Nogueira, A.R.A.; Nobrega, J.A. Single vessel procedure for acid vapor partial digestion of bovine liver in a focused microwave: simultaneous determination by ICP-OES. *Talanta*, v. 61, p. 81, 2003.
- Valeur, B., (2001). *Fluorescência molecular: princípios e aplicações*. Wiley-VCH. ISBN 978-3-527-32837-6.
- Wu, T., Zhu, G., Zhu, M., Xu, H., Yang, J., Zhao, X., 2021. Effects of algae proliferation and density current on the vertical distribution of odor compounds in drinking water reservoirs in summer. *Environmental Pollution*, 288, 117683, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117683>.
- Wünsch, U.J., Murphy, K.R., Stedmon, C.A., 2017. The One-Sample PARAFAC Approach Reveals Molecular Size Distributions of Fluorescent Components in Dissolved Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* 51, 11900–11908. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03260>.
- Xu-jing, G., Bei-dou, X., Hui-bin, Y., Wen-chao, M., Xiao-song, H., 2011. The structure and origin of dissolved organic matter studied by UV-vis spectroscopy and fluorescence spectroscopy in lake in arid and semi-arid region. *Water Sci. Technol.* 63, 1010–1017. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.283>.
- Yang, L., Hur, J., Zhuang, W., 2015b. Occurrence and behaviors of fluorescence EEM-PARAFAC components in drinking water and wastewater treatment systems and their applications: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 1e11.
- Ziara, R. M. M., Li, S., Subbiah, J., & Dvorak, B. I. (2018). Characterization of Wastewater in Two U.S. Cattle Slaughterhouses. *Water Environment Research*, 90(9), 851–863. doi: 10.2175/106143017x15131012187971