



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS - UFAL  
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA – IQB  
GRADUAÇÃO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA E  
INDUSTRIAL



LAVÍNIA CECÍLIA VIEIRA SIMÕES

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO ELETROQUÍMICO NA  
REMOÇÃO DE NITRATO EM EFLUENTE AQUOSO**

Maceió – AL

2020

LAVÍNIA CECÍLIA VIEIRA SIMÕES

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO ELETROQUÍMICO NA  
REMOÇÃO DE NITRATO EM EFLUENTE AQUOSO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como pré-requisito para obtenção do título de bacharel em Química Tecnológica e Industrial.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta

Coorientador: Dr. José Leandro da Silva Duarte

Maceió – AL

2020

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**  
Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

S593a Simões, Lavinia Cecília Vieira.  
Avaliação da eficiência do processo eletroquímico na remoção de nitrato em efluente aquoso / Lavinia Cecília Vieira Simões. – 2020.  
72 f. : il., figs e tabs. color.

Orientadora: Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta.  
Coorientador: José Leandro da Silva Duarte.  
Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Química Tecnológica e Industrial) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2020.

Bibliografia: f. 63-72.

1. Eletroquímica. 2. Água contaminada. 3. Remoção de nitrato. 4. Tratamento de efluentes. I. Título.

CDU: 544.6: 628.3

**Folha de aprovação**

LAVÍNIA CECÍLIA VIEIRA SIMÕES

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO ELETROQUÍMICO NA  
REMOÇÃO DE NITRATO EM EFLUENTE AQUOSO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao corpo docente do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas e aprovado no dia 03 de dezembro de 2020.

*Carmem Lúcia Zanta*

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta

(Orientadora – IQB/UFAL)

**Banca Examinadora**

*Vanderson Barbosa Bernardo*

---

(IQB/UFAL)

*Dúcio de Mena Gomes*

---

(IQB/UFAL)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus pela luz, força e proteção em todos os momentos dessa caminhada, permitindo-me alcançar o término de mais uma etapa de crescimento e aprendizado.

Aos meus avós: Arnaud e Bernadete que com muito amor e dedicação cuidou de mim e da minha família sem nunca deixar nos faltar nada. Minhas maiores saudades.

Aos meus pais: Cacilda e Douglas, que estiveram sempre ao meu lado, especialmente minha mãe que sempre batalhou, sem medir esforços, para me proporcionar o melhor nos estudos e na vida, por me incentivar, apoiar, proteger e cuidar. Ao meu irmão Lucas, que foi meu exemplo de fé, honestidade, perseverança e humildade. Sem vocês a caminhada teria sido mais árdua e eu não teria chegado aonde cheguei, por isso, de todo o coração, muito obrigada.

Em especial, toda gratidão do mundo a minha tia Dayse, que foi e sempre será minha tia, mãe, amiga, conselheira, que nas horas mais difíceis conseguia me acalmar, sempre me mostrando que tudo na vida é possível, que tudo passa e que cada coisa tem o seu tempo. Serei eternamente grata por toda ajuda e amor que mesmo de longe pudeste me proporcionar.

Ao meu namorado, Belmiro Cavalcante, que me acompanhou desde antes do início dessa etapa, me apoiando, me mostrando o lado positivo das coisas, me ajudando a não desistir e acima de tudo pela paciência e amor em todos os momentos.

A todos que de alguma maneira contribuiu de forma positiva para o meu desenvolvimento pessoal e educacional.

Aos meus amigos: Maysa, Jéssica, Amanda, Pedro, Laís, Thiago, Anna, Dave, Denise, Karolina, Erica e Ranilson, que enfrentarem comigo as dificuldades e fizeram delas mais leves, dividindo momentos de alegrias e nunca deixando a tristeza prevalecer.

A minha Orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Carmem Zanta pela confiança e oportunidade de fazer parte do grupo de pesquisa, além das contribuições para o meu crescimento.

Aos parceiros de pesquisa do LEAp por toda ajuda e paciência, em especial: Jéssica, Danilo, Leandro, Lúcio e João, por me ensinarem que ser pesquisador é mais do que fazer experimentos.

## RESUMO

O aumento da concentração de nitrato em corpos hídricos vem sendo um grande problema socioambiental que precisa ser remediado. Dentre os processos aplicados para remediação de nitrato, a tecnologia eletroquímica tem ganhado bastante destaque, devido a sua alta eficiência e versatilidade. Neste contexto, nesse trabalho, a eficiência do processo eletroquímico na remoção de nitrato em efluente aquoso foi avaliada. A influência da densidade de corrente (5, 10, 20, 40 e 80 mA/cm<sup>2</sup>), concentração inicial de nitrato (10, 25, 50 e 100 mg/L) e o tempo (60 e 120 min) através do planejamento experimental 2<sup>3</sup> completo foi avaliada. A influência da matriz da solução e do pH da solução no processo eletroquímico, também foi estudada. Os ensaios foram realizados em uma célula eletroquímica não dividida, utilizando como cátodo e ânodo um eletrodo de ADE<sup>®</sup> (anodos dimensionalmente estáveis) com composição nominal de Ti/Ru<sub>0,33</sub>Ti<sub>0,67</sub>O<sub>2</sub>. Neste estudo utilizou-se sulfato de sódio 0,1M como eletrólito de suporte. A efetividade do processo foi mensurada através da remoção de nitrato determinada por espectrofotometria, consumo energético e estudo cinético. Os resultados mostraram que a taxa de remoção foi maior na densidade de corrente de 10 mA/cm<sup>2</sup> e no maior tempo reacional (120 min), sendo a concentração inicial pouco significativa, alcançando percentuais de 72% e 69% para concentrações de 10 e 50 mg/L, respectivamente. Além disso, um comportamento semelhante entre os estudos foi observado independente do pH utilizado, indicando baixa influência dessa variável. Na avaliação do consumo energético os ensaios em que foram utilizadas menores densidades de corrente (5 e 10 mA/cm<sup>2</sup>), apresentaram um menor consumo energético (1,84 e 4,16 kWh m<sup>-3</sup>). Já a variação da concentração de nitrato da solução não influenciou no consumo energético. Nas reações utilizando a matriz real (água mineral comercial) apresentaram uma redução 13% na eficiência, quando comparada com os ensaios em água destilada, no entanto ainda assim apresentou um resultado satisfatório, alcançando remoção final de aproximadamente 57%, confirmando a eficácia do processo.

**Palavras-chaves:** Tratamento de efluentes, eletroquímica, contaminação de águas.

## ABSTRACT

The increase in the concentration of nitrate in water bodies has been a major socio-environmental problem that needs to be remedied. Among the applied processes for nitrate remediation, electrochemical technology has gained a lot of prominence, due to its high efficiency and versatility. In this context, in this work, the efficiency of the electrochemical process in the removal of nitrate in aqueous effluent was evaluated. The influence of current density (5, 10, 20, 40 and 80 mA / cm<sup>2</sup>), initial nitrate concentration (10, 25, 50 and 100 mg / L) and time (60 and 120 min) through experimental planning 23 complete was evaluated. The influence of the solution matrix and the pH of the solution on the electrochemical process was also studied. The tests were performed in an undivided electrochemical cell, using an ADE® electrode (dimensionally stable anodes) with nominal composition of Ti / Ru<sub>0.33</sub>Ti<sub>0.67</sub>O<sub>2</sub> as the cathode and anode. In this study, 0.1M sodium sulfate was used as a support electrolyte. The effectiveness of the process was measured through the removal of nitrate determined by spectrophotometry, energy consumption and kinetic study. The results showed that the removal rate was higher in the current density of 10 mA / cm<sup>2</sup> and in the longer reaction time (120 min), with the initial concentration being insignificant, reaching percentages of 72% and 69% for concentrations of 10 and 50 mg / L, respectively. In addition, a similar behavior between studies was observed regardless of the pH used, indicating a low influence of this variable. In the evaluation of energy consumption, tests in which lower current densities (5 and 10 mA / cm<sup>2</sup>) were used, showed lower energy consumption (1.84 and 4.16 kWh m<sup>-3</sup>). The variation in the nitrate concentration of the solution did not influence energy consumption. In the reactions using the real matrix (commercial mineral water) they showed a 13% reduction in efficiency, when compared to the tests in distilled water, however, it still presented a satisfactory result, reaching a final removal of approximately 57%, confirming the effectiveness of the process.

**Keywords:** Effluent treatment, electrochemistry, water contamination.

Ninguém pode voltar atrás e fazer um novo começo,  
mas é possível começar de novo e fazer um novo fim.

- Chico Xavier

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

**Figura 1** - Distribuição de água no planeta.

**Figura 2** - Consumo de água no mundo.

**Figura 3** - Demanda de água retirada por setor no Brasil.

**Figura 4** - Relação de vazões consumidas por setor industrial.

**Figura 5** - Etapas do tratamento de água de uma ETA.

**Figura 6** - Representação do ciclo do nitrogênio.

**Figura 7** - Estrutura química do íon nitrato.

**Figura 8** - Mecanismos de oxidação eletroquímica direta e indireta.

**Figura 9** - Sistema reacional da eletrólise de nitrato.

**Figura 10** - Sistema eletroquímico.

**Figura 11** - Redução da concentração de nitrato em função do tempo sob diferentes densidades de corrente aplicada, mantendo-se constante  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

**Figura 12** - a) Estudo do comportamento cinético de pseudo primeira ordem b) Estudo do comportamento cinético de pseudo segunda ordem, em função do tempo sob diferentes densidades de corrente aplicada ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ), concentração de nitrato fixa (50 mg/L) e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1M.

**Figura 13** - Redução da concentração de nitrato em função do tempo sob diferentes concentrações de nitrato e densidade de corrente fixa de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1M.

**Figura 14** - a) Estudo do comportamento cinético de pseudo primeira ordem; b) Estudo do comportamento cinético de pseudo segunda ordem, em função do tempo sob diferentes concentrações de nitrato (mg/L), densidade de corrente fixa de  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M.

**Figura 15** - Diagrama de Pareto do planejamento fatorial completo mostrando a influência das variáveis estudadas (densidade de corrente, concentração e tempo).

**Figura 16** - Representação gráfica da influência das variáveis: tempo (a), densidade de corrente (b) e concentração (c) na remoção de nitrato via eletroquímica.

**Figura 17** - Superfície de resposta para o percentual de remoção de nitrato em função da densidade de corrente e do tempo.

**Figura 18** - Redução da concentração de nitrato em função do tempo, sob diferentes pH, densidade de corrente  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , concentração inicial de nitrato  $50 \text{ mg/L}$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ M}$ .

**Figura 19** - a) Estudo do comportamento cinético de pseudo primeira ordem; b) Estudo do comportamento cinético de pseudo segunda ordem, em função do tempo sob diferentes pH, concentração de nitrato  $50 \text{ mg/L}$ , densidade de corrente  $10 \text{ mA/cm}^2$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ M}$ .

**Figura 20** - Comparação da eficiência do processo eletroquímico nos ensaios realizados em água mineral comercial e em água destilada, com densidade de corrente de  $10 \text{ mA/cm}^2$ , concentração inicial de nitrato de  $50 \text{ mg/L}$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ M}$ .

**Figura 21** - - a) Estudo do comportamento cinético de pseudo primeira ordem b) Estudo do comportamento cinético de pseudo segunda ordem, com água mineral comercial, em função do tempo, concentração de nitrato  $50 \text{ mg/L}$ , densidade de corrente  $10 \text{ mA/cm}^2$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ M}$ .

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1** – Condições operacionais no estudo da variação de densidade de corrente.

**Tabela 2** – Condições operacionais no estudo da variação da concentração de  $\text{NaNO}_3$ .

**Tabela 3** – Fatores e níveis avaliados no planejamento fatorial  $2^3$ , com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1M e pH = 6.

**Tabela 4** – Matriz de um planejamento experimental  $2^3$ .

**Tabela 5** – Características físico-química e química da matriz real. Dados fornecidos pelo fabricante no rótulo do produto.

**Tabela 6** – Constantes cinéticas (k) e coeficiente de variação ( $R^2$ ) obtidos nas reações de redução remoção de nitrato em função da densidade de corrente, da concentração de nitrato, do pH e da matriz nos seus comportamentos cinéticos, matendo-se fixo o  $\text{NaSO}_4$  - 0,1M.

**Tabela 7** – Consumo energético para redução da concentração de  $\text{NaNO}_3$  em solução sob diferentes variáveis.

**Tabela 8** – Resultado da ANOVA para a variável-resposta (% de remoção) do planejamento fatorial  $2^3$  dos estudos das reações eletroquímicas, FV – Fonte de Variação, SQ – Soma Quadrática, GL – Grau de Liberdade, MQ – Média Quadrática.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2 OBJETIVO</b> .....	16
2.1 Objetivo Geral.....	16
2.2 Objetivos específicos.....	16
<b>3 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	17
3.1 Água.....	17
3.1.1 Água subterrânea.....	18
3.1.2 Água superficial.....	19
3.1.3 Reservatório.....	19
3.2 Consumo e uso da água.....	20
3.2.1 Irrigação.....	21
3.2.2 Abastecimento.....	22
3.2.3 Indústria.....	23
3.3 Qualidade das águas.....	24
3.3.1 Estação de Tratamento de Água.....	26
3.4 Ciclo do Nitrogênio.....	28
3.5 Nitrato.....	30
3.5.1 Fontes de poluição por nitrato.....	31
3.5.2 Consequências do excesso de nitrato.....	32
3.5.3 Técnicas de identificação e remediação de nitrato.....	33
3.6 Processos Eletrolíticos.....	35
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	37
4.1 Reagentes.....	37
4.2 Equipamentos e acessórios.....	37
4.3 Água simulada.....	37
4.4 Estudo da eficiência da reação eletroquímica.....	37
4.4.1 Estudo da variação da densidade de corrente.....	38
4.4.2 Estudo da variação da concentração de Nitrato.....	39
4.4.3 Planejamento experimental.....	40
4.4.4 Estudo da variação do pH.....	41
4.4.5 Estudo da matriz.....	42
4.5 Análise Espectrofotométrica.....	42

<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>44</b>
5.1 Efeito da densidade de corrente.....	44
5.2 Efeito da concentração de nitrato.....	50
5.3 Análise estatística.....	52
5.4 Efeito do pH.....	56
5.5 Efeito da matriz.....	58
<b>6. CONCLUSÃO.....</b>	<b>61</b>
<b>7. PERSPECTIVAS.....</b>	<b>62</b>
<b>8. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>63</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) é apontado como contaminante que apresenta grande frequência em corpos d'água, sejam eles subterrâneos ou superficiais. A detecção e quantificação desses íons é objeto de interesse da esfera ambiental, científica e saúde pública, devido a sua alta mobilidade, podendo atingir extensas regiões, e suas consequências no meio ambiente e na qualidade de vida dos indivíduos. (AYDIN et al., 2005).

A poluição via nitrato pode ocorrer por vários caminhos, os chamados pontuais: decomposição de resíduos orgânicos; sistemas de saneamento, efluentes de águas residuais, sendo esta poluição mais fácil de ser monitorada e tratada; e os não pontuais: fertilizantes, pesticidas etc., sendo esta de difícil coleta e tratamento (ARAUZO et al., 2015; GU et al., 2013).

O aumento da carga de nitrato pode acarretar inúmeros danos, prejudicando desde os animais e plantas, através de reações tóxicas ou depleção de oxigênio ( $\text{O}_2$ ), até à saúde pública, sendo agente precursor de fechamento de poços, redução das fontes de água potável disponíveis, eutrofização dos mananciais, câncer de estômago ou de esôfago e diminuição do funcionamento de glândulas da tireoide, por exemplo (PARRIS, 2011; ZHAI et al., 2017).

Segundo o Ministério da Saúde (2011), para que a água seja potável e adequada ao consumo humano, deve apresentar características microbiológicas, físicas e químicas que atendam a um padrão de potabilidade estabelecido. Dessa forma, o mesmo fixou um padrão de concentração de nitrato em água potável de no máximo  $10 \text{ mg/L NO}_3^- \text{N}$ , tendo em vista que o teor de nitrato que águas subterrâneas conseguem dissolver varia de 0,1 a  $10 \text{ mg/L}$  (BARBOSA, 2005).

Diante disso, vários mecanismos são empregados para remoção de nitrato e podem ser classificados em métodos físicos, químicos e biológicos. Técnicas físico-químicas não removem o nitrato, mas convertem-no a uma sequência de compostos como nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), amônia ( $\text{NH}_3$ ), óxido nítrico ( $\text{NO}$ ), que são tratados no mesmo sistema operacional, tendo uma eliminação segura (JENSEN et al., 2012).

Atualmente há vários estudos visando o desenvolvimento de tecnologias eficientes para a remoção de nitrato de águas residuais como, por exemplo, os processos nano tecnológicos (TYAGI et al., 2018) e adsorção (LAZARATOU et al., 2020).

A desnitrificação via mecanismos eletroquímicos tornou-se um método alternativo significativo para descarte de nitrato, visto que o processo pode ser operado através de um reator simples, que não gera efluentes secundários, que não necessitam da adição de produtos químicos e que não requer tratamentos posteriores, já que não há contaminação microbiana (DASH; CHAUDHARI, 2005).

Nesse contexto, o objetivo principal deste trabalho é avaliar a eficiência do processo eletroquímico na remoção de nitratos em águas, comparando os desempenhos obtidos através de fatores operacionais essenciais, sendo avaliada a densidade de corrente, concentração inicial de nitrato, tempo, pH, consumo energético e cinética da reação. Neste estudo foram utilizados eletrodos de ADE comercial como ânodo e cátodo.

## **2 OBJETIVO**

### **2.1 Objetivos Gerais**

Avaliar a eficiência do processo eletroquímico na remoção de nitrato, utilizando ânodos dimensionalmente estáveis como material eletródico.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Avaliar a influência das variáveis densidade de corrente, concentração inicial de nitrato, tempo e pH, bem como o consumo energético e a cinética química na eficiência do processo.
- Determinar estatisticamente a significância das variáveis experimentais.
- Avaliar a influência da matriz (água real) na eficiência do processo de remoção de nitrato.

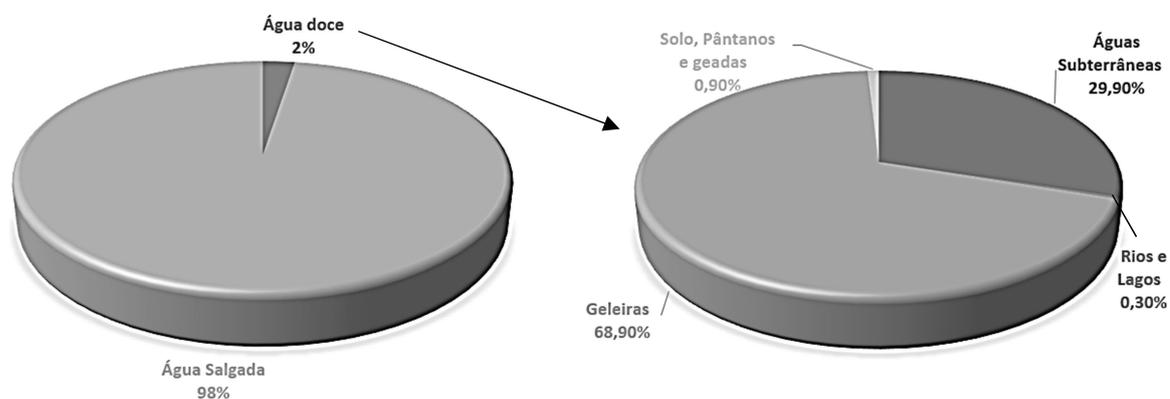
### 3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

#### 3.1 Água

A água é fundamental para a manutenção da vida, sendo o constituinte inorgânico mais abundante na matéria viva (SAMAE). Foi de extrema importância para a formação da civilização humana, encontrando-se em elevadas proporções na constituição dos seres vivos incluindo o homem, no qual atinge cerca de 70% de seu peso, sendo essencial para todas as funções orgânicas. É considerada um recurso natural de valor econômico e social, essencial à vida, à manutenção dos ecossistemas e um bem universal e de direito a todos (FUNASA, 2006).

A superfície da terra é composta por 75% de água e 25% de terras emersas, acima da água. Estima-se que aproximadamente 98% da água existente no planeta é salgada e somente 2,0% de água doce, da qual 69% está concentrada nas geleiras, 30% em águas subterrâneas, 0,3% encontra-se nos rios e lagos e 0,9% nos solos, pântanos e geadas (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2007). A figura 1 apresenta a disposição de água em todo o planeta.

**Figura 1** – Distribuição de água no planeta.



Fonte: (SANTOS; SOUZA, 2020), adaptado.

Em termos globais, o Brasil é o país que possui uma grande quantidade de água. Estima-se que o país possua cerca de 12% da disponibilidade de água doce do planeta, mas a distribuição natural desse recurso não é equilibrada. A região Norte, por exemplo, concentra aproximadamente 80% da quantidade de água disponível, mas representa apenas 5% da população brasileira (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2007).

A água tem uma contribuição fundamental para a saúde e o bem-estar dos seres humanos, auxiliando no controle e prevenção das doenças, nos hábitos higiênicos e nos serviços de limpeza pública; nas práticas esportivas e recreativas e na segurança coletiva, como meio de combate ao incêndio. A economia mundial pode ser muito mais afetada quando há gastos para tratar a água contaminada ou uma doença gerada por ela do que quando prevenimos a degradação dos recursos hídricos (VIEIRA et al., 2006).

### 3.1.1 Água subterrânea

As águas subterrâneas são formadas pelo excedente das águas de chuvas que percorrem camadas abaixo da superfície do solo e preenchem os espaços vazios entre as rochas. É por meio da infiltração que a água de chuva penetra por gravidade nos interstícios do solo, chegando até as camadas de saturação. Tais formações geológicas permeáveis são chamadas de aquíferos ou lençol freático. Dessa forma, os aquíferos são provedores de água para consumo humano e também para a vegetação terrestre (FUNASA, 2006).

Desempenha um papel essencial na manutenção da umidade do solo, do fluxo dos rios, lagos e brejos. Apesar de serem encontradas em poros e fissuras milimétricas das rochas e dependerem das condições climatológicas, estas águas ocorrem em grande extensão, sendo 100 vezes mais abundantes que as águas superficiais (SHIKWMANOV, 1998).

As águas subterrâneas, em geral, são mais bem protegidas, de boa qualidade e com propriedades físico-químicas adequadas a diversos usos, incluindo o consumo humano (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2007). Porém podem estar sujeitas a fontes de contaminações naturais que limitam o seu uso, decorrentes das características do solo, tais como ferro, manganês, arsênio fluoretos e compostos nitrogenados (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2006). Segundo FOSTER et al., (2002) podem existir diversas causas para a deterioração da qualidade em um aquífero e classifica como contaminantes principais: os microrganismos patogênicos, nitrato ou amônio, cloreto, sulfato, carbono orgânico dissolvido, pesticidas etc.

Um indicador de poluição difusa de água subterrânea é o nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), uma vez que sua origem está relacionada às atividades agrícolas e esgotos sanitários. O nitrato é uma forma estável de nitrogênio em condições anaeróbias, podendo ser considerada persistente e sua remoção da água para atender ao padrão de potabilidade, por vezes, é tecnicamente inviável, prejudicando o abastecimento público e privado (CETESB, 2018).

### 3.1.2 Água superficial

As águas superficiais são aquelas que não penetram no solo, acumulam-se na superfície, escoam e dão origem a rios, riachos, lagoas, mananciais e córregos. Por esta razão, elas são consideradas uma das principais fontes de abastecimento de água potável do planeta (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2007; FUNASA, 2006).

Uma das características que mais se destaca neste tipo de água é o constante processo de movimento e troca com outras áreas e reservatórios superficiais. É através deste processo que é feita a troca de nutrientes, favorecendo a multiplicação do ecossistema e sendo fundamental para manter o equilíbrio ambiental entre a fauna e a flora (Pensamento Verde, 2014).

Decorrente das diversas trocas com o meio ambiente, não é recomendado a utilização dessas águas para consumo humano sem um tratamento prévio adequado. Diante disso, mesmo que elas pareçam ser limpas e puras, a ingestão pode ocasionar inúmeros problemas à saúde por meio de uma série de contaminantes. (Pensamento Verde, 2014).

### 3.1.3 Reservatório

Os reservatórios e sistemas hídricos estão localizados em regiões estratégicas que acumulam e controlam a passagem de águas, tendo como principal destino o abastecimento de várias casas no Brasil e no mundo. O Sistema Cantareira, por exemplo, é um dos maiores do mundo, abrangendo seis reservatórios e é responsável por fornecer água para milhões de pessoas na capital do estado de São Paulo (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2007).

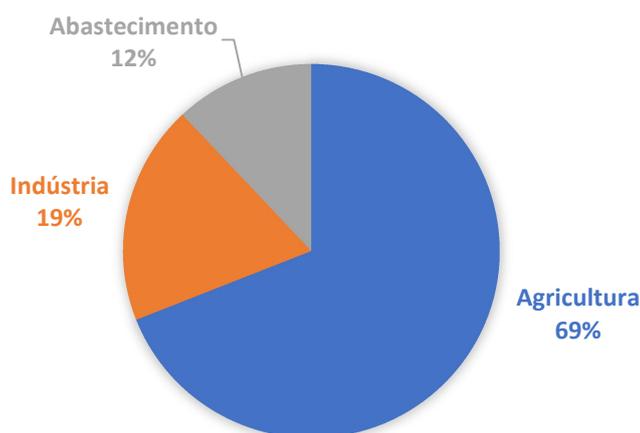
A prática de armazenar a água em reservatórios é bastante antiga, visto que o motivo é ter uma reserva nos períodos de falta de chuva e promover o equilíbrio entre a oferta e a demanda por água. Reservatórios também têm sido construídos para a geração de energia, turismo e recreação, navegação e controle de cheias (VIEIRA et al., 2006).

Os reservatórios domiciliares são os pontos fracos do sistema, onde a água está mais sujeita à contaminação. Devem ser dotados de tampas, protegidos contra a entrada de insetos, roedores, aves e outros animais, livres de vazamentos e infiltrações.

### 3.2 Consumo e uso da água

O consumo diário de água é bastante diversificado em todo o planeta e tem aumentado de forma constante no mundo, em função do crescimento populacional, do desenvolvimento econômico e das mudanças nos padrões de consumo, entre outros fatores. (ONU, 2017). Conforme as estimativas da UNESCO, com o ritmo atual de crescimento demográfico e sem estabelecer um consumo sustentável da água, em 2025 o consumo humano pode chegar a 90%, restando apenas 10% para os outros seres vivos do planeta (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2006). A figura 2 apresenta a distribuição do consumo de água no mundo.

**Figura 2** – Consumo de água no mundo.



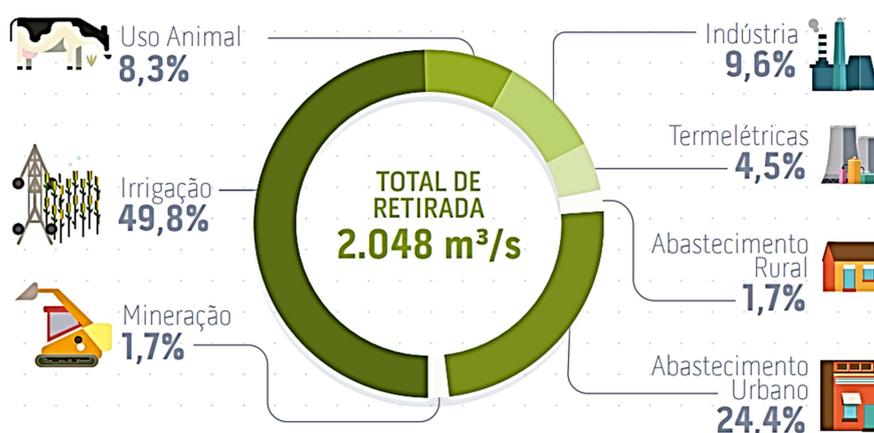
Fonte: (ONU, 2019), adaptado.

Qualquer atividade humana que altere as condições naturais das águas é considerada um tipo de uso, podendo ser classificado como uso consuntivo ou não consuntivo. Os usos consuntivos são todos aqueles que retiram água do manancial para sua destinação, como a irrigação, a utilização na indústria e o abastecimento humano. Já os usos não consuntivos não envolvem o consumo direto da água, como: o lazer, a pesca e a navegação, pois aproveitam o curso da água sem consumi-la (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2017).

A preocupação com o consumo de água se agrava quando a quantidade de água doce, da qual também necessita a própria natureza, tem múltiplos usos, sendo utilizada, ao mesmo tempo, por todos os habitantes do planeta e muitas vezes de forma pouco sustentável (VIEIRA et al., 2006).

No Brasil, os usos da água são estimados por setor usuário e município, sendo a agricultura irrigada, o abastecimento urbano e a indústria responsáveis por 85% das retiradas de água em corpos hídricos (figura 3), equivalente a 2,048 milhões de litros por segundo. Conforme a Agência Nacional de Águas - ANA (2019) todos os usos continuarão se expandindo nos próximos anos, com exceção do abastecimento humano rural, que deverá cair com a redução da população no meio rural.

**Figura 3** – Demanda de água retirada por setor no Brasil.



Fonte: (ANA, 2019).

A resolução da ONU enfatiza que o desenvolvimento sustentável e a gestão integrada dos recursos hídricos são cruciais para alcançar os objetivos sociais, econômicos e ambientais (ONU, 2017).

### 3.2.1 Irrigação

A irrigação corresponde à atividade agrícola, que utiliza um conjunto de equipamentos e técnicas, aplicadas para suprir à deficiência total ou parcial de água utilizada para o cultivo e considerada a prática que mais consome água no Brasil e no mundo. Apesar de ser bastante aplicada na agricultura, a irrigação também está relacionada com a manutenção de gramados, parques e jardins. A prática de irrigação, principalmente voltada para a agricultura, necessita de água em quantidade e boa qualidade (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2017).

O Brasil é responsável por 52% das retiradas de água dos corpos hídricos e por 68% do consumo, isto é, da água que não retorna diretamente aos corpos d'água. Atualmente, o Brasil está entre os países com maior área irrigada do planeta, embora ainda utilize apenas

uma pequena parte do seu potencial para a atividade (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2017).

Os métodos de irrigação podem ser agrupados em quatro tipos, de acordo com a forma de aplicação da água: a) irrigação por superfície, a água é disposta na superfície do solo, sendo controlada para aproveitamento das plantas b) irrigação subterrânea, se dá abaixo da superfície do solo, formando e/ou controlando o lençol freático, podendo ser aproveitada pelas raízes das plantas c) irrigação por aspersão, a água é introduzida sob pressão acima do solo, na forma de chuva artificial d) irrigação localizada, se dá pela aplicação em áreas bem limitadas, através de pequenos volumes de água, sob pressão e com alta frequência (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUA, 2017).

Não existem sistemas de irrigação ideal, porém, através do uso racional da água, exigências legais e mecanismos de gestão como a outorga de direito de uso de recursos hídricos, potencializam a sustentabilidade da atividade, o aumento da eficiência e a consequente redução do desperdício e contaminação (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2017).

### 3.2.2 Abastecimento

O abastecimento engloba o uso doméstico, urbano e rural e os setores comerciais e de serviços. Considerado como o segundo maior uso do país, correspondendo por 24% da água retirada e 11 % do consumo, o abastecimento ocorre de forma concentrada no território, acarretando em crescente preocupação com os sistemas produtores de água (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2019).

A retirada da água do meio ambiente ocorre através de sistemas de abastecimento de água, que consiste na adequação de suas características e transporte para o fornecimento das comunidades, de acordo com a demanda populacional (FUNASA, 2006).

Algumas comunidades captam água subterrânea para abastecimento público, mas a maioria delas se aproveita de águas superficiais que após o tratamento é distribuída para as residências e indústrias. As fontes responsáveis pelo abastecimento de uma região são chamadas de mananciais (VIEIRA et al., 2006).

De acordo com a Organização das Nações Unidas – ONU (2017), entre as causas de abastecimento inadequado de água incluem o uso ineficiente, degradação da água pela poluição e a superexploração das reservas de águas subterrâneas. Decorrentes desses fatores,

já existem ações corretivas que objetivam alcançar uma melhor gestão dos escassos recursos de água potável, com foco principal na oferta, demanda, quantidade e qualidade.

### 3.2.3 Indústria

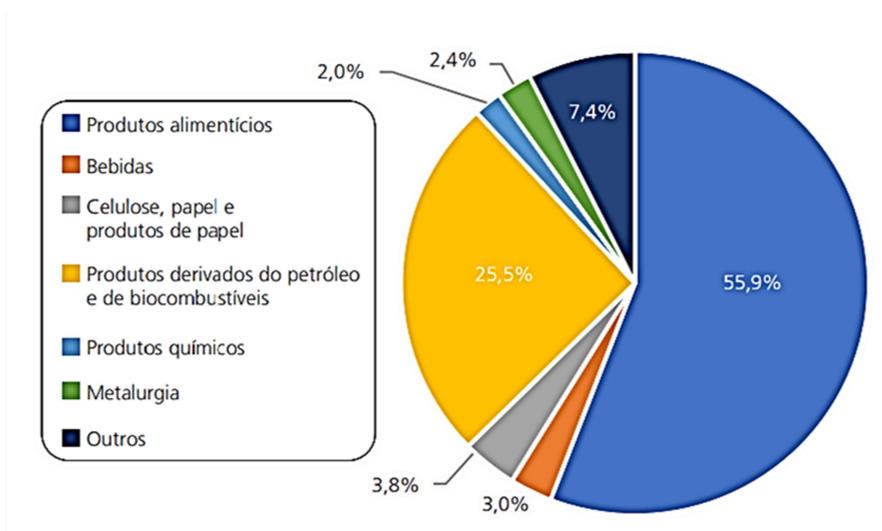
O âmbito industrial, na estimativa nacional de usos da água, corresponde por cerca de 22% do consumo e 9,1% da retirada total de água, o terceiro maior uso, atrás do abastecimento urbano e da agricultura irrigada. As atividades industriais encontram-se concentradas em polos e com elevada participação em regiões mais desenvolvidas, nas quais o uso da água limpa tende a ser intensivo e diversificado. (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2017).

O consumo industrial corresponde à parcela da água que não retorna ao corpo hídrico ou ao tratamento de efluentes gerados, decorrentes da sua incorporação no produto, evaporação ou por não está adequada para reuso ou outras aplicações (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2017).

De acordo com a Agência Nacional de Águas (2017), a necessidade e intensidade do uso de água na indústria estão vinculadas ao tipo de produto e/ou serviço que está sendo produzido e os processos industriais associados. Em relação à aplicação de água no processo produtivo, observam-se diversas funções como: na matéria-prima e reagentes; solventes de substâncias sólidas, líquidas e gasosas; e lavagem de materiais, equipamentos e instalações.

Acerca das tipologias industriais, podem-se destacar as indústrias de fabricação de produtos alimentícios, fabricação de bebidas, celulose, papel e produtos de papel, produtos derivados do petróleo e de biocombustíveis, produtos químicos e metalurgia, que juntas correspondem cerca de 90% das vazões consumidas da industrial nacional, sendo consideradas as indústrias com maior hidro intensividade no Brasil (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2017). A figura 4 destaca as vazões de consumo por divisão setorial no Brasil.

**Figura 4** – Relação de vazões consumidas por setor industrial.



Fonte: ANA, 2017.

Dessa forma, com os mais variados ramos industriais e das tecnologias adotadas, os efluentes industriais gerados em cada uma, ao decorrer dos processos, podem ser constituídos de resíduos tóxicos, como metais pesados e cargas orgânicas e inorgânicas. Ao ser lançada nos corpos receptores, a água contaminada pode provocar entre muitos danos ambientais e a saúde humana (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2006).

Atualmente, é possível notar-se que a preocupação com a eficiência do uso da água vem ocupando lugar de destaque nas estratégias competitivas das indústrias nacionais, principalmente daquelas que necessitam intensivamente desse recurso em setores com maior participação nos mercados consumidores (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2017).

Portanto, a água que chega até nós, ou que é utilizada de alguma forma, também retorna para a natureza. Captada de um córrego, rio, lago ou reservatório e, a depender da finalidade, levada até uma ETA – Estação de Tratamento de Água para se tornar potável, ficando armazenada em reservatórios, de onde será distribuída por meio das redes adutoras para as nossas torneiras (VIEIRA et al., 2006).

### 3.3 Qualidade da água

Água em boa qualidade e em condições adequadas possui parâmetros microbiológicos, físicos, químicos e radioativos, bem como limites que asseguram que o seu consumo não ofereça riscos à saúde (ONU, 2018). Sua qualidade está diretamente relacionada à segurança

hídrica, requisito que garante quantidade e qualidade admissível de água para abastecimento, alimentação e preservação de ecossistemas, estando associada a níveis aceitáveis de riscos. (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2015).

A poluição da água é a emissão de todas as substâncias sólidas, líquidas ou gasosas, que causem contaminação, prejudicando a qualidade das águas superficiais e subterrâneas, tornando-a potencialmente nocivas, comprometendo sua utilização para uso doméstico, agrícola, recreativo, industrial e danos à flora e fauna (PCJ, 2005).

O declínio na qualidade da água tornou-se uma questão global, estando diretamente relacionado às atividades antropogênicas, decorrente da urbanização, que é fonte de cargas poluidoras pontuais de origem doméstica e/ou industrial e pelas cargas difusas urbanas e rurais das atividades agrícolas e de mineração (CETESB, 2018).

As fontes poluidoras pontuais são aquelas nas quais os poluentes atingem um determinado corpo de água de forma concentrada, com localização definida e de forma contínua. Águas residuárias como efluentes domésticos e descargas industriais são consideradas a maior fonte de poluição pontual dos corpos hídricos (LIMA et al., 2016). Já as cargas poluidoras não pontuais, também chamadas de cargas difusas, são decorrentes de ações dispersas e chegam aos corpos hídricos de forma intermitente, sendo de difícil identificação, medição e controle (LIBOS et al., 2003).

Em grandes centros urbanos existem elevada concentração populacional e intensa demanda pelos recursos hídricos, que, em diversos casos, são afetados pelas poluições, acarretando a deterioração da água e tornando o abastecimento público um grande desafio (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2019). Isso gera sérias consequências não apenas para o meio ambiente, mas também para a saúde e o bem-estar da população e para o desenvolvimento socioeconômico geral da região.

No Brasil, a Portaria do Ministério da Saúde nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011, determina os mecanismos de controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano, devendo apresentar características microbiológicas, físicas e químicas que atendam ao padrão de potabilidade estabelecido. Por isso, antes de chegar às torneiras das casas, a água deve passar por estações de tratamento, onde são realizados processos de desinfecção para garantir seu consumo sem riscos à saúde (ONU, 2018).

Grande parte dos estados brasileiros monitora a qualidade das águas superficiais em suas respectivas regiões, utilizando diferentes padrões e critérios, os quais são enviados à Agência Nacional de Águas. As avaliações e padrões da qualidade da água são indispensáveis

para o gerenciamento, desenvolvimento e preservação dos recursos hídricos (JUNG et al., 2019).

Dessa forma a Resolução 357/2005 da CONAMA, que dispõe sobre a classificação dos corpos hídricos e diretriz ambientais para o seu enquadramento, estabelece padrões de qualidade de águas doces através, também, de parâmetros inorgânicos, o qual dispõe um limite máximo para concentração de nitrato igual a 10 mg/L N, por exemplo (CONAMA, 2011).

### **3.3.1 Estação de Tratamento de Água**

A definição do método de tratamento de água necessário para atender aos padrões de potabilidade estabelecido pelas portarias (Portaria nº 1.469/2000 do Ministério da Saúde) e legislações (CONAMA 357) depende da qualidade físico-química e bacteriológica da água captada (FUNASA, 2006).

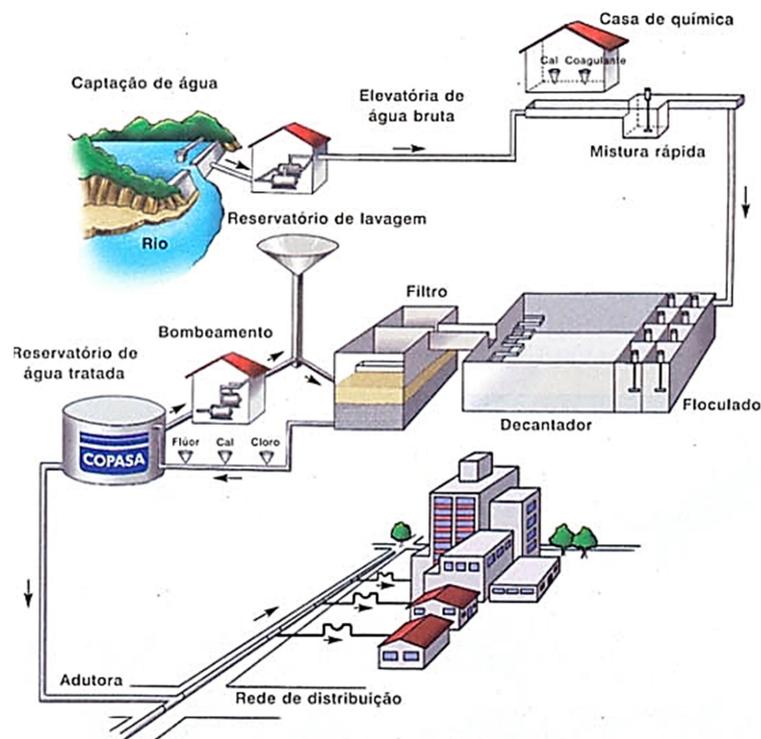
O tratamento realizado nas estações de tratamento de água (ETA) consiste na melhoria das características físicas, químicas e bacteriológicas, tornando-a viável para consumo. Porém nem toda água pode ser utilizada, visto que cada tratamento possui suas limitações, sendo necessária uma prévia avaliação do tipo de água/efluente que chega à estação e se os métodos convencionais são suficientes e adequados (FUNASA, 2006).

O processo convencional de uma ETA é dividido basicamente em sete etapas que necessitam de acompanhamento dos padrões de qualidade e controle na dosagem de produtos químicos (figura 5). As fases do tratamento são:

- **Coagulação:** É a etapa inicial do processo, na qual ocorre a adição de sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), seguida de agitação brusca da água. Com isso, as partículas sólidas contaminantes são agregadas facilmente.
- **Floculação:** Etapa seguinte à coagulação, característica por haver uma mistura lenta da água a fim de provocar a formação de flocos maiores com as partículas, contribuindo para a etapa posterior.
- **Decantação:** Também conhecida como clarificação, na qual a água passa por grandes tanques (decantadores) para separar os flocos de sujeira formados na etapa anterior, que se acumulam no fundo do decantador. É a partir dessa etapa que começa a coleta superficial da água.

- Filtração: Nessa etapa a água passa por filtros/tanques formados por camadas de pedras, areia e carvão antracito, que são responsáveis por reter as pequenas impurezas que ainda ficou da fase anterior.
- Pós-alkalinização: Onde ocorre o ajuste do pH da água afim de evitar corrosão ou incrustação das tubulações.
- Desinfecção: Etapa importantíssima, pois é feita a adição de cloro ou hipoclorito de sódio, garantindo que água fique livre de microrganismos causadores de doenças.
- Fluoretação: Ocorre a adição de flúor para evitar a proliferação de caries e doenças bucais.

**Figura 5** – Etapas do tratamento de água de uma ETA.



Fonte: (ARPA, 2018).

Depois de tratada e dentro dos padrões estabelecidos, a água é distribuída à população através de um sistema de reservatórios e adutoras (SAMAE, 2019).

As estações de tratamento de água são projetadas para minimizar características como: turbidez, cor, odor, microrganismos patogênicos entre outros, porém não possuem etapas específicas para a remoção de compostos nitrogenados, entre eles o nitrato (RIBEIRO et al., 2018). Os métodos convencionais utilizados nas ETAs, quando aplicados em águas que possuem alta concentração de nitrato, por exemplo, acabam não sendo tão eficientes, visto

que na etapa física (filtração) esse contaminante pode ser parcialmente removido do meio líquido ficando adsorvido na superfície do material adsorvente, sendo um fator preocupante, pois o mesmo terá que ser posteriormente tratado para sua reutilização, bem como a capacidade de saturação do material adsorvente (GONZALES et al., 2006).

### 3.4 Ciclo do nitrogênio

O nitrogênio (N) é um elemento de especial importância na manutenção dos seres vivos, pois além de constituir 78,08% do ar atmosférico, que é vital para a sobrevivência de grande parte dos organismos, está presente no metabolismo de ecossistemas aquáticos, sendo utilizado como nutriente por diversos organismos. Na litosfera é encontrado em rochas, no fundo dos oceanos e nos sedimentos (FUNASA, 2007).

Cerca de 95% do nitrogênio encontrado nos solos estão na forma de nitrogênio orgânico, entretanto pode ser encontrado em condições gasosas ( $N_2$ ), sua forma mais estável, assim como em espécies inorgânicas minerais oxidadas ( $NO_3^-$ ) ou reduzidas ( $NH_3$ ). Estas espécies são produzidas através da atividade de bactérias fixadoras de nitrogênio e/ou por processos fotoquímicos, nos quais é convertido em espécies oxidadas que são levadas as superfícies por precipitação (CHAPELLE, 2000).

Através de reações físicas, químicas e biológicas, o nitrogênio é transformado constantemente em suas variadas formas, entre elas: nitrato, sua forma mais oxidada e íon amônio ( $NH_4^+$ ), sua forma mais reduzida. Entre essas transformações, destaca-se o ciclo do nitrogênio, caracterizado por um encadeamento de reações de oxirredução que resulta na geração de energia para a sobrevivência de microrganismos (AGRÍCOLAS, [s.d.]; FERNANDES; FILHO, 2008).

O ciclo do nitrogênio pode ser dividido em três principais rotas, com mecanismos específicos e subprodutos diferentes, descritas abaixo e ilustradas na figura 6.

#### 1) Fixação:

É caracterizada pela captura do nitrogênio na atmosfera para conversão em formas mais adequadas para processos químicos, entre elas: nitrito, nitrato e amônia. Esta transformação pode ocorrer por meio de alguns processos como:

- Fixação biológica: Decorrente da relação de simbiose entre espécies de plantas e bactérias presentes no solo. Tal relação caracteriza-se pelo consumo de amoníaco pelas plantas, produzido pelas bactérias presentes nos caules de vegetações.

- Fixação atmosférica: Através da absorção de alta energia, advinda de raios, pelas moléculas de nitrogênio, acarretando a quebra da molécula e permitindo novas ligações com outras moléculas de oxigênio presentes no ar, formando assim monóxido de nitrogênio (NO). Sua contribuição é cerca de 8% de todo nitrogênio fixado.

- Fixação industrial: Por meio do processo de Haber-Bosch (Eq. (1)), no qual torna possível gerar amoníaco através de nitrogênio gasoso e hidrogênio (H<sub>2</sub>), com objetivo de utilizá-lo como fertilizantes, cuja demanda mundial é de aproximadamente 40%.



## 2) Nitrificação:

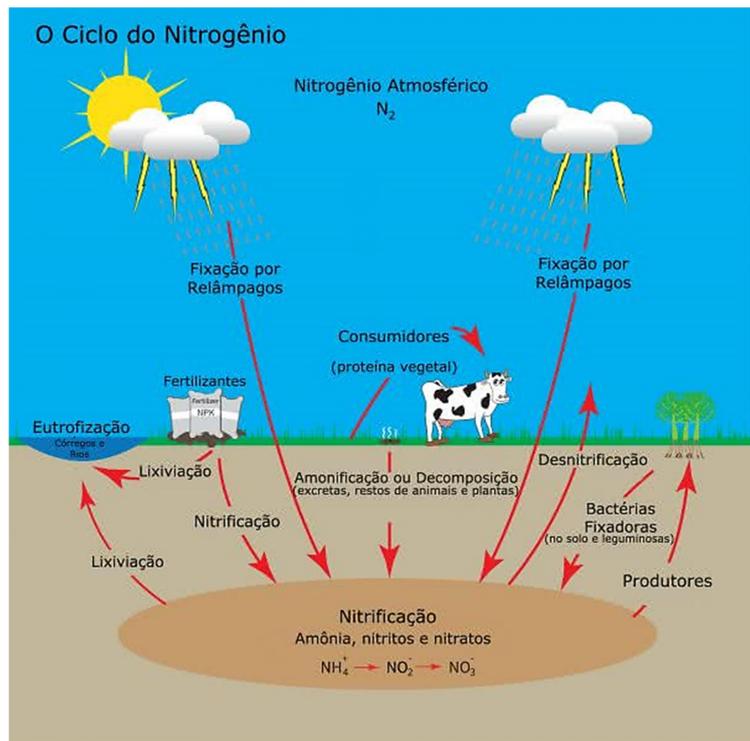
É a etapa em que ocorrem reações de oxidação do amoníaco para geração de nitratos. É realizado basicamente por bactérias quimioautotróficas em duas fases: transformação do amoníaco em nitrito e em seguida a conversão de nitritos em nitratos (Eq. (2) e (3)).



## 3) Desnitrificação:

Etapa na qual o nitrogênio volta à atmosfera em sua forma gasosa, através da atividade de espécies de bactérias como: *Pseudomonas* e *Clostridium* em meio anaeróbio, isto é, sem a presença de oxigênio. Esse processo se dá basicamente pela redução de nitratos e nitritos, em virtude da ausência de oxigênio, como forma de respiração, levando a formação de gás nitrogênio (LIMA, 2008).

**Figura 6** - Representação do ciclo do nitrogênio.



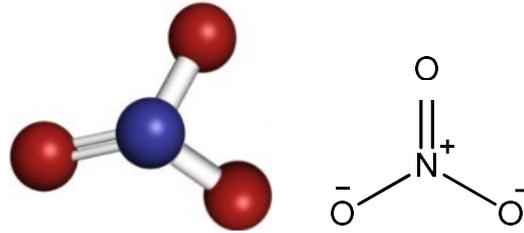
Fonte: (NERI, 2016)

Cada via desse ciclo é de suma importância para a manutenção tanto de solos quanto de ambientes aquáticos. Em superfícies de lagos, meio aeróbio, o nitrogênio é encontrado em sua forma mais oxidada ( $NO_3^-$ ), uma vez que, em ambientes anaeróbios como no fundo dos lagos, o nitrogênio está presente em suas formas mais reduzidas ( $NH_3$  e  $NH_4^+$ ). A presença de compostos nitrogenados, advindos de matéria orgânica, é um indicador de poluição recente ou remota, isto é, quanto mais espécie oxidada de nitrogênio mais remota é a poluição, portanto, o nitrogênio amoniacal aponta uma recente contaminação e nitrato uma poluição mais antiga, tornando-se assim objetos de estudos para sua remediação em ambientes aquáticos. (FUNASA, 2007).

### 3.5 Nitrato

O íon nitrato (figura 7) é a forma mais abundante de nitrogênio nos solos, tendo alta solubilidade em água ( $874 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $20^\circ\text{C}$ ) e facilmente arrastado por lixiviação chegando, juntamente com os sólidos, aos corpos hídricos, sendo a principal fonte de nitrogênio agregada a contaminação de águas (RESENDE, 2002; MEURER, 2004).

**Figura 7** - Estrutura química do íon nitrato.



Fonte: (FOGAÇA, 2020).

Em todo o mundo, o nitrato é apontado como contaminante que apresenta a maior frequência em corpos d'águas, sejam eles subterrâneos ou superficiais. Sua detecção e quantificação é objeto de interesse da esfera ambiental, científica e da saúde pública, devido a sua alta mobilidade, podendo atingir extensas regiões, e suas consequências. (AYDIN et al., 2005; VARNIER, 2010).

O teor de nitrato que águas subterrâneas conseguem dissolver varia de 0,1 a 10 mg/L, entretanto pode alcançar valores de aproximadamente 200 mg/L, sendo 1.000 mg/L em situações extremas (BARBOSA, 2005). Diferentes países e organizações também determinam padrões para a concentração de nitrato em água potável. A Organização Mundial da Saúde (OMS) e a Europa estabelecem o limite de 11,3 mg/L  $\text{NO}_3^- \text{N}$ , enquanto que a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA) e o Ministério da Saúde do Brasil fixam um padrão de 10 mg/L  $\text{NO}_3^- \text{N}$  e a na China, para águas subterrâneas, define o limite de 20 mg/L  $\text{NO}_3^- \text{N}$  (ZHAI et al., 2017).

### **3.5.1. Fontes de poluição por nitrato**

As atividades agrícolas, através do uso de fertilizantes nitrogenados orgânicos e sintéticos, e mudanças demográficas são as principais responsáveis pelo excesso desses íons em corpos hídricos. Isso ocorre devido à tendência de o nitrato permanecer mais em solução nas camadas superficiais dos solos, ficando favorável ao processo de lixiviação e assim, a percolação nos aquíferos com o decorrer do tempo (BHUMBLA, 2001).

A poluição via nitrato pode ocorrer por vários caminhos, os chamados pontuais: decomposição de resíduos orgânicos; sistemas de saneamento, manutenção inadequada de redes de esgoto, sistema sépticos, lagoas leiteiras, efluentes de águas residuais e pecuária intensiva; e os não pontuais: fertilizantes, pesticidas, aplicação de esterco, metais pesados etc. (“Água : Contaminação da Água”, 2002; ARAUZO; MARTÍNEZ, 2015; GU et al., 2013)

O grau de contaminação por nitrato está associado à quantidade presente ou adicionada indiretamente no solo e sua permeabilidade, condições climáticas, manejo da irrigação e profundidade dos lençóis freáticos. A presença de nitrato em sistema aquático torna-se também um indicativo de contaminação por outras substâncias potencialmente danosas, advindas, por exemplo, de fertilizantes minerais (BHUMBLA, 2001).

### **3.5.2. Consequências do excesso de nitrato**

O acúmulo de nitrato pode acarretar inúmeros danos, prejudicando desde os animais e plantas, através de reações tóxicas ou depleção de oxigênio, até à saúde pública, sendo agente precursor de fechamento de poços e redução das fontes de água potável disponíveis (PARRIS, 2011; ZHAI et al., 2017). De acordo com a CETESB (2019), entre os anos de 2016 e 2018 no estado de São Paulo, foram realizadas análises de nitrato em pontos de rede de monitoramento de qualidade de águas subterrâneas que apresentaram resultados acima do padrão de potabilidade em sete poços de monitoramento.

Impactos ambientais também são gerados através da poluição por nitrato, visto que a existência excessiva do mesmo acarreta a eutrofização dos mananciais, isto é, o enriquecimento da água em nutrientes favorecendo a proliferação exagerada de algas e plantas aquáticas, acarretando a limitação da penetração de luz na água e diminuição do oxigênio levando a morte de peixes, por exemplo (“Água: Contaminação da Água”, 2002). Na aquicultura, a oxidação da amônia a nitrato leva a diminuição do pH da água, o que desencadeia a mortalidade dos peixes se a acidez atingir valores inferiores a 4,0 (SOUZA, 2010).

Levando em consideração a problemática no âmbito da saúde pública, observam-se inúmeros acontecimentos negativos quanto à influência da ingestão do nitrato através de água, uma vez que, quando presente no organismo humano, o nitrato pode ser reduzido a nitrito por diferentes processos e esse nitrito gerado quando reage com ferro (II) da hemoglobina transforma-a em metahemoglobina, que esgota os níveis de oxigênio no sangue de bebês, acarretando a doença conhecida como “blue baby syndrome” ou “síndrome do bebe azul” (GAO et al., 2012; BURAKHAM et al., 2004).

A concentração de nitrato para consumo humano não deve exceder 10 mg/L, em virtude da possível formação de compostos N-nitrosos (nitrosaminas ( $R_2N-N=O$ )), que são

indutores de câncer de estômago ou de esôfago, diminuição do funcionamento de glândulas da tireoide, esclerose múltipla e linfoma (ELISANTE et al., 2016).

Animais ruminantes quando ingerem grande teor de nitrato (água com 1500 ppm) demonstram intoxicação, apresentando sintomas como: anorexia, tremores, prostração e até a morte, pois as bactérias presentes nessas espécies têm a capacidade de reduzir nitrito a nitrato (GONZALEZ, 2006). RIET-CORREA (2007) afirma que essa intoxicação gera, também, aborto em bovinos, visto que o nitrato age no sistema nervoso central e na corrente sanguínea possibilitando a conversão de nitrito em óxido nítrico acarretando vaso dilatação.

### **3.5.3. Técnicas de identificação e remediação de nitrato**

Diante do desenvolvimento científico tecnológico ambiental, inúmeras soluções estão sendo avaliadas e aplicadas com objetivo de amenizar o impacto gerado pelo excesso de nitrato nos corpos hídricos.

Íons nitratos quando atuam como precursor de poluição em águas subterrâneas, necessitam de grandes investimentos técnicos e financeiros para sua remediação parcial ou completa. Diante disso, além da busca para solução da problemática, medidas como controle e fiscalização para proteção de águas vem sendo adotadas através de legislações e portarias como critérios de quantidade e qualidade.

Como exposto nas literaturas, a identificação e quantificação desses íons são realizadas principalmente através da aplicação de técnicas analíticas de colorimetria e espectrofotometria, esta por sua vez, é a mais utilizada devido à sua simplicidade e viabilidade analítica, sendo de baixo custo e fácil operação (FONSECA, 2017; KINDLEIN, 2010; NOUROOZI et al., 2009). Entretanto, são feitas também, via cromatografia de íons, cromatografia gasosa e eletroforese capilar (SONG et al., 2019; STALIKAS, 2003).

De modo geral vários mecanismos de remediação de nitrato são empregados para sua remoção, que podem ser classificados em métodos físicos, químicos e biológicos. Troca iônica e separação por membrana (osmose reversa) são métodos físicos que somente transferem ou concentram o poluente sem degradá-lo, levando a um fluxo de resíduos que posteriormente requer tratamento (SAMATYA et al., 2006; SONG et al., 2012). A coagulação química convencional faz uso de sais de ferro e alumínio, por exemplo, o que leva a adição de

composto químicos que afetam consideravelmente a salinidade da água (AGUILAR et al., 2002).

Os processos biológicos são os mais convencionais, sendo a desnitrificação biológica o mais conhecido. Esse método utiliza reatores biológicos para conversão de nitratos em nitrogênio gasoso conseguindo atingir a remoção de nitrato, entretanto apresenta algumas limitações importantes, entre elas: regulação contínua do pH, fonte de matéria orgânica, alta sensibilidade a variação de temperatura e longo período (SONG et al., 2019).

Diante das limitações de cada método, novas aplicações foram desenvolvidas a fim de buscar uma maior eficiência, qualidade e forma sustentável no processo de remoção de nitrato. Fatores como tempo e viabilidade econômica determinam a escolha dessas aplicações, visto que processos como osmose reversa e troca iônica são caros e por isso pouco utilizados (LACASA et al., 2011a).

Estudos com tecnologias eletroquímicas vêm sendo bastante empregados por apresentarem vantagens como praticidade operacional e alta eficiência na remoção de contaminantes. Entre elas, destacam-se: eletrocoagulação, mostrando-se eficaz na remoção de nitrato, evitando o aumento da condutividade e aumentando a eficiência de coagulação levando a remoção completa (LACASA et al., 2011a).

Outra tecnologia eletroquímica bastante significativa é a eletrólise, uma vez que, dependendo do tipo de material catódico e anódico, concentração do eletrólito, pH e densidade de corrente tende a produzir íons amônio, nitrito ou nitrogênio gasoso como principais produtos de reação (LACASA et al., 2011b).

Na desnitrificação eletrolítica prevalece o processo de eletro redução, mecanismo que promove a remoção de nitrato e que diversos materiais catódicos têm sido avaliados. O material anódico também apresenta papel importante, decorrente da complexidade de reações que podem vir ocorrer durante o processo reacional e a reatividade química das espécies nitrogenadas (LI et al., 2009).

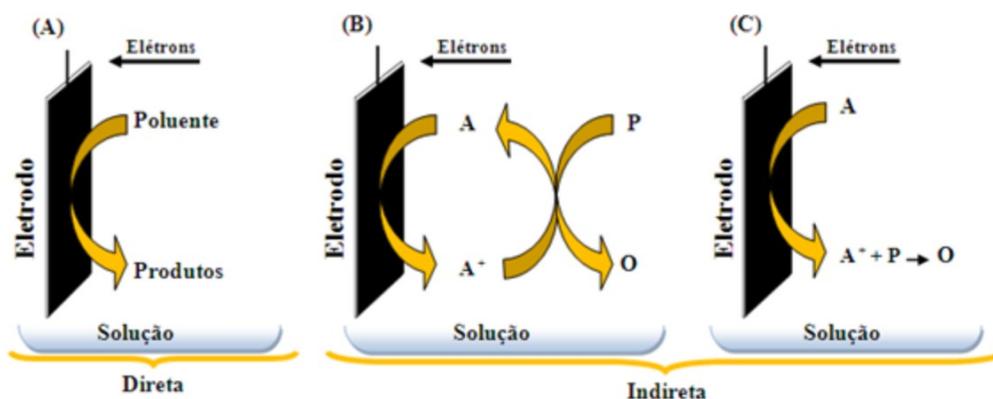
### **3.6 Processos Eletrolíticos**

Os tratamentos via eletroquímica oferecem diferentes maneiras para a remoção parcial ou completa de vários tipos de poluentes comumente encontrados em meio aquoso. Neste

processo o principal reagente e percussor da degradação dos contaminantes é o elétron, fator que favorece a técnica devido à possibilidade de não utilizar produtos químicos. Os processos eletrolíticos caracterizam-se por gerar diversas espécies oxidantes, entre elas o radical hidroxila, podendo ser classificado como Processos Oxidativos Avançados - POAs (FREIRE et al., 2000; REZENDE et al., 2010).

As reações eletrolíticas podem ocorrer de forma direta ou indireta através de oxidação e/ou redução em células eletroquímicas, aplicando-se um potencial capaz de oxidar ou reduzir os contaminantes. Nas reações indiretas não há troca de elétrons diretamente entre o eletrodo e o substrato, mas através da atividade intermediária de mediadores, que são substâncias eletroativas orgânicas ou inorgânicas pelas quais os elétrons são transportados entre a interface condutora e a solução. Assim como podem ser reversíveis, na qual os reagentes redox são transformados e reciclados várias vezes, bem como irreversível, quando não podem ser reciclados. (REZENDE et al., 2010). A figura 8 ilustra os mecanismos de oxidação direta (A) e indireta (B) e (C), onde P é o poluente e A o reagente.

**Figura 8** – Mecanismos de oxidação eletroquímica direta e indireta.



Fonte: (RAJESHWAR; IBANEZ, 1997).

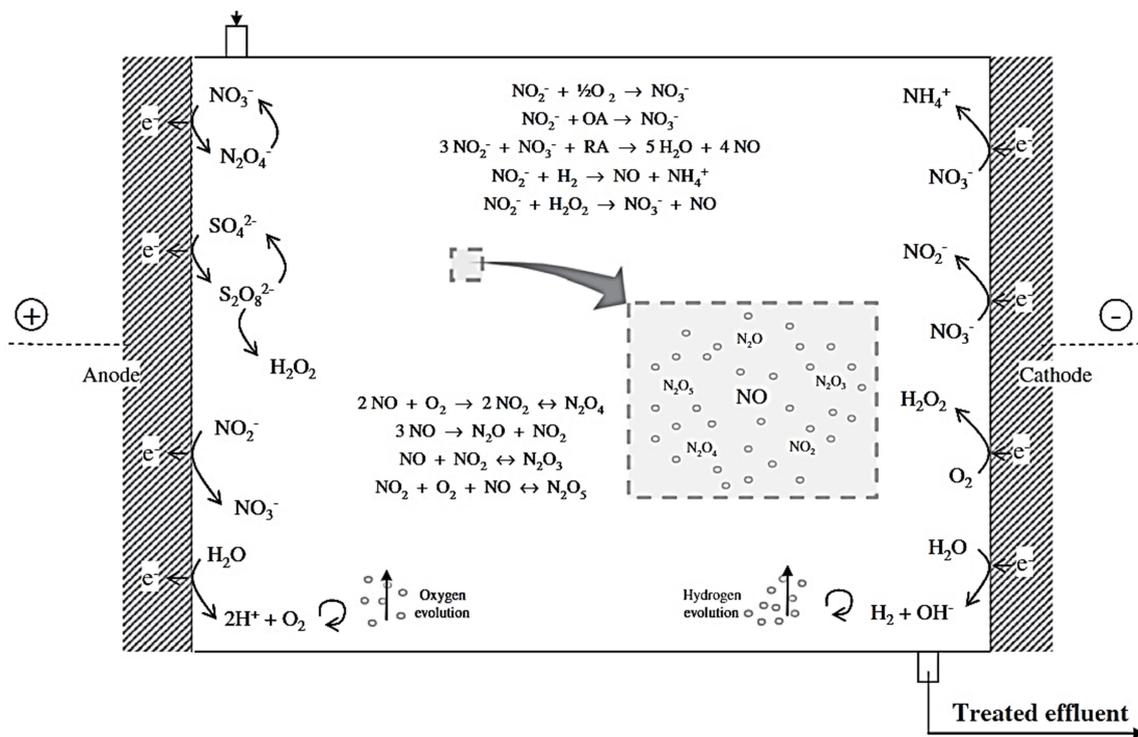
Uma célula eletroquímica é constituída basicamente de pelo menos dois eletrodos, que ficam em contato com a solução aquosa e esses são conectados a uma fonte de alimentação de corrente elétrica externa (MAKOVER et al., 2020).

Na eletrocoagulação utilizam-se eletrodos denominados anodos de sacrifício, que são compostos de metais que em função da corrente aplicada se dissolvem liberando íons metálicos para a solução. Os principais materiais utilizados são ânodos de alumínio e ferro. Neste caso, devido ao desgaste os eletrodos precisam ser repostos durante a reação.

Na eletrólise utilizam-se materiais estáveis, onde o processo redox ocorre na superfície do eletrodo sem danificar o material. Um dos materiais mais estudados para aplicação em processos eletrolíticos são os ânodos dimensionalmente estáveis (ADE), apresentando resultados significativos e promissores, devido sua estabilidade química, mecânica e por sua atividade catalítica para a remoção de diferentes contaminantes (FORNAZARI et al., 2009). Esses ânodos são constituídos por um suporte metálico, principalmente de titânio (Ti), no qual é depositada uma mistura de óxidos (óxidos de rutênio ou irídio) com propriedades catalíticas. Os sítios ativos superficiais, quando carregados se ligam a grupos  $H^+$  ou  $OH^-$  do meio reacional gerando espécies hidratadas (ZANTA, 2000).

A viabilidade dos processos eletroquímicos na remoção de íons nitrato tornou-se bastante significativa devido a não geração de lodo, alta eficiência e por promover a remoção de subprodutos em um único reator ao decorrer da reação (DASH et al., 2005). De acordo com Le (2009) produtos como: nitrogênio gasoso ( $N_2$ ), amônia ( $NH_3$ ), óxido nítrico (NO), óxido nitroso ( $N_2O$ ) e nitrito ( $NO_2^-$ ) são cinco dos seis produtos gerados na eletrolise do nitrato. O  $N_2O$  e  $NO_2^-$  são considerados indesejáveis, mas podem ser contidos utilizando eletrodos seletivos ou adicionando íons cloretos no eletrólito (SONG et al., 2019). A figura 9 representa o mecanismo de reação de eletrólise do nitrato.

**Figura 9** - Sistema reacional da eletrólise de nitrato.



Fonte: (LACASA et al., 2011).

## **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 Reagentes**

Para o desenvolvimento desse trabalho foram utilizados como reagentes: Nitrato de Sódio ( $\text{NaNO}_3$ ) da marca Dinâmica, Sulfato de Sódio Anidro P.A. ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) da marca VETEC, Hidróxido de Sódio ( $\text{NaOH}$ ) P.A. da marca NEON e Ácido Sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) P.A. da marca SYNTH, todos obtidos comercialmente.

### **4.2 Equipamentos e Acessórios**

Foram utilizados como equipamentos e acessórios necessários para todas as reações: agitador magnético da marca SPLABOR, fonte de corrente contínua modelo FA-3005 da marca INSTRUTHERM, espectrofotômetro modelo multipesc-1501 da marca SHIMADZU, pHmetro modelo HI 2221 da marca HANNA, eletrodos do tipo ADE<sup>®</sup> (ânodos dimensionalmente estáveis) ( $\text{Ti Ru}_{0,33}\text{Ti}_{0,67}\text{O}_2$ ) e suporte universal de aço com haste de ferro e pinça (garra) da marca METALIC.

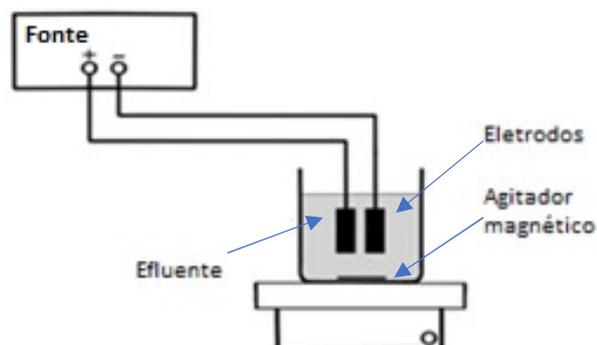
### **4.3 Efluente simulado**

Para facilitar os estudos, os experimentos foram realizados utilizando um efluente sintético que foi preparado dissolvendo 50 mg/L nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ) em água destilada, com  $\text{pH} = 6,0$ . Posteriormente, nas condições otimizadas obtidas através do planejamento foi avaliada a eficiência do processo em uma matriz real, utilizando água mineral comercial sem gás como solvente.

### **4.4 Estudo da eficiência da reação Eletroquímica**

A eletrólise foi realizada através de um sistema em batelada sob agitação magnética e uma fonte de corrente contínua externa. Foram utilizados eletrodos comerciais de ADE<sup>®</sup> (ânodos dimensionalmente estáveis) ( $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ ) como ânodo (4x4 cm) e cátodo (4x4 cm). O sistema eletroquímico está representado na figura 10.

**Figura 10** - Sistema eletroquímico.



Fonte: (KARIYAJJANAVAR, et al., 2011), adaptado.

Neste estudo foi verificada a influência de quatro parâmetros: densidades de corrente, concentração inicial de nitrato, pH da solução e tempo, frente a redução da concentração de nitrato via eletrolise. As condições estudadas são descritas a seguir.

#### **4.4.1 Estudo da variação da densidade de corrente (J)**

A princípio foi conduzido um estudo em duplicata para avaliar o efeito de uma das variáveis operacionais: a densidade de corrente. Conforme a Tabela 1, foram empregadas cinco densidades de corrente ( $J$ ) em um volume de 200 mL de solução de nitrato de sódio em água destilada em pH 6,0. Sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 0,1M foi empregado como eletrólito para um melhor desempenho reacional, visto que sem o uso do mesmo necessitaria de um elevado potencial.

**Tabela 1-** Condições operacionais no estudo da variação de densidade de corrente.

Ensaio	Densidade de corrente (mA cm <sup>-2</sup> )	Corrente aplicada (A)	Eletrólito [0,1 mol L <sup>-1</sup> ]	Concentração de NaNO <sub>3</sub> (mg L <sup>-1</sup> )
1	5	0,08	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50
2	10	0,16	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50
3	20	0,32	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50
4	40	0,64	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50
5	80	1,28	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50

Fonte: o Autor, 2020.

#### 4.4.2 Estudo da variação da concentração de nitrato

Após a obtenção da densidade de corrente que atingiu o maior percentual de remoção, fixou-se a mesma e variou-se a concentração de nitrato. Como mostrado na Tabela 2, as soluções de NaNO<sub>3</sub> foram preparadas em quatro concentrações diferentes, com intuito de se obter uma concentração ótima para o tratamento proposto.

**Tabela 2-** Condições operacionais no estudo da variação da concentração de NaNO<sub>3</sub>.

Ensaio	Concentração de NaNO <sub>3</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Densidade de corrente (mA cm <sup>-2</sup> )	Corrente Aplicada (A)	Eletrólito [0,1 mol L <sup>-1</sup> ]
1	10	10	0,16	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
2	25	10	0,16	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
3	50	10	0,16	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
4	100	10	0,16	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

Fonte: o Autor, 2020.

#### 4.4.3 Planejamento Experimental

No estudo do planejamento experimental de  $2^3$ , foi avaliada a influência dos seguintes parâmetros: densidade de corrente, concentração inicial de nitrato e tempo, escolhidos a partir dos melhores percentuais de remoção dos testes preliminares, sendo cada fator avaliado em dois níveis: inferior (-) e superior (+) conforme a Tabela 3.

**Tabela 3** - Fatores e níveis avaliados no planejamento fatorial  $2^3$ , com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1M e pH = 6.

Fatores	Níveis	
	(-)	(+)
Concentração (mg/L)	10	50
Densidade de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	5	10
Tempo (min.)	60	120

Fonte: o Autor, 2020.

Esse estudo foi constituído de oito experimentos, em duplicata, como mostra a Tabela 4, na qual descreve os fatores em cada um de seus níveis, bem como as oito combinações possíveis (ensaios), tendo como variável de resposta à porcentagem de remoção da concentração de nitrato.

**Tabela 4** - Matriz de um planejamento experimental  $2^3$ .

Ensaio	Concentração (mg/L)	Densidade de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Tempo (min.)
1	10	5	60
2	50	5	60
3	10	10	60
4	50	10	60

5	10	5	120
6	50	5	120
7	10	10	120
8	50	10	120

Fonte: o Autor, 2020.

A análise estatística foi realizada utilizando o *software statistca Release 7* e planilha Excel Office 2010. Já os modelos foram avaliados por meio da Análise de variância ANOVA, estaticamente confiáveis a 95% ( $p < 0,05$ ) de acordo com o teste da razão F ( $F_{cal} > F_{Tabelado}$ ).

Para um planejamento fatorial  $2^3$  completo, um modelo linear é proposto com base na significância dos parâmetros avaliados e suas interações, conforme a equação 10, onde Y é a resposta de interesse (variável independente), coeficiente  $b_0$  representa a média global, coeficientes  $b_1$ ,  $b_2$  e  $b_3$  representam a variação da resposta por unidade de cada um dos fatores e os coincidentes  $b_{12}$ ,  $b_{13}$ ,  $b_{23}$  e  $b_{123}$ , representam as interações e  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$  são os parâmetros de entrada (variáveis dependentes).

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 \quad (10)$$

#### 4.4.4 Estudo da variação do pH

Considerando as condições otimizadas determinadas através do planejamento experimental, foi avaliado o efeito dos pHs 3, 6 e 9 da solução na eficiência da reação eletroquímica para remoção do nitrato. Nesses estudos, a concentração hidrogeniônica foi ajustada com uma solução de NaOH (0,01M) e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1M).

#### 4.4.5 Estudo da matriz

Para avaliar o comportamento do processo eletroquímico em uma matriz real, nas condições otimizadas das variáveis obtidas no planejamento experimental (densidade de corrente, concentração inicial de nitrato e tempo) foram testadas a influência de uma matriz real, utilizando como efluente uma solução de nitrato de sódio dissolvido em água mineral natural sem gás obtida comercialmente. As características da matriz real estão apresentadas conforme Tabela 5.

#### 4.5 Análises Espectrofotométricas

Para o monitoramento da redução da concentração de nitrato via eletrólise, foram coletadas amostras em tempos regulares pré-estabelecidos e levadas para análise utilizando-se um espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda  $\lambda = 220$  nm em cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico (SANTOS, L. C. et al, 2020).

A eficiência do tratamento em ambas as etapas foi avaliada quanto à redução da concentração da solução em função do tempo, através da diminuição da banda de absorção do nitrato, conforme a equação 11, onde  $C_0$  e  $C_t$  correspondem à concentração no tempo zero e no tempo, respectivamente.

$$\text{Redução da concentração (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100. \quad (11)$$

**Tabela 5** – Características físico-química e química da matriz real. Dados fornecidos pelo fabricante no rótulo do produto.

<b>Características físico-químicas</b>	<b>Valores</b>
pH	4,52
Temperatura da água na fonte (°C)	28,2
Condutividade elétrica (µS/cm)	79,3
Resíduo de evaporação a 180 °C (mg/L)	47,45
<b>Composição Química</b>	<b>(mg/L)</b>
Cloreto	17,30
Sódio	11,641
Nitrato	3,54
Bicarbonato	1,76
Sulfato	0,95
Potássio	0,796
Magnésio	0,635
Cálcio	0,264
Brometo	0,03
Bário	0,022

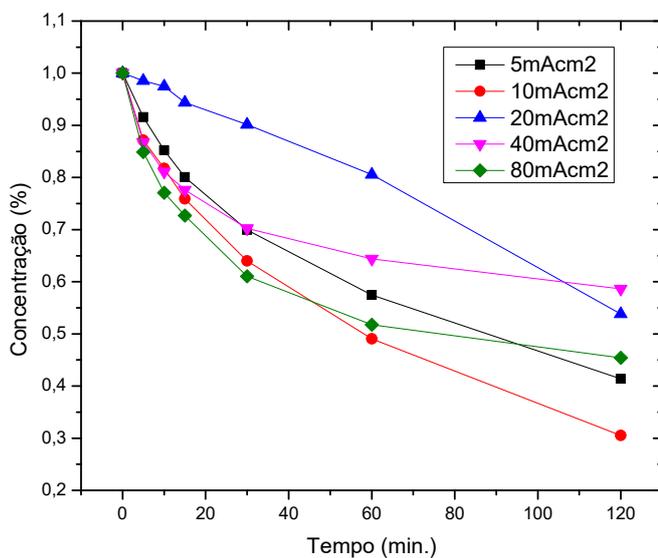
Fonte: (O autor, 2020), adaptado.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Efeito da densidade de corrente

Na Figura 11 são apresentados os dados de redução da concentração de nitrato em função do tempo nas diferentes densidades de corrente estudadas (5, 10, 20, 40 e 80 mA cm<sup>-2</sup>), mantendo-se fixo o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como eletrólito suporte e a concentração de NaNO<sub>3</sub> em 50 mg L<sup>-1</sup>.

**Figura 11** - Redução da concentração de nitrato em função do tempo sob diferentes densidades de corrente aplicadas, mantendo-se constante concentração de NaNO<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



Fonte: (o Autor, 2020).

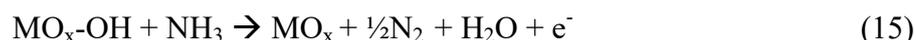
Através da Figura 11, é possível verificar que, de modo geral, o processo eletroquímico apresentou reduções superiores a 40% da concentração de nitrato independente da densidade de corrente aplicada. Os decaimentos apresentados nesses processos devem-se, principalmente as reações eletro redutoras que são promovidas na superfície do eletrodo e que ocorrem conforme indicado nas reações 12-14.





Inicialmente, o nitrato interage com o material catódico, recebendo elétrons e reduzindo-se a nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) (Eq. (12)), que por sua vez pode gerar subprodutos como: gás nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) (Eq. (13)), amônia ( $\text{NH}_3$ ) (Eq. (14)) e outros (GARCIA-SEGURA et al., 2018; LACASA et al., 2011b).

Visto que as reações catódicas são primordiais para a remoção de nitrato, as reações anódicas também apresentam importância. Lee et al. (2002) confirmaram que, subprodutos como amônia podem ser oxidados na superfície do ânodo gerando, também, nitrogênio gasoso (Eq. (15)) simultaneamente ao processo de eletro redução do nitrato.



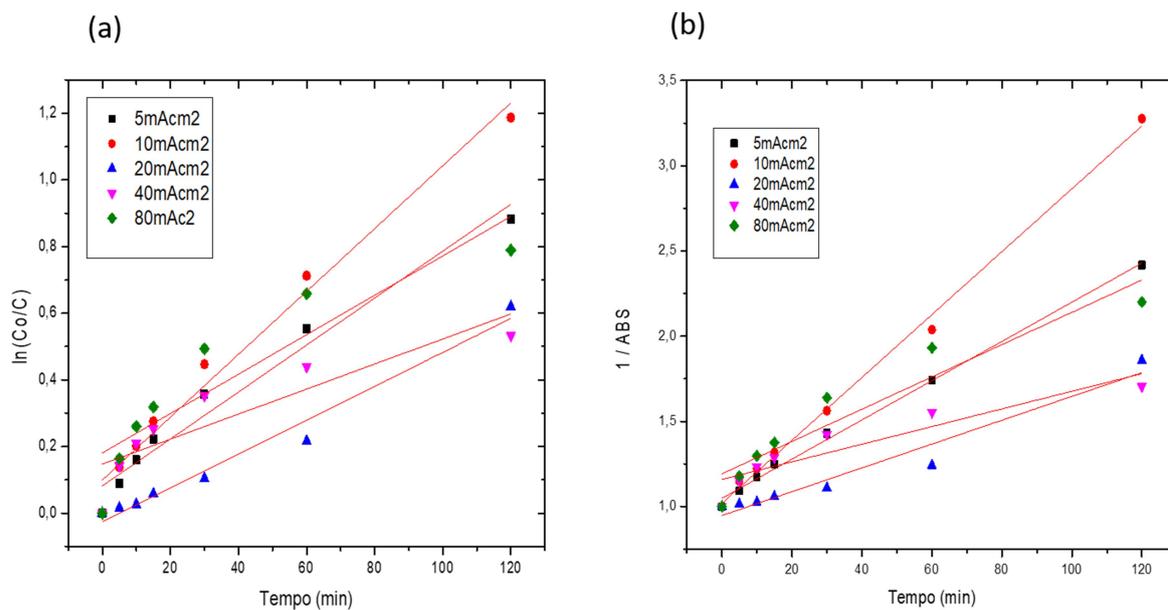
Ainda de acordo com a Figura 11, remoções máximas de aproximadamente 59% e 70% foram alcançadas quando densidades de corrente de 5 e 10  $\text{mA cm}^{-2}$  foram utilizadas, indicando uma melhor eficiência em baixas densidades de correntes. Esse resultado é bastante interessante, uma vez que é bem conhecido na literatura que o aumento na densidade de corrente resulta em maiores percentuais de degradação e diminui o tempo de tratamento (HENRIQUE; SILVA, 2016). No entanto, através dos resultados observados pode-se inferir que altas densidades de corrente favorecem as reações paralelas parasitárias, diminuindo a eficiência da eletrorredução e aumentando custos do processo.

Yao e colaboradores (2019) através de estudos utilizando redução eletroquímica indireta para remoção de nitrato obtiveram resultados bastante similares quando aplicadas baixas densidades de corrente (0,6 a 6,0  $\text{mA/cm}^2$ ), alcançando 83,4% de eficiência na densidade de 6,0  $\text{mA/cm}^2$ .

O estudo cinético da remoção da concentração de nitrato em função da densidade de corrente é apresentado nas figuras 12 (a) e (b). De acordo com os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) descritos na Tabela 6, as reações com as densidades de 5, 10, 40 e 80  $\text{mA/cm}^2$  possuem um comportamento cinético de pseudo segunda ordem e de constantes cinéticas iguais a

0,0115, 0,0184, 0,0051 e 0,0094  $\text{min}^{-1}$ , respectivamente. Ainda na Tabela 6, verifica-se que apenas a reação com densidade de corrente de  $20\text{mA}/\text{cm}^2$  se adequa ao modelo cinético de pseudo primeira ordem, com constante cinética igual a  $0,00509\text{ min}^{-1}$ .

**Figura 12** - a) Estudo do comportamento cinético de pseudo primeira ordem b) Estudo do comportamento cinético de pseudo segunda ordem, em função do tempo sob diferentes densidades de corrente aplicada ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ), concentração de nitrato fixa ( $50\text{ mg}/\text{L}$ ) e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1\text{M}$ .



Fonte: o Autor, 2020.

**Tabela 6.** Constantes cinéticas (k) e coeficiente de variação ( $R^2$ ) obtidos nas reações de redução de nitrato em função da densidade de corrente, da concentração de nitrato, do pH e da matriz nos seus comportamentos cinéticos, matendo-se fixo o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1M.

<b>Densidade</b> (mA/cm <sup>2</sup> )	<b>1ª ordem</b>		<b>2ª ordem</b>	
	k	$R^2$	k	$R^2$
5	0,0070	0,9629	0,0115	0,9960
10	0,0094	0,9766	0,0184	0,9960
20	0,0050	0,9724	0,0069	0,9424
40	0,0037	0,7412	0,0051	0,8147
80	0,0059	0,7906	0,0094	0,8757
<b>Concentração</b> (mg/L)	<b>1ª ordem</b>		<b>2ª ordem</b>	
	k	$R^2$	k	$R^2$
10	0,0109	0,9992	0,0216	0,9758
25	0,0079	0,9699	0,0134	0,9713
100	0,0066	0,9461	0,0110	0,9834
<b>pH</b>	<b>1ª ordem</b>		<b>2ª ordem</b>	
	k	$R^2$	k	$R^2$
3	0,0069	0,9977	0,0101	0,9954
9	0,0063	0,9838	0,0090	0,9989
<b>Matriz</b>	<b>1ª ordem</b>		<b>2ª ordem</b>	
	k	$R^2$	k	$R^2$
Real	0,0068	0,9888	0,0100	0,9991

Fonte: (o Autor, 2020).

Nesse estudo foi realizado, também, um levantamento do consumo energético do tratamento eletroquímico, visto que é de crucial importância à redução do consumo de energia para métodos de tratamento de efluentes, devido às dificuldades para serem economicamente viáveis. A Tabela 7 apresenta os dados referentes ao consumo energético (EC) em kWh m<sup>-3</sup>, adquiridos através dos cálculos em função do tempo de remoção máxima alcançada para cada densidade de corrente aplicada conforme equação (16), onde E<sub>cell</sub> é diferença de potencial dos eletrodos (cátodo e ânodo) (V), I é a corrente (A), t é o tempo (h) e V<sub>s</sub> é o volume da solução.

$$EC = \frac{E_{cell} I t}{V_s} \quad (16)$$

De acordo com a Tabela 7, pode-se verificar que a redução com baixas densidades de corrente apresentaram menor consumo energético, decorrente do menor potencial obtido, mostrando uma relação de proporcionalidade, já que, com o aumento da densidade houve um aumento, também, no consumo. O custo operacional foi calculado com base na tarifa de consumo de 1 kWh, equivalente a R\$ 0,83299.

Vale ressaltar, também, que a variação da voltagem da célula não foi tão expressiva durante as eletrolises, o que indica a não deterioração e/ou passivação dos eletrodos utilizados.

**Tabela 7.** Consumo energético para redução da concentração de NaNO<sub>3</sub> em solução sob diferentes variáveis.

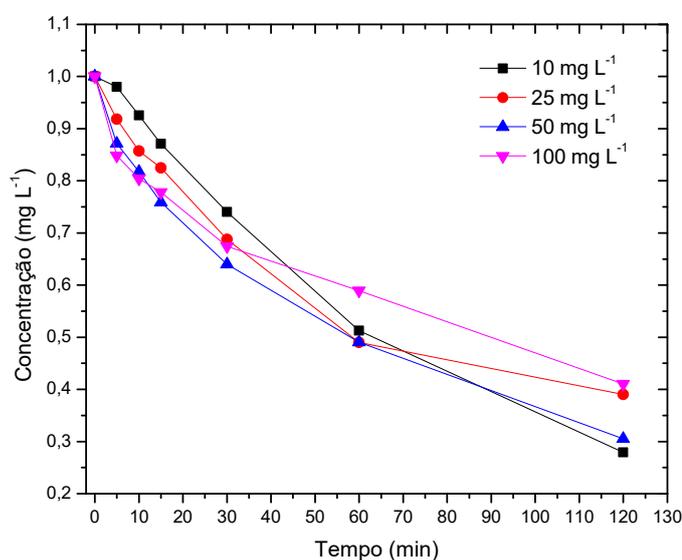
<b>Densidade de corrente (mA cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>Vtagem média (V)</b>	<b>Energia (kWh m<sup>-3</sup>)</b>	<b>Custo (R\$)</b>	<b>Remoção (%)</b>
<b>5</b>	2,3	1,84	1,53	58,61
<b>10</b>	2,6	4,16	3,46	69,47
<b>20</b>	2,8	8,96	7,46	46,17
<b>40</b>	3,7	23,68	19,72	41,33
<b>80</b>	4,6	58,88	49,04	54,55
<b>Concentração (mg/L)</b>	<b>Vtagem média (V)</b>	<b>Energia (kWh m<sup>-3</sup>)</b>	<b>Custo (R\$)</b>	<b>Remoção (%)</b>
<b>10</b>	2,6	4,16	3,46	72,03
<b>25</b>	2,7	4,32	3,59	60,94
<b>100</b>	2,5	4,00	3,33	58,95
<b>pH</b>	<b>Vtagem média (V)</b>	<b>Energia (kWh m<sup>-3</sup>)</b>	<b>Custo (R\$)</b>	<b>Remoção (%)</b>
<b>3</b>	2,5	4,00	3,33	56,83
<b>9</b>	2,5	4,00	3,33	53,84
<b>Matriz</b>	<b>Vtagem média (V)</b>	<b>Energia (kWh m<sup>-3</sup>)</b>	<b>Custo (R\$)</b>	<b>Remoção (%)</b>
<b>Real</b>	2,6	4,16	3,46	56,77

Fonte: o Autor, 2020.

## 5.2 Efeito da concentração de $\text{NaNO}_3$

Na Figura 13 estão apresentados os dados referentes à redução da concentração de nitrato em função do tempo em diferentes concentrações ( $10, 25, 50$  e  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ), mantendo-se fixa a densidade de corrente de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , otimizada na etapa anterior, e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como eletrólito suporte em  $0,1 \text{ M}$ .

**Figura 13** - Redução da concentração de nitrato em função do tempo sob diferentes concentrações de nitrato e densidade de corrente fixa de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1\text{M}$ .



Fonte: o Autor, 2020.

De acordo com a Figura 13, verifica-se que o tratamento via eletrolise também foi bastante satisfatório na diminuição das diferentes concentrações de nitrato presentes nas soluções estudadas, alcançado percentuais aproximados de 72%, 61%, 70% e 59% para as concentrações de  $10, 25, 50$  e  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente. Ainda de acordo com a Figura 13, observa-se que independente da concentração utilizada, altos percentuais de remoção foram observados, sendo aproximadamente maiores que 50%, indicando que a eletrolise é eficiente no tratamento proposto na remoção desse poluente.

Considerando o  $\text{N}_{2(\text{g})}$  como subproduto principal e não tóxico, em estudos realizados, foi verificado que inicialmente houve um decaimento expressivo na concentração de nitrato, devido à formação de  $\text{N}_{2(\text{g})}$ . Assim, pode justificar-se, ao observar a figura 13, o decaimento

significativo nos primeiros minutos de reação e em que o nitrato possivelmente foi convertido (LACASA et al., 2011b).

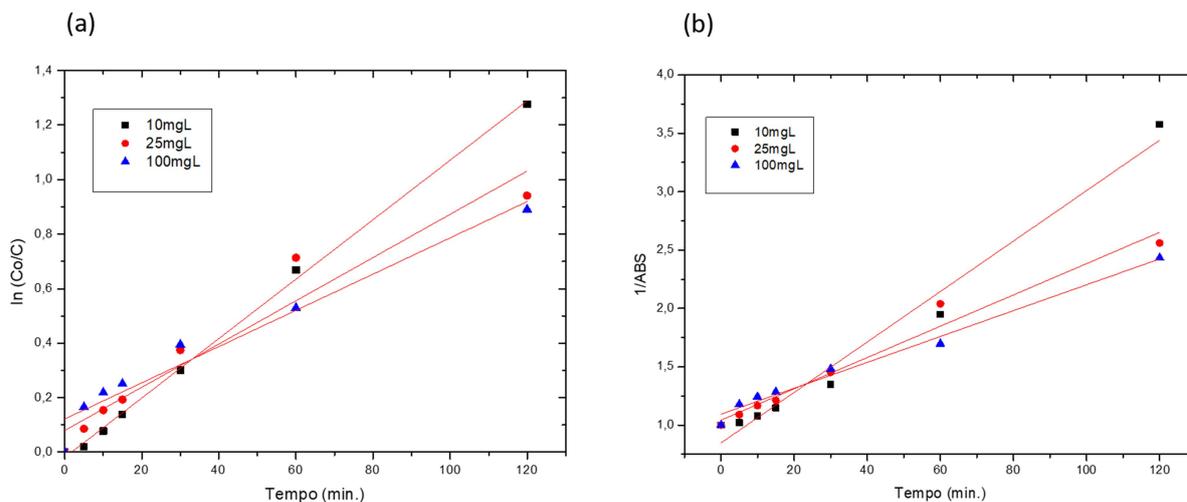
Estudos demonstram que utilizando  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como eletrólito, a razão entre nitrato removido e amônia gerada foi considerada proporcional, isto é, a quantidade de nitrato reduzido é proporcional a de nitrogênio convertido em amônia, logo em altas concentrações de nitrato aumenta-se a necessidade de mais espécies oxidantes para oxidar amônia, por exemplo, em nitrogênio gasoso, bem como acarreta uma pequena diminuição na eficiência do processo (MAKOVER et al., 2020).

Tais resultados são bastante interessantes, pois o processo eletroquímico mostrou-se eficiente na remoção frente a uma ampla faixa de concentração de nitrato. No entanto, ao final do processo foram obtidas concentrações iguais a 4,48, 11,24, 14,41 e 39,90 mg/L para 10, 25, 50 e 100 mg/L respectivamente, das quais apenas a concentração inicial de 10 mg/L se enquadra dentro dos parâmetros estabelecidos pela Portaria nº 518/04 do ministério da saúde, a qual fixa uma concentração de 10 mg/L  $\text{NO}_3^- \text{N}$  para o padrão de potabilidade de águas e as concentrações iniciais de 25 e 50 mg/L atingiram valores finais aproximados do permitido.

Com base na Tabela 6 os coeficientes de correlação ( $R^2$ ), obtidos no estudo cinético presente nas figuras 14 (a) e (b), da remoção de nitrato em função da sua concentração, demonstram que as reações com 25, 50 e 100 mg/L possuem um comportamento cinético de pseudo segunda ordem e de constantes cinéticas iguais a 0,01341, 0,0184 e 0,01108  $\text{min}^{-1}$  respectivamente. Verifica-se também na Tabela 6 que a concentração de 10 mg/L foi a única concentração que se adequou ao modelo cinético de pseudo primeira ordem, obtendo-se uma constante cinética de 0,01091  $\text{min}^{-1}$ .

Como demonstrado na Tabela 7, observa-se que o consumo de energia independe da concentração do poluente utilizado, visto que não houve variações significativas nos valores. Esses dados podem ser explicados matematicamente com base na equação 8, na qual mostra que o consumo energético depende da corrente, do volume (que ficou constante) e da diferença de potencial que não sofreu variações relevantes.

**Figura 14** - a) Estudo do comportamento cinético de pseudo primeira ordem; b) Estudo do comportamento cinético de pseudo segunda ordem, em função do tempo sob diferentes concentrações de nitrato (mg/L), densidade de corrente fixa de 10 mA/cm<sup>2</sup> e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M.



Fonte: o Autor, 2020.

Assim como no estudo da influência da densidade de corrente, Yao et al. (2019) também observaram uma ligeira diminuição na eficiência do processo eletroquímico indireto quando utilizadas maiores concentrações de nitrato, porém foi verificado que independente da variação de concentração aplicada o percentual de remoção permaneceu satisfatório, atingindo 75% e 60% para concentrações iniciais iguais a 14,9 e 35,4 mg/L, não influenciado, também, no custo energético, podendo utilizar maiores concentrações de nitrato de forma eficiente.

### 5.3 Análise estatística

Os resultados dos ensaios foram analisados estatisticamente a partir de um modelo de superfície de resposta, com o propósito de avaliar a significância das variáveis experimentais estudadas. Para essa avaliação foram consideradas além da concentração de nitrato e densidade de corrente a variação do tempo na remoção de nitrato, uma vez que este é um parâmetro bastante importante em tratamentos eletroquímicos.

Através do *software Statistica* foi feita uma análise estatística, apresentada pela equação (17), com intuito de alcançar uma melhor interpretação dos resultados, partindo de um modelo linear do planejamento fatorial.

$$Y (\text{remoção de nitrato}) = 50,40 + 6,36 x_2 + 10,06 x_3 \quad (17)$$

Dessa forma, para verificar se o modelo linear proposto representa com precisão os resultados experimentais, foi realizada uma análise de variância (ANOVA) conforme apresentada na Tabela 8.

**Tabela 8.** Resultado da ANOVA para a variável-resposta (% de remoção) do planejamento fatorial  $2^3$  dos estudos das reações eletroquímicas, FV – Fonte de Variação, SQ – Soma Quadrática, GL – Grau de Liberdade, MQ – Média Quadrática.

Fonte de variação	Soma quadrática	Nº de g. L.	Média quadrática
<b>Regressão</b>	2397,30	2	1198,65
<b>Resíduos</b>	288,19	13	22,17
<b>Falta de ajuste</b>	17,39	5	3,48
<b>Erro puro</b>	270,80	8	33,85
<b>Total</b>	2973,68	15	
<b>% De variação explicada</b>	0,81		
<b>% Máxima de variação explicável</b>	0,91		

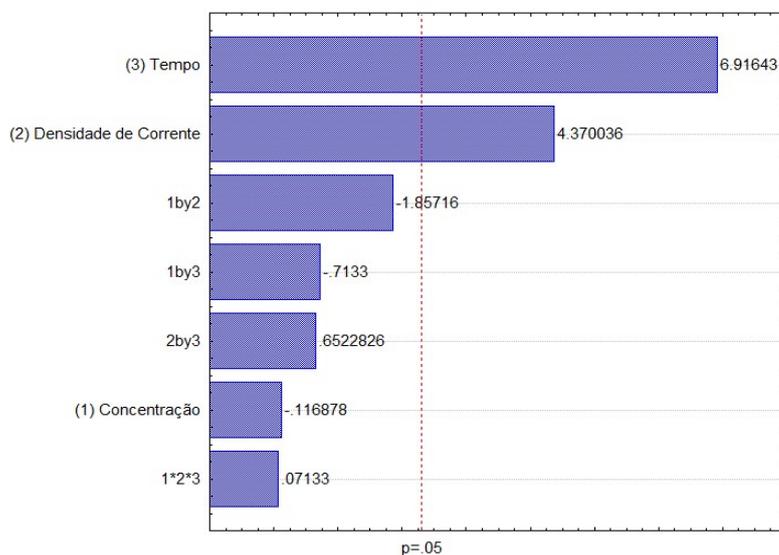
Fonte: o Autor, 2020.

Considerando os dados apresentados na Tabela 8, verifica-se que a regressão é significativa para descrever os resultados experimentais e que o modelo linear é válido para prever o comportamento do processo, visto que, para o intervalo de confiança de 95% a razão MQR/MQr (54,07) é maior do que o valor de f Tabelado (3,74), indicando uma regressão significativa. Assim como, a razão MQfaj/MQep (0,10) é menor do que o f Tabelado (3,69), sendo um valor não significativo e indicando que não há sinal de falta de ajuste, tornando o modelo possível de ser usado para estimar a eficiência dos parâmetros estudados.

Os coeficientes de determinação do modelo ( $R^2$ ) calculado indicam que 81% de um máximo de 91% da variação total em torno da média é explicada pela regressão.

De acordo com o diagrama de Pareto (figura 15), os resultados do planejamento experimental indicam que apenas as variáveis densidade de corrente e tempo ultrapassam a linha vermelha pontilhada ( $p$ -valor 0,05: significância estatística ao nível de 95%), demonstrando que somente elas influenciam significativamente a eficiência da remoção de nitrato.

**Figura 15** – Diagrama de Pareto do planejamento fatorial completo mostrando a influência das variáveis estudadas (densidade de corrente, concentração inicial de nitrato e tempo).

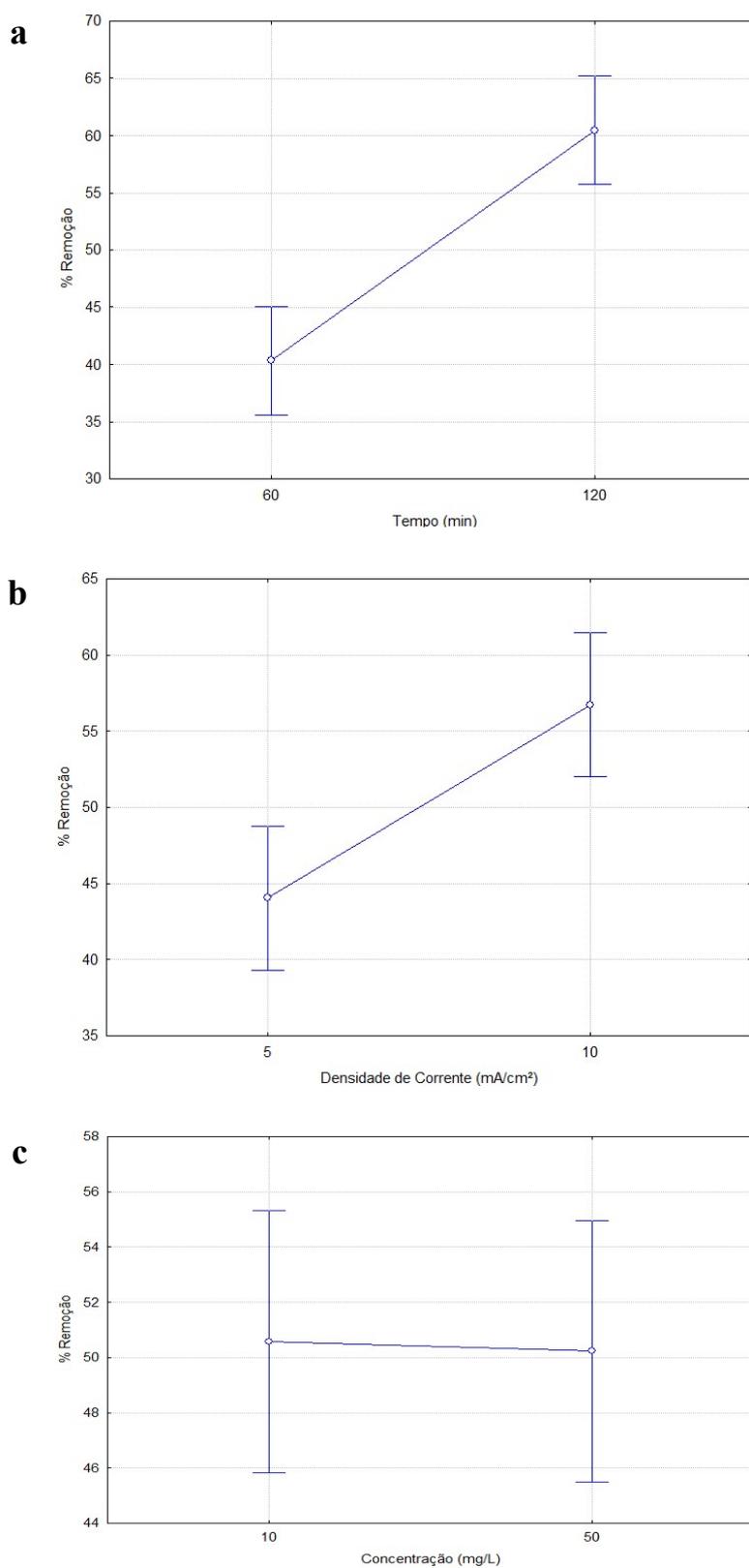


Fonte: o Autor, 2020.

Observando ainda o gráfico de Pareto, nota-se que o tempo é a variável que mais influencia na eficiência do processo seguido da densidade de corrente. Ambas as variáveis influenciam de forma positiva na remoção de nitrato, isto é, melhores resultados são obtidos em maior densidade de corrente e maior tempo.

A representação gráfica da influência das variáveis experimentais estudadas é mostrada na figura 16. Dessa forma, comparando as figuras 16 (a), (b) e (c), observa-se que há um aumento na eficiência do processo apenas com as variáveis tempo (a) e densidade de corrente (b). Já em relação à concentração (c) pouca modificação no percentual de remoção foi observada quando a concentração sai do seu nível mais baixo (10 mg/L) para o seu nível mais alta (50 mg/L).

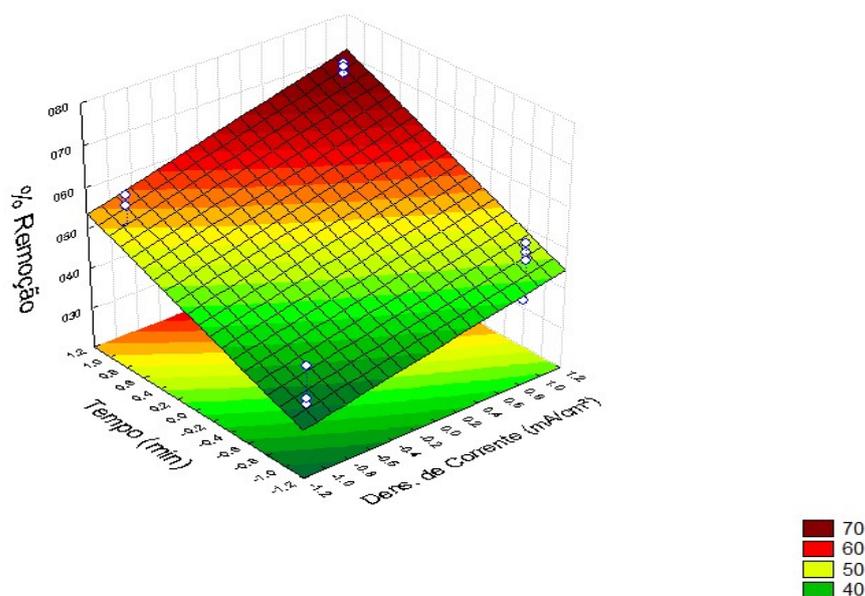
**Figura 16** - Representação gráfica da influência das variáveis tempo (a), densidade de corrente (b) e concentração (c) na remoção de nitrato via eletroquímica.



Fonte: o Autor, 2020.

Para avaliar as condições ótimas no tratamento, foi construído um gráfico de superfície (figura 17), no qual foram confrontadas as variáveis mais significativas: Tempo e densidade de corrente, considerando como resposta a porcentagem de remoção de nitrato.

**Figura 17** - Superfície de resposta para o percentual de remoção de nitrato em função da densidade de corrente e do tempo.



Fonte: o Autor, 2020.

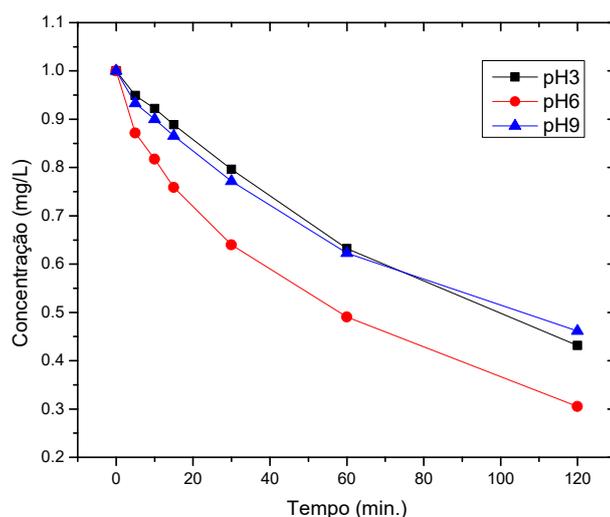
O gráfico acima apresenta a capacidade de remoção de nitrato em função da densidade de corrente e do tempo. Fixando o tempo em seu maior nível (120 min) e saindo do nível mais baixo da densidade de corrente ( $5 \text{ mA/cm}^2$ ) para o nível mais alto ( $10 \text{ mA/cm}^2$ ) percebe-se um aumento na porcentagem de remoção. A influência do tempo pode ser verificada ao fixarmos a densidade de corrente em seu valor máximo, sendo possível concluir que o melhor percentual de remoção (aproximadamente 70%) foi obtido nos níveis máximos de tempo e densidade de corrente, pois nessas condições o tempo de contato do poluente com o eletrodo favorece o processo de oxirredução aplicado.

#### 5.4 Efeito do pH

Na figura 18 é apresentada a tendência da redução eletroquímica do nitrato em função do pH. Através dos resultados foi possível observar uma maior eficiência nos ensaios

realizados em pH mais baixo, mesmo obtendo-se percentuais de redução bastante semelhantes, iguais a 56,83% e 53,4% em pH = 3 e pH = 9, respectivamente.

**Figura 18** – Redução da concentração de nitrato em função do tempo, sob diferentes pH, densidade de corrente  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , concentração inicial de nitrato  $50 \text{ mg/L}$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1\text{M}$ .



Fonte: o Autor, 2020.

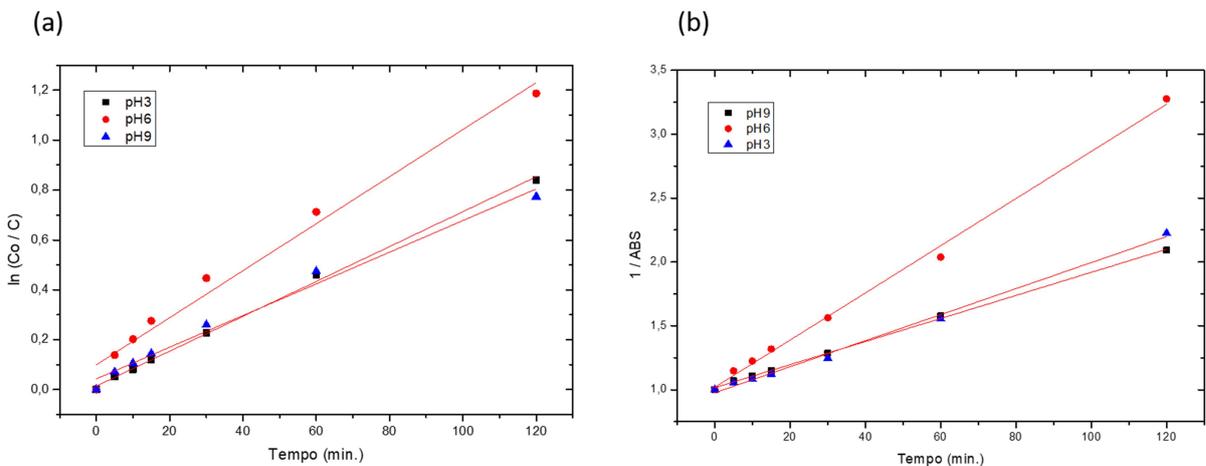
Esse comportamento é bastante interessante, pois se esperava uma maior diferença de remoção nos pHs estudados, visto que em pH ácido a produção de hidrogênio, agente redutor na redução de nitrato, é promovida, enquanto que em pH básico essa produção é inibida. No entanto, com o ligeiro aumento do pH, a formação de nitrogênio e íons hidroxilas, explica os resultados observados (LUDTKE et al., 1998).

Resultados semelhantes foram obtidos por Huang e colaboradores (2013) no estudo da redução eletroquímica de nitrato. Os autores utilizaram um cátodo de cobre e ânodo de  $\text{Ti/IrO}_2$  em uma célula não dividida, observando um bom desempenho em uma ampla faixa de pH inicial (3,0 a 11,0), concluindo que o pH não é um fator importante para a redução de nitrato via eletroquímica.

Na figura 19 (a) e (b) é apresentado o estudo cinético das reações em função da variação de pH. Os resultados mostram (Tabela 6) que os dados referentes ao pH = 3 se adequam ao comportamento cinético de pseudo primeira ordem, enquanto que os de pH = 9 se

ajustam melhor ao comportamento cinético de pseudo segunda ordem, com constantes cinéticas iguais a 0,0069 e 0,0090  $\text{min}^{-1}$ , respectivamente. Bem como, através da Tabela 7 verifica-se que não houve diferença no consumo energético, no qual ambos os estudos apresentaram valores iguais a 4  $\text{kWh m}^{-3}$ .

**Figura 19** - a) Estudo do comportamento cinético de pseudo primeira ordem; b) Estudo do comportamento cinético de pseudo segunda ordem, em função do tempo sob diferentes pH, concentração de nitrato 50 mg/L, densidade de corrente 10  $\text{mA/cm}^2$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M.

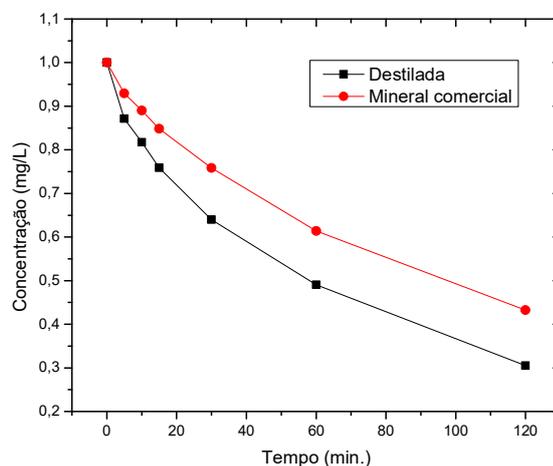


Fonte: o Autor, 2020.

## 5.5 Efeito da matriz

Com intuito de aproximar o modelo da realidade, foi realizado um estudo da remoção de nitrato em água mineral natural comercial, aplicando as melhores condições experimentais dentro da faixa operacional empregada para os estudos utilizando água destilada, com resultados exibidos na figura 20.

**Figura 20** - Comparação da eficiência do processo eletroquímico nos ensaios realizados em água mineral comercial e em água destilada, com densidade de corrente de  $10 \text{ mA/cm}^2$ , concentração inicial de nitrato de  $50 \text{ mg/L}$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ M}$ .

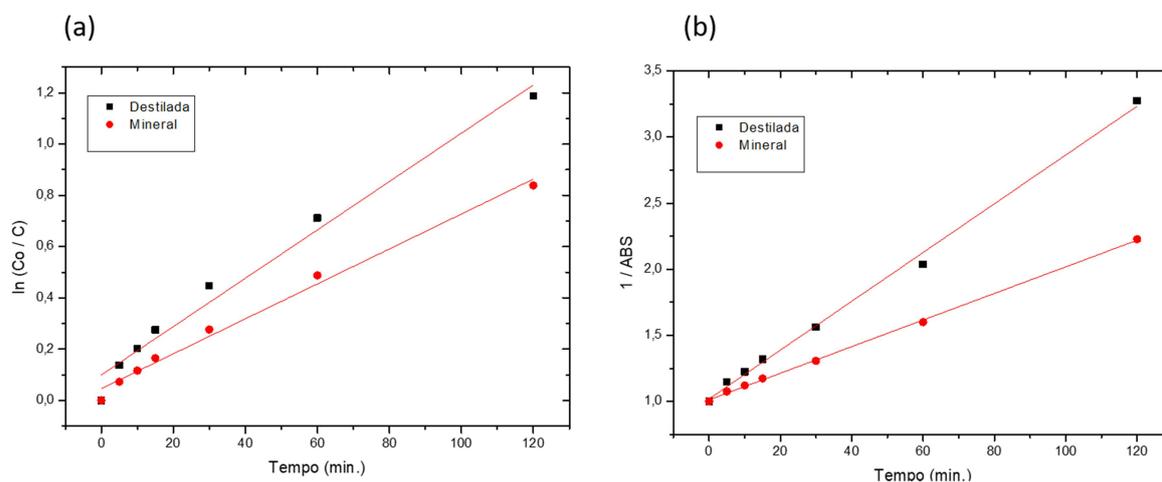


Fonte: o Autor, 2020

O comportamento da remoção de nitrato apresentado acima mostra que, quando aplicadas as condições otimizadas definidas anteriormente ( $10 \text{ mA/cm}^2$ ,  $50 \text{ mg/L}$  e  $120 \text{ min.}$ ) em água mineral comercial uma redução de 13% na eficiência do processo eletroquímico foi observada (57% e 70% para mineral e destilada, respectivamente). Esse resultado indica que a presença de outras substâncias interferem no processo, favorecendo a ocorrência de reações paralelas, por exemplo. Entretanto, ainda é considerado um resultado bastante significativo, visto que foi alcançado mais de 50% de remoção.

Na figura 21 (a) e (b) é apresentado o estudo cinético da reação com água mineral. De acordo com os coeficientes de correlação descrito na Tabela 6, os dados se ajustam melhor a um comportamento cinético de pseudo segunda ordem ( $R^2 = 0,9991$ ), com constante cinética igual a  $0,0100 \text{ min.}^{-1}$ .

**Figura 21** - a) Estudo do comportamento cinético de pseudo primeira ordem b) Estudo do comportamento cinético de pseudo segunda ordem, com água mineral comercial, em função do tempo, concentração de nitrato 50 mg/L, densidade de corrente 10mA/cm<sup>2</sup> e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M.



Fonte: o Autor, 2020.

Para essa reação também foi avaliado o consumo energético, uma vez que o custo operacional é um fator de suma importância para a aplicação dessa tecnologia. Os resultados mostraram que um consumo de 4,16 kw foi atingido, sendo bastante interessante, pois apresentou valor semelhante aos dos testes realizados com a água destilada, indicando que independente da matriz utilizada o consumo energético se mantém praticamente constante (para as condições estudadas), tornando a técnica economicamente viável.

## 6 CONCLUSÃO

A tecnologia eletroquímica com eletrodos de ADE (composição  $\text{Ti/Ru}_{0,33}\text{Ti}_{0,67}\text{O}_2$ ) mostrou ser uma técnica bastante eficaz para a remediação de águas contaminadas com nitrato, apresentando resultados significativos na redução da concentração do mesmo para todos os parâmetros estudados, porém pôde-se observar melhores resultados nos ensaios em que foi aplicada densidade de corrente de  $10 \text{ mA/cm}^2$ , em um tempo reacional de 120 minutos e  $\text{pH} = 6$ , com o eletrólito de suporte de sulfato de sódio  $0,1 \text{ M}$ . Levando em consideração a variação da concentração inicial de nitrato, o estudo do planejamento experimental demonstrou que a mesma não influenciou significativamente no processo, na faixa de concentração estudada.

No estudo de consumo energético os ensaios em que foram utilizadas menores densidades de corrente ( $5$  e  $10 \text{ mA/cm}^2$ ), apresentaram um menor consumo energético ( $1,84$  e  $4,16 \text{ kWh m}^{-3}$ ). Já a variação da concentração de nitrato da solução não influenciou no consumo energético.

Foi possível concluir também que o processo se mostrou bastante eficiente quando utilizada água mineral comercial, apresentando uma remoção máxima de  $57$ , quando comparada com os ensaios em água destilada, e apenas uma redução de  $13\%$  na eficiência, possivelmente devido à presença de espécies interferentes.

De forma geral é possível concluir que a metodologia empregada nesse trabalho oferece proveitosa contribuição no que tange ao tratamento eletroquímico na remoção de nitrato, permitindo a redução desses íons com um baixo consumo energético e sem a adição de outros produtos químicos.

## 7 PERSPECTIVAS

### ✓ Efeito dos eletrodos

Visto que o material catódico desempenha papel importante nas reações de eletrolise, é de grande interesse avaliar o efeito do material catódico e anódico para remoção de nitrato via redução eletroquímica.

### ✓ Efeito do eletrólito de suporte

Como o eletrólito de suporte apresenta influência significativa no meio reacional, mediando/facilitando as reações entre o poluente e os componentes redox, torna-se fator importante de estudo variando a concentração e composição do eletrólito visando o aumento da eficiência do processo eletrolítico.

### ✓ Avaliação da toxicidade

Tão importante quanto a redução dos parâmetros físico-químicos é avaliar a toxicidade do efluente tratado, neste caso estudos de ecotoxicidade utilizando espécies modelo como *artemia salina* e *Lactuca sativa* deverão ser realizados, para avaliar a eficiência do processo eletroquímico.

## 8 REFERÊNCIAS

ABDEL-AZIZ, M. H., EL-ASHTOUKHY, E. Z., ZOROMBA, M. S., BASSYOUNI, M., SEDAHMED, G. H. (2020). Removal of nitrates from water by electrocoagulation using a cell with horizontally oriented Al serpentine tube anode. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 82, 105-112.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA) (BRASIL). *Água na indústria: uso e coeficientes técnicos / Agência Nacional de Águas*. -- Brasília: ANA, 2017.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA) (BRASIL). *Atlas irrigação: uso da água na agricultura irrigada / Agência Nacional de Águas*. -- Brasília: ANA, 2017.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA) (BRASIL). *Lista de Termos para o Thesaurus de Recursos Hídricos da Agência Nacional de Águas*. Aprovada por meio da portaria nº 149, de 26 de março de 2015. Brasília: ANA, 2015.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA) (BRASIL). *Manual de Usos Consuntivos da Água no Brasil / Agência Nacional de Águas*. - Brasília: ANA, 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA) (BRASIL). *Disponibilidade e demandas de recursos hídricos no Brasil*. Brasília: ANA, 2007.

AGÊNCIA REGIONAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL DA BACIA DO RIO GRANDE (ARPA). *Semana do Meio Ambiente*. Rio Grande do Sul: ARPA, 2018.

AGUILAR, M. I. et al. Nutrient removal and sludge production in the coagulation-flocculation process. *Water Research*, v. 36, n. 11, p. 2910–2919, 2002.

AQUASTAT. Water withdrawal by sector, around 2010. Rome: Food and Agricultural Organization of the United Nations (FAO), 2016. Disponível em: <[www..fao.org/nr/water/aquastat/tables/WorldData-Withdrawal\\_eng.pdf](http://www.fao.org/nr/water/aquastat/tables/WorldData-Withdrawal_eng.pdf)>.

ARAUZO, M.; MARTÍNEZ-BASTIDA, J. J. Environmental factors affecting diffuse nitrate pollution in the major aquifers of central Spain: groundwater vulnerability vs. groundwater pollution. *Environmental Earth Sciences*, v. 73, n. 12, p. 8271–8286, 2015.

AYDIN, Adnan; ÖZGEN, Ercan; SÜLIN, T. A. Novel Method for the Spectrophotometric Determination of Nitrite in Water. *Talanta, Turkey*, n. 66, p. 1181, 2005.

BARBOSA, C.F. Hidrogeoquímica e a contaminação por nitrato em água subterrânea no bairro de Piranema, Seropédica-RJ. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências. Universidade de Campinas. São Paulo: Campinas. 2005.

BHUMBLA, D. K. Agriculture practices and nitrate pollution of water. 2001. Disponível em: <http://www.caf.wvu.edu/~forage/nitratepollution/nitrate.htm>. Acesso em: 12/11/2020.

BURAKHAM, R. et al. Simple flow-injection system for the simultaneous determination of nitrite and nitrate in water samples. *Anal. Chim. Acta*, v. 64, p. 1259–1265, 2004.

CA Martínez-Huitle, MA Rodrigo, I. Sirés, O. Scialdone. Electrochemical and coupled processes and reactors for the reduction of organic pollutants in water: a critical review. *Chem. Rev.*, 115 (2015), pp. 13362 – 13407.

Cagnon F., Hirata, R. 2004. Source of Nitrate in the Groundwater of Adamantina Aquifer in Urania, SP – Brazil. In: XXXIII INTERNATIONAL ASSOCIATION OF HYDROGEOLOGISTS (IAH) CONGRESS, Zacatecas, 2004. Anais. Zacatecas, IAH. (CD-ROM).

CENTRO REGIONAL DE INFORMAÇÃO PARA A EUROPA OCIDENTAL. ONU, PORTUGAL, 2019. Disponível em: <https://unric.org/pt/agua/>. Acesso em 23 de novembro de 2020.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo, 2018. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-subterraneas/publicacoes-e-relatorios/>. ISBN 978-85-9467-091-5.

CHAIM, A.; Pessoa, M.C.P.Y.; Silva, A.de S. Aplicação de agrotóxicos e meio ambiente. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, CD-ROM Monitores Ambientais - Módulo 1 (Projeto Ecoágua- Convênio SRH/MMA/Embrapa/ BIRD n. 475/98.

CHAPELLE, F H Ground-water microbiology and geochemistry. 2. Ed. John Wiley & Sons. 477 pp. 2000.

COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO (sabesp). São Paulo, 1973-2020. Disponível em: <http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaoId=47>. Acesso em: 21 novembro de 2020.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA (Brasil). Avanços da Indústria Brasileira rumo ao desenvolvimento sustentável: síntese dos fascículos setoriais. Brasília: CNI, 2012. 51 p.

CONSÓRCIO PCJ. Glossário de termos técnicos em gestão de recursos hídricos. 3. Ed. São Paulo: Consórcio PCJ, 2005.

CONSÓRCIO PCJ. Glossário de termos técnicos em gestão de recursos hídricos. 3. Ed. São Paulo: Consórcio PCJ, 2005.

DASH, B.; CHAUDHARI, S. Electrochemical Denitrification of Simulated Ground Water. Water research JOUR, 2005/11/01, 4065, ep. 72, vol. 39.

ELISANTE, E.; MUZUKA, A. N. N. Assessment of sources and transformation of nitrate in groundwater on the slopes of Mount Meru, Tanzania. *Environmental Earth Sciences*, v. 75, n. 3, p. 1–15, 2016.

FOGAÇA, Jennifer Rocha Vargas. "Nitratos"; Brasil Escola. Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/quimica/nitratos.htm>. Acesso em 18 de novembro de 2020.

FONSECA, A. L. Determinação Do Índice De Nitrato , Nitrito E Nitrogênio Amoniacal Na Água Da Lagoa De Extremoz / Rn. p. 48, 2017.

FONSECA, A. L. Determinação Do Índice De Nitrato , Nitrito E Nitrogênio Amoniacal Na Água Da Lagoa De Extremoz / Rn. p. 48, 2017.

FORNAZARI, A. L. T.; MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MOTHEO, A. J. Aplicação da Degradação Eletroquímica de Efluentes Compostos por misturas de Fenol – Formaldeído. *Key elements for a sustainable world: energy, water and climate change*. São Paulo/BR – 2009.

FOSTER, S.; HIRATA, R; ANDREO, B. The aquifer pollution vulnerability concept: aid or impediment in promoting groundwater protection? *Hydrogeology Journal*, p. 737-750, 2013. <http://dx.doi.org/10.1007/s10040-013-1019-7>.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T. e DURÁN, N. Novas tendências para o tratamento de residuo industriais conendo espécies organocloradas. Universidade Estadual de Campinas, SP, 2000.

FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE (FUNASA) (BRASIL). Manual de Saneamento. 3. Ed. Ver. – Brasília: Fundação Nacional de Saúde, 2006.

FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE (FUNASA) (BRASIL). Portaria nº 1469, de 29 de dezembro de 2000. Brasília: Fundação Nacional de Saúde, 2001. 32p.

GAO, Y.; YU, G.; LUO, C.; ZHOU, P. Groundwater nitrogen pollution and assessment of its health risks: A case study of a typical village in rural-urban continuum, china. v. 7, 2012.

Glossário de termos do Objetivo de Desenvolvimento Sustentável 6: Assegurar a disponibilidade e gestão sustentável da água e saneamento ONU. (2018).

GONZÁLEZ, F.H.D. E SILVA, S.C. Introdução à Bioquímica clínica veterinária. Editora UFRGS, Porto Alegre, 2006.

GU, B. et al. Nitrate in groundwater of China: Sources and driving forces. *Global Environmental Change*, v. 23, n. 5, p. 1112–1121, 2013.

HUANG, W.; LI, M.; ZHANG, B.; FENG, C.; LEI, X.; XU, B. Influence of Operating Conditions on Electrochemical Reduction of Nitrate in Groundwater. *Water Environ. Res.*, 85, 224 (2013).

JENSEN, V. B. et al. Drinking Water Treatment for Nitrate Technical Report 6. In: Addressing Nitrate in California's Drinking Water with a Focus on Tulare Lake Basin and Salinas Valley Groundwater. Report for the State Water Resources Control Board Report to the Legislature. Center for Watershed Sciences, University of California Davis, 2012.

KARAMATI-NIARAGH, E., MOGHADDAM, M. R. A., EMAMJOMEH, M. M., & NAZLABADI, E. Evaluation of direct and alternating current on nitrate removal using a continuous electrocoagulation process: Economical and environmental approaches through RSM. *Journal of environmental management*, 2019, 230, 245-254.

KINDLEIN, C. P. Determinação Do Teor De Nitratos E Nitritos Na Água. p. 68, 2010.

KY Jung , JM Ahn , S. Cho , YJ Lee , KY Han , D. Shin , K. Kim. Avaliação do efeito da política de gestão da qualidade da água a longo prazo usando métodos estatísticos não paramétricos. *Membrana de Tratamento de Água*. 2019, pp. 339 – 352.

LACASA, E. et al. Removal of nitrates by electrolysis in non-chloride media: Effect of the anode material. *Separation and Purification Technology*, v. 80, n. 3, p. 592–599, 2011.

LAZARATOU, C. V., VAYENAS, D. V., & PAPOULIS, D. (2020). The role of clays, clay minerals and clay-based materials for nitrate removal from water systems: A review. *Applied Clay Science*, 185, 105377.

LI, M. et al. Simultaneous reduction of nitrate and oxidation of by-products using electrochemical method. *Journal of Hazardous Materials*, v. 171, n. 1–3, p. 724–730, 2009.

LIBOS, M.; ROTUNNO FILHO, O.C.; ZEILHOFER, P. (2003) Modelagem da poluição não pontual na bacia do rio Cuiabá baseada em Geoprocessamento. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v. 8, n. 4, p. 113-135.

LIMA, J. C. Avaliação da Concentração de Nitrato nas Águas Subterrâneas no Bairro do Farol, em Maceió, Alagoas. 2008.

LIMA, R.N.S et al. Estudo da poluição pontual e difusa na bacia de contribuição do reservatório da usina hidrelétrica de Funil utilizando modelagem espacialmente distribuída em Sistema de Informação Geográfica. *Eng Sanit Ambient* | v.21 n.1 | jan/mar 2016 | 139-150.

MAKOVER, J. et al. Electrochemical removal of nitrate from high salinity waste stream in a continuous flow reactor. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, n. 3, p. 103727, 2020.

MEURER, E. J. Fundamentos de Química do Solo. 2ª Edição, Editora UFRGS, Porto Alegre, 2004.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Secretaria de Vigilância em Saúde. Inspeção sanitária em abastecimento de água / Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde. Brasília: Ministério da Saúde, 2006. 84 p.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA) (BRASIL). Plano Nacional de Recursos Hídricos. Brasília: MMA, 2006.

NCA (INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER). Câncer no estomago. Disponível em: [http://www.inca.gov.br/conteudo\\_view.asp?id=329](http://www.inca.gov.br/conteudo_view.asp?id=329). Acesso em: 13/11/2020.

NERI, D. Ciclo do Nitrogênio. 2016. Disponível em: <<https://professorgoncalo.blogspot.com/2016/06/ciclo-do-nitrogenio.html>>.

NOUROOZI, S.; MIRSHAFIAN, R. Flow injection kinetic spectrophotometric method for the determination of trace amounts of nitrite. *Talanta*, v. 79, n. 4, p. 1149–1153, 2009.

Nujić, M., Milinković, D., & Habuda-Stanić, M. (2017). Nitrate removal from water by ion exchange. *Croatian journal of food science and technology*, 9(2), 182-186.

OLIVEIRA, G. R. Conciliação entre modelos de mecanismos avançados de oxidação eletroquímica, 2012. Dissertação de Mestrado – Natal, RN.

PARRIS, K.; PARRIS, K. Impact of Agriculture on Water Pollution in OECD Countries : Recent Trends and Future Prospects Impact of Agriculture on Water Pollution in OECD Countries : Recent Trends and Future Prospects. v. 0627, 2011.

Pensamento Verde. São Paulo: Redação Pensamento Verde. 2014. Disponível em: <<https://www.pensamentoverde.com.br/meio-ambiente/o-que-sao-aguas-superficiais/>>.

PROGRAMA MUNDIAL DAS NAÇÕES UNIDAS PARA AVALIAÇÃO DOS RECURSO HÍDRICOS (WWAP). Relatório Mundial das Nações Unidas sobre Desenvolvimento dos Recursos Hídricos. Resumo Executivo. 2017. Disponível em: <<http://unesdoc.unesco.org/images/0024/002475/247552por.pdf>>.

RAJESHWAR, K.; IBANEZ J. G. Environmental Electrochemistry: Fundamentals and application in pollution abatement. 3 th ed. New York: Academic press, 1997.

RESENDE A.V. Agricultura e qualidade da água: contaminação da água por nitrato. Editora EMBRAPA, Planaltina, 2002.

REZENDE, L. G. P.; PRADO, V. M.; “DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO CLORANFENICOL EM REATOR DE FLUXO”, Quim. Nova, Vol. 33, No. 5, 1088-1092, 2010.

RIET-CORREA, F. Plantas tóxicas e micotoxinas que afetam a reprodução de ruminantes no Brasil. 2007.

RIPPEL, E. C.; BUENO, J. C. S.; PATRICÍO, L.; CECHINATO, L.; SANTOS, M. E. G. SAMAE – Serviço Autônomo Municipal de Água e Esgoto. Apostila: Operador de estação de tratamento de água e esgoto. 2019, Rio Grande do Sul.

SAMATYA, S. et al. Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins. Reactive and Functional Polymers, v. 66, n. 11, p. 1206–1214, 2006.

SANTOS, L. C. et al. Mg-Fe layered double hydroxide with chloride intercalated: synthesis, characterization and application for efficient nitrate removal. Environmental Science and Pollution Research, v. 27, n. 6, p. 5890–5900, 2020.

SANTOS, Vanessa Sardinha; SOUZA, Rafaela. “Água”; Escola Kids. Disponível em: <<https://escolakids.uol.com.br/ciencias/a-agua.htm>>. Acesso em 02 de abril de 2020. (IMAGEM ÁGUA).

SERVIÇO AUTÔNOMO MUNICIPAL DE ÁGUA E ESGOTO (samae). Rio Grande do Sul, 2015. Disponível em: <https://www.samaecaxias.com.br/Noticia/Exibir/43722/tratamento-de-agua-conheca-quais-sao-as-etapas>. Acesso em 21 de novembro de 2020.

SHIKLOMANOV, I. A. World Water Resources - A New Appraisal and Assessment for the 21st Century. Paris: United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization - UNESCO, 1998.

SONG, Q. et al. Mechanism and optimization of electrochemical system for simultaneous removal of nitrate and ammonia. Journal of Hazardous Materials, v. 363, n. May 2018, p. 119–126, 2019.

SOUZA, S.M.D. Qualidade de água para cultivo de peixes. Editora UFRGS, Porto Alegre, 2010.

STALIKAS, C. D.; KONIDARI, C. N.; NANOS, C. G. Ion chromatographic method for the simultaneous determination of nitrite and nitrate by post-column indirect fluorescence detection. Journal of Chromatography A, v. 1002, n. 1–2, p. 237–241, 2003.

TAVARES, M.G., SANTOS, D.H.S., TORRES, S.J.A., PIMENTEL, W.R.O., TONHOLO, J., ZANTA, C.L.P.S., Efficiency and toxicity: comparison between the Fenton and electrochemical processes, Water Science & Technology, 74,|2016, 1144-1154.

THOMANN, R.V. & MUELLER, J.A. (1987) Principles of surface water quality modeling and control. New York: Harper & How, 644 p.

TYAGI, S., RAWTANI, D., KHATRI, N., & THARMAVARAM, M. (2018). Strategies for nitrate removal from aqueous environment using nanotechnology: a review. Journal of water process engineering, 21, 84-95.

UN COMMITTEE ON ECONOMIC, SOCIAL AND CULTURAL RIGHTS (CESCR). General Comment No. 15: The right to water. 2002. P. 15.

UNDESA. World urbanization prospects: the 2014 revision. New York: United Nations Department of Economic and Social Affairs (UNDESA), 2014. Disponível em:

<[www.un.org/en/development/desa/publications/2014-revision-world-urbanization-prospects.html](http://www.un.org/en/development/desa/publications/2014-revision-world-urbanization-prospects.html)>.

UN-WATER. Policy brief: water quality. 2011. 22 p. Disponível em: <<http://www.unwater.org/>>.

VIEIRA, A. R.; COSTA, L.; BARRÊTO, S.R. Água para Vida, Água para todos: Livro das Águas – Brasília: WWF-Brasil: Via Imprensa Projetos Editoriais Ltda, 2006. 72 p. ISBN – 85-86440-18-3.

WORLD METEOROLOGICAL ORGANISATION (WMO); UNITED NATIONS EDUCATIONAL SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANISATION (UNESCO). International Glossary of Hydrology. 2012. Disponível em: <[http://www.wmo.int/pages/prog/hwarp/publications/international\\_glossary/385\\_IGH\\_2012.p](http://www.wmo.int/pages/prog/hwarp/publications/international_glossary/385_IGH_2012.p)> Acesso em 07 mar. 2018.

YAO, F. et al. Indirect electrochemical reduction of nitrate in water using zero-valent titanium anode : Factors , kinetics , and mechanism. Water Research, v. 157, p. 191–200, 2019.

ZANTA, C. L. P. S. Catalise redox heterogênea: O uso de Anodos Dimensionalmente Estáveis na oxidação de olefinas. Tese de Doutorado. Depto de Química da Faculdade de Filosofia e Ciências e Letras, Ribeirão Preto, 2000.

ZHAI, Y. et al. Groundwater nitrate pollution and human health risk assessment by using HHRA model in an agricultural area, NE China. Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 137, n. November 2016, p. 130–142, 2017.

ZUBLENA, J. P.; COOK, M. G.; ST CLAIR, M. B. Pollutants in groundwater: health effects. Disponível em: < <http://ces.soil.ncsu.edu/soilscience/publications/soilfacts>. Acesso em: 13/11/2020.