UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos

Curso de Bacharelado em Química

Trabalho de Conclusão de Curso

Presença e tratamento de nitratos em amostras ambientais: uma revisão da literatura

Eduardo Grill da Silva Carvalho

Pelotas, 2023

Eduardo Grill da Silva Carvalho

Presença e tratamento de nitratos em amostras ambientais: uma revisão da literatura

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Wiliam Boschetti

Pelotas, 2023

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

C331p Carvalho, Eduardo Grill da Silva

Presença e tratamento de nitratos em amostras ambientais : uma revisão da literatura / Eduardo Grill da Silva Carvalho ; Wiliam Boschetti, orientador. — Pelotas, 2023.

76 f. : il.

Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) — Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, 2023.

1. Nitratos. 2. Meio ambiente. 3. Contaminantes. 4. Tratamento. 5. Identificação. I. Boschetti, Wiliam, orient. II. Título.

CDD : 631.842

Elaborada por Ubirajara Buddin Cruz CRB:10/901

Eduardo Grill da Silva Carvalho

Presença e tratamento de nitratos em amostras ambientais: uma revisão da literatura

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado, como requisito parcial, para obtenção do grau de Bacharel em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas.

Data da defesa: 11/05/2023

Banca examinadora:

Documento assinado digitalmente
gov.br
WILIAM BOSCHETTI
Data: 06/06/2023 11:37:17-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

.....

Prof. Dr. Wiliam Boschetti (Orientador)

.....

Prof. Dr. Diogo La Rosa Novo

Documento assinado digitalmente
gov.br
DIOGO LA ROSA NOVO
Data: 06/06/2023 11:59:53-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

.....

Profa. Dra. Adriane Medeiros Nunes

Documento assinado digitalmente
gov.br
ADRIANE MEDEIROS NUNES
Data: 07/06/2023 13:23:30-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

.....

“Tudo é considerado impossível, até acontecer.” – Nelson Mandela

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus, por estar presente em todas as fases comigo, por não desistir de mim e se manter firme ao meu lado, somente ele sabe tudo que se passou e tudo que foi conquistado.

A minha namorada e amiga Gabriela por passar por todos os problemas e todas as situações ao meu lado, aguentar o choro, o grito, os ataques e me acompanhar nas noites em claro para escrita deste trabalho dentre outros realizados durante essa graduação.

Aos meus avós Francisco e Lúcia por estarem presentes nessa jornada e me acompanharem para sempre, me apoiando e se dedicando a mim.

Aos meus pais Fernanda e Carlos por terem oferecido um ensino de qualidade para que eu esteja hoje aqui e por permanecerem me incentivando a estudar e seguir em frente.

A todos amigos e companheiros que passaram pela minha trajetória apoiando, conversando, ouvindo e curtindo.

A minha amiga Alessandra, que dentro do possível e o impossível me apoiou e me ajudou nesse trabalho e na vida, obrigado.

Ao meu orientador Wiliam por acreditar em mim e não desistir até o último segundo, me apoiando e suportando todos os empecilhos do caminho. Fico feliz de ter te encontrado, e triste por não ter acontecido antes.

A Universidade Federal de Pelotas pela oportunidade de ter um ensino de qualidade e gratuito. Agradeço juntamente aos órgãos de fomento CAPES, CNPq e FAPERGS por fomentarem grande parte da minha graduação.

RESUMO

CARVALHO, Eduardo Grill da Silva. **Presença e tratamento de nitratos em amostras ambientais: uma revisão da literatura.** 2023. 77f. Trabalho de conclusão de Curso – Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2023.

Com o aumento da população, a preservação do meio ambiente está se tornando cada vez mais importante em nível nacional e internacional. Tanto a sociedade quanto a academia estão buscando soluções práticas, rápidas e ecologicamente sustentáveis. Assim, este estudo apresenta uma revisão bibliográfica de publicações em periódicos, obtida por meio de mapeamento de palavras-chave e identificação das obras mais citadas, sobre a presença e tratamento de nitratos em amostras ambientais. Foram consultados 115 artigos publicados de 1996 a 2023 em cinco plataformas no idioma inglês: Elsevier, Science Direct, Periódicos Capes, Google Acadêmico e Scopus. Com o objetivo de reunir informações para gerar o conhecimento necessário para enfrentar os desafios emergentes relacionados aos contaminantes, foram identificadas inovações tecnológicas e em pesquisa que podem ajudar a encontrar soluções para os problemas atuais. Dentre os dados encontrados observou-se que para a cidade de Pelotas/RS possui 343.826 habitantes, sendo 93,27% residentes na área urbana, e dentre essa população, 39% não possui esgoto, ou seja, apenas 61% dos resíduos domésticos são coletados. No entanto, apenas 18% do esgoto é tratado, assim observa-se extensas áreas de contaminação na região de Pelotas. Tendo como limite de consumo 10 mg/L de nitrato em águas para consumo e 20mg/L de nitrogênio amoniacal no efluente, quando ultrapassado o limite pode gerar doenças como a doença do bebe azul. Assim técnicas analíticas para identificar e tratar esse contaminando foram discutidas, dentre elas destacam-se a espectrometria UV-Vis, HPLC, cromatografia iônica, eletrodo de íon seletivo para identificação e para o tratamento os métodos de troca iônica, osmose reversa, nitrificação, desnitrificação, adsorção e os tratamentos realizados nas ETEs.

Palavras-Chave: Nitratos, Meio ambiente, Revisão Bibliográfica, Contaminantes, Tratamento, Identificação.

ABSTRACT

CARVALHO, Eduardo Grill da Silva. **Presence and treatment of nitrates in environmental samples: a literature review.** 2023. 77f. Undergraduate thesis– Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2023.

With the increase in population, environmental protection is becoming progressively more important at both national and international level. Society and academia are seeking for new practical, fast and ecologically sustainable solutions. In this context, research on pollutants in water resources has high priority and contemporary relevance for Brazil. Thereby, this study presents a bibliographical review of publications in journals, obtained through keyword mapping and recognition of most cited works, about the presence and treatment of nitrates in environmental samples. One hundred fifteen journal articles published from 1996 to 2023 were consulted on five platforms: Elsevier, Science Direct, Capes publications portal, Google Scholar and Scopus. With the objective of gathering information to generate the required knowledge to face the emerging challenges related to contaminants, technological and research innovations helping find solutions to modern problems were identified. Among the data found, it was observed that the city of Pelotas/RS has 343,826 inhabitants, with 93.27% of them residing in the urban area. Out of this population, 39% does not have access to treated sewage, that is, only 61% of domestic waste is actually collected. However, only 18% of sewage is treated, thereby, extensive areas of contamination are observed in the region of Pelotas. With a consumption limit of 10 mg/L of nitrate in drinking water and 20mg/L of ammoniacal nitrogen in the effluent, when the limit is exceeded, it can cause diseases such as the blue baby syndrome. Therefore, analytical techniques to identify and treat this contaminant were discussed. Amongst them, UV spectroscopy (UV–Vis), HPLC, ion chromatography, ion selective electrode for identification and treatment of ion exchange methods, reverse osmosis, nitrification, denitrification, adsorption and treatments carried out in ETEs stand out.

Keywords: Nitrates, Environment, Bibliographic Review, Contaminants, Treatment, Identification

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mapa de água imprópria do Brasil pelo menos uma vez entre os anos de 2018 e 2020. 23
Figura 2. Mapa de água imprópria da região sul, pelo menos uma vez entre os anos de 2018 e 2020..... 23
Figura 3. Mapa de localização das estações de monitoramento nº 87920700, 88840000 e 88185500, operadas, respectivamente, junto aos arroios São Lourenço, Pelotas e Jaguarão-Chico, as quais apresentaram os piores valores de qualidade de água de toda a Região Hidro 25
Figura 4. Fórmula estrutural do nitrato. 27
Figura 5. Equipamento para realização da titulação..... 31
Figura 6. Equipamento UV-Vis utilizado em técnicas espectrofotométrica..... 33
Figura 7. Espectrômetro Raman inVia da marca Renishaw. 34
Figura 8. Equipamento UV-Vis. 35
Figura 9. Esquema da técnica de HPLC. 38
Figura 10. Equipamento cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). 39
Figura 11. Cromatograma obtido da separação de NO_2, NO_3, KSCN, e PO_4 em concentrações de 20 µg/mL cada com uma fase móvel por CH_3CN:H_2O acidificado = 55:45 v/v. As letras correspondem as substâncias: (a) NO_3^-; (b) NO_2^-; (c) KSCN e (d) PO_4^{-3} (n=3)..... 39
Figura 12. Valores de LOD E LOQ de HPLC e cromatografia de íons para os analitos de interesse. Valores em mg/L (n=5). 40
Figura 13. Equipamento para realização da cromatografia iônica..... 41
Figura 14. Equipamento cromatografia iônica em duas dimensões (2D-IC) com detecção de absorbância de diodo emissor de luz ultravioleta (UV-LED)..... 42
Figura 15. Diagrama de um sistema de eletroforese capilar por zona. 45
Figura 16. Esquema de uma ETE. 49
Figura 17. Ilustração do tratamento primário em ETEs. 50
Figura 18. Esquema do tratamento secundário aeróbio por lodo ativado. 51
Figura 19. Ciclo do nitrogênio..... 57
Figura 20. Dionex DX -500 61
Figura 21. Lisímetro..... 62
Figura 22. Esquema do cromatógrafo iônico utilizado..... 63

Figura 23. Gráficos de curvas de calibração. (a) curva para brometo para o detector de amperometria; (b) curva para brometo para o detector de UV; (c) curva para nitrato para o detector de UV. 64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros de qualidade de água do índice de qualidade de água e seus respectivos pesos. 26
Tabela 2. Parâmetros de mérito obtidos a partir da calibração de brometo e nitrato para os detectores de amperometria e UV. 65
Tabela 3. Recuperações de Br- e NO3- 65
Tabela 4. Concentrações analisadas de algumas amostras contendo brometo e nitrato. 66

LISTA DE ABREVIAÇÕES E SIGLAS

2D IC - cromatografia iônica em duas dimensões

ANVISA – Agencia Nacional de Vigilância Sanitária

CD - Condutividade elétrica (CD)

CFR - Reator de fluxo contínuo

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DQO - Demanda Química de Oxigênio

DSW – Água do mar

ETAs – Estação de Tratamento de Águas

ETEs – Estação de Tratamento de Efluentes

FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental

GW - Águas subterrâneas

HPLC - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ICP-MS - Espectrômetro de massa com plasma induzido por laser

IEC - Coluna de exclusão iônica

IEX - Coluna de troca aniônica

ISE - Eletrodo de íon seletivo

ISFET - Sensores de campo efetivo de transistor

LOD – Limite de Detecção

LOQ – Limite de Quantificação

MBBR - Reator de leito móvel aerado

NTU - Unidade de turbidez nefelométrica

PHEMA - Poli (2-hidroxietil metacrilato)

PPB – Partes por bilhão

PPM – Partes por milhão

R^2 – Coeficiente de correlação linear

RDC – Resolução da Diretoria Colegiada

SANEP – Serviço Autônomo de Saneamento e Pelotas

SBR - reator em bateladas sequenciais

SE – Extração do solo

SERS - Espectroscopia Raman amplificada pela superfície

UV – Ultravioleta

UZW - Água de zona insaturada

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 16

2. OBJETIVOS 18

2.1 OBJETIVO GERAL 18

2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO 18

3. REVISÃO DA LITERATURA 19

3.1 PROBLEMÁTICA DOS CONTAMINANTES 19

3.2 Efluentes urbanos 20

3.2.1 Esgoto Industrial 20

3.2.2 Esgoto doméstico 21

3.2.3 Qualidade da água 22

3.3 NITRATOS 27

3.4 LEGISLAÇÃO 28

3.5 TÉCNICAS DE IDENTIFICAÇÃO DE NITRATOS 30

3.5.1 Titulação 30

3.5.2 Técnica Espectrofotométrica 32

3.5.2.1 Espectrometria UV-Vis 35

3.5.2.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) 37

3.5.3 Cromatografia Iônica 41

3.5.4 Eletroforese Capilar 44

3.5.5 Eletrodo de Íon Seletivo (ISE) 46

3.5.6 Método 4500-NO_3- F (Redução de Cádmio) 48

3.6 TRATAMENTO EM ETEs 49

3.6.1 Métodos físicos de tratamento 49

3.6.2 Métodos biológicos de tratamento 51

3.6.3 Métodos químicos de tratamento 52

3.7 TRATAMENTO DE NITRATOS 53

3.7.1 Osmose reversa 54

3.7.2 Troca iônica 54

3.7.3 Nitrificação e desnitrificação 55

3.7.4 Adsorção 58

4. METODOLOGIA 59

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 59

5.1 APLICAÇÃO 60

5.1.1 Cromatografia iônica 60

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS 67

7. REFERÊNCIAS 67

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a preservação ambiental é uma das áreas que mais vem ganhando destaque nos cenários nacionais e internacionais, de modo que tanto a sociedade como a academia clamam por soluções simples, rápidas e sustentáveis. Neste contexto, as pesquisas sobre contaminantes em corpos hídricos é de grande prioridade e caráter atual e extremamente relevante para o Brasil (ZHOU, et al., 2022). Sabe-se que uma variedade de atividades antropocêntricas gera deterioração da qualidade do meio ambiente em que vivemos, causando prejuízos diretos e indiretos a saúde pública, colocando em risco a segurança e o bem-estar da população (BRASIL, 2015).

Dessa forma, diante do crescimento demográfico, é inevitável o aumento do uso de água, acarretando em um aumento do volume de água não-reutilizável – água que não passou pelo tratamento para seu devido reuso. Em consequência, torna-se cada vez mais premente a instauração de sistemas de tratamento de esgoto. Os contaminantes de água urbana são uma preocupação global devido a seu potencial de ameaça à saúde pública e ao meio ambiente. Existem diversos tipos de contaminantes, incluindo poluentes orgânicos e inorgânicos, produtos farmacêuticos, produtos químicos domésticos e produtos químicos industriais. Esses contaminantes podem chegar às fontes de água urbana por meio de escoamento superficial, descarga de esgoto, efluentes de fábricas e outros tipos de descarte inadequado (WORLD, 2022; TORTAJADA, 2020).

Com o decorrer do tempo, a presença de agentes poluentes, tais como nitrogênio e fósforo, torna-se ainda mais evidente em virtude do processo de eutrofização que eles provocam, o qual intensifica o desequilíbrio ambiental (BRASIL, 2015; GILMARQUES et al., 2019). A eutrofização é um fenômeno que pode causar o aparecimento e crescimento excessivo de algas na superfície de corpos hídricos, como lagos e rios. A presença de nutrientes como nitrato pode desequilibrar a vida marinha e gradualmente degradar a qualidade da água, uma vez que, a presença do nitrato como nutriente permite a proliferação de algas na superfície aquática, diminuindo a incidência de luz na água, alterando

drasticamente a vida aquática, além da grande absorção de oxigênio pelas algas e plantas aquáticas, diminuindo o oxigênio livre para respiração de peixes e outros animais. Um dos maiores problemas decorrentes da eutrofização é a proliferação excessiva de cianobactérias em detrimento de outras espécies aquáticas, o que pode reduzir drasticamente o oxigênio dissolvido na água e, consequentemente, levar à morte de várias espécies animais e vegetais. Portanto, é imprescindível estudar a presença e remoção deste contaminante, a fim de minimizar seus impactos ambientais (CABRAL, 2020).

O nitrato quando presente em altas concentrações acima de 20 mg/L em amostras ambientais, além de ocasionar a eutrofização dos corpos d'água, resultando na diminuição da biodiversidade, ingestão acima de 10 mg/L podem levar as pessoas que ingerem desta água contaminada a uma série de consequências graves à saúde, também conhecida como "doença do bebê azul", especialmente em crianças (DOMINGUES et al., 2021). De acordo com a legislação Brasileira, Resolução CONAMA Nº 430/2011, a quantidade máxima de nitrogênio amoniacal que pode estar presente em efluentes lançados em corpos hídricos é de 20 mg/L; porém, não há nenhuma legislação quanto a presença diretamente de nitratos nestes efluentes. Essa mesma Resolução estabelece que a concentração máxima permitida de nitrato na água destinada ao consumo humano é de 10 mg/L, enquanto a concentração máxima permitida de nitrogênio amoniacal é de 1,5 mg/L. Vale lembrar aqui que na grande maioria dos casos o corpo receptor de efluente é o mesmo de onde a água é captada para a população, ou seja, não passa por tratamento. (BRASIL, 2011).

A identificação e remoção de nitratos como contaminante é uma questão de grande importância, visto que a presença desses compostos em amostras ambientais pode causar impactos negativos significativos na saúde humana e no meio ambiente. Diante disso, diversas técnicas têm sido propostas para lidar com essa problemática, sendo que algumas merecem destaque. No que se refere à identificação e quantificação de nitratos em amostras ambientais, existem várias estratégias disponíveis. Entre elas, destacam-se as técnicas espectroscópicas, cromatográficas e eletroquímicas (FONSECA, 2017; SIMÕES, 2020). Além dessas estratégias, diversos mecanismos/processos têm sido propostos para a remoção de nitratos de amostras ambientais. Entre elas, destacam-se a osmose

reversa, a troca iônica, a desnitrificação biológica, a fotocatálise e a adsorção (ARAUJO et al., 2019).

Nesse sentido, uma possível evolução na detecção de nitratos é a utilização de sensores ópticos, atualmente em fase de testes. Nesse caso, um material condutor conecta sensores para determinar, *in loco*, a quantidade de contaminante presente, neste caso o condutor é um sensor de grafeno onde na sua superfície possui a molécula TEA para sondar e aumentar a sensibilidade do sensor, este sensor com grafeno e TEA possui alta especificidade e detecção rápida de aníons nitrato em água. Os autores relataram o limite de detecção para este sensor, que foi de 0,111 mg/L. Embora ainda esteja em desenvolvimento, essa abordagem é uma forte candidata para liderar a identificação de nitratos e permitir a remediação precoce (JUNCAL et al., 2020; LIU et al., 2022).

Considerando o exposto, torna-se imprescindível a identificação bem como a quantificação da presença de nitratos e seu devido tratamento em amostras ambientais. Com esse objetivo, este trabalho visa apresentar uma revisão bibliográfica completa sobre o assunto, buscando explorar todas as informações disponíveis na literatura e possíveis métodos para solucionar esses problemas.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Fornecer uma visão geral e uma base sólida sobre o estado atual do conhecimento quanto à presença e tratamento de nitratos em amostras de água de meios urbanos.

2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

- Analisar as diferentes perspectivas e teorias relacionadas ao tema;

- Compilar as informações mais relevantes e atualizadas sobre o tema em questão, com o intuito de identificar e destacar suas possíveis implicações práticas para o campo de estudo;
- Identificar as fontes mais relevantes e realizar uma análise minuciosa de cada artigo selecionado, com o objetivo de extrair as informações mais importantes para o tema em questão.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 PROBLEMÁTICA DOS CONTAMINANTES

A contaminação do meio ambiente e o crescimento populacional humano parecem estar historicamente correlacionados. Não é de hoje que se observa a contaminação de corpos hídricos pelo desenvolvimento industrial de uma região ou pela explosão demográfica de outra (VENÂNCIO et al., 2023). Por muitas décadas, por exemplo, as cidades simplesmente captavam água de corpos hídricos já contaminada - devido ao erro no descarte de um efluente -, destinavam a mesma para uso doméstico e após a utilização o efluente era devolvido diretamente para o meio ambiente, muitas vezes para o mesmo corpo hídrico de captação de água, apenas em um ponto diferente. O mesmo processo se repetia na indústria, na agricultura, entre outros (VENÂNCIO et al., 2023).

Os contaminantes podem ser dos mais diversos tipos, sólidos, líquidos e gasosos, e estar presentes em todos os meios, ar, solo e água. Considerando os contaminantes que podem estar presentes na água, pode-se destacar elementos potencialmente tóxicos, contaminantes persistentes, contaminantes emergentes, uma problemática para o futuro a curto prazo, devido à dificuldade de tratamento ou pouco conhecimento sobre seus efeitos no meio ambiente, apesar de muitos deles apresentam limites estabelecidos pela legislação brasileira. Os principais elementos potencialmente tóxicos são Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, e As e, de acordo com MAZUMDAR, 2021, são provindos em grande quantidade de industrias como, por exemplo, a indústria de celulose e papel. Os contaminantes persistentes são caracterizados por serem substâncias

suscetíveis a bioacumulação e biomagnificação ao longo de cadeias tróficas (QUING LI et al., 2006). Uso de inseticidas domésticos e dispositivos de manejo de pragas são algumas das várias fontes de contaminação por contaminantes persistentes (KRITHIGA, et al., 2022). Já os contaminantes emergentes têm como definição serem compostos químicos de recente detecção e preocupação ambiental, onde a maioria deles não apresenta regulamentação e/ou ainda não são monitorados ambientalmente, dentre eles, destacam-se fármacos, pesticidas, produtos de beleza, fragrâncias, plastificantes, hormônios, nanopartículas, toxinas produzidas por algas e os nitratos são caracterizados como contaminantes emergentes (ARSAND, 2019; BAKER et al., 2022).

Ademais ao que foi mencionado anteriormente, é importante destacar que o tratamento dos resíduos tem evoluído no que se refere à tecnologia para o tratamento desses contaminantes. No entanto, é fundamental diferenciar os efluentes provenientes de indústrias daqueles gerados após consumo doméstico (ALVARADO, 2020).

3.2 Efluentes urbanos

Os sistemas de esgoto urbano são geralmente divididos em dois grupos principais de acordo com sua procedência: esgotos industriais e esgotos domésticos (BRASIL, 2015).

3.2.1 Esgoto Industrial

A composição dos esgotos industriais pode variar de orgânica a mineral e geralmente apresenta maior concentração de sólidos dissolvidos minerais do que os esgotos residenciais. Eles incluem resíduos orgânicos provenientes de indústrias alimentícias, matadouros e outras atividades agroindustriais, além de águas residuais geradas por indústrias químicas, metalúrgicas, de cerâmica, refrigeração e muitas outras (BRASIL, 2015). Os esgotos industriais também podem conter uma fração de origem sanitária, proveniente de instalações

sanitárias de funcionários e refeitórios, que geralmente apresenta características semelhantes às dos esgotos domésticos (BRASIL,2015). As autoridades competentes geralmente exigem que os esgotos industriais sejam tratados nas próprias instalações antes de serem lançados no meio ambiente, dependendo do tipo de resíduo gerado (BRASIL,2015).

3.2.2 Esgoto doméstico

Os esgotos domésticos são compostos principalmente por substâncias orgânicas, incluindo águas que contêm resíduos humanos e águas residuais geradas a partir de atividades domésticas, como lavagem de pisos, utensílios, roupas, entre outras. Além disso, também incluem águas provenientes de instalações sanitárias em estabelecimentos comerciais, empresas e instituições (BRASIL, 2015). Com o objetivo de evitar que esgotos domésticos cheguem a corpos hídricos, é realizando a implementação de sistemas de esgoto sanitário. Dentre os sistemas de esgoto sanitário, evidencia-se as Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs), que tem como seu objetivo o tratamento dos resíduos dos esgotos domésticos, permitindo seu lançamento em corpos hídricos receptores. Os sistemas sanitários são adaptáveis a cada realidade de condição econômica e estrutural das cidades (BITTENCOURT, 2014; METCALF, 2015)

O nível de tratamento das ETEs está intrinsecamente ligado as condições do esgoto a ser tratado e as condições de tratamento disponíveis na região. Para a remoção dos contaminantes se utiliza as legislações vigentes definidas pelo órgão ambiental fiscalizador (BRASIL, 2015; METCALF, 2015). Através de dados do Instituto Água e Saneamento do IBGE (2021), a cidade de Pelotas/RS possui 343.826 habitantes, sendo 93,27% residentes na área urbana, e dentre essa população, 39% não possui esgoto, ou seja, apenas 61% dos resíduos domésticos são coletados. No entanto, apenas 18% do esgoto é tratado e somente 0,36% do lixo é reciclado. Atualmente Pelotas possui duas ETEs, a ETE Laranjal situada na praia do Laranjal e a ETE Novo Mundo situada no bairro Três Vendas, que está em término de construção, segundo o Serviço Autônomo de Saneamento de Pelotas (SANEP) (INSTITUTO DE ÁGUA E SANEAMENTO,

2023; SANEP, 2023). Vale destacar que em Pelotas, o mesmo corpo receptor dos efluentes, Rio São Gonçalo, é o mesmo corpo hídrico utilizado para abastecer a população com água para consumo. Neste caso, é de suma importância o monitoramento de possíveis contaminantes.

3.2.3 Qualidade da água

O Instituto de Água e Saneamento gerou um mapa do Brasil, apresentado na Figura 1, e na Figura 2 a região sul, com enfoque em Pelotas, indicando a localização de áreas com água contaminada e não contaminada, considerando alguns poluentes como agrotóxicos, substâncias orgânicas, inorgânicas, parâmetros radioativos e, o grupo que se revelou mais problemático: os subprodutos da desinfecção, que são substâncias indesejáveis geradas a partir do processo de tratamento da água. É notável a existência de extensas áreas com água contaminada, o que evidencia uma urgente necessidade de atenção para o tratamento da água e o estabelecimento de novas áreas para Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) e Estações de Tratamento de Água (ETAs).

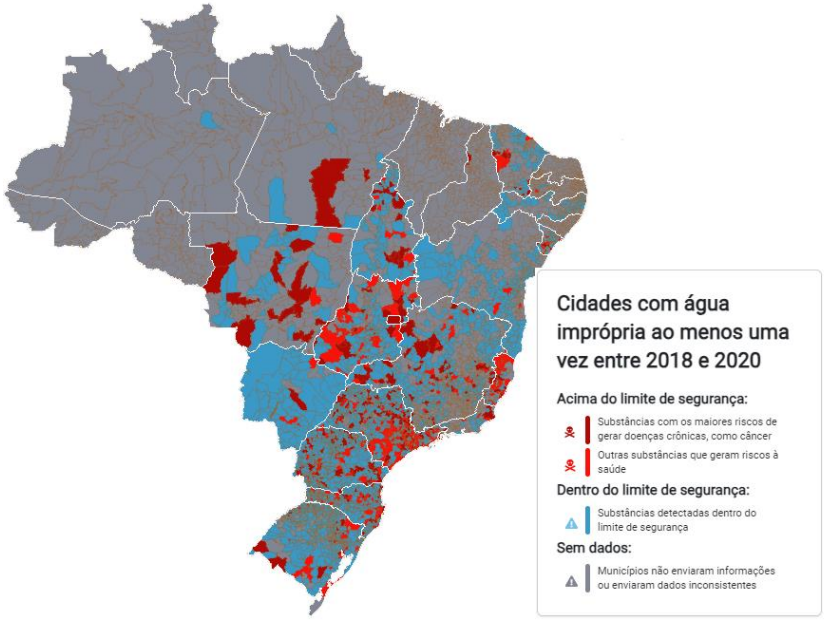

Figura 1. Mapa de água imprópria do Brasil pelo menos uma vez entre os anos de 2018 e 2020.

Fonte: Mapa da água, 2023.

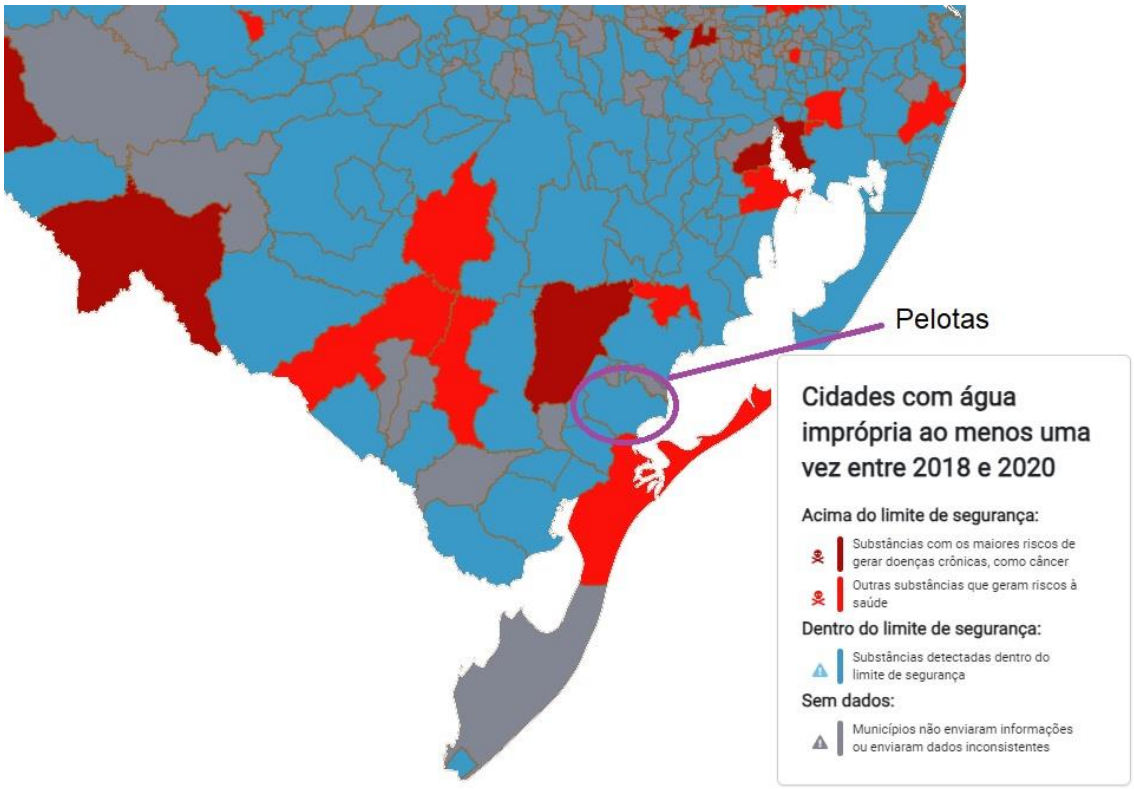

Figura 2. Mapa de água imprópria da região sul, pelo menos uma vez entre os anos de 2018 e 2020.

Fonte: Mapa da água, 2023.

No ano de 2021 no Brasil, como um panorama geral, segundo o site Saneamento Brasil, 16% da população brasileira não tem acesso nenhum á água, 44% não tem coleta de esgoto e apenas metade da água consumida é tratada atualmente no Brasil (SANEAMENTO BRASIL, 2023). Na Região Hidrográfica do Litoral, das cinco bacias hidrográficas que a compõem, somente a bacia do rio Mampituba não possui estação de monitoramento em operação pela Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM). A qualidade da água na bacia do rio Tramandaí foi avaliada no ano de 2019 como boa, enquanto a bacia do Camaquã apresentou qualidade regular. Por outro lado, a bacia do Mirim-São Gonçalo apresentou um padrão de qualidade ruim e a bacia do Litoral Médio apresentou qualidade ruim a péssima segundo os parâmetros de oxigênio total, demanda bioquímica de oxigênio, fósforo total, nitrogênio total e *escherichia coli*. As estações que registraram os piores valores de qualidade, considerando os parâmetros avaliados, foram identificadas na Figura 3 e são a estação nº 87920700, localizada no arroio São Lourenço, na bacia do Camaquã, e as estações nº 88840000 e nº 88185500, que estão localizadas na bacia do Mirim-São Gonçalo e operadas nos arroios Pelotas e Jaguarão-Chico, respectivamente (FEPAM, 2023).

Pelotas é demarcada como em situação positiva, algo que é facilmente discordado, uma vez que, diante as informações fornecidas pelo mesmo site, os níveis de fosforo total, E.coli e oxigênio dissolvido estão acima do permitido para consumo.

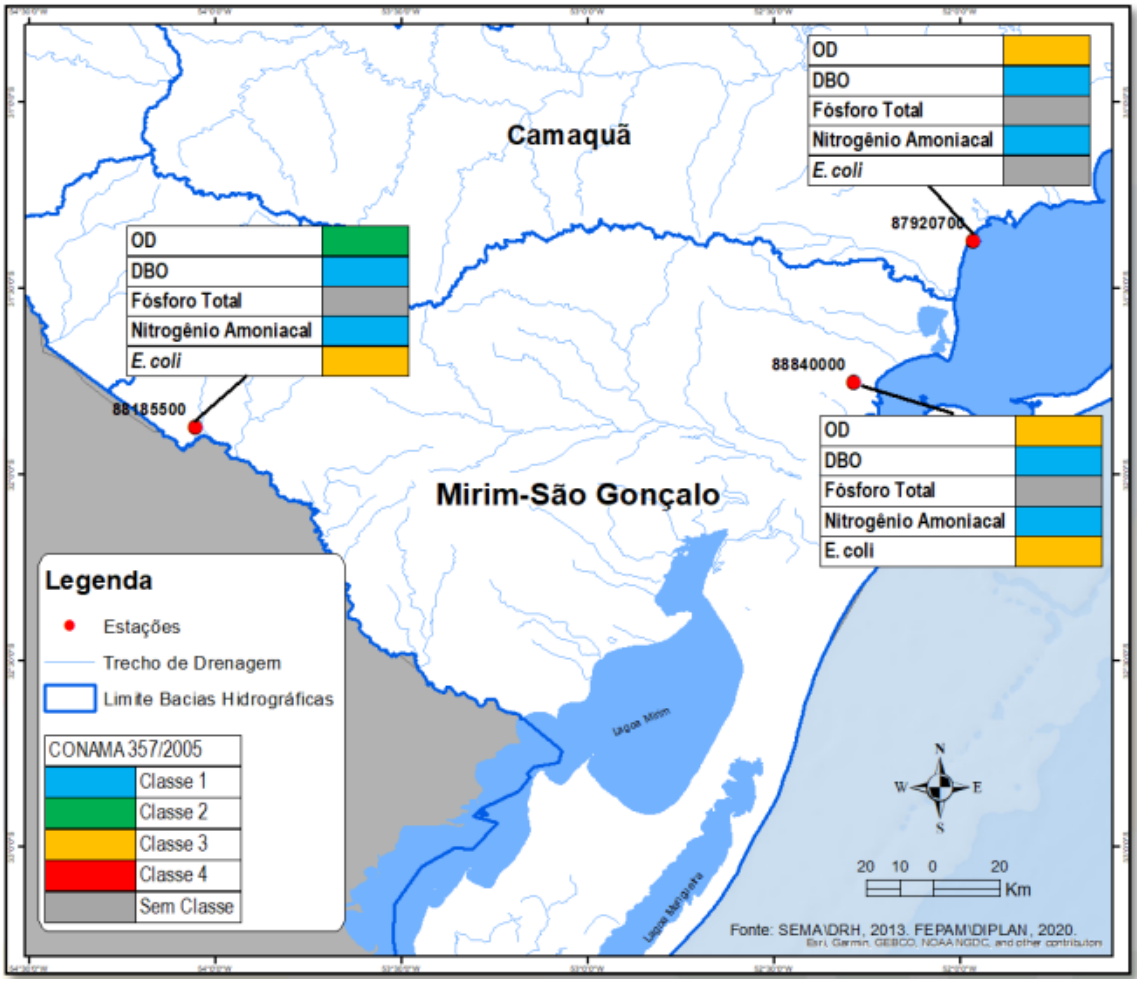

Figura 3. Mapa de localização das estações de monitoramento nº 87920700, 88840000 e 88185500, operadas, respectivamente, junto aos arroios São Lourenço, Pelotas e Jaguarão-Chico, as quais apresentaram os piores valores de qualidade de água de toda a Região Hidro

Fonte: FEPAM, 2023.

De acordo com a FEPAM, Pelotas é a terceira maior cidade do estado em termos de população e utiliza uma Lagoa de Estabilização, um Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado (RALF) e uma Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) próximos ao centro urbano, resultando em um índice de tratamento de esgoto de 40%. O mais adequado para esta situação seria a ampliação da rede sanitária na região bem como o desenvolvimento de outras estações permitindo assim uma maior captação de efluentes. No entanto, a estação de monitoramento 88840000 apresentou, ao longo de todo o período avaliado, altas concentrações de fósforo e baixos níveis de oxigênio dissolvido (OD), além de valores elevados para *E. coli*. Esses resultados podem ser atribuídos à proximidade da estação

com a área urbana, mas também não descartam a possibilidade de contaminação a montante do arroio devido à intensa atividade agrícola na região. Além disso, a presença de uma carga de efluentes ainda maior no canal São Gonçalo sugere a possibilidade de contaminação ainda mais acentuada nessa área (FEPAM, 2023).

Segundo o site Portal de Qualidade das Águas (http://pnqa.ana.gov.br/default.aspx) no índice de qualidade de águas são avaliados nove parâmetros, com seus respectivos pesos, fixados devido a importância para a conformação mundial de qualidade de água como mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros de qualidade de água do índice de qualidade de água e seus respectivos pesos.

PARÂMETROS DE QUALIDADE DE ÁGUA	PESO (w)
OXIGÊNIO DISSOLVIDO	0,17
COLIFORMES TERMOTOLERANTES	0,15
POTENCIAL HIDROGENIÔNICO – pH	0,12
DEMANDA BIOQUIMICA DE OXIGÊNIO	0,10
TEMPERATURA DA ÁGUA	0,10
NITROGÊNIO TOTAL	0,10
FÓSFORO TOTAL	0,10
TURBIDEZ	0,08
RESÍDUO TOTAL	0,08

Fonte: PORTAL DA QUALIDADE DAS ÁGUAS, 2023.

A tabela 1 apresenta nove parâmetros e com eles suas devidas importâncias para a qualidade de águas mundial, onde o oxigênio dissolvido juntamente com os coliformes termotolerantes apresentam a maior importância e consequentemente os parâmetros mais controlados mundialmente. Por conseguinte, a demanda bioquímica de oxigênio, temperatura, nitrogênio total e fosforo total apresentam 10% de importância cada um, aglomerando 40%. Por

fim os menos importantes para a qualidade mundial de água é a turbidez e o resíduo total.

Ter uma água de qualidade é essencial para a saúde e bem-estar humano, além de ser um direito básico e universal. A água é um recurso vital para a sobrevivência humana e é utilizada em diversas atividades diárias, como higiene pessoal, alimentação, recreação e produção industrial. No entanto, a falta de qualidade da água pode levar a uma série de problemas de saúde, tais como doenças infecciosas, intoxicações e doenças crônicas (ASSEMBLY, 2010; PRÜSS-USTÜN et al., 2019). Podemos destacar, também, que de acordo com os dados do Instituto de Água e Saneamento, um dos contaminantes mais relatados dentre todas as amostras de águas do país, foi o nitrato.

3.3 NITRATOS

O nitrogênio é um contaminante frequentemente encontrado em altas concentrações em efluentes industriais. Em amostras ambientais, o nitrogênio pode ser identificado na forma de amônia, nitrito e nitrato (FENNER, 2022). O nitrato, em particular, é encontrado em maior proporção em soluções aquosas devido à sua estabilidade. Este composto é pouco reativo e possui uma alta estabilidade devido à ressonância, na qual o par de elétrons livres do nitrogênio sofre ressonância através da ligação dupla do nitrogênio com o oxigênio, como pode ser observado na Figura 4.

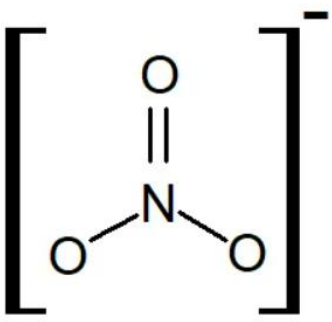

Figura 4. Fórmula estrutural do nitrato.

Fonte: NITRATOS, 2023.

O nitrato pode ser encontrado em diversas fontes, incluindo na alimentação através de carnes, em águas superficiais e subterrâneas. Normalmente, este composto é encontrado no solo, onde desempenha um papel importante no ciclo do nitrogênio e no crescimento de plantas e vegetais. No entanto, o aumento do uso de fertilizantes ricos em amônia, a queima de combustíveis fósseis e o plantio de culturas fixadoras de nitrogênio resultaram em um aumento significativo do nitrato no solo. Esse aumento tem levado a um aumento automático dos níveis de nitrato em águas subterrâneas e superficiais, devido à lixiviação do solo pelos resíduos líquidos e, também, à infiltração no solo. Outra fonte de nitrato é o esgoto doméstico descartado sem tratamento ou com um tratamento ineficaz quanto a este composto. Logo, tem-se as águas como as principais vias que o nitrato percorre como potencial poluente (GUADIE et al., 2021; MENG et al., 2023).

O nitrato como poluente em potencial de grande parte dos efluentes urbanos se caracteriza como um contaminante emergente e afeta diretamente a qualidade da água, consequentemente a saúde e o meio ambiente. O crescente lançamento deste poluente no meio ambiente é causado, portanto, por atividades antropomórficas como citado acima, resultando em um potencial causa de doenças em seres humanos, como a metemoglobinemia (doença do bebê azul), e danos ambientais, como a eutrofização dos corpos d'água (SHARMA et al., 2012; HASAN et al., 2020). Como resultado, é importante monitorar e controlar cuidadosamente a quantidade de nitrato presente no solo e na água para evitar problemas de saúde e ambientais (BONDONNO et al., 2023; METCALF, 2015).

3.4 LEGISLAÇÃO

No Brasil, existem diversas legislações que regulamentam os contaminantes provenientes do nitrogênio em diferentes meios ambientais, tais como água, solo e ar. Para o ar existe a Resolução CONAMA nº 491/2018 que

estabelece os limites máximos de emissão de substâncias perigosas em resíduos industriais, incluindo o nitrogênio (BRASIL, 2018). Já para o solo a Resolução CONAMA 420/2009 estabelece os critérios e procedimentos para o gerenciamento de áreas contaminadas por atividades industriais, comerciais ou de serviços. Ela define as responsabilidades dos órgãos públicos e das empresas envolvidas na remediação dessas áreas e estabelece os padrões de qualidade do solo que devem ser atingidos após o processo de remediação (BRASIL, 2009).

No que diz respeito à água, a Resolução CONAMA nº 357/2005 estabelece os padrões de qualidade da água para os corpos hídricos superficiais e subterrâneos no Brasil. Ela define os parâmetros que devem ser monitorados e limites máximos permitidos para cada parâmetro, incluindo pH, turbidez, coliformes totais e fecais (BRASIL 2005). A resolução também define cinco classes de qualidade da água, de acordo com os usos a que se destinam:

Classe Especial: águas destinadas ao abastecimento para consumo humano sem necessidade de tratamento;

Classe 1: águas destinadas ao abastecimento para consumo humano com tratamento convencional;

Classe 2: águas destinadas à irrigação de culturas que são consumidas cruas e/ou sem cozimento, à pesca e recreação de contato primário (mergulho, natação, etc.);

Classe 3: águas destinadas à irrigação de culturas que são consumidas após cozimento, à pesca e recreação de contato secundário (passeio de barco, etc.);

Classe 4: águas destinadas à navegação e harmonia paisagística.

De acordo com a Resolução CONAMA nº 357/2005, a concentração de nitrato na água não deve ultrapassar 10 mg/L em águas de classe especial e 20 mg/L em águas de classe 1, 2 e 3. Além disso, a resolução estabelece que a concentração de nitrito na água não deve ultrapassar 0,1 mg/L em águas de classe especial e 1,0 mg/L em águas de classe 1, 2 e 3. A concentração de amônia, por sua vez, não deve ultrapassar 0,5 mg/L em águas de classe especial e 1,5 mg/L em águas de classe 1, 2 e 3 (BRASIL, 2005).

Outrossim, a Resolução CONAMA nº 430/2011 estabelece os padrões de lançamento de efluentes e os limites máximos de contaminantes que podem ser despejados em corpos d'água. Essa resolução determina que os efluentes industriais e domésticos devem atender aos padrões estabelecidos para o nitrogênio total de 60 mg/L, o nitrogênio amoniacal de 20 mg/L e o nitrogênio orgânico de 30 mg/L. Não há nenhuma legislação quanto a presença de nitrito ou nitrato nestes efluentes (BRASIL, 2011).

3.5 TÉCNICAS DE IDENTIFICAÇÃO DE NITRATOS

De acordo com o que foi discutido até aqui, fica clara a importância da determinação e monitoramento de nitratos em amostras de água, especialmente nas grandes cidades. Neste contexto, faz-se necessário o uso de técnicas analíticas confiáveis e de simples aplicação. A literatura reporta uma série de técnicas que podem ser utilizados para este fim. GAJARAJ, et al., 2013 relatam a utilização de técnicas espectrofotométricas para determinação de nitratos. FITZHENRY, et al., 2021 utiliza a cromatográfica iônica para analisar amostra de água contaminada por nitrato, enquanto JANINI et al., 1994 comenta sobre eletroforese capilar por zona. Já para o eletrodo de íon seletivo (ISE), CHAISRIRATANAKUL, et al., 2020 relatou resultados para esta técnica. A legislação brasileira não recomenda nenhuma técnica específica para análise de nitratos em água.

A seguir serão discutidos alguns dos métodos mais utilizados na determinação de nitratos em amostras de água.

3.5.1 Titulação

Para a análise de amostras contaminadas por nitrato, a titulação pode ser uma técnica útil e precisa para a determinação da concentração de nitrato na solução. Um dos métodos de titulação mais comuns para a análise de nitrato é

a titulação ácido-base, onde o nitrato será quantificado em ácido nítrico e neutralizado com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) (FERREIRA, 1996).

A titulação representada na figura 5 pode ser utilizada para determinar a concentração de nitratos em águas residuais e para monitorar a eficácia de processos de tratamento de águas residuais para remover nitratos (QIU et al., 2023).

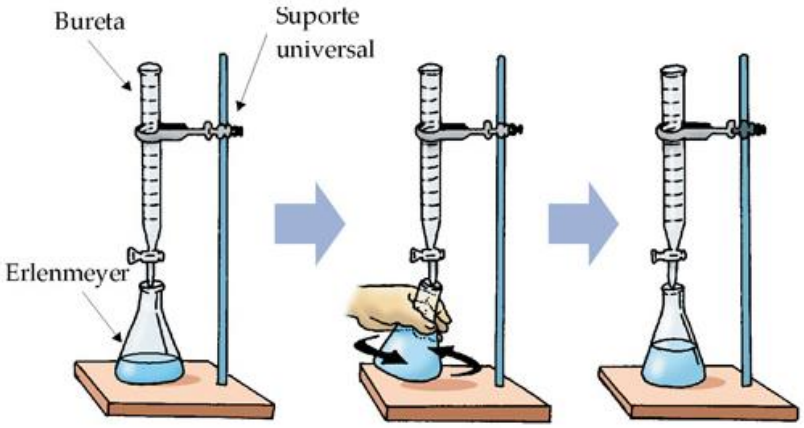

Figura 5. Equipamento para realização da titulação.

Fonte: QUÍMICA - História, Análise e Titulação Química, 2023

Pode-se utilizar a técnica de titulação para o tratamento de nitratos em águas residuais, dependendo das condições do sistema de tratamento local e dos analitos de interesse. Outras técnicas de titulação incluem a titulação de iodo e a titulação potenciométrica (QIU et al., 2023).

A titulação é uma técnica analítica clássica que pode ser utilizada para a determinação de nitrato em diferentes tipos de amostras, incluindo solo e água subterrânea. Diversos métodos de titulação têm sido desenvolvidos e utilizados em pesquisas recentes para a determinação da concentração de nitrato na solução. A escolha do método adequado depende das características da amostra e do objetivo da análise (KIM et al., 2018).

Esta técnica apresenta uma variação grande de limites de detecção e quantificação, pois vários fatores como pH, temperatura influenciam nos resultados da titulação. Assim CHARNIER, et al., encontraram limites variam de

0,06 mg/L a 0,20 mg/L para LOD e 0,05 mg/L a 0,67 mg/L para o LOQ dependendo do método e dos fatores influenciáveis (CHARNIER, et al., 2016). A técnica de titulação para o tratamento de nitratos em águas residuais apresenta várias vantagens, como a simplicidade do procedimento, a rapidez na obtenção de resultados e o baixo custo em comparação com outras técnicas analíticas. Além disso, essa técnica é relativamente robusta e pode ser realizada em condições de campo. Outra vantagem é que a titulação pode ser usada para determinar a concentração de nitratos em várias amostras de água sequencialmente, tornando-a uma ferramenta eficiente para análise de pequena escala (CHARNIER, et al., 2016, SKOOG, 2005).

No entanto, existem algumas desvantagens associadas ao uso da titulação para o tratamento de nitratos em águas residuais. A precisão dos resultados pode ser influenciada por erros experimentais, como pipetagem incorreta ou contaminação da amostra, e por variações na padronização da solução titulante, outra desvantagem é a seletividade, onde é possível determinar apenas uma espécie por vez. Além disso, a titulação pode não ser adequada para amostras com concentrações muito baixas de nitratos, pois o LOD e o LOQ podem ser relativamente altos em comparação com outras técnicas analíticas mais sensíveis, como a cromatografia líquida (CHARNIER, et al., 2016; SKOOG, 2005).

3.5.2 Técnica Espectrofotométrica

A técnica espectrofotométrica é uma técnica analítica utilizada para medir a absorção ou a transmissão de luz por uma espécie química em diferentes comprimentos de onda. Essa técnica é baseada na lei de Beer-Lambert, que afirma que uma solução específica tem a capacidade de absorver luz de forma proporcional à concentração molecular do soluto presente nela. Em outras palavras, a intensidade de um feixe de luz monocromática diminui de maneira exponencial à medida que a concentração da substância absorvente aumenta aritmeticamente (SKOOG, 2005).

O princípio da espectrofotometria é que a amostra é irradiada com luz de um comprimento de onda específico, e a quantidade de luz absorvida ou transmitida pela espécie é medida por um detector, como um fotômetro ou um espectrofotômetro. Com base nos valores de absorção ou transmissão de luz, é possível determinar a concentração da espécie e identificar os componentes presentes na amostra (SKOOG, 2005).

Logo esta técnica é baseada na medição da absorção da luz em uma solução contendo íons nitrato em um comprimento de onda específico, geralmente em torno de 220 nm em um equipamento (Figura 6). A quantidade de nitrato presente na amostra pode ser determinada a partir da intensidade da absorção de luz, que é proporcional à concentração de nitrato, esta técnica ocorre de maneira direta, sem a utilização de agentes complexantes (SKOOG, 2005; RICE et al., 2012).

Figura 6. Equipamento UV-Vis utilizado em técnicas espectrofotométrica.

Fonte: SPLABOR, 2023.

GAJARAJ, et al., 2013 realizou um estudo com o objetivo de desenvolver um método rápido e confiável para a detecção quantitativa de nitrato em água e efluentes, utilizando a espectroscopia Raman representado na figura 7 amplificada pela superfície (SERS). A técnica de SERS envolve a amplificação do sinal Raman através da interação de moléculas com uma superfície metálica nanoestruturada, o que aumenta a sensibilidade e a seletividade da detecção.

Os autores utilizaram nanopartículas de prata como substrato SERS e otimizaram as condições experimentais, como tempo de reação, concentração de nanopartículas e tempo de agitação, para maximizar a sensibilidade da técnica (GAJARAJ, et al., 2013).

Figura 7. Espectrômetro Raman inVia da marca Renishaw.

Fonte: ESCOTO, 2023.

Os resultados mostraram que a técnica de SERS foi capaz de detectar nitrato em concentrações tão baixas quanto 10 mg/L com um limite de detecção de 1 mg/L. Além disso, o método apresentou uma boa linearidade na faixa de concentração de 10 a 100 mg/L. Os autores concluíram que a técnica de SERS pode ser uma ferramenta útil e eficaz para a detecção quantitativa de nitrato em amostras de água e efluentes, oferecendo uma alternativa promissora aos métodos convencionais de análise química, os autores não mencionaram os limites de quantificação (GAJARAJ, et al., 2013).

3.5.2.1 Espectrometria UV-Vis

A espectrometria UV-Vis é uma técnica analítica amplamente utilizada para a análise de amostras de nitrato em diversos meios, como em água, solo e alimentos. Essa técnica utiliza um espectrofotômetro para medir a quantidade de luz absorvida pela espécie em análise em uma determinada faixa de comprimento de onda do espectro eletromagnético, o equipamento da técnica é ilustrado na Figura 8 (SKOOG, 2005).

Figura 8. Equipamento UV-Vis.

Fonte: MRC- LABORATORY EQUIPMENT, 2023

No caso da determinação de nitrato em amostras de água, a espectroscopia UV-Vis pode ser utilizada para determinar a concentração de nitrato com base na absorção de luz em uma faixa específica do espectro. O nitrato possui um pico de maior absorção de luz característico em torno de 220 nm, o que permite sua detecção e quantificação na amostra (SANTOS et al., 2022). CHEN, et al., 2021 utilizou a espectroscopia de absorção UV-Vis para determinar sequencialmente a concentração de três parâmetros diferentes em amostras de água: nitrito, demanda química de oxigênio (DQO) e turbidez.

Para determinar a concentração de nitrato, foi medido a absorção da luz em 220 nm, que corresponde à banda de absorção característica do nitrato. Para a DQO, a absorção da luz foi medida em 254 nm, que é a banda de absorção

associada aos compostos orgânicos. Já para a turbidez, a absorção da luz foi medida em 550 nm, que é a faixa de comprimento de onda onde ocorre a dispersão da luz pelas partículas presentes na amostra. Neste experimento os autores realizaram diversas varreduras na faixa de 225 – 700 nm para observar as absorções das espécies. (CHEN, et al., 2021).

As curvas de calibração para cada parâmetro foram obtidas utilizando-se padrões de referência, com diferentes concentrações de nitrato, DQO e turbidez. Em seguida, as curvas de calibração foram utilizadas para quantificar a concentração dos três parâmetros em amostras desconhecidas de água (CHEN, et al., 2021). A técnica de análise intervalar também foi utilizada para estimar intervalos de valores para cada parâmetro medido, esta técnica consiste em selecionar os comprimentos de ondas característicos para cada um dos parâmetros estabelecidos, depois realizar a compensação da turbidez para o espectro de DQO e nitrato e pôr fim a compensação de DQO para o espectro compensado de turbidez e nitrato. Isso foi feito para levar em consideração as incertezas associadas ao método de medição e reduzir a possibilidade de erros aleatórios ou sistemáticos. Os limites de detecção (LOD) e limites de quantificação (LOQ) para os parâmetros analisados foram determinados experimentalmente (CHEN, et al., 2021). Para o nitrato, o LOD e LOQ foram de 0,2 mg/L e 0,6 mg/L, respectivamente. Para a DQO, o LOD e LOQ foram de 5,5 mg/L e 18,3 mg/L, respectivamente. Já para a turbidez, o LOD e LOQ foram de 0,1 NTU (unidade de turbidez nefelométrica) e 0,3 NTU, respectivamente (CHEN, et al., 2021). Os valores obtidos para nitrato se mostraram positivos, uma vez que, o limite de quantificação está abaixo do limite exigido no Brasil, sendo assim, uma técnica possível de ser utilizada em nosso território.

Para a metodologia da análise intervalar, os autores utilizaram os espectros de absorção de soluções mistas e soluções padrão de nitrato, DQO e turbidez foram medidos com antecedência. A princípio, os comprimentos de onda característicos de nitrato, DQO e turbidez foram selecionados com base em suas características de absorção espectral, e o algoritmo mínimos quadrados parciais (PLS) foi aplicado para analisar o espectro de absorção original dos comprimentos de onda característicos da turbidez, a fim de obter a turbidez de 144 soluções mistas. Em seguida, o método de correção multiplicativa da dispersão foi aplicado para remover a interferência da turbidez do espectro de

absorção original e o espectro de absorção após a obtenção da compensação da turbidez. Os valores de absorbância compensada por turbidez do comprimento de onda característico da DQO foram inseridos no modelo de PLS para calcular as concentrações de DQO. A compensação de DQO foi realizada subtraindo o espectro de DQO do espectro compensado por turbidez. O espectro de absorção após a compensação de DQO do comprimento de onda característico do nitrato foi selecionado e a concentração de nitrato pode ser obtida pelo algoritmo PLS (CHEN, et al., 2021).

Além disso, a espectroscopia UV-Vis é uma técnica não destrutiva na maioria dos casos, rápida e de baixo custo quando comparada a técnicas mais robustas como a Espectrometria de Emissão por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP), o que a torna adequada para análises de rotina em laboratórios de controle de qualidade de alimentos e água. No entanto, é importante ressaltar que essa técnica pode sofrer interferência de outros compostos presentes na amostra que também possuem pico de absorção em torno de 220 nm, como o nitrito e o cloreto. Por isso, é necessário utilizar métodos de correção para minimizar essas interferências (ROSA et al., 2020). Assim, para evitar interferentes como cloro, realiza-se periodicamente a determinação de cloro residual, para observar as possíveis alterações na determinação de nitratos.

É possível remover interferentes potenciais, como materiais orgânicos, através de processos de pré-tratamento da amostra, como a filtração ou a centrifugação. Além disso, pode ser realizada uma oxidação do nitrito a nitrato, caso esteja presente na amostra, utilizando reagentes como o permanganato de potássio (PARMAR et al., 2016).

3.5.2.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (Figura 9) é uma técnica analítica poderosa e amplamente utilizada para a análise de amostras

contaminadas por nitrato. Essa técnica envolve a separação dos componentes da amostra com base em suas propriedades físico-químicas, como a solubilidade, polaridade e tamanho molecular, utilizando uma coluna de separação e um solvente móvel que flui através da coluna (SKOOG, 2005).

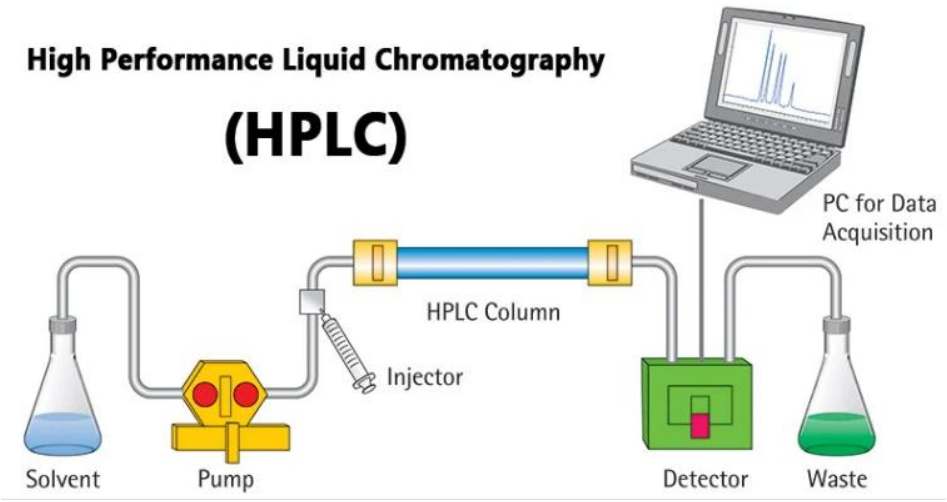

Figura 9. Esquema da técnica de HPLC.

Fonte: ARYAL, 2023.

No caso da determinação de nitrato, a HPLC pode ser utilizada para separar o nitrato de outros componentes da amostra, como íons metálicos e compostos orgânicos, permitindo sua detecção e quantificação. A detecção pode ser realizada por diferentes métodos, como detecção por ultravioleta (UV) ou por fluorescência. (REBELO, 2019; DOS SANTOS et al., 2021).

A HPLC tem diversas vantagens em relação a outras técnicas para determinação de nitrato, como a espectroscopia UV-Vis. Por exemplo, a HPLC pode ser utilizada para a análise de amostras complexas, como água subterrânea ou solos contaminados, com alta precisão, seletividade e sensibilidade, apresentando baixos limites de quantificação e detecção. Além disso, a HPLC também permite a quantificação de outros compostos presentes na amostra, como nitrito e amônio em corridas sequenciais (SKOOG, 2005; FERNANDES; 2022). Observa-se o equipamento de HPLC na Figura 10.

Figura 10. Equipamento cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

Fonte: INSTRULAB, 2023.

MOSHOESHOE, 2018 desenvolveu um método de HPLC usando um detector UV para a determinação sequencial de nitritos, nitratos e fosfatos em amostras ambientais. A separação cromatográfica foi realizada em uma coluna Phenomenex Synergi Polar-RP LC usando acetonitrila e água acidificada (pH 2,7) a 55:45 v/v como fase móvel. A resolução da linha de base de todos os analitos foi alcançada em 2,7 min como observado na Figura 11.

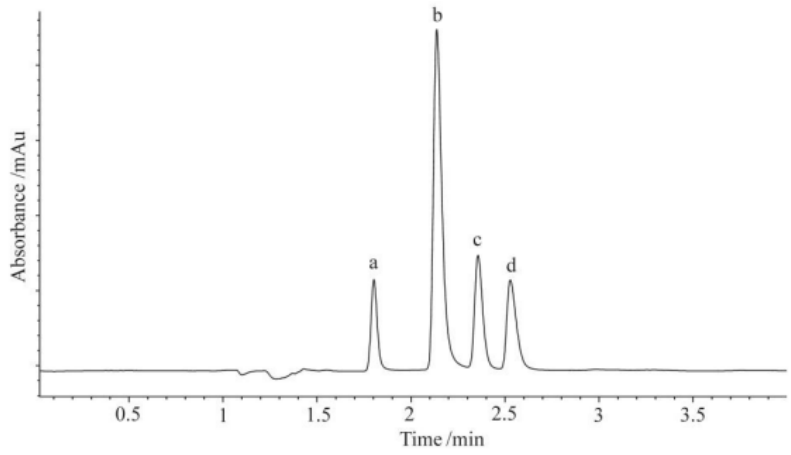

Figura 11. Cromatograma obtido da separação de NO_2, NO_3, KSCN, e PO_4 em concentrações de 20 µg/mL cada com uma fase móvel por CH_3CN:H_2O acidificado = 55:45 v/v. As letras correspondem as substâncias: (a) NO_3^-; (b) NO_2^-; (c) KSCN e (d) PO_4^{-3} (n=3).

Fonte: MOSHOESHOE, 2018.

Para o limite de detecção e quantificação, observou-se no artigo os dados da Figura 12.

Analito	Nitrito		Nitrato		Fosfato	
Método	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ
HPLC	0,45 ± 0,01	1,50 ± 0,05	9,5 ± 0,4	31,5 ± 1,1	1,33 ± 0,06	4,4 ± 0,1
Ion Chrom	0,14 ± 0,01	0,49 ± 0,02	0,34 ± 0,06	1,13 ± 0,06	0,26 ± 0,01	0,880 ± 0,02

Figura 12. Valores de LOD E LOQ de HPLC e cromatografia de íons para os analitos de interesse. Valores em mg/L (n=5).

Fonte: MOSHOESHOE, 2018.

A Figura 12 apresentou o LD e o LQ dentro do aceitável para o nitrato comparado a legislação brasileira, uma vez que, valores superiores aos relatados na técnica são permitidos. Tornando assim uma técnica eficiente para determinação de nitratos no Brasil. Quando comparado a cromatografia iônica, apresentou valores maiores de LD e LQ, mostrando que a cromatografia iônica permite determinar espécies em menores concentrações sendo assim uma técnica mais robusta.

A técnica de HPLC se mostrou adequada, mesmo tendo LD e LQ maiores que a técnica de cromatográfica de íons. A HPLC é uma técnica analítica muito sensível, seletiva e precisa, permitindo a detecção e separação de compostos em amostras complexas. Além disso, a automação da HPLC pode aumentar a eficiência do laboratório. Porém, seu uso pode ser limitado pelo alto custo do equipamento e sua complexidade, que exige conhecimentos específicos para operá-lo corretamente. Além disso, a preparação cuidadosa da amostra e o tempo de análise podem ser fatores limitantes, e a possibilidade de erros pode afetar a precisão e confiabilidade dos resultados, uma vez que, o preparo de amostra é a etapa mais importante de uma análise, por ter várias etapas e em todas a contaminação e erro sistemático estão sujeitos a ocorrerem (SKOOG, 2005; MOSHOESHOE, 2018).

3.5.3 Cromatografia Iônica

A cromatografia iônica é uma técnica de separação utilizada para analisar íons presentes em soluções, como água, sucos, bebidas, entre outras amostras. Essa técnica é baseada na interação de íons com um trocador iônico, que é uma resina ou um gel, através de um gradiente de sal e um fluxo de solvente (JACKSON, 2000).

O princípio da cromatografia iônica (Figura 13) é que os íons presentes na solução são separados com base em suas interações com o trocador iônico. Os íons que possuem cargas opostas às do trocador são retidos e, posteriormente, eluidos da coluna por meio de um gradiente de sal, ou seja, é corrido pela coluna sais para que os íons do sal se liguem a biomolécula e realizar a eluição. A medida em que os íons são eluidos, eles são detectados por um detector específico, como um detector de condutividade (SKOOG, 2005; FRITZ, 1987).

Figura 13. Equipamento para realização da cromatografia iônica.

Fonte: METROHM BRASIL, 2023

FITZHENRY, et al., 2021 utilizaram cromatografia iônica em duas dimensões (2D-IC) com detecção de absorbância de diodo emissor de luz ultravioleta (UV-LED) para separar e quantificar nitratos em amostras de água doce e salobra. O analisador portátil foi projetado com um sistema de bombas, colunas e detectores compactos para permitir a análise *in situ* conforme a Figura 14.

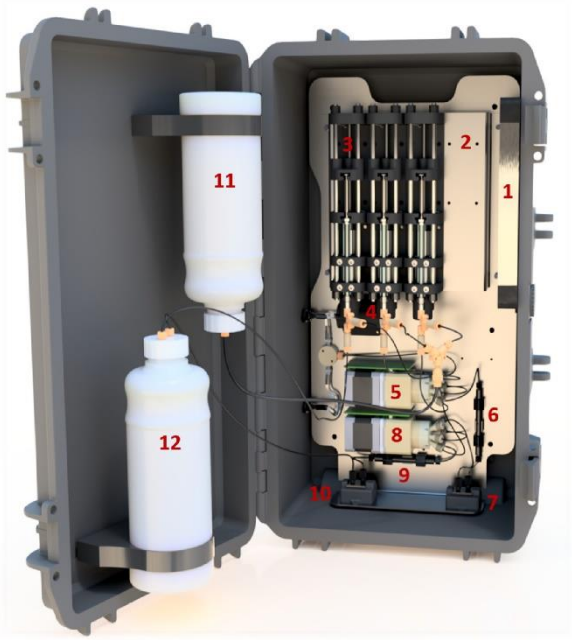

Figura 14. Equipamento cromatografia iônica em duas dimensões (2D-IC) com detecção de absorbância de diodo emissor de luz ultravioleta (UV-LED).

Legenda: bateria (1); Caixa eletrônica (2); Bombas de seringa impressas em 3D (3); (4) bomba de admissão de amostra de 12 V; (5) primeira válvula de injeção de seis vias; (6) primeira coluna AG15; (7) primeira célula de detecção baseada em LED UV; (8) segunda válvula de injeção de seis vias; (9) segunda coluna AG15; (10) segunda célula de detecção; Armazenamento de eluentes (11); Armazenamento de resíduos (12)

Fonte: FITZHENRY, et al., 2021

Os resultados mostraram que a técnica foi capaz de detectar nitrato em concentrações tão baixas, na faixa do µg/L em que para amostras de água marinha apresentou detecção de 10 µg/L para nitratos. Enquanto que para as amostras de água doce apresentou limites de detecção de 5 µg/L para nitritos e

20 µg/L para nitratos. Além disso, o método apresentou boa linearidade com R^2 superior a 0,993 para nitritos com faixa linear de 0,1 mg/L a 15 mg/L e R^2 superior a 0,997 para nitratos na faixa de 0,1 mg/L a 40 mg/L (FITZHENRY, et al., 2021).

O desempenho do analisador portátil foi comparado com um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e um espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (FITZHENRY, et al., 2021).

Para a primeira dimensão da cromatografia iônica, os autores utilizaram uma coluna de troca aniônica (IEX) com resina Q-Sepharose Fast Flow, não identificado o grupo de troca pelos autores. Para a segunda dimensão, eles usaram uma coluna de exclusão iônica (IEC) com resina Poroshell 120, não identificado o grupo de troca pelos autores. Essa combinação de colunas permite a separação e quantificação simultânea de íons aniônicos e catiônicos (FITZHENRY, et al., 2021).

Para a detecção dos íons separados, os autores utilizaram um detector de condutividade elétrica (CD) e um detector de absorbância de UV-LED. O detector de CD é usado para detectar íons com alta condutividade, como os íons de sódio, potássio e amônio, enquanto o detector de UV-LED é usado para detectar íons através condutividade, como os íons nitrato (FITZHENRY, et al., 2021).

Os parâmetros de validação foram determinados para avaliar a precisão, exatidão e limites de detecção e quantificação do analisador portátil. Os resultados mostraram que o método era altamente preciso e exato, com limites de detecção e quantificação abaixo dos valores estabelecidos pela legislação ambiental e através de testes de adição de analito, observou-se recuperações na faixa de 85 a 115% (FITZHENRY, et al., 2021).

A comparação de desempenho entre o analisador portátil a um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e um espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) mostrou que o método de 2D-IC com UV-LED era comparável em termos de precisão e exatidão. Além disso, o analisador portátil apresentou vantagens em termos de portabilidade e facilidade de uso, tornando-o uma ferramenta útil para monitoramento *in situ* em áreas remotas ou de difícil acesso (FITZHENRY, et al., 2021).

Este método novo proposto apresenta como vantagens a determinação de espécies iônicas orgânicas e inorgânicas, sensibilidade a baixas

concentrações (µg/L), alta frequência analítica pelo tempo de análise de 15 minutos e utilização de volumes pequenos de amostras. Contudo possui custo elevado e necessidade de mão de obra especializada para operação quando comparado com técnicas mais simples, como titulação e UV-vis (FITZHENRY, et al., 2021).

3.5.4 Eletroforese Capilar

A eletroforese capilar é uma técnica analítica utilizada para separar eletroforeticamente os componentes de uma mistura em solução. Nessa técnica, a amostra é introduzida em um capilar preenchido com um eletrólito e, em seguida, submetida a um campo elétrico que faz com que os componentes sejam separados por suas cargas e tamanhos moleculares. O princípio da eletroforese capilar é semelhante ao da eletroforese em gel, mas apresenta algumas vantagens, como maior resolução, menor tempo de análise e menor quantidade de amostra necessária (MERUSI et al., 2010; GROSSMAN, 2012).

Existem diferentes modos de separação na eletroforese capilar, como o modo de zona, no qual os componentes são separados com base em suas diferenças de carga; o modo de mobilidade eletroosmótica, que separa os componentes com base em suas diferenças de tamanho e carga; e o modo de cromatografia eletrocinética, que combina a separação eletroforética com a separação cromatográfica (MERUSI et al., 2010; GROSSMAN, 2012).

A instrumentação para a eletroforese capilar é simples quando comparada com técnicas mais robustas como a cromatografia iônica. Um capilar de sílica fundida preenchido com um tampão específica para esta técnica, que fornece as condições ideias para a passagem de corrente e manutenção do pH, tipicamente com um diâmetro interno entre 10 e 100 mm e com comprimento de 40 a 100 cm, é estendido entre dois reservatórios de tampão que também contêm eletrodos de platina. A introdução da amostra é realizada em uma das extremidades e a detecção na outra. Um potencial de 5 a 30 kV em um campo elétrico cc é aplicado entre os eletrodos como mostrado na Figura x (SKOOG, 2005).

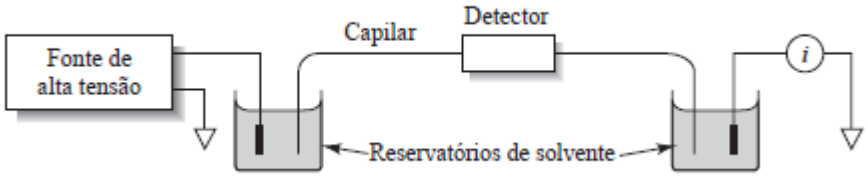

Figura 15. Diagrama de um sistema de eletroforese capilar por zona.

Fonte: SKOOG, 2005

A introdução da amostra é frequentemente realizada por injeção sob pressão, na qual uma extremidade do capilar é inserida em um frasco contendo a amostra. O frasco é elevado por curto intervalo de tempo acima do nível do capilar para forçar a amostra para dentro do tubo (SKOOG, 2005).

Como aplicação JANINI et al., 1994 utilizam a técnica para a determinação de nitrito e nitrato em água e urina. Primeiramente, amostras de água e urina. A amostra de água foi filtrada e a amostra de urina foi diluída 40 vezes com água deionizada para minimizar a interferência de outras espécies presentes na amostra. Em seguida, os autores usaram a técnica de eletroforese capilar de zona para separar os nitritos e nitratos presentes nas amostras. Para isso, eles usaram um capilar preenchido com um eletrólito contendo borato, pH 9,3, que atua como solução tampão. A amostra foi injetada no capilar por meio de um fluxo de pressão hidrostática ou por aplicação de um campo elétrico (JANINI et al., 1994).

Um potencial elétrico foi então aplicado aos eletrodos posicionados nas extremidades do capilar, criando um campo elétrico que forçou as espécies presentes na amostra a migrar para o eletrodo oposto. Como os nitritos têm carga negativa, eles migraram em direção ao eletrodo positivo sob a influência do campo elétrico (JANINI et al., 1994). Durante a migração, os nitritos foram separados de outras espécies presentes na amostra, incluindo nitratos e outros ânions, com base em suas diferenças de mobilidade eletroforética. A detecção dos nitritos e nitratos foi feita por meio de um detector de UV, que detectou a presença de nitritos com base em sua capacidade de absorver a luz UV em um comprimento de onda específico (JANINI et al., 1994).

Após a realização dos testes, os autores relatam que os nitritos e os nitratos migram em diferentes velocidades, devido a protonação do ácido, em

que o ácido nítrico se protona totalmente sendo um ácido forte, enquanto o ácido nitroso por ser mais fraco migra mais devagar, ou seja, dependendo do pH pode-se controlar a velocidade de migração, passando separadamente no detector (JANINI et al., 1994).

Os autores apresentaram parâmetros para a técnica em questão, onde observou-se o LQ na urina de 25 µg/mL com 10% de erro relativo, enquando que para água o LQ foi de 0,05 µg/mL. Os autores testaram a técnica em amostras reais de água e urina e mostraram que a técnica capaz de detectar nitrito e nitrato em concentrações tão baixas quanto 0,05 mg/L. Em amostras de água observou-se concentrações de 6,9 µg/mL de nitrato. Enquanto que em urina apresenta-se valores não condizentes com o esperado, segundo os autores (JANINI et al., 1994).

O artigo descreve um método preciso e sensível para a análise de nitrito e nitrato em água e urina usando a técnica de eletroforese capilar de zona. Isso pode ser útil para avaliar a segurança da água potável e monitorar a exposição a esses compostos no ambiente e na dieta (JANINI et al., 1994). A técnica de eletroforese capilar de zona apresenta vantagens como alta eficiência de separação, sensibilidade, rapidez e seletividade. No entanto, também apresenta algumas desvantagens, como a necessidade de equipamento especializado, sensibilidade às variações do pH, limitações na análise de amostras complexas e dificuldades na preparação da amostra. Em geral, a técnica é uma ferramenta poderosa para a análise de compostos em amostras, mas requer cuidado na sua aplicação e gerenciamento das limitações (JANINI et al., 1994).

3.5.5 Eletrodo de Íon Seletivo (ISE)

A detecção de nitratos é comumente realizada por meio da utilização de sensores eletroquímicos chamados de Eletrodo de Íon Seletivo (ISE), que são capazes de medir a diferença de potencial entre um eletrodo de íon seletivo e um eletrodo de referência. Esses sensores possuem membranas seletivas de íons que contêm ionóforos, que permitem a passagem dos íons seletivos através da membrana.

O eletrodo de referência aplica um potencial que interage diretamente com os íons de nitrato presentes na solução em análise. Quando os íons de nitrato atravessam a membrana seletiva, o eletrodo seletivo de nitrato é capaz de captá-los e medir a diferença entre o valor de referência e o valor final, resultando em uma medida precisa da concentração de nitratos na solução. Esse processo é fundamental para identificação de nitratos em diversas aplicações, sendo a tecnologia ISE amplamente utilizada para este fim.

Como aplicação CHAISRIRATANAKUL, et al., 2020, o trabalho tem como objetivo descrever a modificação da membrana seletiva de íons de cloreto de polivinila para sensores de campo efetivo de transistor (ISFET) de nitrato, utilizando um novo polímero, o poli (2-hidroxietil metacrilato) (PHEMA), como aditivo para melhorar a seletividade e sensibilidade dos sensores. Os sensores de campo efetivo de transistor (ISFETs) são dispositivos que utilizam um transistor de efeito de campo (FET) para detectar e medir a concentração de íons específicos em soluções aquosas. Os ISFETs são capazes de detectar mudanças na concentração de íons através de uma camada seletiva de membrana polimérica que recobre o transistor, que é sensível a mudanças de pH ou potencial elétrico (CHAISRIRATANAKUL, et al., 2020).

Os resultados mostraram que a modificação da membrana seletiva utilizando o polímero PHEMA foi capaz de detectar nitrato com um limite de detecção de 1,2 mg/L. Além disso, o método apresentou uma boa linearidade na faixa de concentração de 3 a 20 mg/L. O estudo concluiu que modificação pode ser útil e eficaz para a detecção quantitativa de nitrato em amostras de água e efluentes agrícolas, oferecendo uma alternativa promissora para modificações em membranas seletivas para maior sensibilidade a íons de nitrato (CHAISRIRATANAKUL, et al., 2020).

3.5.6 Método 4500-NO_3- F (Redução de Cádmio)

Este método utiliza a espectrofotometria UV-VIS para medir a concentração de nitrato na amostra de água. Este método envolve a redução de nitrato a nitrito usando uma mistura de cadmio e ácido sulfúrico concentrado como na equação 5 (RICE et al., 2012).

$$2NO_3^- + Cd^0 + 4H^+ \rightarrow 2NO_2^- + Cd^{2+} + 2H_2O \qquad (5)$$

Nesta reação, o cadmio (Cd^0) atua como agente redutor, transferindo elétrons para o nitrato (NO_3^-) e convertendo-o em nitrito (NO_2^-). O ácido (H^+) é adicionado para manter o meio ácido e estabilizar o íon cadmio ($Cd^{2+)}$ produzido na reação (RICE et al., 2012). A redução é realizada adicionando-se uma pequena quantidade de cadmio em pó à amostra de água acidificada com ácido sulfúrico e aquecendo-a. O cadmio reage com o nitrato, reduzindo-o a nitrito. O excesso de cadmio é então oxidado com peróxido de hidrogênio e a solução resultante é filtrada para remover qualquer precipitado de sulfato de cádmio (RICE et al., 2012). O nitrito produzido na reação é então medido através de uma reação química com um composto chamado ácido sulfanílico, que produz um composto colorido, evidenciado na equação 6 (RICE et al., 2012).

NO_2^- + H_2O + 2H^+ + ácido sulfanílico → Diazo composto (colorido) + H_2SO_4 (6)

Nesta reação, o nitrito (NO_2^-) produzido pela redução do nitrato reage com o ácido sulfanílico em um meio ácido, formando um diazo, composto. que é intensamente colorido em comprimentos de onda seletivos, geralmente entre 500-550 nm. A intensidade da cor formada é proporcional à quantidade de nitrito presente na amostra (RICE et al., 2012). Existem algumas variações do método de redução de cádmio, mas a maioria envolve a adição de uma solução de cádmio metálico em ácido sulfúrico a uma amostra contendo nitrato (DOMINGUES et al., 2021).

3.6 TRATAMENTO EM ETEs

As consequências do excesso de nitrato em águas destinadas ao consumo, é sabida seu potencial como contaminante, e sabe-se, também, como determiná-lo através de diferentes técnicas analíticas. Neste ponto, abre-se a necessidade de discussão quanto a remoção de nitrato de águas contaminadas. Considerando-se apenas os rejeitos (esgoto) domésticos, temos as estações de tratamento de efluentes como as principais formas de remoção de poluentes de águas residuárias. A seguir serão discutidos os principais pontos de uma típica ETE representada na figura 16.

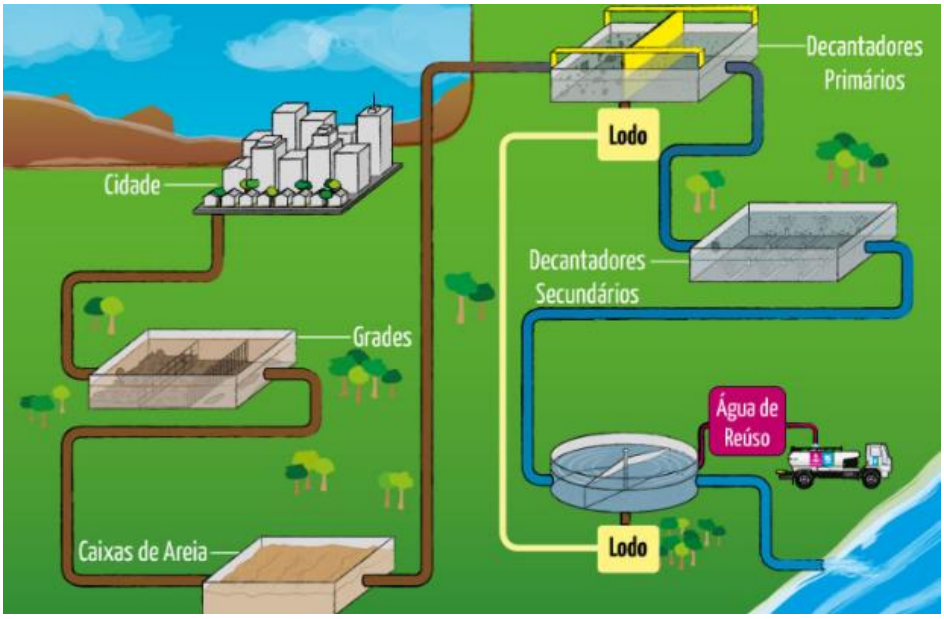

Figura 16. Esquema de uma ETE.

Fonte: SABESP, 2023.

3.6.1 Métodos físicos de tratamento

O tratamento primário como normalmente é chamado a parte física do tratamento de águas é a primeira etapa no processo de tratamento de águas residuais em ETEs. Ele consiste em remover os sólidos grosseiros e

sedimentáveis, bem como a gordura e o óleo que flutuam na superfície da água (VON SPERLING, 1996).

As principais unidades de tratamento primário em ETEs são a grade, a caixa de areia e o decantador primário representados na figura 17. A grade é responsável pela remoção de sólidos grosseiros, como pedaços de madeira, plásticos e outros detritos que podem danificar os equipamentos de tratamento. A caixa de areia é usada para remover areia e outros materiais pesados que podem causar abrasão ou entupimento nas tubulações. O decantador primário é uma unidade que utiliza a força da gravidade para separar os sólidos sedimentáveis do líquido, formando uma camada de lodo no fundo do tanque. Neste tratamento, pode ser utilizado agente floculantes para facilitar a aglomeração de partículas para posterior decantação (RAMALHO, 2021; METCALF, 2003).

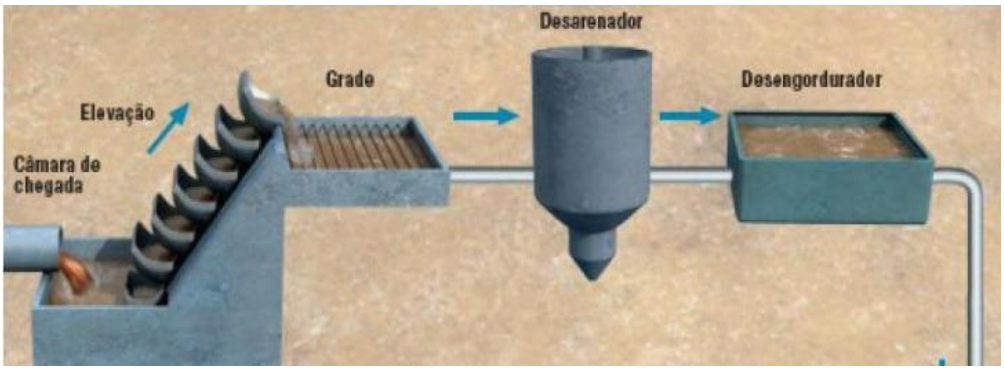

Figura 17. Ilustração do tratamento primário em ETEs.

Fonte: Tratamento primário, 2023

O tratamento primário é importante para reduzir a carga orgânica e sólida presente na água residual, o que facilita as etapas subsequentes do processo de tratamento. No entanto, ele não é capaz de remover totalmente a matéria orgânica e os poluentes presentes na água, sendo necessárias etapas adicionais de tratamento, como o tratamento secundário e o tratamento terciário (PÉREZ, 2022).

3.6.2 Métodos biológicos de tratamento

O tratamento biológico ou secundário é a segunda etapa no processo de tratamento de águas residuais em ETEs. Ele tem como objetivo principal remover a matéria orgânica dissolvida e em suspensão que não foi removida no tratamento primário (CHEN et al., 2020). As principais unidades de tratamento secundário em ETEs são o reator biológico e o decantador secundário representadas na figura 18. No reator biológico, a matéria orgânica é degradada por microrganismos, onde os principais microrganismos observados são as *nitrosomas* e as *nitrobactérias* em condições aeróbias (com presença de oxigênio) ou anaeróbias (sem presença de oxigênio), produzindo biomassa (lodo biológico) e gás carbônico. Já o decantador secundário é responsável pela separação do lodo biológico do efluente tratado, permitindo a recirculação do lodo para o reator biológico e a descarga do efluente tratado (LUO et al., 2021).

Existem diversos tipos de reatores biológicos utilizados em ETEs, como o reator em bateladas sequenciais (SBR), o reator de fluxo contínuo (CFR), o reator de leito móvel aerado (MBBR), entre outros. Cada tipo de reator apresenta vantagens e desvantagens em relação a eficiência, custo e operação (AL-KHAFAJI et al., 2022).

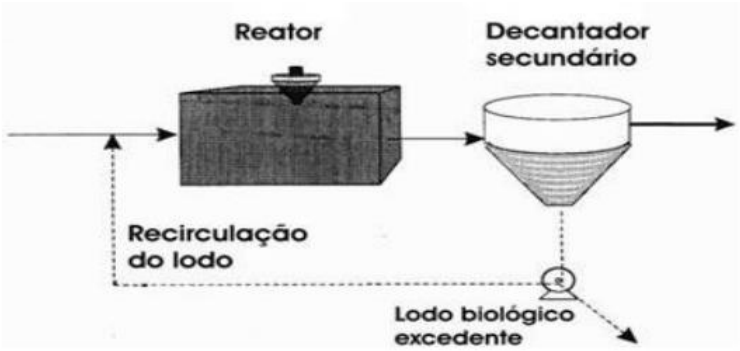

Figura 18. Esquema do tratamento secundário aeróbio por lodo ativado.

Fonte: Silveira, 2010

O tratamento secundário aeróbio é o mais utilizado nas ETEs, sendo responsável pela remoção de matéria orgânica e nutrientes dissolvidos, como

nitrogênio e fósforo. Ele consiste em um reator biológico aeróbio, onde microrganismos aeróbios convertem a matéria orgânica em biomassa e dióxido de carbono (CO_2) e utilizam o oxigênio para respiração celular. A biomassa produzida é separada do efluente tratado em um decantador secundário, e parte dela é recirculada para o reator biológico para manter a atividade microbiana (HENZE et al., 2018).

O tratamento secundário anaeróbio é uma alternativa ao tratamento aeróbio, principalmente em regiões com problemas de descarte do lodo gerado no processo. Ele consiste em um reator biológico anaeróbio, onde microrganismos anaeróbios convertem a matéria orgânica em biogás (metano e dióxido de carbono). O biogás gerado pode ser utilizado como fonte de energia renovável, e o lodo produzido pode ser estabilizado em um processo de digestão anaeróbia antes da disposição final (ARTHUR et al., 2022; STAZI et al., 2018).

3.6.3 Métodos químicos de tratamento

O tratamento terciário em estações de tratamento de efluentes é utilizado para remover compostos específicos, como nutrientes, patógenos, metais pesados e poluentes emergentes, que não foram completamente removidos pelos processos de tratamento primário e secundário. Esses compostos podem representar riscos à saúde humana e ambiental, e por isso é necessário tratá-los antes do descarte final do efluente tratado (KESARI et al., 2021, METCALF ,2015). Existem diferentes tecnologias utilizadas no tratamento terciário de ETEs, incluindo a filtração em membranas, adsorção em carvão ativado, precipitação química, eletrodiálise reversa, ozonização e outros processos de oxidação avançada (PEI, 2019; RIZZO et al., 2019; VAZQUEZ et al., 2023; GALLY et al., 2018; GIDSTEDT et al., 2022)

A filtração em membranas é uma tecnologia avançada que utiliza membranas semipermeáveis para reter partículas, coloides, bactérias e vírus presentes no efluente. Essa tecnologia pode ser utilizada para remover nutrientes, como o fósforo, e produzir água de alta qualidade que pode ser reutilizada para fins industriais, agrícolas ou de irrigação (AKKOYUNLU, 2021;

PEI, 2019). A adsorção em carvão ativado é uma tecnologia que utiliza carvão ativado para remover compostos orgânicos, incluindo micropoluentes emergentes, como fármacos e produtos químicos de uso pessoal. O carvão ativado é capaz de adsorver esses compostos em sua superfície por meio de forças físicas e químicas (SÁTIRO et al., 2020; GUIMARÃES, 2022; GIDSTEDT et al., 2022).

A precipitação química é uma tecnologia que utiliza produtos químicos, como sais de ferro e alumínio, para precipitar fosfatos, metais pesados e outros compostos presentes no efluente, os aníons comumente utilizados são o hidróxido para metais pesados e tóxicos e sais de cálcio para remoção de fosfatos e flúor. Esses compostos formam flocos que podem ser separados do efluente tratado em um decantador secundário (CORREIA, 2019; CABRAL, 2019). A ozonização é uma tecnologia que utiliza ozônio para oxidar compostos orgânicos, como fármacos e produtos químicos de uso pessoal, que não são facilmente removidos pelos processos biológicos convencionais. O ozônio é um oxidante forte que quebra as ligações químicas desses compostos, tornando-os mais suscetíveis à degradação (GUIMARÃES, 2023; VAZQUEZ, 2023).

A oxidação avançada é uma tecnologia emergente que utiliza processos químicos, como a radiação ultravioleta e o peróxido de hidrogênio, para degradar poluentes orgânicos refratários que não são facilmente removidos pelos processos biológicos convencionais. Essa tecnologia pode ser aplicada como pós-tratamento de efluentes de ETEs ou para tratar efluentes industriais (AMOR et al., 2019).

3.7 TRATAMENTO DE NITRATOS

Existem diferentes tecnologias disponíveis para tratar as águas contaminadas por nitrato, incluindo métodos químicos e biológicos. Alguns dos métodos mais comuns incluem a osmose reversa, a troca iônica, a nitrificação e desnitrificação biológica e a redução catalítica. A escolha do método depende das características da água a ser tratada, da escala do problema e dos recursos disponíveis (HILL, 2019; ABASCAL et al., 2022).

3.7.1 Osmose reversa

A osmose reversa é um método de tratamento de água que utiliza uma membrana semipermeável para remover os íons de nitrato da água. Este processo é utilizado em remediação *ex-situ* e *in-situ* de nitrato provindo de fontes residuais. Seu princípio está na permeabilidade de seleção, ou seja, a membrana que permite a passagem de água transportando os íons, assim, poluentes como cloretos, flúor, sódio, nitratos são eliminados usando membrana única de osmose reversa (MOHSENIPOUR et al., 2014). Neste método a água contaminada sob alta pressão é impulsionada para passar pela membrana que aprisionando os íons seletivamente (SHARMA et al., 2012; SINGH, et al., 2022).

Schoeman e Steyn (2003) realizaram estudos deste método para remoção de nitratos e constataram que a remoção foi um sucesso, onde através da membrana seletiva puderam remover 98% do nitrato residual, apontando uma concentração inicial de 42,5 mg/L e após o tratamento a medição apontou 0,9 mg/L. Esse processo é eficaz em remover até 90% do nitrato da água. No entanto, a osmose reversa pode ser cara comparada a técnicas mais simples como processos de nitrificação e desnitrificação que são biológicos, além de consumir muita energia (SHELLY et al., 2021). Por apresentar um alto custo, se torna inviável sua utilização para cidades pequenas como Pelotas, uma vez que precisaria de um alto investimento, métodos biológicos, com menor custo seriam de alto interesse nesses casos.

3.7.2 Troca iônica

A troca iônica é um método que envolve a substituição dos íons de nitrato por íons de outra substância em um material de troca iônica, como resinas sintéticas. Neste método a água contaminada passa pela resina e já começam a ocorrer as trocas iônicas, sem a necessidade de pressão, normalmente se utiliza a gravidade. As resinas sintéticas trocadoras de íons são polímeros de alto peso molecular que contêm um grande número de grupos funcionais iônicos

por molécula. As resinas trocadoras de cátions contêm grupos ácidos como H^+, enquanto as resinas trocadoras de ânions possuem grupos básicos como OH^- (SKOOG, 2005).

Esta técnica atualmente é uma das mais utilizadas para a remediação de efluentes, onde íons nitrato são trocados por íons como Cl^- e CO_3^{-2} pelas resinas aniônicas de base forte (MOHSENIPOUR et al., 2014). Essas resinas aniônicas se mostraram seletivas para a remoção de nitratos, onde os íons seguem a ordem de prioridade NO_3^- > Cl^- > CO_3^{-2}. A resina sintetizada IND NSSR específica de troca iônica de nitratos foi utilizada e já apresentou uma remoção de nitratos considerável (SINGH, et al., 2022). Esse processo é eficaz em remover até 99% do nitrato da água. No entanto, a troca iônica pode ser cara e pode gerar resíduos perigosos, devido a produção de resinas saturadas de espécies potencialmente tóxicas e contaminantes (LABARCA et al., 2020; WERTH, 2020). Devido ao seu alto custo quando comparado a métodos mais simples como métodos biológicos, não se torna viável para cidade pequenas, como Pelotas, devido ao alto fluxo de contaminantes na cidade, para pequenas escalas se faz interessante, mas para larga escala se torna inviável, devido a necessidade e grandes quantidades de trocadores iônicos, encarecendo o processo.

3.7.3 Nitrificação e desnitrificação

A nitrificação é um processo biológico importante que ocorre no solo e na água, onde os compostos de nitrogênio são convertidos em nitratos e nitritos por bactérias oxidantes de amônia. Esse processo é essencial para a manutenção da fertilidade do solo e para a eliminação de compostos nitrogenados tóxicos do ambiente aquático (SAKOULA et al., 2021).

As bactérias envolvidas na nitrificação são conhecidas como *Nitrossomonas* e *Nitrobacter*. As *Nitrossomonas* oxidam a amônia a nitrito (equação 7), enquanto as *Nitrobacter* oxidam o nitrito a nitrato (equação 8). Esse processo ocorre em duas etapas distintas, sendo a primeira etapa altamente dependente da presença de oxigênio, enquanto a segunda é menos sensível ao

oxigênio (JORDÃO, 2017). Estas etapas são tipicamente empregadas em ETEs, mais especificamente no processo de tratamento biológico.

$$NH_4^+ + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow NO_2^- + 2\ H^+ + H_2O \quad (\textit{Nitrossomonas}) \ (7)$$

$$NO_2^- + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow NO_3^- \quad (\textit{Nitrobacter}) \ (8)$$

A reação global é representada pela Equação 9.

$$NH_4^+ + 2\ O_2 \rightarrow NO_3^- + 2\ H^+ + H_2O \quad (9)$$

Controlar a faixa ótima de pH de 7 a 8 juntamente com uma faixa de temperatura ideal de 0 a 50°C para o processo ocorrer é extremamente importante para garantir que as bactérias realizem seu papel, sem que as proteínas delas se desnaturem e sua atividade seja reduzida. Contudo, levar em consideração o oxigênio dissolvido é de grande interesse, uma vez que, o oxigênio é responsável pela inibição da produção de uma enzima essencial no processo de desnitrificação (METCALF, 1991).

A desnitrificação biológica é um processo que utiliza microrganismos para converter o nitrato em nitrogênio gasoso, liberado para a atmosfera. Esse processo é eficaz em remover até 95% do nitrato da água. Ele consiste em converter NO_3^- ou NO_2^- em formas reduzidas como NO e N_2 (equação 4) (METCALPF, 2015). Para ocorrer a desnitrificação, anteriormente precisa ocorrer a nitrificação, devido a necessidade da pré-conversão de amônia em nitrato. A reação de desnitrificação se dá pela equação (10) abaixo:

$$C_5H_7NO_2 + 4\ NO_3^- \rightarrow 5\ CO_2 + 2\ N_2 + NH_3 + 4\ OH^- \quad (10)$$

Onde na equação acima $C_5H_7NO_2$ é correspondente as bactérias, na presença dos nitratos eles são convertidos a gás nitrogênio, amônia, gás carbônico e hidroxilas ficam no meio. A amônia presente após a reação que entra no ciclo de nitrificação é transformada em nitrito e, posteriormente, em nitrato por

meio do processo de nitrificação. Os nitratos são essenciais para o crescimento e desenvolvimento das plantas, pois fornecem os nutrientes necessários para sua nutrição. Como resultado, os nitratos podem ser absorvidos pelas plantas e, eventualmente, retornar ao início do ciclo de nitrificação, como mostrado na Figura 19 (METCALF, 1991). A desnitrificação é afetada pelo oxigênio e pela temperatura. Para o funcionamento das bactérias, é importante que haja um ambiente anóxido ou seja, sem presença de oxigênio, a temperatura de melhor rendimento para as bactérias é de 40°C (BUENO, 2017).

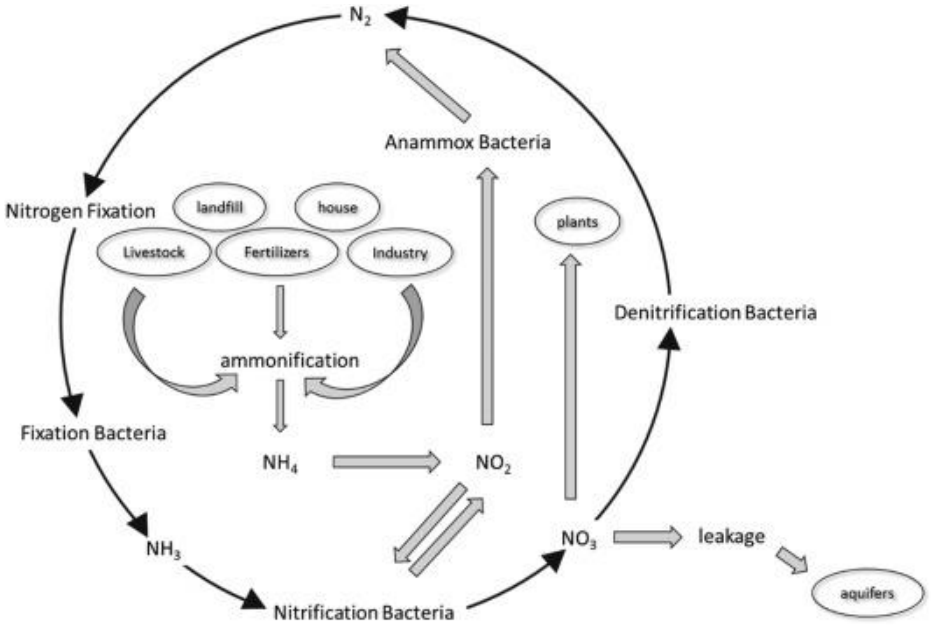

Figura 19. Ciclo do nitrogênio.

Fonte: ABASCAL et al., 2022.

Ambos os processos de nitrificação e desnitrificação são amplamente utilizados na remoção de nitratos do meio aquoso. A escolha entre nitrificação e desnitrificação depende das condições específicas do meio aquoso, como a concentração de nitrato, pH, temperatura, disponibilidade de oxigênio e nutrientes, entre outros fatores. É importante lembrar que a remoção de nitrato do meio aquoso é essencial para garantir a segurança e a qualidade da água para consumo humano e para o meio ambiente como um todo (THAKUR, 2019; CHAI, 2019).

A implementação de processos de nitrificação e desnitrificação pode ser altamente viável para cidades como Pelotas, devido à presença de locais contaminados que são propícios para o crescimento de bactérias, em que os nitratos atuam como nutrientes. Essas técnicas são de baixo custo e podem ser facilmente implementadas na cidade, tornando-se uma solução eficaz para combater a poluição e melhorar a qualidade da água. A presença de áreas com altos níveis de contaminação torna esses locais ideais para implementar essas técnicas, uma vez que o processo de nitrificação converte amônia em nitrato. Em seguida, o processo de desnitrificação pode ser aplicado para remover o excesso de nitrato, o que reduzirá a carga de nutrientes na água. Assim, os processos de nitrificação e desnitrificação são uma solução de baixo custo e eficaz para melhorar a qualidade da água em Pelotas (LUAN et al., 2023).

3.7.4 Adsorção

A aderência de moléculas de compostos dissolvidos à superfície de um sólido adsorvente é um processo natural conhecido como adsorção. A adsorção ocorre quando as forças atrativas na superfície do adsorvente superam as forças atrativas do líquido. Recentemente, mudanças nos padrões de descarga de água que envolvem poluentes tóxicos têm destacado a importância do uso de carvão ativado em pó como adsorvente. Um grama de carvão ativado comercial típico tem uma área superficial equivalente a 1000 m^2 e pode acumular um grande número de moléculas contaminantes (QASIM, 2013).

Além de ser uma técnica bastante estudada ultimamente, ela se apresenta como uma ótima opção, devido ao seu custo-benefício, operação, eficiência, e disponibilidade de adsorver vários adsorventes (SHARMA et al., 2017). Materiais como sorventes naturais, nano sorventes, resíduos agrícolas e industriais têm sido utilizados para remediar águas residuais contaminadas por nitratos (SINGH, et al., 2022). Segundo SINGH, et al., 2022, a utilização da fibra de carbono com tratamento ácido apresentou altos níveis de adsorção para nitrato, onde adsorveu 126 mg/g (126 mg de nitrato para 1g de adsorvente). Este alto nível de adsorção é explicado pela alta eletrostática da superfície positiva

acida com os aníons nitrato. Este processo é de viável aplicação na cidade de Pelotas, devido a sua fácil operação, custo-benefício, eficiência e alta seletividade para nitratos, podendo ser reutilizado e tratado.

4. METODOLOGIA

A metodologia utilizada nesta pesquisa uma revisão sistemática, de natureza exploratória e abordagem teórica. O objetivo da pesquisa foi resumir e avaliar criticamente o conhecimento disponível em relação ao tema "Presença e tratamento de nitratos em amostras ambientais", com foco em amostras líquidas e urbanas.

Para realizar a pesquisa, foram realizadas buscas nas plataformas Elsevier, Science Direct, Periódicos Capes, Google Acadêmico e Scopus, utilizando as palavras-chave "nitrate", "treatment", "water treatment", "contamination", "urban effluents", "identification" e "ETEs".

Os critérios de inclusão adotados para a seleção de artigos foram as datas de publicação entre 1996 e 2023, e os idiomas português, inglês e espanhol. Para a exclusão de artigos, foram consideradas datas discrepantes com as pesquisadas e ideias controversas ao tema da pesquisa.

A metodologia descrita acima teve como princípio a leitura de artigos e resumos de artigos nas bases de dados mencionadas, com o objetivo de organizar e compreender o assunto proposto, contribuindo para o estudo da "Presença e tratamento de nitratos em amostras ambientais".

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A revisão bibliográfica revelou que há um interesse crescente tanto da academia quanto da sociedade na relação entre a identificação de nitratos e seu respectivo tratamento. Os principais temas que emergiram da análise da literatura incluem a identificação de nitratos através da utilização de

cromatografia iônica. Diante disso, selecionou-se um artigo, onde traz a cromatografia iônica como método de identificação de nitrato para ser evidenciado seus resultados.

5.1 APLICAÇÃO

5.1.1 Cromatografia iônica

O artigo selecionado para este tópico foi o intitulado “Simultaneous determination of bromide and nitrate in contaminated waters by ion chromatography using amperometry and absorbance detectors” este artigo foi publicado em 2008 e tinha como objetivo desenvolver um método preciso e sensível para a determinação simultânea de brometo e nitrato em águas contaminadas, utilizando cromatografia iônica com detectores de amperometria e absorbância.

Para realização do experimento foram utilizados o equipamento físico de cromatografia iônica Dionex (DX-500), ilustrado na Figura 20, composto por uma bomba de gradiente (GP 40), porta de injeção Rheodyne, coluna de ânion (ATC), proteção de ânion coluna (AG 11,4 mm), coluna separadora de ânions (AS 11,4 mm), unidade supressora auto-regeneradora de ânions (ASRS-ULTRA, 4 mm), detector eletroquímico (ED 40), detector de absorção UV-vis (AD 20) e amostrador automático (AS 40). Uma estação de trabalho de cromatografia Dionex Peaknet (versão 5.01) foi usada para controle do sistema e coleta de dados (TIRUMALESH, 2008).

Figura 20. Dionex DX -500

Fonte: DIONEX DX-500 Ion Chromatograph Dionex DX500 IC System Dionex, 2023.

Como reagentes, os autores utilizaram os produtos químicos de qualidade analítica provindos das empresas Fluka e Merck. Os padrões foram preparados diariamente diluindo 1000 mg/L de Soluções padrão ICP. A fase móvel de 3 mM NaOH foi preparado a partir da solução aquosa 50% (m/m) de hidróxido de sódio. A fase móvel e as soluções padrão foram preparadas usando água desionizada de 18,2 MΩ de resistividade (TIRUMALESH, 2008).

Para o preparo da amostra, os autores relatam a utilização de amostras de água obtidas em 4 locais, água do mar, extratos provindos do solo, água de zona insaturada e águas subterrâneas. Todas as amostras foram filtradas através de um filtro de membrana com 0,45 µm de Nylon-66, desgaseificadas sob vácuo e armazenadas em frascos de polietileno pré-lavados. A água do mar foi diluída em 50 vezes para evitar a sobrecarrega da coluna. Os extratos de solo foram preparados colocando 5 g de solo seco, coletado em um local agrícola, em um béquer e adicionou-se 50 mL de água e foram mantidos durante a noite e filtrados antes da injeção. Amostras não saturadas foram coletadas de “Lysimeters”, os lisímetros de amostragem, representados na figura 21, de soluções de água do solo são dispositivos porosos simples que extraem a água do solo sob um vácuo ou acessar poços para permitir a amostragem de água sob uma superfície de água livre (TIRUMALESH, 2008).

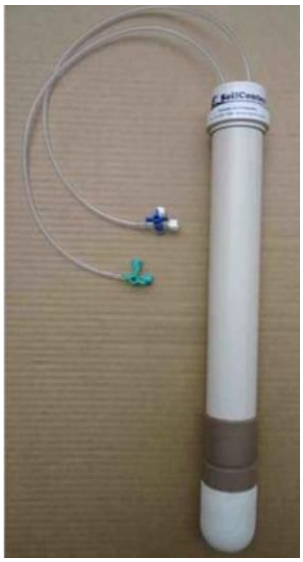

Figura 21. Lisímetro

Fonte: (SOILCONTROL AGRISEARCH EQUIPMENT, 2023).

O procedimento realizado está identificado na Figura 22, onde é apresentado o esquema do cromatógrafo iônico, que compreende detector eletroquímico, supressor químico e detector UV.

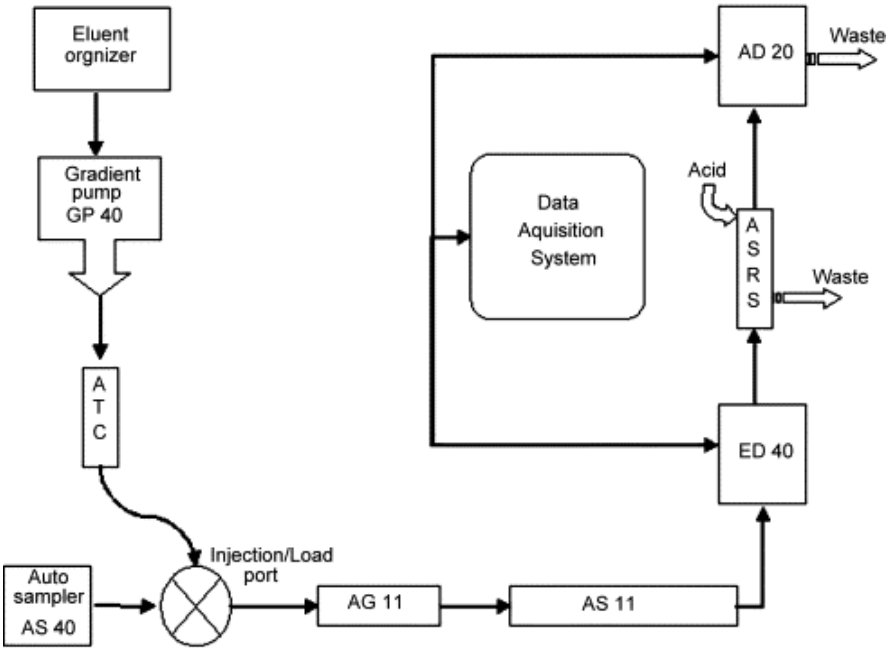

Figura 22. Esquema do cromatógrafo iônico utilizado.

Fonte: (TIRUMALESH, 2008).

A amostra avolumada a 25 µL foi inserida através de um amostrador automático (AS 40). Após a injeção, a separação dos íons alvo ocorre em uma coluna de separação analítica de baixa capacidade (AS 11) utilizando um eluente de hidróxido 3 mM de NaOH. Os íons separados passam pelo detector amperométrico (ED), onde a corrente estava para a determinação de brometos, 0,3 V; o nitrato não é eletroativo nessa tensão. Em seguida, os íons com eluente fluem através da unidade supressora química (H_2SO_4), onde ocorre a redução do sinal do eluente, diminuindo os ruídos do espectro e aumentando a sensibilidade da técnica, transformando os íons em sua forma ácida para pôr fim chegar ao detector de absorção UV-vis (AD 20) (TIRUMALESH, 2008).

Nos resultados, os autores relatam que realizaram uma otimização da concentração da fase móvel, uma vez que, picos de cloreto são observados próximos ao do brometo, podendo causar problemas durante a análise. Assim a concentração de 3 mM de NaOH foi considerada adequado pelos autores, em vista da ausência de coeluição dos sinais para as espécies durante a corrida cromatográfica. Assim, a corrida cromatográfica ocorre em 5 minutos (TIRUMALESH, 2008).

Os autores realizaram a calibração e o cálculo do LD, tanto para o brometo e como para o nitrato. Foi selecionado para a curva de brometo a análise amperometrica e com uma faixa linear de trabalho de 0,1 mg/L a 25 mg/L, visto que houve saturação do detector acima de 30 mg/L representado na figura 22. Para as análises de UV-vis utilizou-se a faixa linear de trabalho de 0,1 mg/L a 100 mg/L representado na tabela 2. Segundo os autores a linearidade de ambos os detectores foi superior a 0,998 observados na Figura 23 e tabela 2 (TIRUMALESH, 2008).

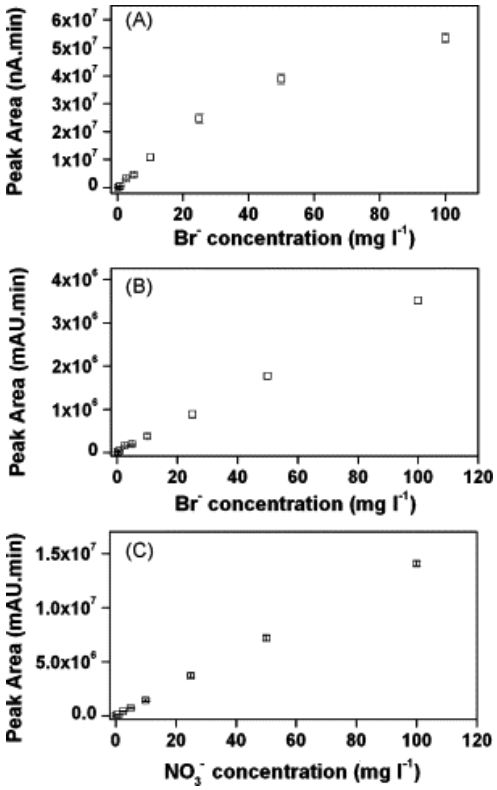

Figura 23. Gráficos de curvas de calibração. (a) curva para brometo para o detector de amperometria; (b) curva para brometo para o detector de UV; (c) curva para nitrato para o detector de UV.

Fonte: (TIRUMALESH, 2008).

Tabela 2. Parâmetros de mérito obtidos a partir da calibração de brometo e nitrato para os detectores de amperometria e UV.

ANALITO	DETECTOR	FAIXA DE CALIBRAÇÃO (mg/L)	INCLINAÇÃO DA RETA (a)	COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR (R^2)	LIMITE DE DETECÇÃO (mg/L)	LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO (mg/L)
BROMETO	Anemométrico	0,1 – 25	999577	0,998	0,030	0,10
BROMETO	UV	0,1 – 100	35226	0,999	0,020	0,08
NITRATO	UV	0,1 – 100	141679	0,999	0,006	0,02

Fonte: (TIRUMALESH, 2008).

Os autores realizam um teste de adição de padrão utilizando o padrão de Brometo e Nitrato não especificado pelo autor, onde foram diluídos 50 vezes a amostra de água do mar e as outras amostras diluídas a 10 vezes com água desionizada. Os autores relataram recuperações de 93 a 119% e 84 a 109% para brometo e nitrato respectivamente, observadas na tabela abaixo.

Tabela 3. Recuperações de Br- e NO3-

	Encontrado ± σ	Adicionado	Recuperado	Encontrado ± σ	Adicionado	Recuperado
Água do mar	1,06 ± 0,06	1,00	119%	0,13 ± 0,01	0,50	90%
Zona insaturada	0,20 ± 0,02	0,50	97%	8,58±0,32	5,00	84%
Extrato do solo	0,12 ± 0,01	0,50	98%	5,08±0,21	5,00	97%
Águas subterrâneas	2,45±0,15	5,00	93%	4,80±0,20	5,00	109%

Fonte: (TIRUMALESH, 2008).

De acordo com os dados relatados no artigo, evidencia-se bons resultados para os parâmetros de mérito, atingindo valores acima de 0,999 para o parâmetro coeficiente de correlação linear. Foi obtido para nitrato os LD de 0,006 mg/L e LQ de 0,02 mg/L evidenciados na tabela 2 (TIRUMALESH, 2008). Assim foram feitas as análises de amostras de água do mar diluída 50 vezes (DSW), água de zona insaturada (UZW), extrato do solo (SE) e águas subterrâneas diluídas 10 vezes (GW) evidenciadas na tabela 3 (TIRUMALESH, 2008) representados na tabela 4.

Tabela 4. Concentrações analisadas de algumas amostras contendo brometo e nitrato.

AMOSTRA	Br^- (mg/L)	NO_3^- (mg/L)
DSW - 1	1,0	0,13
DSW - 2	0,9	0,04
DSW - 3	0,8	0,5
UZW -1	1,5	103
UZW -2	1,0	85,8
UZW -3	2,0	85,8
SE -1	1,2	50,8
SE -2	0,8	42,6
SE -3	0,6	51,7
GW -1	12,0	36,7
GW -2	14,9	3,5
GW -3	10,5	1,0
GW -4	2,4	4,8

Fonte: (TIRUMALESH, 2008).

Lembrando que de acordo com a Resolução CONAMA nº 357/2005, a concentração de nitrato na água não deve ultrapassar 20 mg/L em águas de classe 1, 2 e 3 (BRASIL, 2005).

Como mostra a Tabela 4, as amostras de extrato de solo e águas subterrâneas são águas destinadas à irrigação de culturas que são consumidas após cozimento, se encaixam na classe 3. Assim evidencia-se as concentrações para ambas amostras estariam acima do máximo estabelecido pela legislação brasileira, uma vez que se leva em consideração os fatores de diluição. Assim se faz necessário o tratamento desses locais antes de sua utilização para fins de consumo humano.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os dados obtidos neste estudo reforçam que a presença e tratamento de nitratos em amostras ambientais é um assunto de grande interesse para a sociedade e academia. Diferentes técnicas e análises foram observadas para o mesmo analito de interesse, com cada tipo de amostra requerendo um método e técnica específicos para garantir resultados precisos e exatos.

Entre as opções disponíveis, a cromatografia iônica e a adsorção por carvão ativado se destacam como as mais viáveis para determinação e tratamento desse contaminante para regiões como Pelotas, a implementação dessas técnicas é possível e importante, uma vez que a análise *in situ* é extremamente relevante para o tratamento de amostras ambientais. Além disso, o tratamento por adsorção por carvão ativado é uma opção interessante, já que pode ser utilizado para nitrato e outros contaminantes e, apesar de ter um custo mais elevado, permite a reutilização, tornando-o uma opção viável.

Por fim, os resultados deste trabalho devem ser utilizados como base para pesquisas e investigações futuras sobre o assunto, a fim de aprimorar o conhecimento e contribuir para o avanço científico em diversas áreas do conhecimento.

7. REFERÊNCIAS

ABASCAL, E. et al. Global diagnosis of nitrate pollution in groundwater and review of removal technologies. **Science of the total environment**, v. 810, p. 152233, 2022.

AKKOYUNLU, Burcu; DALY, Sorcha; CASEY, Eoin. Membrane bioreactors for the production of value-added products: Recent developments, challenges and perspectives. **Bioresource Technology**, v. 341, p. 125793, 2021.

AL-KHAFAJI, Samar S. et al. Apply Membrane Biological Reactor (MBR) in Industrial wastewater treatment: A Mini Review. **Eurasian Journal of Engineering and Technology**, v. 7, p. 98-106, 2022.

ALVARADO CUEVA, Marjorie; LEY HUAMÁN, Yolanda Beatriz. Revisión sistemática: métodos biológicos para la eliminación de contaminantes emergentes en aguas residuales. 2020.

AMOR, Carlos et al. Application of advanced oxidation processes for the treatment of recalcitrant agro-industrial wastewater: A review. **Water**, v. 11, n. 2, p. 205, 2019.

ARAUJO, Sara Sales de et al. Produção de materiais adsorventes para remoção de nitrato em meio aquoso. 2019.

ARSAND, Juliana Bazzan. Avaliação ambiental da presença de contaminantes emergentes em água de rio utilizando espectrometria de massa. 2019.

ARTHUR, Philomina MA et al. Performance evaluation of a full-scale upflow anaerobic sludge blanket reactor coupled with trickling filters for municipal wastewater treatment in a developing country. **Heliyon**, v. 8, n. 8, p. e10129, 2022.

ARYAL, Sagar. **HPLC- Definition, Principle, Parts, Types, Uses, Diagram**. Disponível em: https://microbenotes.com/high-performance-liquid-chromatography-hplc/. Acesso em: 06 maio 2023.

ASSEMBLY, UN General. The human right to water and sanitation. **UN Resolution**, v. 64, p. 292, 2010.

BAKER, Bridget B. et al. Persistent contaminants of emerging concern in a great lakes urban-dominant watershed. **Journal of Great Lakes Research**, v. 48, n. 1, p. 171-182, 2022.

BITTENCOURT, CLAUDIA; DE PAULA, MARIA APARECIDA SILVA. **Tratamento de água e efluentes Fundamentos de saneamento ambiental e gestão de recursos hídricos**. Saraiva Educação SA, 2014.

BONDONNO, Catherine P. et al. Nitrate: The Dr. Jekyll and Mr. Hyde of human health?. **Trends in Food Science & Technology**, 2023.

BRASIL. 2018. Resolução nº 491, de 19 de novembro de 2018. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar. Diário Oficial da união. Publicado em: 21/11/2018, Edição: 223, Seção: 1, Página: 155. Órgão: Ministério do Meio Ambiente/Conselho Nacional do Meio Ambiente.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Diário Oficial da União, n. 249, p. 81-84, 2009.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, n. 53, p. 58-63, 2005.

BRASIL. Ministério as Saúde. Fundação Nacional de Saúde. Manual de saneamento.4 ed. Brasília, 2015.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA No. 491 de 19 de novembro de 2018 dispõe sobre padrões de qualidade do ar.
BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre condições e padrão de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Diário Oficial [da] União, 2011.
BRASIL. Resolução RDC nº 275, de 21 de outubro de 2002. Dispõe sobre o Regulamento Técnico de Procedimentos Operacionais Padronizados aplicados aos Estabelecimentos Produtores/Industrializadores de Alimentos ea Lista de Verificação das Boas Práticas de Fabricação em Estabelecimentos Produtores/Industrializadores de Alimentos. Diário Oficial da União, n. 215-C, p. 55-58, 2002.
BUENO, R. de F. Avaliação na nitrificação e desnitrificação simultânea em estação de tratamento de esgoto em escala real. 2017. - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

CABRAL, Gabriel Alencar Julião. Comportamento dos compostos nitrogenados, amônia, nitrito e nitratos, em águas subterrâneas. 2020.

CABRAL, Rayssa Costa; SANTOS, Dheiver Francisco. ESTUDO DAS PRINCIPAIS TÉCNICAS PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA DE PETRÓLEO. UMA ANÁLISE DAS PRINCIPAIS METODOLOGIAS UTILIZADAS EM CAMPO. **Caderno de Graduação-Ciências Exatas e Tecnológicas-UNIT-ALAGOAS**, v. 5, n. 2, p. 175-175, 2019.

CHAI, Hongxiang et al. Enhanced simultaneous nitrification and denitrification in treating low carbon-to-nitrogen ratio wastewater: Treatment performance and nitrogen removal pathway. **Bioresource technology**, v. 280, p. 51-58, 2019.

CHAISRIRATANAKUL, Woraphan et al. Modification of polyvinyl chloride ion-selective membrane for nitrate ISFET sensors. **Applied Surface Science**, v. 512, p. 145664, 2020.

CHARNIER, Cyrille et al. Combining pH and electrical conductivity measurements to improve titrimetric methods to determine ammonia nitrogen, volatile fatty acids and inorganic carbon concentrations. Water research, v. 95, p. 268-279, 2016.

CHEN, Guang-Hao et al. (Ed.). **Biological wastewater treatment: principles, modeling and design**. IWA publishing, 2020.

CHEN, Xiaowei et al. Simultaneous determination of nitrate, chemical oxygen demand and turbidity in water based on UV–Vis absorption spectrometry combined with interval analysis. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 244, p. 118827, 2021.

CHEN, Xiaowei et al. Simultaneous determination of nitrate, chemical oxygen demand and turbidity in water based on UV–Vis absorption spectrometry

combined with interval analysis. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 244, p. 118827, 2021.

CORREIA, Tânia Rute Aires. **Tratamento de águas residuais urbanas por precipitação química com mistura manual e reutilização da água tratada em sistema hidropónico com luz LED para cultivo de alface (Lactuca sativa var. crispa)**. 2019. Tese de Doutorado.

DIONEX DX-500 Ion Chromatograph Dionex DX500 IC System Dionex DX-500 IC System with existing system software- includes computer, LCD monitor, printer, mouse, keyboard - warranted for Three Months, fully inspected and certified prior to shipment - certified and fully chacked prior to shipment. Disponível em: http://www.triadscientific.com/en/products/ion-chromatography/951/dionex-dx-500-ion-chromatograph-dionex-dx500-ic/248816. Acesso em: 06 maio 2023.

DOMINGUES, Lucas Fernandes et al. Produção de carvão a partir da casca de laranja ativado com cloreto de cálcio (CaCl2) e sua aplicação em tratamento de água contaminada com nitrato (NO3-). **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 1, p. 404-413, 2021.

DOS SANTOS, José Silvio et al. Avaliação da qualidade da água subterrânea em poços urbanos considerando os efeitos da sua evolução temporal em parte da cidade de Maceió-AL. **Revista Principia-Divulgação Científica e Tecnológica do IFPB**, n. 53, p. 54-67, 2021.

ESCOTO, M. En C. Beatriz Adriana Rivera. **ESPECTÓMETRO RAMAN MICRO-RAMAN RENISAHW**. Disponível em: http://www.linan-ipicyt.mx/Micro_Raman_Renisahw.html. Acesso em: 02 jun. 2023.

FENNER, Eduardo Dias. Estudo de remoção de nitrogênio amoniacal de águas residuárias, aplicando material com propriedades adsorventes sintetizado a partir de subprodutos industriais. 2022.

FEPAM. **Boletins da Qualidade Ambiental do Rio Grande do Sul**. Disponível em: https://fepam.rs.gov.br/boletins-da-qualidade-ambiental. Acesso em: 05 maio 2023

FERNANDES, Ludmila Virna Oliveira. Análise de águas subterrâneas de municípios do estado do Ceará. 2022.

FERREIRA, Alexandra MR; LIMA, J. L. F. C.; RANGEL, A. O. S. S. Potentiometric determination of total nitrogen in soils by flow injection analysis with a gas-diffusion unit. **Soil Research**, v. 34, n. 4, p. 503-510, 1996.

FITZHENRY, Cian et al. Portable analyser using two-dimensional ion chromatography with ultra-violet light-emitting diode-based absorbance detection for nitrate monitoring within both saline and freshwaters. **Journal of Chromatography A**, v. 1652, p. 462368, 2021.

FONSECA, André Lemos. **Determinação do índice de nitrato, nitrito e nitrogênio amoniacal na água da lagoa de extremoz/RN**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

FRITZ, James S. Ion chromatography. **Analytical Chemistry**, v. 59, n. 4, p. 335A-344A, 1987.

GAJARAJ, Shashikanth et al. Quantitative detection of nitrate in water and wastewater by surface-enhanced Raman spectroscopy. **Environmental monitoring and assessment**, v. 185, p. 5673-5681, 2013.

GALLY, Caline Rodrigues et al. Electrodialysis for the tertiary treatment of municipal wastewater: Efficiency of ion removal and ageing of ion exchange membranes. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 6, n. 5, p. 5855-5869, 2018.

GIDSTEDT, Simon et al. A comparison of adsorption of organic micropollutants onto activated carbon following chemically enhanced primary treatment with microsieving, direct membrane filtration and tertiary treatment of municipal wastewater. **Science of the Total Environment**, v. 811, p. 152225, 2022.

GILMARQUES, Carlos Henrique et al. Evolução espacial e temporal da contaminação por nitrato no aquífero urbano de Urânia (SP). **Águas subterrâneas**, 2019.

GROSSMAN, Paul D.; COLBURN, Joel C. (Ed.). **Capillary electrophoresis: Theory and practice**. Academic Press, 2012.

GUADIE, Awoke et al. Effluent quality and reuse potential of urban wastewater treated with aerobic-anoxic system: A practical illustration for environmental contamination and human health risk assessment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 40, p. 101891, 2021.

GUIMARÃES, Beatriz Santos. Adsorção em carvão ativado e ozonização visando o tratamento de água de produção de petróleo. 2023.

HARRIS, D. C. Quantitative chemical analysis. New York : W.H. Freeman , 1991.

HASAN, Hassimi Abu et al. A review of biological drinking water treatment technologies for contaminants removal from polluted water resources. **Journal of Water Process Engineering**, v. 33, p. 101035, 2020.

HENZE, M. et al. Biological wastewater treatment: principles, modelling and design. 2nd ed. London: IWA Publishing, 2018.

HILL, Alan R. Groundwater nitrate removal in riparian buffer zones: a review of research progress in the past 20 years. **Biogeochemistry**, v. 143, p. 347-369, 2019.

INSTITUTO DE ÁGUA E SANEAMENTO. **Municípios e Saneamento**. Disponível em: https://www.aguaesaneamento.org.br/municipios-e-saneamento/rs/pelotas. Acesso em: 30 abr. 2023.

INSTRULAB. **Sistema HPLC S500 & S600**. Disponível em: https://www.instrulab.com.br/produto.php?p=sistema-hplc-s500-s600. Acesso em: 06 maio 2023.

JACKSON, Peter E. Ion chromatography in environmental analysis. **Encyclopedia of analytical chemistry**, v. 2779, 2000.

JANINI, George M. et al. Analysis of nitrate and nitrite in water and urine by capillary zone electrophoresis. **Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications**, v. 657, n. 2, p. 419-423, 1994.

JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. Tratamento de esgotos domésticos. 8. ed. Rio de Janeiro: ABES, 2017.
JUNG, Hyejung et al. Stable isotopes of water and nitrate for the identification of groundwater flowpaths: A review. **Water**, v. 12, n. 1, p. 138, 2020.

KESARI, Kavindra Kumar et al. Wastewater treatment and reuse: a review of its applications and health implications. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 232, p. 1-28, 2021.

KIM, Kangjoo et al. A review on alkalinity analysis methods suitable for Korean groundwater. **Economic and Environmental Geology**, v. 51, n. 6, p. 509-520, 2018.

KRITHIGA, T. et al. Persistent organic pollutants in water resources: Fate, occurrence, characterization and risk analysis. **Science of The Total Environment**, v. 831, p. 154808, 2022.

LABARCA, Francisca; BÓRQUEZ, Rodrigo. Comparative study of nanofiltration and ion exchange for nitrate reduction in the presence of chloride and iron in groundwater. **Science of the Total Environment**, v. 723, p. 137809, 2020.
LIU, Jing et al. Ultrasensitive graphene sensor for nitrate detection using triethylamine as a probe molecule. **Microchemical Journal**, v. 183, p. 108043, 2022.

LUAN, Ya-Nan et al. Simultaneous nitrification and denitrification in a novel rotating self-aerated biofilm reactor for decentralized wastewater treatment. **Bioresource Technology**, v. 369, p. 128513, 2023.

LUNA JUNCAL, Martin Jason et al. Development of a real-time, mobile nitrate monitoring station for high-frequency data collection. **Sustainability**, v. 12, n. 14, p. 5780, 2020.

LUO, Hongwei et al. Application of iron-based materials in heterogeneous advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 407, p. 127191, 2021.

MAPA da Água. Disponível em: https://mapadaagua.reporterbrasil.org.br/. Acesso em: 05 maio 2023.

MAZUMDAR, Kisholay; DAS, Suchismita. Multi-metal effluent removal by Centella asiatica (L) Urban: Prospects in phytoremediation. **Environmental Technology & Innovation**, v. 22, p. 101511, 2021.

MERUSI, Cristiana et al. Determination of nitrates, nitrites and oxalates in food products by capillary electrophoresis with pH-dependent electroosmotic flow reversal. **Food chemistry**, v. 120, n. 2, p. 615-620, 2010.

METCALF, Leonard; EDDY, Harrison P. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. McGraw Hill Brasil, 2015.

METCALF, Leonard; EDDY, Harrison P.; TCHOBANOGLOUS, Georg. **Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse**. New York: McGraw-Hill, 1991.

METCALF, W. Metcalf and Eddy wastewater engineering: treatment and reuse. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse McGraw Hill. New York, NY**, v. 384, 2003.

METROHM BRASIL. Cromatógrafo de íons 940 Professional IC Vario. Disponível em: https://www.directindustry.com/pt/prod/metrohm/product-15372-1324659.html. Acesso em: 06 maio 2023.

MOHSENIPOUR, Morteza; SHAHID, Shamsuddin; EBRAHIMI, Kumars. Removal Techniques of Nitrate from Water. **Asian Journal of Chemistry**, v. 26, n. 23, 2014.

MOSHOESHOE, Mohau N.; OBUSENG, Veronica. Simultaneous determination of nitrate, nitrite and phosphate in environmental samples by high performance liquid chromatography with UV detection. **South African Journal of Chemistry**, v. 71, p. 79-85, 2018.

MRC- LABORATORY EQUIPMENT. **UV/VIS SPECTROPHOTOMETERS**. Disponível em: https://www.mrclab.com/uvvis-spectrophotometers. Acesso em: 06 maio 2023.

PARMAR, Ankush; SHARMA, Shweta. Derivative UV-vis absorption spectra as an invigorated spectrophotometric method for spectral resolution and quantitative analysis: Theoretical aspects and analytical applications: A review. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 77, p. 44-53, 2016.

PEI, Mengke et al. State of the art of tertiary treatment technologies for controlling antibiotic resistance in wastewater treatment plants. **Environment international**, v. 131, p. 105026, 2019.

PÉREZ, Yvelisse Antonia; CORTÉS, Daniel Ayax García; HAZA, Ulises J. Jauregui. Humedales construidos como alternativa de tratamiento de aguas residuales en zonas urbanas: una revisión. **Ecosistemas**, v. 31, n. 1, p. 2279-2279, 2022.

Portal da Qualidade das Águas. **INDICADORES DE QUALIDADE - ÍNDICE DE QUALIDADE DAS ÁGUAS (IQA)**. Disponível em: http://pnqa.ana.gov.br/indicadores-indice-aguas.aspx. Acesso em: 05 maio 2023.

PRÜSS-USTÜN, Annette et al. Burden of disease from inadequate water, sanitation and hygiene for selected adverse health outcomes: an updated analysis with a focus on low-and middle-income countries. **International journal of hygiene and environmental health**, v. 222, n. 5, p. 765-777, 2019.

QASIM, Wael; MANE, A. V. Characterization and treatment of selected food industrial effluents by coagulation and adsorption techniques. **Water Resources and Industry**, v. 4, p. 1-12, 2013.

QING LI, Qing et al. Persistent organic pollutants and adverse health effects in humans. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A**, v. 69, n. 21, p. 1987-2005, 2006.

QIU, Huili et al. Quantifying nitrate pollution sources of shallow groundwater and related health risks based on deterministic and Monte Carlo models: A study in

Huaibei mining area, Huaibei coalfield, China. Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 249, p. 114434, 2023.

QUÍMICA - História, Análise e Titulação Química. Disponível em: https://www.megatimes.com.br/2012/07/quimica-historia-e-evolucao.html. Acesso em: 06 maio 2023.

RAMALHO, Rubens Sette. **Tratamiento de aguas residuales**. Reverté, 2021.

REBELO, Ana Catarina Nunes. **Determinação analítica de nitratos em amostras do estudo da dieta total (TDS) e contributo para a avaliação da exposição da população a nitratos**. 2019. Tese de Doutorado.

RICE, Eugene W. et al. (Ed.). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Washington, DC: American public health association, 2012.

RIZZO, Luigi et al. Tertiary treatment of urban wastewater by solar and UV-C driven advanced oxidation with peracetic acid: Effect on contaminants of emerging concern and antibiotic resistance. **Water research**, v. 149, p. 272-281, 2019.

ROSA, Caio Matos et al. Análise da aplicabilidade do método de espectrofotometria UV/VIS de calibração específica para monitoramento online e in situ do efluente bruto de uma ETE. 2020.

SABESP. **Tratamento de esgotos**. Disponível em: https://www.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaoId=49. Acesso em: 06 maio 2023.

SAKOULA, Dimitra et al. Enrichment and physiological characterization of a novel comammox Nitrospira indicates ammonium inhibition of complete nitrification. **The ISME journal**, v. 15, n. 4, p. 1010-1024, 2021.

Saneamento Brasil. **Painel de Saneamento do Brasil**. Disponível em: https://www.painelsaneamento.org.br/localidade/compare?id=0. Acesso em: 04 maio 2023.

SANEP. **Tratamento de água**. Disponível em: https://portal.sanep.com.br/agua/tratamento-agua. Acesso em: 30 abr. 2023.

SANTOS, Grazielle R. et al. AVANÇOS ANALÍTICOS BASEADOS EM MODELOS DE CALIBRAÇÃO DE PRIMEIRA ORDEM E ESPECTROSCOPIA UV-VIS PARA AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA: UMA REVISÃO-PARTE 1. **Química Nova**, v. 45, p. 314-323, 2022.

SÁTIRO, Josivaldo Rodrigues et al. Avaliação do tratamento de água de abastecimento do semiárido em sistema convencional seguido de adsorção de carvão ativado granular. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 8, p. 62482-62494, 2020.

SCHOEMAN, J. J.; STEYN, A. Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa. **Desalination**, v. 155, n. 1, p. 15-26, 2003.

SHARMA, Surinder K. et al. Nitrate removal from ground water: a review. **E-Journal of Chemistry**, v. 9, n. 4, p. 1667-1675, 2012.

SHELLY, Yuval et al. Nitrate removal from a nitrate-rich reverse osmosis concentrate: Superior efficiency using the bioaugmentation of an Acinetobacter biofilm. **Journal of Water Process Engineering**, v. 44, p. 102425, 2021.

SHI, Weixin et al. Monitoring dissolved organic matter in wastewater and drinking water treatments using spectroscopic analysis and ultra-high resolution mass spectrometry. Water research, v. 188, p. 116406, 2021.

SILVEIRA, Gustavo Echenique. Sistemas de tratamento de efluentes industriais. 2010.

SIMÕES, Lavínia Cecilia Vieira et al. Avaliação da eficiência do processo eletroquímico na remoção de nitrato em efluente aquoso. 2020.

SINGH, Priyanka et al. A review on spectroscopic methods for determination of nitrite and nitrate in environmental samples. **Talanta**, v. 191, p. 364-381, 2019.

SINGH, Simranjeet et al. Nitrates in the environment: A critical review of their distribution, sensing techniques, ecological effects and remediation. **Chemosphere**, v. 287, p. 131996, 2022.

SKOOG & WEST & HOLLER et al. Fundamentos de Química Analítica. 1 ed. Cengage learning, 2005.

SOILCONTROL AGRISEARCH EQUIPMENT. **Lisímetro de Solo**. Disponível em: https://www.soilcontrol.com.br/produto/131160/lisimetro-de-solo-com-capsula-de-1-e-1-2.aspx. Acesso em: 06 maio 2023.

SPECTRALAB. **Dionex DX-500 Ion Chromatograph System with EG40, GP40, CD20, ED40 and AS50**. Disponível em: https://www.spectralabsci.com/equipment/dionex-dx-500-ion-chromatograph-system-with-eg40-gp40-cd20-ed40-and-as50/. Acesso em: 06 maio 2023.

SPLABOR. **Espectrofotometro UV-Vis - aplicações e dicas de compras**. Disponível em: https://www.splabor.com.br/blog/espectrofotometro-2/espectrofotometro-uv-vis-aplicacoes-e-uso/. Acesso em: 06 maio 2023.

STAZI, Valentina; TOMEI, Maria Concetta. Enhancing anaerobic treatment of domestic wastewater: State of the art, innovative technologies and future perspectives. **Science of the Total Environment**, v. 635, p. 78-91, 2018.

THAKUR, Indu Shekhar; MEDHI, Kristina. Nitrification and denitrification processes for mitigation of nitrous oxide from waste water treatment plants for biovalorization: Challenges and opportunities. **Bioresource technology**, v. 282, p. 502-513, 2019.

TIRUMALESH, K. Simultaneous determination of bromide and nitrate in contaminated waters by ion chromatography using amperometry and absorbance detectors. **Talanta**, v. 74, n. 5, p. 1428-1434, 2008.

TORTAJADA, Cecilia. Contributions of recycled wastewater to clean water and sanitation Sustainable Development Goals. **NPJ Clean Water**, v. 3, n. 1, p. 22, 2020.

TRATAMENTO PRIMÁRIO. Disponível em: http://8d-grupo7-10-11.no.comunidades.net/tratamento-primario. Acesso em: 06 maio 2023.

VAZQUEZ, Lua et al. Tubular membrane photoreactor for the tertiary treatment of urban wastewater towards antibiotics removal: application of different photocatalyst/oxidant combinations and ozonation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 3, p. 109766, 2023.

VENÂNCIO, João PF et al. Disinfection of treated urban effluents for reuse by combination of coagulation/flocculation and Fenton processes. **Environmental Research**, v. 218, p. 115028, 2023.

VOGEL, A. I. Química Analítica Qualitativa. 5 ed. Mestre Jou, 1981.

VON SPERLING, Marcos. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Editora UFMG, 1996.

WERTH, Charles J.; YAN, Chenxu; TROUTMAN, Jacob P. Factors impeding replacement of ion exchange with (electro) catalytic treatment for nitrate removal from drinking water. **ACS ES&T Engineering**, v. 1, n. 1, p. 6-20, 2020.

WORLD HEALTH ORGANIZATION et al. **Guidelines for drinking-water quality: incorporating the first and second addenda**. World Health Organization, 2022.

ZHOU, Qi et al. Simultaneous biological removal of nitrogen and phosphorus from secondary effluent of wastewater treatment plants by advanced treatment: A review. **Chemosphere**, p. 134054, 2022.