

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL  
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS E  
TECNOLOGIAS**

**REMOÇÃO DE COMPOSTOS NITROGENADOS DE ÁGUA UTILIZANDO  
PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS**

**Ana Paula Vanin**

Caxias do Sul, 2018.

**Ana Paula Vanin**

**REMOÇÃO DE COMPOSTOS NITROGENADOS DE ÁGUA UTILIZANDO  
PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS**

Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos, orientado pela professora Dra. Mara Zeni Andrade e coorientado pela professora Dra. Camila Baldasso.

Caxias do Sul, 2018.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Universidade de Caxias do Sul  
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

V258r Vanin, Ana Paula

Remoção de compostos nitrogenados de água utilizando processos de separação por membranas / Ana Paula Vanin. – 2018.

74 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2018.

Orientação: Mara Zeni Andrade.

Coorientação: Camila Baldasso.

1. Abastecimento de água. 2. Água - Purificação. 3. Nitrogênio. 4. Filtração por membranas. I. Andrade, Mara Zeni, orient. II. Baldasso, Camila, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 628.1

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)  
Paula Fernanda Fedatto Leal - CRB 10/2291

**Ana Paula Vanin**

**REMOÇÃO DE COMPOSTOS NITROGENADOS DE ÁGUA UTILIZANDO  
PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS**

Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos, orientado pela professora Dra. Mara Zeni Andrade e coorientado pela professora Dra. Camila Baldasso.

**DISSERTAÇÃO APROVADA EM 18 DE MAIO DE 2018.**

Orientador: Professora Dra. Mara Zeni Andrade

Coorientador: Professora Dra. Camila Baldasso

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Vania Elisabete Schneider

Profa. Dra. Venina dos Santos

Prof. Dr. Marco di Luccio

## AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente a Deus, por ter me fortalecido para superar e ultrapassar todas as dificuldades transcorridas durante este período de mestrado e por me permitir concluir mais esta etapa da minha vida profissional.

À minha família por todo apoio, suporte e também, pelas ausências.

À técnica do Laboratório de Pesquisa Química e Materiais (LPQM) Jocelei Duarte, pela ajuda e disponibilização do uso do laboratório.

À professora Dra. Mara Zeni Andrade, pela orientação e disponibilidade ao longo deste período de mestrado.

À professora Dra. Camila Baldasso pela coorientação deste estudo e também, por todos os ensinamentos, amizade e apoio a mim prestados nestes dois anos.

À Universidade de Caxias do Sul pela infraestrutura e à CAPES/CnPq que proveu o fomento necessário para realização deste trabalho.

Aos meus colegas de mestrado! Muito obrigada pela amizade, carinho e suporte ao longo deste período.

A todos vocês, muito obrigada!

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>6</b>
2.1.1	Objetivo geral.....	6
2.1.2	Objetivos específicos.....	6
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>7</b>
3.1	O enquadramento dos corpos hídricos no brasil.....	7
3.1.1	Água doce para abastecimento e consumo humano.....	10
3.2	Águas superficiais .....	11
3.2.1	Bacias Hidrográficas.....	12
3.2.2	O ciclo do nitrogênio em ambientes aquáticos .....	13
3.2.3	Compostos nitrogenados nas águas superficiais.....	19
3.2.4	Métodos convencionais para tratamento de água .....	21
3.3	Processos de separação por membranas (PSM).....	23
3.4	A tecnologia de membranas para a remoção de compostos nitrogenados.....	24
3.4.1	Eletrodialise (ED).....	24
3.4.2	Osmose inversa (OI).....	30
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>37</b>
4.1	Materiais.....	37
4.1.1	Reagentes e soluções .....	37
4.1.2	Célula de Eletrodialise .....	37
4.1.3	Célula de Osmose Inversa .....	39
4.1.4	Materiais de coleta e sistema de pré-filtração da água do Arroio Belo.....	40
4.2	Métodos .....	41
4.2.1	Ensaio com a membrana de eletrodialise de dois compartimentos	

.....	41
4.2.2	Caracterização da membrana de Osmose Inversa..... 42
4.2.3	Ensaio de eficiência da membrana de Osmose Inversa ..... 42
4.2.4	Limpeza do sistema de Osmose Inversa ..... 43
4.2.5	Método de coleta das amostras de água superficial no Arroio Belo..... 43
4.2.6	Métodos de quantificação analítica para N-nitrato, N-nitrito, N-amoniaco, sódio, potássio e enxofre ..... 44
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO ..... 46</b>
5.1	Resultados para o tratamento de água a partir DA ELETRODIÁLISE 46
5.1.1	Curvas de corrente <i>versus</i> potencial elétrico para as soluções de KNO <sub>3</sub> , NaNO <sub>2</sub> e (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ..... 47
5.1.2	Ensaio de eficiência da eletrodialise para as soluções de KNO <sub>3</sub> , NaNO <sub>2</sub> e (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ..... 48
5.1	Resultados para o tratamento de água a partir da membrana de osmose inversa..... 55
5.1.1	Permeabilidade Hidráulica da membrana de OI com água destilada.....55
5.1.2	Permeabilidade da membrana de Osmose Inversa com as soluções de KNO <sub>3</sub> , NaNO <sub>2</sub> e (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ..... 56
5.1.3	Rejeição observada para a membrana de Osmose Inversa para as soluções de KNO <sub>3</sub> , NaNO <sub>2</sub> e (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ..... 58
5.1.4	Pré-tratamento da água do Arroio Belo ..... 60
5.1.5	Permeabilidade hidráulica e rejeição média obtidas pela membrana de osmose inversa com a água coletada do Arroio Belo ..... 61
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES ..... 66</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS ..... 67</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS ..... 68</b>

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1.</b> Classificação das águas segundo a resolução CONAMA n° 357 (CONAMA, 2005). .....	8
<b>Tabela 2.</b> Padrão de potabilidade para substâncias químicas inorgânicas que representam risco à saúde (CONAMA, 2005). .....	20
<b>Tabela 3.</b> Características de alguns processos de separação por membranas (MÜLLER, 2009). .....	24
<b>Tabela 4.</b> Preparo das soluções padrão de nitrato, nitrito e amônia. ....	37
<b>Tabela 5.</b> Características das membranas catiônica (CMV) e aniônica (AMV) da marca <i>Selemion</i> <sup>®</sup> (ASAHI GLASS COMPANY, 2014). .....	38
<b>Tabela 6.</b> Distribuição das soluções nos compartimentos anódico e catódico, bem como as membranas utilizadas em cada um dos ensaios. ....	41
<b>Tabela 7.</b> Parâmetros condutividade e pH das soluções utilizadas nos ensaios de ED. ....	46
<b>Tabela 8.</b> Resultados finais das análises de potássio e nitrogênio livre para a ED de dois compartimentos. ....	48
<b>Tabela 9.</b> Resultados finais das análises de nitrogênio livre para a ED de dois compartimentos. ....	52
<b>Tabela 10.</b> Resultados finais das análises de nitrogênio amoniacal para a ED de dois compartimentos. ....	53



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – O ciclo esquemático do nitrogênio. (MARTINELLI, 2007).....**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 2** - Esquema simplificado do ciclo do nitrogênio em ecossistemas aquáticos.  
NOP = Nitrogênio orgânico particulado; NOD = Nitrogênio orgânico dissolvido;  
FBN = Fixação biológica de nitrogênio; RDNA = Redução dissimilatória do nitrato a amônia; ANAMOX = *anaerobic ammonium oxidation*. (Santoro; Prast, 2011).  
..... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 3.** Diagrama ilustrativo mostrando o princípio da eletrodialise..... 25
- Figura 4.** Esquema de polimerização para a obtenção da membrana catiônica.... 25
- Figura 5.** Etapas de obtenção dos grupos funcionais da membrana aniônica..... 26
- Figura 6.** Curva de intensidade de corrente *versus* potencial elétrico..... 28
- Figura 7.** Representação da célula de ED de dois compartimentos. .... 39
- Figura 8.** Sistema de bancada de osmose inversa. .... 40
- Figura 9.** Equipamento utilizado para medir parâmetros *in situ* da água coletada no Arroio Belo..... 40
- Figura 10.** Imagem de satélite da demarcação da área compreendida pela sub-bacia do Arroio Belo e as demarcações dos pontos de amostragem Belo 1, 2, 3 e 4.  
..... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 11.** Ponto de coleta das amostras no Arroio Belo. .... 44
- Figura 12.** Comportamento da densidade de corrente em função do potencial para as soluções de  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . .... 47
- Figura 13.** Relação da condutividade *versus* tempo para solução de  $\text{KNO}_3$  em cela de ED de dois compartimentos. .... 49
- Figura 14.** Variação do pH para o ensaio de ED na célula de dois compartimentos com a solução de  $\text{KNO}_3$ . .... 50
- Figura 15.** Variação da condutividade do  $\text{NaNO}_2$  para o ensaio de ED na célula de dois compartimentos. .... 52
- Figura 16.** Variação do pH para o ensaio de ED na célula de dois compartimentos com a solução de  $\text{NaNO}_2$ . .... 53
- Figura 17.** Variação da condutividade do  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  para o ensaio de ED na célula de dois compartimentos. .... 54
- Figura 18.** Variação do pH para o ensaio de ED na célula de dois compartimentos

com a solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .....	55
<b>Figura 19.</b> Fluxo de permeado de água em função da pressão transmembrana em sistema de OI. ....	56
<b>Figura 20.</b> Permeabilidade hidráulica para as soluções contendo compostos nitrogenados.....	57
<b>Figura 21.</b> Rejeição média para as soluções de $\text{KNO}_3$ , $\text{NaNO}_2$ , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ para a membrana de osmose inversa. ....	58
<b>Figura 22.</b> Rejeição média para a solução mista contendo $\text{KNO}_3$ , $\text{NaNO}_2$ , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ para a membrana de osmose inversa. ....	59
<b>Figura 23.</b> Filtros com o material particulado suspenso nas amostras de água coletadas no Arroio Belo, após a etapa de pré filtração. ....	61
<b>Figura 24.</b> Comparativo entre as permeabilidades hidráulicas observadas no ensaio com a membrana de OI para a solução mista preparada em laboratório e para a água coletada no Arroio Belo. ....	62
<b>Figura 25.</b> Curvas do ensaio de eficiência de remoção de nitrogenados da água do Arroio Belo.....	63
<b>Figura 26.</b> Rejeição média observada com o ensaio na membrana de OI com a água coletada do Arroio Belo. ....	64
<b>Figura 27.</b> Comparação dos resultados da filtração em membrana de OI para a água coletada no Arroio Belo: a) água bruta; b) permeado; c) água bruta; d) concentrado e d) permeado. ....	65

## RESUMO

A presença de compostos de nitrogênio nos seus diferentes estados de oxidação é um indicativo de contaminação de recursos hídricos e de possíveis condições higiênico sanitárias insatisfatórias para a população que usufrui da água para consumo. O nitrito e o nitrato estão associados a dois efeitos adversos à saúde: a indução à metemoglobinemia nas crianças (síndrome do bebê azul) e a formação potencial de nitrosaminas e nitrosamidas carcinogênicas em adultos. O excesso de nitrogenados nas águas superficiais é derivado, na sua maioria, de dejetos animal, efluentes domésticos, efluentes industriais e de fertilizantes agrícolas. Neste contexto, busca-se avaliar a contaminação das águas de corpos hídricos do município de Caxias do Sul por compostos de nitrogênio, através da determinação de nitrogênio amoniacal, nitratos e nitrito, frente à resolução do CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE nº 357. No Brasil, a concentração máxima permitida de nitrato, nitrito e nitrogênio amoniacal na água potável é de 10, 1,0, e 1,5 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente (CONAMA, 2005). Para atingir os padrões de potabilidade, alguns métodos convencionais de tratamento são utilizados atualmente: troca iônica, adsorção, desnitrificação biológica e, também, os processos de separação por membranas. Neste trabalho, foram testados dois sistemas distintos de PSM para tratar e separar os íons nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) e amônia (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>): a osmose inversa (OI) e a eletrodialise (ED). Soluções sintéticas contendo os íons de interesse foram utilizadas com os dois processos, separadamente. Posteriormente, uma amostra real, proveniente de um arroio de Caxias do Sul, foi testada com o sistema de OI para analisar a sua eficiência de remoção dos íons supracitados. Os resultados dos ensaios de ED e OI, para as soluções sintéticas foram de um percentual de remoção acima de 90%. Para a amostra real de água, os resultados da OI demonstraram uma eficiência de remoção acima de 90% para nitritos e amônia, e de 20% para os nitratos. Atribuindo este último resultado às interações iônicas decorrentes dos diversos íons em solução. Conclui-se então, que ambas as técnicas foram efetivas para remoção de nitrogenados das soluções e amostra real testadas.

**Palavras-chave:** Água superficial, compostos nitrogenados, osmose inversa,

eletrodialise, eficiência de remoção.

## ABSTRACT

The presence of nitrogen compounds in their different oxidation states is an indicator of contamination of water resources and possible unsatisfactory sanitary conditions for the population that consumes this water. Nitrite and nitrate are associated with a number of adverse health effects: induction of methemoglobinemia in infants and a potential formation of carcinogenic nitrosamines and nitrosamides in adults. Excess of nitrogen in surface water is mostly derived from animal waste, household and industrial effluents, agricultural fertilizers. In this context, the aim is to evaluate the contamination of the water bodies of the municipalities of Caxias do Sul by nitrogen compounds, through the determination of ammoniacal nitrogen, nitrates and nitrite, before the resolution of the NATIONAL ENVIRONMENTAL COUNCIL (CONAMA) n° 357. In Brazil, the maximum concentration of nitrate, nitrite and ammoniacal nitrogen in water is 10, 1.0, and 1.5 mg.L<sup>-1</sup>, respectively (CONAMA, 2005). To achieve potability standards, some of the treatment methods that are currently used are: ion exchange, adsorption, biological denaturing, and also membrane separation processes (MSP). In this work, two different MSP systems were tested to treat and separate nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), nitrite (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) and ammonia (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) ions: reverse osmosis (RO) and electrodialysis (ED). The synthetic solutions containing the ions of interest were used with both processes, separately. Subsequently, a real sample from Arroio Belo (Caxias do Sul) was tested with the system to evaluate its efficiency of removal of ions mentioned above. The results of the ED and RO tests, for which they were synthesized at a removal percentage above 90%. For Arroio Belo water, RO results showed a removal efficiency above 90% for nitrites and ammonia, and 20% for nitrates. Assigning the latter result to the interactions, it was concluded that the units were effective for the removal of nitrogenous from the solutions and from the Arroio Belo sample tested.

**Keywords:** Surface water, nitrogen compounds, reverse osmosis, electrodialysis, removal efficiency.

## 1 INTRODUÇÃO

A análise e o monitoramento da qualidade das águas superficiais são fatores importantes para a adequada gestão dos recursos hídricos de uma região.

Em quase todas as regiões do planeta, o uso de fertilizantes agrícolas e o indevido descarte destes no solo causa excesso de nitrogênio que acaba sendo lixiviado para as águas superficiais. O nitrogênio é disposto às culturas agrícolas por vezes em uma quantidade maior do que a necessária. Neste tipo de situação, este nutriente passa a ser um poluente. Seu excesso desencadeia uma série de reações e processos que podem ser prejudiciais ao ambiente e, conseqüentemente, à saúde das populações (MARTINELLI, 2007; TRINDADE *et al.*, 2015).

Dentre os compostos contendo nitrogênio, a amônia pode estar presente naturalmente em águas superficiais. Usualmente sua concentração é baixa devido à sua fácil adsorção por partículas do solo ou à oxidação a nitrito e nitrato. Porém, a ocorrência de concentrações elevadas em águas superficiais pode ser resultante de fontes de poluição próximas, como por exemplo, descarte de esgoto doméstico indevido no corpo hídrico utilizado para abastecimento público (CAPODAGLIO; HLAVÍNEK; RABONI, 2015).

O nitrato é um dos íons mais encontrados em águas naturais e sua ocorrência em águas superficiais é menor. O consumo por meio de águas de abastecimento está associado a dois efeitos adversos à saúde: a metemoglobinemia, em particular nas crianças, e a formação de nitrosaminas e nitrosamidas carcinogênicas em adultos (WANG *et al.*, 2014).

O nitrito, tem um efeito mais rápido e pronunciado do que o nitrato quando presente na água potável. Quando o nitrito é ingerido de forma direta, pode ocasionar metemoglobinemia independente da faixa etária do consumidor (BARTUCCA *et al.*, 2016). As nitrosaminas e nitrosamidas surgem como produtos de reação entre o nitrito ingerido ou aquele que foi formado pela redução do nitrato.

O aumento da ocorrência dos nitrogenados nas águas superficiais utilizadas para consumo e abastecimento público merece atenção, uma vez que

está se tornando um problema mundial. No Brasil, em especial no município de Caxias do Sul, no Rio Grande do Sul, as águas superficiais constituem uma importante fonte de abastecimento público (ISAM, 2015).

A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), nº 357, de 17 de março de 2005, a qual trata da classificação dos corpos de água e das diretrizes para o seu enquadramento para consumo humano. Nesta legislação, está descrito as quantidades máximas dos compostos que podem estar presentes na água para que ela seja considerada própria para o consumo humano.

Devido à preocupação com o tratamento das águas superficiais, algumas técnicas convencionais tais como a desnitrificação biológica, adsorção e troca iônica são utilizadas atualmente para tratamento de água com a finalidade do abastecimento público. Porém, são necessárias diversas etapas de pós-tratamento para eliminar a contaminação de bactérias e de matéria orgânica ocasionada pela desnitrificação biológica e cargas residuais decorrentes do processo de troca iônica, por exemplo (LIU *et al.*, 2016).

Os processos de separação por membranas (PSM) são uma alternativa para o tratamento de águas superficiais. Possuem algumas vantagens, tais como: baixo consumo de energia (a separação não necessita de mudança de fase), os equipamentos são compactos, modulares e, em alguns casos, capazes de operação contínua. Esta técnica vem sendo aplicada tanto no tratamento de diversos tipos de efluentes como no tratamento de águas industriais e na produção de água potável (COSTA, 2015).

A osmose inversa (OI) e a eletrodialise (ED), apesar de serem técnicas distintas de PSM, estão sendo estudadas para remover nitrogenados de águas superficiais. Além de serem capazes de potabilizar a água contaminada, estes dois processos caracterizam-se pela produção de um resíduo com baixo teor de íons. E após uma etapa de pós tratamento, o resíduo pode ser descartado nos sistemas de esgoto comuns ou até mesmo utilizado como água de lavagem (CAPODAGLIO; HLAVÍNEK; RABONI, 2015).

Com o objetivo de melhorar a qualidade da água, o presente trabalho visa avaliar a remoção de nitrogenados sob a forma de nitrato, nitrito e amoniacal de soluções sintéticas utilizando duas técnicas de PSM diferentes, a OI e a ED. Para fins comparativos, uma amostra real de água foi coletada, da sub-bacia do Arroio

Belo, no município de Caxias do Sul, e testada no sistema de OI.



## 2 OBJETIVOS

### 2.1.1 Objetivo geral

Avaliar a remoção de compostos nitrogenados de soluções sintéticas e de amostra de água superficial utilizando dois processos distintos de separação por membranas: eletrodialise (ED) e osmose inversa (OI).

### 2.1.2 Objetivos específicos

- Investigar o processo de separação dos íons  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NH}_4^+$  de soluções sintéticas por eletrodialise.
- Avaliar o processo de separação dos íons  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NH}_4^+$  de soluções sintéticas por osmose inversa.
- Analisar a eficiência da osmose inversa para o tratamento de uma amostra de água superficial real.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 O ENQUADRAMENTO DOS CORPOS HÍDRICOS NO BRASIL

No Brasil, de acordo a Agência Nacional de Águas (ANA), o enquadramento dos corpos d'água possui um sentido de proteção no aspecto não só da água propriamente, mas da saúde pública, pois é importante preocupar-se em segregar a água que pode ser utilizada para irrigar hortaliças que são consumidas cruas ou aquelas que servem para abastecimento público, por exemplo. Além disso, existe uma preocupação com o fator econômico, em relação aos custos de tratamento da água para abastecimento público, que são maiores nas classes de pior qualidade. O enquadramento de um corpo hídrico estabelece o nível de qualidade (classe) a ser alcançado ou mantido em um segmento de corpo d'água, ao longo do tempo. Portanto, este é um instrumento de planejamento para garantir a qualidade de um segmento correspondente à classe de uso em que este foi enquadrado. Até a criação do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, o enquadramento dos corpos hídricos de uma bacia era estabelecido pelos órgãos públicos com pequena, e muitas vezes ausente, participação da sociedade. Hoje, com o advento da Lei no 9.433, de 1997, que instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos, o processo de enquadramento é participativo, incluindo a comunidade (ANA, 2018).

O enquadramento deve ser elaborado considerando as classes estabelecidas pela Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005, que divide em 13 classes de qualidade as águas doces, salobras e salinas do Território Nacional (CONAMA, 2005), cujas classificações estão citadas na Tabela 1 seguir.

A Lei nº 9.433 de 1997 estabelece como um de seus objetivos assegurar à atual e às futuras gerações a necessária disponibilidade de água, em padrões de qualidade adequados aos respectivos usos. Ela também estabelece o enquadramento como um dos instrumentos da Política Nacional de Recursos Hídricos.

**Tabela 1.** Classificação das águas segundo a resolução CONAMA n° 357 (CONAMA, 2005).

	ÁGUAS DOCES	ÁGUAS SALOBRAS	ÁGUAS SALINAS
<b>Especiais</b>	Abastecimento para consumo humano, com desinfecção	Preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral	Preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral
	Preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas	Preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas	Preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas
	Preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral		
<b>1</b>	Abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado	Recreação de contato primário, conforme resolução CONAMA n. 274, de 2000	Recreação de contato primário, conforme resolução CONAMA n° 274, de 2000
	Proteção das comunidades aquáticas	Proteção das comunidades aquáticas	Proteção das comunidades aquáticas
	Recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA n. 274, de 2000	Aquicultura e à atividade de pesca	
	Irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película	Abastecimento para consumo humano após tratamento convencional ou avançado	
	Proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas.	Irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película Irrigação de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto	
<b>2</b>	Abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional		
	Proteção das comunidades aquáticas		
	Recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA n. 274, de 2000		Pesca amadora
<b>3</b>	Irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto		Recreação de contato secundário
	Aquicultura e à atividade de pesca		
	Abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado		Navegação
	Irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras		Harmonia paisagística
	Pesca amadora		
<b>4</b>	Recreação de contato secundário		
	Dessedentação de animais		
	Navegação		
	Harmonia paisagística		

Até a edição da lei em questão, o enquadramento pertencia exclusivamente ao Sistema Nacional de Meio Ambiente. Atualmente ele pertence tanto ao Sistema Nacional de Meio Ambiente - SISNAMA, quanto ao Sistema Nacional de Recursos Hídricos – SINGREH. O artigo 10 da Lei nº 9.433 determina que “as classes de corpos de água serão estabelecidas pela legislação ambiental”.

Portanto, sua implementação exige a articulação entre o SINGREH e o SISNAMA (ANA, 2018).

As principais regulamentações para o enquadramento dos corpos hídricos são resoluções do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) e do Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH), as quais estão citadas:

- Resolução CONAMA nº 357/2005: relaciona a classificação dos corpos de água e diretrizes para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, além de outras providências;
- Resolução CONAMA nº 397/2008: altera o art. 34 da Resolução CONAMA 357/2005;
- Resolução CNRH nº 91/2008: estabelece os procedimentos gerais para o enquadramento dos corpos d'água superficiais e subterrâneos;
- Resolução CONAMA nº 396/2008, que estabelece o enquadramento das águas subterrâneas.

Dentre as 27 unidades da federação, 17 tratam do enquadramento como um instrumento da Política Estadual de Recursos Hídricos, sendo que em 14 delas foi estabelecido que o enquadramento faz parte do chamado Plano de Recursos Hídricos.

Os corpos de água que estão sob o domínio da União são as Bacias do Rio Paraíba do Sul, Paranapanema e do Rio São Francisco. No estado do Rio Grande do Sul, os corpos de água de domínio do Estado são regidos segundo a sua respectiva portaria/resolução e estão descritos a seguir (ANA, 2018).

- portaria SSMA nº 07, de 1995: Aprova a Norma Técnica nº 003/95 e classifica as águas de uma área da parte sul do estuário da Laguna dos Patos;
- resolução CRH nº 15, de 05 de setembro de 2005: rege o Enquadramento das águas da bacia hidrográfica do rio Santa Maria;
- resolução CRH nº 50, de 06 de novembro de 2008: Aprova o Enquadramento das águas das bacias hidrográficas dos rios Caí, Pardo, Tramandaí e do Lago Guaíba;
- resolução CRH nº 53, de 04 de março de 2009: Aprova os prazos

máximos para atingir a meta final e a meta intermediária do enquadramento das águas da bacia hidrográfica do Rio Caí;

- resolução CRH n° 54, de 04 de março de 2009: Aprova o Enquadramento das Lagoas da Bacia Hidrográfica do Rio Tramandaí;
- resolução CRH n° 58, de 24 de junho de 2009: Aprova o Enquadramento das águas da bacia hidrográfica do Rio Gravataí.

### **3.1.1 Água doce para abastecimento e consumo humano**

Segundo a resolução do CONAMA 357/2005, citada anteriormente, as águas doces para abastecimento público devem obedecer às seguintes condições e padrões:

#### **a) Condições de qualidade da água:**

- não verificação de efeito tóxico crônico a organismos, de acordo com os critérios estabelecidos pelo órgão ambiental competente, ou, na sua ausência, por instituições nacionais ou internacionais renomadas, comprovado pela realização de ensaio ecotoxicológico padronizado ou outro método cientificamente reconhecido.
- materiais flutuantes, inclusive espumas não naturais: virtualmente ausentes;
- óleos e graxas: virtualmente ausentes;
- substâncias que comuniquem gosto ou odor: virtualmente ausentes;
- corantes provenientes de fontes antrópicas: virtualmente ausentes;
- resíduos sólidos objetáveis: virtualmente ausentes;
- coliformes termotolerantes: para o uso de recreação de contato primário deverão ser obedecidos os padrões de qualidade de balneabilidade, previstos na Resolução CONAMA n° 274, de 2000. Para os demais usos, não deverá ser excedido um limite de 200 coliformes termotolerantes por 100 mililitros em 80% ou mais, de pelo menos 6 amostras, coletadas durante o período de um ano, com frequência bimestral. A E. Coli poderá ser determinada em

substituição aos parâmetros coliformes termotolerantes de acordo com limites estabelecidos pelo órgão ambiental competente;

- DBO 5 dias a 20°C até 3 mg/L O<sub>2</sub>;
- OD, em qualquer amostra, não inferior a 6 mg/L O<sub>2</sub>;
- turbidez até 40 unidades nefelométrica de turbidez (UNT);
- cor verdadeira: nível de cor natural do corpo de água em mg Pt.L<sup>-1</sup>;
- pH: 6,0 a 9,0.

### 3.2 ÁGUAS SUPERFICIAIS

Segundo ANA (2018), as águas superficiais são aquelas águas que, quando se acumulam na superfície, são escoadas formando rios, riachos, lagos, lagoas, pântanos e etc. Por não penetrarem no solo, elas acabam formando as principais fontes de abastecimento de água potável do planeta.

As águas superficiais representam apenas 0,14% de toda a água existente na Terra, sendo de extrema importância para a vida. A partir desta consciência é possível compreender a necessidade dos cuidados para que os recursos hídricos sejam devidamente preservados.

Uma das principais características das águas superficiais é seu constante processo de movimento e troca com outras áreas e reservatórios. Esta troca permite a formação de uma enorme quantidade de ecossistemas favorecida pelo trânsito de nutrientes. As águas superficiais são fundamentais para que o equilíbrio ambiental da fauna e flora.

Todas estas manifestações de vida levam uma série de resíduos para estas águas: galhos de árvores, animais em decomposição, folhas, frutos e dejetos de seres que habitam seu interior e suas margens. Até as águas superficiais de áreas mais remotas e preservadas muitas vezes contam com colorações e odores diferentes. Em decorrência de todas essas trocas com o meio ambiente, é indicado que as águas superficiais passem por um tratamento adequado, antes de serem consumidas por seres humanos, por mais límpidas que aparentem ser.

### 3.2.1 Bacias Hidrográficas

Uma bacia hidrográfica é uma bacia de captação de água de precipitação que converge o escoamento para um ponto de saída em comum. Ela se compõe de um conjunto de superfícies vertentes e de uma rede de drenagem formada por cursos de água que confluem até resultar em um leito único no seu exutório (TUCCI, 1997).

A bacia hidrográfica pode ser considerada como um sistema. Nela, são realizados os balanços de entrada provenientes da água da chuva e da saída pelo exutório, permitindo que sejam formadas bacias e sub-bacias a partir dela. Sobre o território descrito como bacia hidrográfica é que se desenvolvem as atividades humanas. As áreas urbanas, industriais, agrícolas ou de preservação participam de alguma bacia hidrográfica. É no exutório que estão todos os processos que fazem parte do seu sistema. O que ocorre neste ponto é consequência das formas de ocupação do território e da utilização das águas que para ali se destinam (PORTO; PORTO, 2008).

#### 3.2.1.1 SUB-BACIA HIDROGRÁFICA DO ARROIO BELO

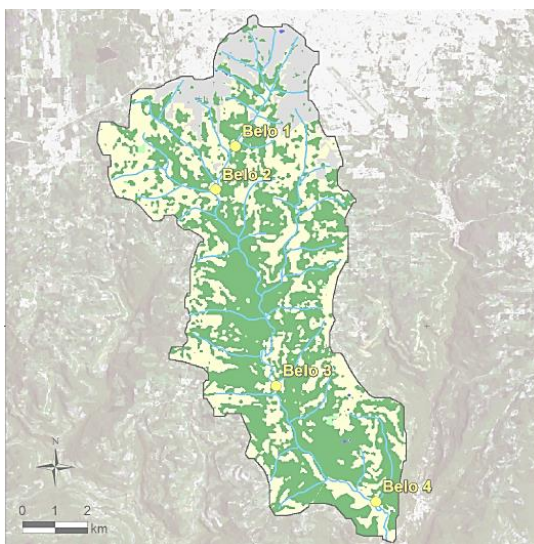
A sub-bacia hidrográfica do Arroio do Belo faz parte da Bacia Hidrográfica do Rio Caí e está localizada na porção sudoeste do município de Caxias do Sul. Possui uma área de 75,10 km<sup>2</sup> e um perímetro de 63,11 km. Esta sub-bacia compreende os bairros Desvio Rizzo, São Francisco, Madrid, Floresta, Rosário, Charqueadas, Kaiser, Bom Pastor, São Caetano, Planalto e Loteamento São Lucas. Ela se enquadra na Classe 2, no prazo de 20 anos, conforme a resolução do Conselho de Recursos Hídricos nº 50/08 (ISAM, 2015).

Os pontos de amostragem, que são os locais onde são feitas as coletas de amostras para análise e monitoramento da qualidade da água do Arroio Belo, são quatro: pontos Belo 1 e 2 que compreendem o trecho inicial do arroio (montante) e Belo 3 e 4 que compreendem o trecho final do arroio (jusante).

Segundo o Atlas de Recursos Hídricos de Caxias do Sul (2015), o Arroio Belo apresenta contaminação por matéria orgânica e nutrientes, especialmente perto das cabeceiras. Estas, estão localizadas em perímetro urbano da bacia e

recebem efluentes de diversos bairros. Na jusante, a contaminação por efluentes é menor, portanto a qualidade da água tende a melhorar.

Por consequência da situação descrita anteriormente, os índices de qualidade deste arroio estão acima dos padrões de enquadramento para a Classe 2. A Figura 1 descreve a área compreendida pela sub-bacia do Arroio Belo, bem como as demarcações dos pontos de coleta.



**Figura 1.** Imagem de satélite da demarcação da área compreendida pela sub-bacia do Arroio Belo e as demarcações dos pontos de amostragem Belo 1, 2, 3 e 4 (ISAM, 2015).

A mata nativa compõe metade da área, que se concentra na sua maioria perto do arroio. Há também, o uso agropastoril que compreende cerca de 40% da bacia, enquanto a área urbana corresponde a 10%, totalizando os 100% da ocupação do solo (ISAM, 2015).

Esta sub-bacia é utilizada para contato primário para camping e, deste modo, torna-se importante o estudo acerca dos ciclos biológicos que ocorrem nela. A seguir será descrito o ciclo no nitrogênio em um ambiente aquático.

### **3.2.2 O ciclo do nitrogênio em ambientes aquáticos**

Segundo Quagliano (1985), o gás nitrogênio ( $N_2$ ) compõe 78% das partículas do ar, é incolor, inodoro e inerte em condições ambientais da atmosfera terrestre, garantindo assim que o oxigênio ( $O_2$ ) disperso na atmosfera não incinere a vegetação do planeta.

O ciclo do nitrogênio, de forma geral apresentado na Figura 2, se trata de

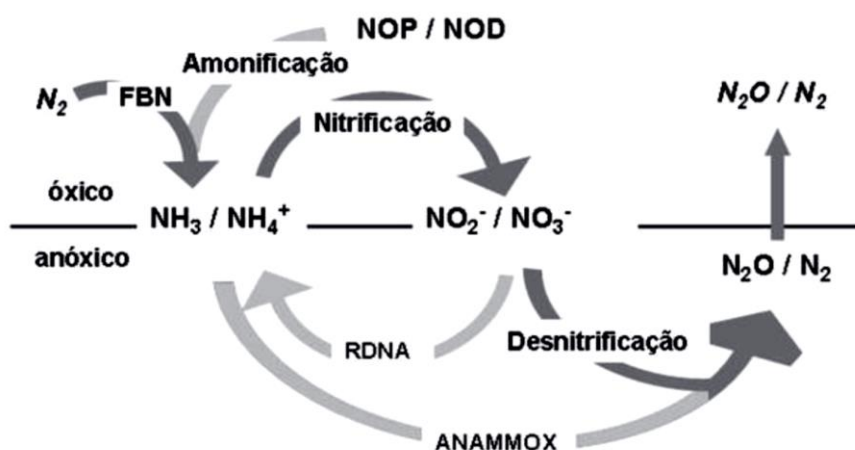




as plantas, solo e cursos de água. Os ecossistemas da Terra necessitam nitrogênio para sua manutenção (IV CONFERÊNCIA INTERNACIONAL SOBRE NITROGÊNIO, 2007).

Nos corpos hídricos, especificamente nas águas superficiais, as principais fontes de nitrogênio podem ser de origem artificial ou natural. Dentre as fontes naturais, pode ser citado o ar atmosférico, os processos que envolvem a erosão do solo, as águas superficiais chamadas de *runoff*, excreções animais, decomposição de vegetais e animais e o material dissolvido ou suspenso nas chuvas.

O ciclo do nitrogênio, em ambientes aquáticos, está representado pela Figura 3.



**Figura 3** - Esquema simplificado do ciclo do nitrogênio em ecossistemas aquáticos. NOP = Nitrogênio orgânico particulado; NOD = Nitrogênio orgânico dissolvido; FBN = Fixação biológica de nitrogênio; RDNA = Redução dissimilatória do nitrato a amônia; ANAMMOX = *anaerobic ammonium oxidation*. (Santoro; Prast, 2011).

De origem artificial, pode-se citar as emissões dos diversos processos automotivos e industriais que expõem a atmosfera a diferentes tipos de óxidos nitrogenados. Os compostos nitrogenados lançados ao solo sob a forma de fertilizantes e que podem ser arrastados pelas enxurradas, para um corpo hídrico. Estes lançamentos artificiais, podem ser os mais perigosos e por vezes os mais significativos.

As concentrações de nitrogênio orgânico e inorgânico, em ambientes aquáticos, podem se apresentar sob várias formas, como por exemplo:

- a) nitrogênio molecular sob a forma de  $N^0:N_2$ ;
- b) óxido nitroso ( $N^{+1}:N_2O$ );

- c) nitrito ( $\text{N}^{3+}$ :  $\text{NO}_2^-$ );
- d) íon amônio  $\text{N}^{3+}$ :  $\text{NH}_4^+$  e amônia ( $\text{NH}_3$ );
- e) nitrato ( $\text{N}^{5+}$ :  $\text{NO}_3^-$ );
- f) nitrogênio orgânico dissolvido (NOD) sob forma de peptídeos, purinas, etc.;
- g) nitrogênio orgânico particulado (NOP) sob a forma de bactérias, fitoplâncton, zooplâncton, detritos, etc.

A seguir, são descritas detalhadamente as principais etapas das transformações do nitrogênio em ambientes aquáticos.

### 3.2.2.1 Amonificação

Durante a decomposição da matéria orgânica, ecossistemas aquáticos recebem e acumulam constantemente grande quantidade de carga orgânica. A qual é então estocada no sedimento, especialmente sistemas lacustres por sua posição terminal na bacia de drenagem (HEINEN; MCMANUS, 2004).

A matéria orgânica, desde que as condições sejam favoráveis, ao invés de se transformar em nitrato, é transformada em amônio. Esse é o processo de amonificação. O amônio resultante da matéria orgânica deriva tanto da decomposição aeróbica quanto anaeróbica, pelos micro organismos envolvidos.

A amonificação, que também é chamada de mineralização orgânica de nitrogênio, é um processo de decomposição que por meio da atividade de enzimas extracelulares, compostos orgânicos de nitrogênio com alto peso molecular são sequencialmente hidrolisados em compostos mais simples (SINSABAUGH *et al.* 1991). Na sequência, esses compostos que geralmente estão na forma de aminoácidos, são quebrados liberando  $\text{NH}_4^+$ .

Uma série de bactérias e fungos realizam a amonificação correspondendo a transformação de nitrogênio orgânico particulado e dissolvido, NOP e NOD respectivamente, em  $\text{NH}_4^+$ .

Em ambientes aquáticos rasos, a amonificação pode contribuir com até 80% do nitrogênio requerido pelo fitoplâncton (HANSEN; BLACKBURN, 1992). O íon  $\text{NH}_4^+$  é o principal produto deste processo, ele pode então ser transportado para a coluna de água ou no sedimento, ser assimilado por organismos

bentônicos ou ainda oxidado a  $\text{NO}_3^-$  ou ainda a  $\text{NO}_2^-$  via nitrificação (SUMI; KOIKE, 1990).

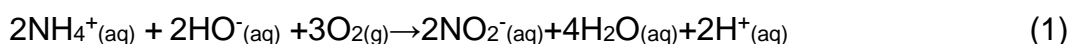
Alguns fatores influenciam no processo tais como a temperatura ambiente. Ela pode ser responsável por acelerar a taxa metabólica dos organismos envolvidos.

### 3.2.2.2 Nitrificação

O processo de nitrificação une as fases reduzidas e oxidadas do ciclo do nitrogênio representado pela **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, fazendo com que a atividade nitrificante torne-se um processo de extrema importância (JOYE *et al.* 1999).

As bactérias quimioautotróficas dominam o processo que conduz a nitrificação dos compostos orgânicos. Elas obtêm sua energia através da oxidação de formas reduzidas de nitrogênio (ENRICH-PRAST *et al.* 2009).

As nitrossomonas são as bactérias que oxidam o íon amônio a nitrito (equação 1) e as nitrobacter as que oxidam o íon nitrito a nitrato (equação 2).

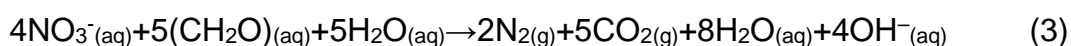


Os produtos, nitrito e nitrato, são utilizados como substrato para os processos de desnitrificação (RDNA e ANAMMOX), permitindo a remoção de nitrogênio biodisponível do ambiente que está sob a forma de nitrogênio atmosférico,  $\text{N}_2/\text{N}_2\text{O}$  (JENKINS; KEMP 1984).

A nitrificação é um processo predominantemente aeróbico e por isso é necessário que esta ocorra em locais contendo oxigênio disponível, como a coluna d'água ou superfície. Após a utilização do oxigênio livre, as bactérias começam a utilizar o oxigênio encontrado no meio aquático sob a forma de óxido e hidróxido a fim de suprirem suas necessidades alimentares.

### 3.2.2.3 Desnitrificação

A desnitrificação é um processo no qual os íons nitrato e nitrito são reduzidos anaerobicamente a nitrogênio por bactérias heterotróficas anaeróbicas facultativas. Esse processo necessita de um meio dito anóxico, com oxigênio menor que  $0,2 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ , disponibilidade de matéria orgânica e nitrato (MOSIER *et al.*, 2002). A reação de formação de  $\text{N}_2$  está descrita a seguir pela equação 3. Para o caso de ausência de  $\text{O}_2$ , as bactérias utilizam o íon nitrato e o carbono disponíveis no meio. A reação de desnitrificação é mais ativa em pH entre 5,8 e 9,2.



Considerando que boa parte do nitrogênio no ambiente aquático está na forma de  $\text{NH}_4^+$ , se não houver um fluxo de nitrato advindo da coluna d'água para o sedimento, o processo de desnitrificação é dependente das taxas locais de nitrificação (NIELSEN *et al.*, 1990). O processo que se utiliza o nitrato proveniente da coluna d'água faz referência a desnitrificação direta (FENNEL *et al.* 2009).

Microorganismos, como as bactérias pseudomonas, atuam como desnitrificadores, reduzindo o nitrato a nitrogênio molecular. Estas bactérias habitam ambientes anaeróbicos ou quase anaeróbicos, e usam o nitrato como receptor de elétrons, em vez do oxigênio (ENRICH-PRAST, 2005).

Além do processo de assimilação do íon nitrato, via redução a amônio quando este é utilizado em sínteses orgânicas, há uma outra forma, em que o nitrato funciona como receptor de elétrons, obtendo-se em uma primeira etapa óxidos de nitrogênio ( $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{NO}$ ) e nitrogênio gasoso ( $\text{N}_2$ ). Este processo chama-se desnitrificação, e precisa de um suplemento de compostos orgânicos, que são oxidados durante a redução do nitrogênio do íon nitrato.

A desnitrificação pode diminuir a biodisponibilidade de nitrogênio no meio aquático pois, este processo tem como produtos  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{N}_2$  que não são assimiladas pela maioria dos organismos e então difundem-se para a atmosfera.

Além das possíveis contaminações citadas anteriormente, o aumento dos níveis de nitrato nas águas superficiais vem trazendo problemas sérios em todo

o mundo devido à aplicação intensiva de fertilizantes e pesticidas oriundos da atividade agrícola e, também pelo esgoto doméstico (WANG; CHU, 2016).

### 3.2.3 Compostos nitrogenados nas águas superficiais

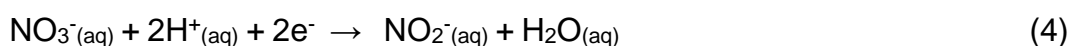
Estudos realizados por Salem *et al.* (1995) relatam a preocupação com a poluição das águas pelos compostos nitrogenados (SALEM *et al.*, 1995). O aumento nas concentrações de nitratos é observado em águas superficiais em todo o mundo, principalmente resultante da aplicação intensiva de fertilizantes agrícolas e normalmente ocorre em aquíferos de zonas rurais e suburbanas (EPSZTEIN *et al.*, 2015).

As principais fontes de nitrato em águas superficiais são provenientes da aplicação de fertilizantes que contenham nitrogênio, isso inclui inorgânicos e de esterco animal, em plantações; cultivo do solo; esgoto humano depositado em sistemas sépticos e deposição atmosférica. Nas localidades rurais, a principal fonte de nitrato é a lixiviação de terras cultivadas para os rios e fluxos de água. Toneladas de nitrogênio nas suas diversas formas são aplicadas anualmente como fertilizantes na agricultura, e mais algumas toneladas com a produção de esterco. O nitrato de amônio,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , oriundo do resíduo animal oxidado (esterco), não absorvido e outros fertilizantes com nitrogênio, não utilizado pelas plantas, é convertido naturalmente a nitrato, o qual é altamente solúvel em água e pode facilmente ser lixiviado para a água. Atualmente, o cultivo intensivo de terras torna mais fácil a oxidação do nitrogênio reduzido para nitrato em matéria orgânica no solo pelo aumento da aeração e umidade. A forma reduzida de nitrogênio oxida-se no solo para nitrato, o qual migrará para a água, onde ocorre a dissolução na água e, por consequência, é diluída (BAIRD; CANN, 2011).

Nas zonas urbanas, o uso de fertilizantes que possuem nitrogênio utilizados sobre gramados domésticos, campos de golfe, parques, etc., como por exemplo a uréia, também contribuem para a ocorrência de nitrato nas águas superficiais. Fossas sépticas também influenciam nos locais onde estes compostos estão presentes (BAIRD; CANN, 2011).

O nitrato é tóxico quando presente em excesso na água para consumo humano (potável). Os efeitos na saúde humana são decorrentes da sua

conversão em nitrito  $\text{NO}_2^-$ , pelo organismo. Em crianças de até 6 meses de idade, quantidades superiores a 10mg podem ser letais. Isto porque ocorre a redução do íon  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NO}_2^-$ , equação 4. O nitrito combina e oxida os íons de ferro na hemoglobina no sangue de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ , evitando a absorção e a transferência de oxigênio para as células. A hemoglobina contendo  $\text{Fe}^{3+}$  é chamada de metemoglobina. O bebê torna-se azul e sofre interrupções na sua respiração causando uma doença comumente chamada de “doença do bebê azul”.



Nos idosos, há a possibilidade de que certas formas de câncer possam estar associadas com a formação de nitrosaminas, que são os compostos formados na equação 4. Por esta razão, o órgão responsável de cada país estabelece um valor máximo permitido de nitrato em águas para consumo humano (SANTAFÉ-MOROS; GOZÁLVEZ-ZAFRILLA; LORA-GARCÍA, 2005).

No Brasil, a legislação que trata da potabilidade da água é regida pela CONAMA (2005), a qual traz indicadores de quantidade máximas permitidas de substâncias químicas orgânicas e inorgânicas, microbiológicas, radioatividade, cianotoxinas bem como indicação de faixa de pH e temperatura ideais para consumo humano.

A Tabela 2 mostra o padrão de potabilidade para algumas substâncias químicas que representam risco à saúde humana, segundo o Ministério da Saúde no Brasil.

**Tabela 2.** Padrão de potabilidade para substâncias químicas inorgânicas que representam risco à saúde (CONAMA, 2005).

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor máximo permitido (mg.L<sup>-1</sup>)</b>
Antimônio	0,005
Arsênio	0,01
Bário	0,7
Cádmio	0,005
Chumbo	0,01
Cianeto	0,07
Cobre	2
Cromo	0,05
Fluoreto	1,5
Mercúrio	0,001
Níquel	0,07
Nitrato (como N)	10
Nitrito (como N)	1
Nitrogênio amoniacal	3,7mg/L, para pH ≤ 7,5 2,0 mg/L, para 7,5 < pH ≤ 8,0

	1,0 mg/L, para $8,0 < \text{pH} \leq 8,5$
	0,5 mg/L, para $\text{pH} > 8,5$
Selênio	0,01
Urânio	0,03

Devido à ligação entre problemas de saúde e excesso na concentração de nitrogenados na água potável, a Organização Mundial da Saúde (*World Health Organization* - WHO) e agências reguladoras em vários países estipularam limites de concentração destes compostos em suas águas. A concentração de nitrato limite recomendado pela OMS e pela União Europeia é  $50 \text{ mg.L}^{-1} \text{ NO}_3^-$  (WHO, 2017) enquanto a Agência de Proteção Ambiental (*Environmental Protection Agency* - EPA) dos Estados Unidos estipula  $44 \text{ mg.L}^{-1} \text{ NO}_3^-$  (EPA, 2018). Na Austrália, o limite recomendado é de  $50 \text{ mg.L}^{-1} \text{ NO}_3^-$  para crianças de até três meses de idade e  $100 \text{ mg.L}^{-1} \text{ NO}_3^-$  para adultos (*NATIONAL HEALTH AND MEDICAL RESEARCH COUNCIL*, 2011). Já a África do Sul estipula um dos níveis mais baixos permitido, de  $20 \text{ mg.L}^{-1} \text{ NO}_3^-$  (MASUKUME *et al.*, 2011).

### 3.2.4 Métodos convencionais para tratamento de água

Atualmente, tecnologias convencionais são utilizadas para tratamento de água para abastecimento público. Avanços e desafios em cada um desses processos são destacados a seguir.

#### 3.2.4.1 Adsorção

A adsorção é um passo importante no tratamento de água potável pois, remove pequenas quantidades de compostos perigosos (compostos orgânicos solúveis, metais pesados, etc.) como parte do tratamento terciário (DIALYNAS; DIAMADOPOULOS, 2008). A classificação é feita por tamanho de partícula, com carvão ativado granular (CAG) denotando partículas maiores de diâmetro  $> 0,1 \text{ mm}$  e carvão ativado em pó (CAP) para partículas menores de diâmetro  $< 0,074 \text{ mm}$  (NATIONAL RESEARCH COUNCIL (US), 2012). O CAG é usado predominantemente para reutilização potável devido a preocupações de custo,



e o risco de partículas menores formarem incrustação irreversíveis.

A adsorção com o CAG é crítica para remover compostos que possuem partículas menores que 0,1 mm. É particularmente eficaz na remoção de compostos com hidrofobicidade moderada como por exemplo, esteróides, triclosan, bisfenol A (SNYDER *et al.*, 2008) e precursores de tri-halometano. O CAG melhora a remoção de algumas espécies químicas dentre elas nitrogênio total e fósforo e também a turbidez. Combinações tecnológicas favoráveis incluem o CAG com ultrassom (melhor absorvância) e a coagulação (KIM *et al.*, 2009; QI *et al.*, 2015).

A CAP é geralmente considerada superior que a CAG. Portanto, permanece o desafio de encontrar uma solução inovadora para combinar a capacidade de adsorção superior da CAP com a conveniência, acessibilidade e capacidade de regeneração do CAG. Para aumentar a eficácia dos processos de adsorção, algumas alternativas como os processos de separação por membranas estão sendo muito estudados.

#### 3.2.4.2 Filtração biológica

A filtração biológica (FB) é um processo promissor que utiliza membrana para o pré-tratamento de água potável, especialmente para águas residuais com altos níveis de componentes biológicos. O FB combina três benefícios de tratamento: biodegradação, adsorção de micropoluentes e filtração de sólidos suspensos. O crescimento microbiano ligado ao meio filtrante consome a matéria orgânica que de outra forma seria responsável pela incrustação da membrana.

A biofiltração por si só não é muito eficaz, sem a oxidação prévia e remoção de contaminantes orgânicos, quando usada para tratamento de água potável. Neste caso, a FB quando utilizada em conjunto com a adsorção pode melhorar a eficiência de coagulação para a remoção de carbono orgânico dissolvido, por exemplo (ARYAL; SATHASIVAN; ADHIKARI, 2011; UMAR; RODDICK; FAN, 2016).

O desafio proeminente para incorporar a biofiltração no tratamento de águas é equilibrar as capacidades de adsorção e biodegradação, e como regenerar o biofilme para adsorção (ARYAL; SATHASIVAN; ADHIKARI, 2011).

### 3.2.4.3 Processos de oxidação avançada (PAO)

Os processos avançados de oxidação (PAOs) são frequentemente a etapa final de tratamento da água para abastecimento e dependem da formação de espécies de radicais altamente reativos, como radicais hidroxila ( $\text{OH}^\cdot$ ), para oxidação de resíduos orgânicos remanescentes que não foram removidos completamente por unidades de tratamento a montante ou se formaram durante o tratamento.

Os PAOs complementam os processos de com membrana, pois auxiliam na remoção de sabor, odor e cor, juntamente com produtos químicos mais resistentes, como produtos farmacêuticos, subprodutos de utilizados desinfecção (ESPLUGAS *et al.*, 2007), que as membranas não conseguem remover.

### 3.2.4.4 Troca Iônica

As colunas de troca iônica são sólidos poliméricos com sítios capazes de reter íons. Essa interação que ocorre entre os íons é fraca, o que permite que quando outras espécies de mesma carga se aproximem, a troca acontece. Normalmente as colunas possuem em seus sítios  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$ , assim, quando saem da coluna organizam-se na forma de moléculas de água. Uma das principais desvantagens dessa técnica é a necessidade de regenerar a coluna, bem como, a eliminação e tratamento do regenerante (BAIRD; CANN, 2011).

Alguns dos limitantes da troca iônica são: a resina pode ter maior afinidade com outros íons do que com os de interesse, necessita de uma grande quantidade de cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ) para ser regenerada gerando um efluente como a salmoura, formação de biofilmes sobre as resinas, não remover contaminantes biológicos e orgânicos. Apesar de todas as limitações supracitadas, a técnica é considerada eficiente para remoção de nitrato e nitrito (BRETT; OLIVEIRA-BRETT; TUGULEA, 1996, VESILIND; MORGAN, 2011). Para tratar tais íons, nitratos, nitritos e amônia, podem usados os processos de separação por membranas.

### 3.3 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM)

Os PSM podem ser classificados como: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose inversa, eletrodialise, entre outros. A escolha do processo depende da composição da solução a ser separada como tamanho dos íons e/ou compostos, tamanho de poro da membrana e a força motriz, em alguns casos. A Tabela 3 traz as principais características de alguns PSM.

**Tabela 3.** Características de alguns processos de separação por membranas (MÜLLER, 2009).

PSM	Tamanho de Poros ( $\mu\text{m}$ )	Limites de Pressão (Pa)
Microfiltração	0,1 – 10	$(0,1 - 2,0) \times 10^5$
Ultrafiltração	0,001 - 0,05	$(1,0 - 5,0) \times 10^5$
Nanofiltração	< 0,001	$(5,0 - 20) \times 10^5$
Osmose Inversa	Não porosa	$(10 - 100) \times 10^5$
Eletrodialise	Diferença de cargas	Diferença de potencial elétrico

Uma das forças motrizes dos PSM é o gradiente de pressão, e a diferença de potencial elétrico para o caso da eletrodialise. Sendo assim, os PSM são considerados como uma extensão dos processos de filtração clássica, diferenciando-se pelo tamanho do poro, pressão e potencial necessários para operação (RICHARDS; VUACHÈRE; SCHÄFER, 2010).

### 3.4 A TECNOLOGIA DE MEMBRANAS PARA A REMOÇÃO DE COMPOSTOS NITROGENADOS

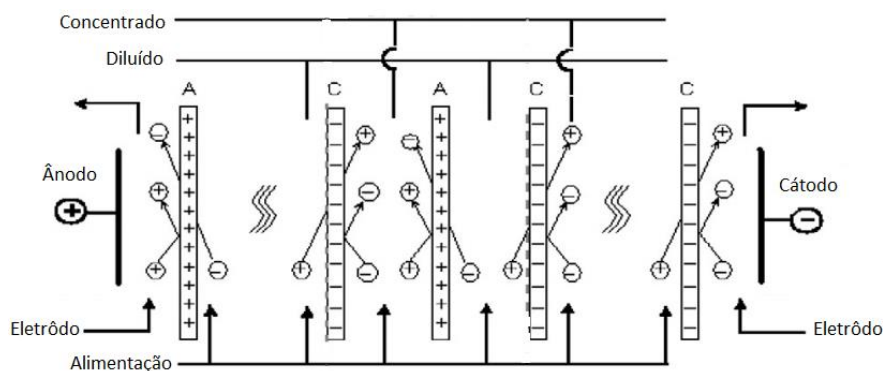
#### 3.4.1 Eletrodialise (ED)

O princípio de funcionamento da eletrodialise está ilustrado na Figura 4. O esquema mostra uma série de ânions e cátions dispostos alternadamente entre dois eletrodos.

As membranas catiônica e aniônica são separadas por células de forma individual. Se uma solução de eletrólito é bombeada através destas células e um

potencial elétrico entre os eletrodos é estabelecido, os cátions migram em direção ao cátodo. Eles passam através da membrana de troca catiônica, mas eles são retidos pela membrana de troca aniônica (EINSLA, *et al.*, 2005).

Da mesma forma, os ânions migram em direção ao ânodo e passam através da membrana de troca aniônica, mas são retidas pela membrana de troca catiônica.

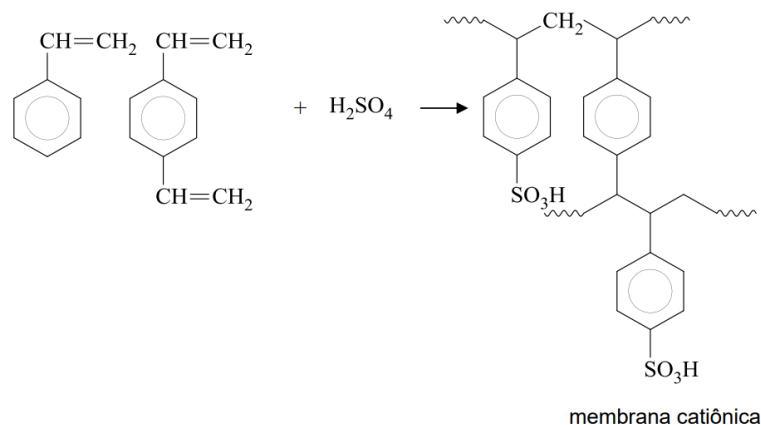


**Figura 4.** Diagrama ilustrativo mostrando o princípio da eletrodialise. (STRATHMANN, 2010).

O resultado global é que um eletrólito, isto é, um sal ou um ácido ou uma base é concentrado em compartimentos alternados, enquanto as outras soluções são esgotadas de componentes iônicos (STRATHMANN, 2010).

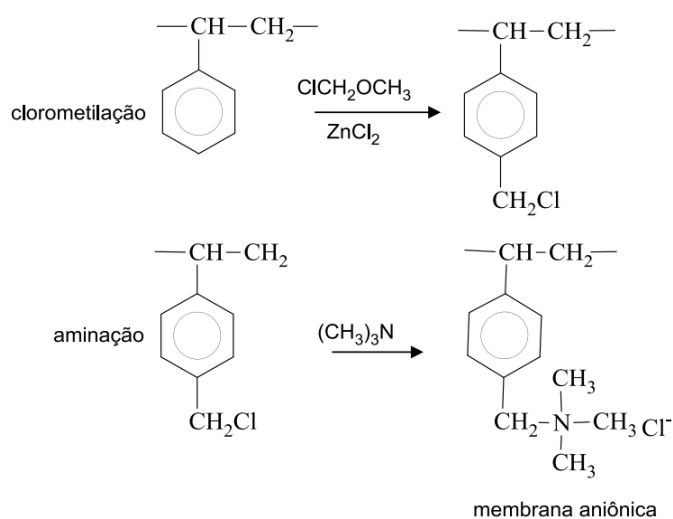
As membranas de troca iônica também são seletivas, possuem baixa resistência elétrica, boa estabilidade mecânica, química e térmica (EINSLA, *et al.*, 2005).

Segundo Vyas (2000), em função da sua composição e procedimento de preparação, as membranas de ED podem ser homogêneas ou heterogêneas. Membranas homogêneas são comumente fabricadas utilizando estireno ou divinilbenzeno como materiais. Na preparação da membrana catiônica, ocorre um processo de polimerização seguida de uma etapa de sulfonação, como está representada pela Figura 5.



**Figura 5.** Esquema de polimerização para a obtenção da membrana catiônica (MARDER, 2007).

O grupo funcional da membrana aniônica é a amina quaternária. Nestas membranas, os grupos funcionais sofrem um processo de clorometilação seguida de uma aminação quaternária (Figura 6), que dá a característica de carga desta membrana.



**Figura 6.** Etapas de obtenção dos grupos funcionais da membrana aniônica (MARDER, 2007).

Os grupos funcionais de troca iônica das membranas íon seletivas são fixados diretamente na matriz do polímero base ficando desta forma de maneira mais uniforme em todo o material. Esta configuração confere boas propriedades eletroquímicas como a alta seletividade e a baixa resistência elétrica (NOBLE; STERN, 1995; XU, 2005).

De forma geral, as membranas empregadas em ED podem receber ainda, em sua fabricação, um reforço com um material inerte como por exemplo nylon ou teflon, conferindo maior estabilidade dimensional e resistência mecânica à

membrana (MARDER, 2007).

Por estes motivos, a ED pode ser um processo interessante para a remoção de compostos nitrogenados de água potável. Isto se deve ao fato de que esse tipo de membrana preserva a composição da água natural. A maioria dos íons são mantidos na água, enquanto os íons nitrato são removidos. As propriedades da água são então preservadas por meio do desenvolvimento de membranas com uma elevada seletividade para a aplicação em ED (KIKHAVANIA, ASHRAFIZADEHA, BRUGGEN, 2014). Entre as propriedades mais buscadas para esta finalidade estão a alta permeseletividade, baixa resistência elétrica, boa estabilidade mecânica e dimensional, alta estabilidade química.

A ED é muito utilizada na recuperação de águas de diversos tipos: subterrâneas (Onorato, Banasiak e Schäfer, 2017), dessalinização (Mei e Tang, 2017), recuperação de águas a partir de efluentes biológicos (Liu *et al.*, 2017), águas altamente concentradas em íons (Hayes e Severin, 2017), elevar a pureza de águas residuais dos processos de dessalinização (Zhang *et al.*, 2017), purificação de soluções com alto teor de cátions (Badessa e Shaposhnik, 2016) são alguns exemplos que podem ser citados.

Há estudos que tratam da ED para remoção de nitrogenados especificamente. Kikhavania, Ashrafizadeha, Bruggen (2014) sintetizaram e caracterizaram uma membrana aniônica heterogênea com o objetivo de melhorar o desempenho e aumentar a sua seletividade para o íon nitrato. A membrana feita em laboratório teve um desempenho superior (maior seletividade de nitrato, redução de condutividade e mais rápida remoção de nitrato) em baixas voltagens quando comparada a uma membrana comercial.

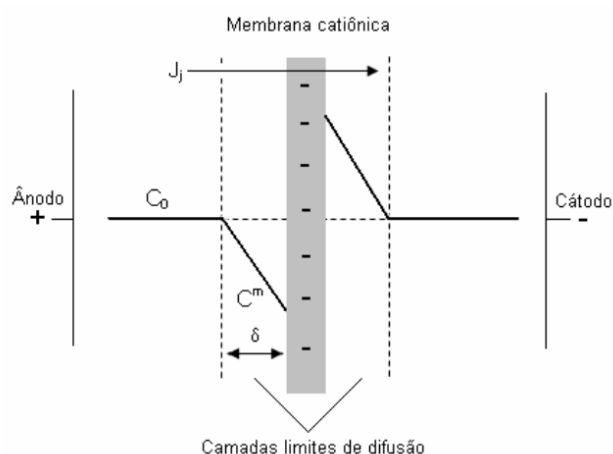
A eletrodialise em soluções contendo nitrato de amônio foi investigada usando membranas de ED por Koter *et al.* (2015). A influência da concentração inicial e da tensão aplicada na eficiência de remoção dos íons foi investigada. Foi observado que para ambos os sais, houve uma remoção de 67 a 80%. Dependendo da concentração inicial de cada um. No estágio final do processo eletrolítico, foi analisada a correlação entre a dependência temporal das mudanças de corrente elétrica e de potencial queda na pilha das membranas. Os resultados de cada experimento foram ajustados com uma precisão satisfatória, no entanto, não foi possível ajustar todos os resultados

experimentais com um conjunto de valores para o modelo.

Uma vantagem exclusiva da eletrodialise é a separação seletiva de íons monovalentes, tais como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  e também íons multivalentes como por exemplo,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  (XU *et al.*, 2018).

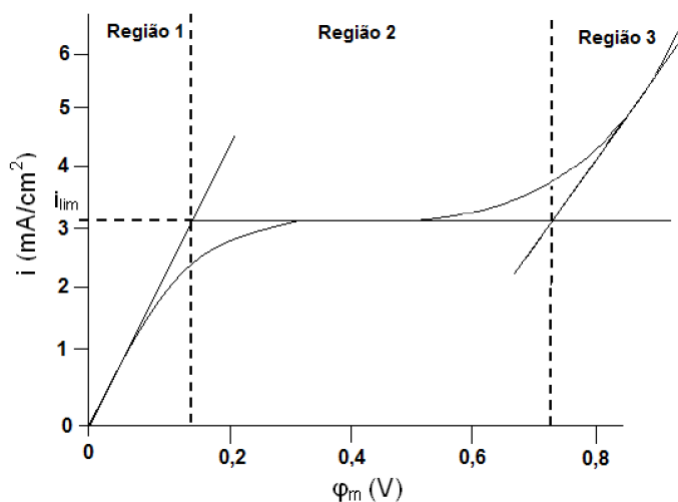
### 3.4.1.1 Polarização por concentração e densidade de corrente limite

Quando o potencial elétrico é aplicado, ocorre a migração de íons do compartimento diluído para o concentrado. Então, a concentração na interface da membrana é mais diluída que o fluido que circula no compartimento diluído. Esta diferença de concentração gera um fluxo de difusão na camada limite da membrana contrário ao fluxo de migração dos íons (BAILLY, 2000; ROUX DE BALMANN; CASADEMONT, 2006). A Figura 7 ilustra o fenômeno de polarização por concentração que pode acontecer na superfície de uma membrana.



**Figura 7.** Diagrama esquemático ilustrando a polarização por concentração: gradientes de concentração e camadas limites de difusão em uma membrana catiônica (MARDER, 2007).

A densidade de corrente limite ( $i_{lim}$ ) pode ser descrita pela condição particular de densidade de corrente na qual a concentração na interface na membrana tende a zero. Ela depende de diversos parâmetros relacionados às espécies envolvidas e a membrana utilizada, e também das condições que determinam a espessura da camada limite. A Figura 8 descreve, em aspectos gerais, a variação da intensidade de corrente em função do potencial entre os eletrodos.



**Figura 8.** Curva de intensidade de corrente *versus* potencial elétrico (ARSLAN *et al.*, 2009).

A curva apresentada na Figura 8 possui três regiões distintas. Este sistema segue a Lei de Ohm, e a inclinação da reta representa a resistência elétrica total do sistema (eletrólitos, camada de polarização, membranas). Na zona I, a corrente varia linearmente com o potencial. Na zona II, a intensidade é constante e este valor corresponde à corrente limite do sistema. Na zona III, a variação da corrente em função do potencial torna-se crescente. Este fenômeno após a corrente limite é atribuído a concentração de íons que se torna pequena para assegurar a condução da corrente elétrica. Nessa condição, os íons H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> provenientes da dissociação da água passam a transportar corrente em vez dos íons do eletrólito (BAILLY, 2000; ROUX DE BALMANN e CASADEMONT, 2006).

Na prática, para ser eficaz, a ED deve ser operada com densidade de corrente abaixo da corrente limite. Drásticas mudanças de pH podem ocorrer pela dissociação da água. O aumento do pH pode precipitar os íons na superfície da membrana e a sua diminuição pode ocasionar danos às membranas. Por isso, recomenda-se utilizar uma densidade de corrente correspondente à 80% da corrente limite (STRATHMANN, 2010).

#### 3.4.1.2 Resistência total e fluxo de íons das membranas aniônicas e catiônicas de eletrodialise

A resistência de um par de células se deve, basicamente, à resistência da solução salina e à resistência das membranas. A resistência da membrana depende da natureza das espécies iônicas envolvidas, da espessura da membrana, densidade de cargas dos íons envolvidos, da concentração média



dessas espécies na solução próxima da superfície da membrana, bem como da temperatura do sistema (WINGER, 1955).

De uma forma geral, a resistência total ( $R_t$ ) de um sistema de eletrodialise pode ser determinada pela lei de Ohm, na qual o potencial de um sistema elétrico é igual ao produto da corrente e da resistência do sistema (MELLER, 1984), conforme a equação 5.

$$R_t = \frac{E}{I} \quad (5)$$

Sendo  $R_t$  é a resistência (ohm),  $E$  é o potencial elétrico (volt) e  $I$  é a corrente elétrica (A) que flui através do sistema.

A passagem de íons pela membrana pode levar à formação de depósitos, assim, é importante avaliar o fluxo de íons  $J_i$  ( $\text{mg.m}^2.\text{h}^{-1}$ ), conforme está apresentado na equação 6.

$$J_i = \frac{C_{Ci}^t - C_{Ci}^0}{A_m \cdot t} \quad (6)$$

Sendo  $C_{Ci}^t$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ), a concentração no período  $t$ ,  $C_{Ci}^0$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ), a concentração inicial,  $A_m$  é a área da membrana ( $\text{m}^2$ ) utilizada no transporte do respectivo íon.

#### 3.4.1.3 Eficiência de remoção de íons da eletrodialise

O percentual de remoção de íons do diluído, ( $P_r\%$ ), que também pode ser descrito como percentual de dessalinização ( $P_d\%$ ) (LIU e WANG, 2017), foi calculado usando a equação 7.

$$P_R = \frac{C_{Di}^0 - C_{Di}^t}{C_{Di}^0} \times 100 \quad (7)$$

Sendo  $C_{Di}^0$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ), a concentração inicial de íons e  $C_{Di}^t$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) é a concentração de íons final no período  $t$  (h).

### 3.4.2 Osmose inversa (OI)

O processo de OI é geralmente utilizado para reter solutos de baixa massa molar tais como sais inorgânicos ou moléculas orgânicas, glicose e sacarose por exemplo. Estas membranas apresentam uma estrutura densa, fazendo com que ocorra uma maior resistência à permeação, necessitando de maiores pressões de operação. As membranas de OI operam com pressões de 15 a 60 bar (HABERT, *et. al*, 2006).

A membrana de OI funciona como um sistema semipermeável para reter os íons carregados positiva e negativamente considerando a massa molar destes, quando a água pressurizada é forçada a passar através da membrana (MONTAÑA *et. al*, 2013).

A OI é aplicada geralmente em processos que visam a obtenção de água pura (permeado) e também, soluções aquosas ricas em sais minerais e moléculas maiores (retido). Visando a redução de poluentes e a reutilização de insumos, muitas empresas tem feito uso desta tecnologia, principalmente na área de dessalinização de águas e tratamento de efluentes (BALDASSO, 2011).

A escolha do material da membrana a ser utilizada é importante pois, ele influencia a separação dos íons que se está trabalhando. As membranas poliméricas de OI têm dominado as aplicações comerciais. Elas oferecem fabricação de baixo custo, facilidade de manuseio e melhor desempenho em seletividade e permeabilidade (SHENVI; ISLOOR; ISMAIL, 2015).

A poli(éter imida), é uma poliiimida termofusível, também conhecida como poliiimida linear de segunda geração (THANGAMUTHU *et al.*, 2006). A poli(éter imida) (PEI) é um termoplástico amorfo com boas propriedades de formação de filmes. As unidades aromáticas da imida da PEI fornecem à membrana propriedades como resistência mecânica, estabilidade térmica e resistência química, enquanto as ligações do éter fornecem boa processabilidade. (SENTHILKUMAR *et al.*, 2012).

O tratamento de águas utilizando OI para remover nitrogenados vem sendo estudada por diversos pesquisadores.

Como já mencionado anteriormente, os nitrogenados podem ser convertidos a nitrosaminas, causando câncer em adultos. Obaidi, Zai'tri e Mujtaba (2018) estudaram o processo de OI para remover N-nitrosaminas das

águas residuais, visando melhorar a qualidade destas. Os efeitos dos parâmetros operacionais do processo na remoção de N-nitrosaminas, recuperação total de água e consumo específico de energia foram avaliados por simulação e otimização. O modelo de processo usado para este propósito foi validado usando dados experimentais que, por sua vez, estimaram um número de parâmetros do modelo. Os resultados da otimização mostram claramente que a rejeição de alguns dos compostos pode ser melhorada em mais de 27% e o consumo de energia pode ser minimizado em mais de 70%.

Um estudo sobre a neutralização seguida de etapas de pós tratamento com membranas de OI foi conduzido para remover o nitrato das águas residuais geradas pela indústria de semicondutores. O efeito do pH da solução e dos materiais das membranas de OI foram investigados usando unidades de fluxo agitado e fluxo cruzado. O efeito de pressão de operação e das matrizes do sistema de membranas também foram avaliados. Para pH 4, a filtração com OI teve melhor rejeição de nitrato do que em pH neutro ou alcalino. Após uma dupla filtração, a eficiência geral da rejeição do nitrato com a OI foi de 87% (AHN; CHOO; PARK, 2008).

Epsztein *et al.* (2015) estudaram a remoção seletiva de nitrato de água subterrânea usando um esquema de filtração com osmose inversa. O sistema consiste em um passo preliminar com NF seguido pela OI. Várias membranas de nanofiltração mostraram sua eficácia para a remoção preferencial de cloretos e sódio sobre o nitrato. Esta seletividade é importante pois é utilizada para separar o nitrato de outros íons em um estágio preliminar de filtração. O permeado de NF rico em nitrato foi então filtrado por OI num estágio seguinte para produzir um permeado isento de sal juntamente com uma solução residual com baixa salinidade. Os íons monovalentes e os minerais essenciais removidos na etapa de NF são misturados novamente com o permeado da OI, tornando desnecessária a remineralização do produto e minimizando o potencial de *fouling* nas membranas. Elevadas recuperações de 91,6% e 94,3% foram obtidas para o esquema de OI simples e duplo, respectivamente.

O *fouling* é um parâmetro importante a ser avaliado para os processos de OI, uma vez que pode atrapalhar muito no desempenho do processo, especialmente quando se fala em tratamento de águas para consumo humano.

### 3.4.2.1 Fouling

Conforme quantificado por Greenlee *et al.* (2009) e Mane (2007), a OI é a tecnologia líder para novas instalações de dessalinização e tratamento de águas para abastecimento público representando cerca de 44% da capacidade mundial de produção de água potável existindo mais de 15.000 plantas instaladas em todo o mundo.

No entanto, o problema de *fouling* na membrana é um parâmetro importante que afeta negativamente o processo da OI e é considerado como o maior impasse na utilização dessa tecnologia com seu potencial total (SHAFIA *et al.*, 2017).

Dependendo do tipo e impurezas envolvidas, o *fouling* das membranas de OI podem ser classificados em três grupos: a) *fouling* coloidal, b) *scaling*, c) biofouling (VROUWENVELDER *et al.*, 2006). Esses são causados por adesão irreversível e acumulação de sólidos (partículas), sais inorgânicos, micro organismos e moléculas orgânicas que estão quase sempre presentes na água de alimentação. O *fouling* é um fenômeno inevitável em quase todos os processos de separação baseados em membranas, no entanto, biofouling e as incrustações orgânicas são consideradas as mais severas (MATIN, 2011; KWON; SHON; CHO, 2009).

Vários tratamentos químicos são feitos para limpeza das membranas de OI, a fim de minimizar o máximo o *fouling* e garantindo assim, que o fluxo do processo não seja perdido.

A limpeza química, hidráulica e mecânica são alguns dos métodos de limpeza que podem ser utilizados. Dentre todos os métodos, a limpeza química é o mais eficiente pois, envolve uma variedade de agentes químicos que podem ser utilizados em separado ou em conjunto. Dentre alguns exemplos podem ser citados os ácidos, como o  $H_3PO_4$  e o ácido cítrico, as bases como o NaOH, algumas enzimas como proteases, amilases, glicanases, os detergentes alcalinos e não iônicos e desinfetantes como o  $H_2O_2$  e o NaOCl (SHAFIA *et al.*, 2017).

Nessa linha de pesquisa dos nitrogenados, estudos foram feitos para avaliar e prevenir o *fouling* em membranas de OI. Fujioka *et al.* (2017), estudaram o papel do *fouling* da membrana na rejeição de N-nitrosaminas por

osmose inversa no tratamento de águas para consumo humano. A contaminação das membranas com um efluente secundário levou a uma diminuição na permeação das N-nitrosaminas. O *fouling*, acelerado pelo alto fluxo de permeado, apenas foi um indicativo da tendência de rejeição das nitrosaminas durante o processo.

#### 3.4.2.2 Fluxo de Permeado ( $J_p$ ) e rejeição (R) em membranas de Osmose Inversa

As membranas de OI precisam ser compactadas mecanicamente antes do início do seu uso. É importante que elas estejam compactadas, uma vez que isto previne variações de fluxo durante o processo. O ensaio de compactação é feito através de um gradiente de pressão aplicado, o qual é diretamente proporcional ao fluxo do permeado. Deve-se utilizar água destilada por exemplo, para que a interação com a membrana seja mínima. Para uma dada pressão, o fluxo de permeado deve ser constante indicando uma estabilidade da membrana utilizada (WANG *et al.*, 2017).

Outras variações ocorrem como a interação da membrana com o solvente, ou obstrução dos poros por partículas em suspensão. Deste modo, se ocorreu uma garantia de adensamento da membrana no início do processo, pode-se mais facilmente perceber e quantificar essas variações não controladas, tal como a formação do *fouling* (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Existem dois parâmetros utilizados para expressar o desempenho da membrana de OI: fluxo de permeado e a rejeição (GEISE; PAUL; FREEMAN, 2014). O fluxo de água permeada,  $J_p$ , é a velocidade desta através superfície da membrana, e é definida como a quantidade de água transportada através da membrana por unidade de tempo por unidade de área. O  $J_p$  pode ser descrito pela equação 8:

$$J_p = \frac{V}{Axt} \quad (8)$$

Onde,  $J_p$  é o fluxo de ( $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ ),  $A$  é a área da membrana ( $m^2$ ),  $V$  é o volume de solução permeada (L) e  $t$  é o tempo de ensaio (h).

A rejeição do sal (R) é uma medida da capacidade da membrana separar

o soluto da solução de alimentação. A definição de rejeição de sal é a rejeição observada ( $R_o$ ) ou a rejeição real ( $R_r$ ). A rejeição observada é calculada a partir do volume de alimentação e as concentrações de permeado (WANG *et al.*, 2014). Essa relação pode ser expressada pela equação 9:

$$R_o = 1 - \frac{C_p}{C_b} \quad (9)$$

Enquanto a rejeição real é calculada a partir da superfície da membrana e as concentrações de permeado, tal como mostra a equação 10:

$$R_r = 1 - \frac{C_p}{C_m} \quad (10)$$

Aqui, a diferença entre  $C_m$  e  $C_p$  é devida ao soluto rejeitado pelo fenômeno de polarização de concentração, que será descrita no próximo item.

### 3.4.2.3 Polarização por concentração (PC) em membranas de Osmose Inversa

A polarização por concentração (PC) é uma consequência natural da seletividade da membrana e é um dos fatores mais importantes que influenciam o desempenho da OI (KIM; HOEK, 2005).

No processo de OI, moléculas de soluto e solvente são transportadas para a superfície da membrana por fluxo convectivo. O solvente atravessa a membrana enquanto a maior parte dos solutos é retida. Em decorrência disso, a concentração de solutos na vizinhança da superfície da membrana é maior do que na solução alimentada. Para igualar a concentração de soluto, estes que ficaram retidos devem se difundir de volta para a solução devido ao gradiente de concentração. Enquanto a difusão é mais lenta que a convecção, a concentração de solutos aumenta gradualmente perto na superfície com o passar do tempo, formando uma camada limite próxima à superfície da membrana. Este fenômeno é conhecido como concentração por polarização (MONDAL; BANERJEE, 2013; HU *et al.*, 2015).

A PC influencia os processos de OI de diferentes formas (MONDAL; BANERJEE, 2013), dentre elas:

- redução do fluxo de permeado devido a maior pressão osmótica

associada com maior concentração de sal na alimentação;

- *scaling* ou *fouling* no caso de acúmulo de solutos na superfície da membrana;
- aumento do gradiente de concentração dos solutos através da membrana, levando a um fluxo de soluto elevado e, portanto, diminuindo a rejeição do mesmo;
- aumento da viscosidade da solução perto da superfície da membrana, oferecendo maior resistência do fluxo de solvente.

Como resultado da CP, as concentrações de soluto na superfície da membrana,  $C_m$ , são maiores que na alimentação,  $C_b$ , e a razão de  $C_m/C_b$  é conhecida como o grau de CP. Os fatores que aumentam a difusão reduzem a CP durante o processo de filtração, como por exemplo: o aumento da velocidade do fluxo tangencial que varre as moléculas de soluto que fluem paralelamente à superfície da membrana, temperatura mais alta e maior coeficiente de difusão entre soluto/partícula. Em contrapartida, um aumento na pressão ou fluxo de permeado aumenta a CP (SHIRAZI; LIN; CHEN, 2010).

A CP é diferente do *fouling* no fato de esta envolve a deposição de incrustantes como uma fase sólida imóvel na superfície da membrana. Ademais, uma vez que o processo de OI é interrompido, o fenômeno da CP desaparece, portanto, é reversível, já o *fouling* muitas vezes é irreversível (MAHDIEH; BASTANI; MUSAVI, 2017).

Tendo em vista a grande potencialidade de aplicabilidade da OI e ED para a remoção de compostos nitrogenados de águas para abastecimento público, estes dois métodos de separação por membranas foram escolhidos para o desenvolvimento para o presente trabalho.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

#### 4.1.1 Reagentes e soluções

Para executar os ensaios de remoção dos compostos nitrogenados por osmose inversa e eletrodialise, foram preparadas soluções padrões de concentrações conhecidas, com os compostos de interesse. As concentrações das soluções padrões foram preparadas conforme Tabela 4. A escolha de cada concentração baseou-se nas concentrações máximas de cada composto, conforme a legislação brasileira, e também, em diversos estudos da literatura envolvendo eletrodialise e osmose inversa para separação de íons mono e divalentes, os quais podem ser citados: Badessa; Shaposhnik, 2016; Liu *et al.*, 2016; Montaña *et al.*, 2013; Koter *et al.*, 2015; Kikhavania; Ashrafizadeha; Van der Bruggen, 2014; Wang *et al.*, 2015; Zhang; Chen, 2016; Richards; Vuachère; Schäfer, 2010; Onorato; Banasiak; Schäfer, 2017. A solução eletrolítica utilizada para a ED foi de NaCl 0,06 mg.L<sup>-1</sup> (BALDASSO; MARCZAK; TESSARI, 2015).

**Tabela 4.** Preparo das soluções padrão de nitrato, nitrito e amônia.

Soluções	Parâmetros	Reagentes	Marca	Concentração em N (mg.L <sup>-1</sup> )
I	Amônia	Sulfato de amônio	Synth	15
II	Nitrato	Nitrato de potássio	Merck	40
III	Nitrito	Nitrito de sódio	Synth	10
IV	Mista (Amônia, Nitrato e Nitrito)	Sulfato de amônio	Synth	15
		Nitrato de potássio	Merck	40
		Nitrito de sódio	Synth	10

Para fins comparativos com as soluções sintéticas acima descritas, foram realizadas coletas de amostras reais de água superficial do Arroio Belo.

#### 4.1.2 Célula de Eletrodialise

No desenvolvimento deste trabalho foi utilizado um par de membranas comerciais catiônica *Selemion*<sup>®</sup> CMV e aniônica *Selemion*<sup>®</sup> AMV, fabricadas pela



*Asahi Glass Company*. Suas características estão descritas na Tabela 5.

**Tabela 5.** Características das membranas catiônica (CMV) e aniônica (AMV) da marca *Selemion®* (ASAHI GLASS COMPANY, 2014).

Membrana	Espessura (μm)	Contra íon	Resistência à ruptura (kPa)	Resistência (ohm-cm <sup>2</sup> )
Selemion CMV	110	Na <sup>+</sup>	200	0,3 - 3,0
Selemion AMV	110	Cl <sup>-</sup>	200	2,8 - 7,0

#### 4.1.2.1 Eletrodos e Componentes do Sistema de ED

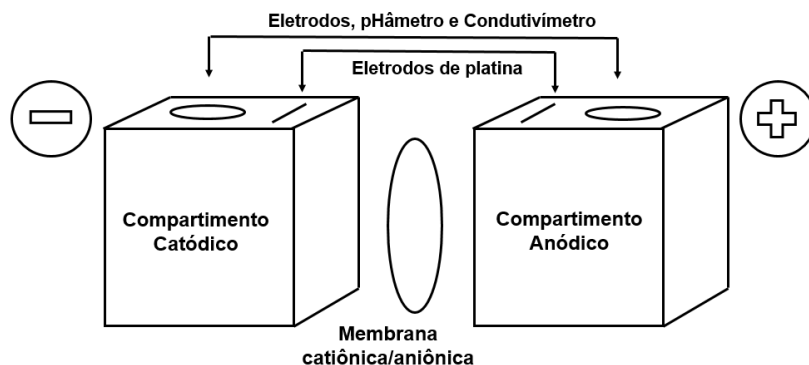
Os eletrodos de platina foram empregados na célula de eletrodiálise, ambos com aproximadamente 30 cm<sup>2</sup> de área de contato com as soluções de trabalho. A utilização da platina como eletrodo se deve ao fato deste metal ser inerte e mais resistente a corrosão, evitando assim, que ocorram reações de dissolução do metal a formação de interferentes nas soluções dos compartimentos de eletrodos (BALDASSO; MARCZAK; TESSARI, 2015).

Na realização dos experimentos com as membranas de eletrodiálise foram utilizados os seguintes equipamentos:

- a) fonte GSR modelo 300STD, com capacidade máxima de 300 V, 400 mA ou 120 W;
- b) pHmetro TecnoPON, modelo mPA-210;
- c) condutivímetro Digimed, modelo DM-32;
- d) balança analítica Ohaus, modelo AS200, com precisão de 0,1 mg;
- e) agitador magnético Velp Scientifica, modelo ARE;
- f) células de eletrodiálise de dois compartimentos fabricadas em acrílico transparente.

#### 4.1.2.2 Sistema de eletrodiálise com cela de dois compartimentos

Esta célula é composta por dois compartimentos com capacidade de 110 cm<sup>3</sup>, separados por uma membrana (catiônica/aniônica) conforme esquematizado na Figura 9.



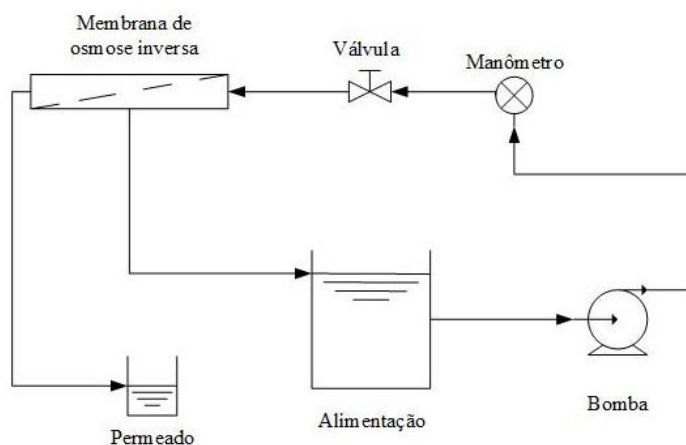
**Figura 9.** Representação esquemática de uma célula de ED de dois compartimentos.

A área de contato entre as membranas e as soluções é de  $9,62 \text{ cm}^2$ . A separação dos compartimentos catódico e anódico foi feita usando a membrana catiônica ou aniônica, de acordo com o íon que se deseja separar. No topo de cada célula encontram-se os lugares para as medições de pH e condutividade. Próximo à membrana, está localizado o lugar para alocar os eletrodos de platina. Agitação magnética é empregada durante todo o ensaio.

#### 4.1.3 Sistema de Osmose Inversa

Os equipamentos que compõem o sistema de bancada da osmose inversa estão mostrados na Figura 10 e estão descritos detalhadamente a seguir:

- a) membrana de osmose inversa em módulo espiral, do fabricante *Titan Water Pro* composta de um filme fino de poliamida, modelo TFC-2012-150 e série 144300007, temperatura máxima de operação  $45^\circ\text{C}$ , pressão máxima de operação de 10 bar, com área superficial de  $0,35 \text{ m}^2$ ;
- b) tanque de alimentação e permeado composto por um Bécker de 5 L e 3 L, respectivamente;
- c) bomba da marca Shurflo modelo 8030-813-239, fluxo de  $5,7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , pressão máxima de operação de 150 psi;
- d) manômetros e válvulas para controle de pressão.



**Figura 10.** Sistema de bancada de osmose inversa.

#### 4.1.4 Materiais e equipamentos de coleta e sistema de pré-filtração da água do Arroio Belo

Alguns materiais e equipamentos foram utilizados para realizar a coleta da água no Arroio Belo, de acordo com a norma NBR 9898 da ABNT. Dentre eles foram utilizadas luvas e pantaneiras para que o acesso ao arroio fosse feito de maneira segura. A análise dos parâmetros da água *in situ* foi feito pelo equipamento da marca Horiba, modelo U-52, série nº H8HPVOXP - SEP 2009, o qual está representado na Figura 11. Este equipamento é capaz de medir parâmetros da água no local da coleta tais como pH, oxigênio dissolvido, condutividade, salinidade, sólidos totais dissolvidos, temperatura, turbidez, etc.



**Figura 11.** Equipamento utilizado para medir parâmetros *in situ* da água coletada no Arroio Belo.

Após realizada a coleta da água, um sistema de filtração a vácuo com funil

de Buchner foi utilizado para retirar os sólidos suspensos na da água proveniente do Arroio Belo.

## 4.2 MÉTODOS

### 4.2.1 Ensaio com a membrana de eletrodialise de dois compartimentos

#### 4.2.1.1 Curvas de corrente *versus* potencial

Os ensaios de corrente *versus* potencial nas membranas de ED foram realizados com as três soluções padrões (I, II e III), as quais estão apresentadas na Tabela 6. Este ensaio teve como objetivo definir as melhores condições de tensão e corrente para cada solução.

A configuração da célula de eletrodialise apresenta os dois compartimentos catódico e anódico separados por uma membrana aniônica Selemion® AMV e, para a solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , foi utilizada a membrana catiônica Selemion® CMV. Os ensaios foram realizados com as soluções sintéticas de  $\text{KNO}_3$  40 mg.L<sup>-1</sup>,  $\text{NaNO}_2$  10 mg.L<sup>-1</sup>,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  15 mg.L<sup>-1</sup>.

**Tabela 6.** Distribuição das soluções nos compartimentos anódico e catódico, bem como as membranas utilizadas em cada um dos ensaios.

Soluções	Membrana utilizada	Compartimento Catódico	Compartimento Anódico
I	Catiônica CMV	Cloreto de Sódio (0,06 mg.L <sup>-1</sup> )	Sulfato de amônio (15 mg.L <sup>-1</sup> )
II	Aniônica AMV	Nitrato de potássio (40 mg.L <sup>-1</sup> )	Cloreto de Sódio (0,06 mg.L <sup>-1</sup> )
III	Aniônica AMV	Nitrito de sódio (10 mg.L <sup>-1</sup> )	Cloreto de Sódio (0,06 mg.L <sup>-1</sup> )

O ensaio foi realizado em um intervalo de 0 a 60 V, aumentando o potencial em 10 V a cada 30 minutos. Neste momento, também foram monitoradas as condições de pH, condutividade elétrica e temperatura das soluções de ambos os compartimentos. A realização do ensaio durou em torno de três horas.

## **4.2.2 Caracterização da membrana de Osmose Inversa**

### **4.2.2.1 Ensaio de Compactação e Permeabilidade hidráulica da membrana de Osmose Inversa**

Antes dos ensaios com as soluções de trabalho (I, II e III conforme Tabela 6), foi realizada a compactação da membrana com água destilada a 25 °C à pressão constante de 6 bar. Mediu-se o fluxo a cada 1 min, com o auxílio de uma proveta de 500 mL, até que o fluxo se tornasse constante. O valor de permeabilidade hidráulica corresponde ao coeficiente angular de cada equação da linearização (equação 5). Este valor é expresso em  $L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$  e corresponde ao volume de solução permeada por metro quadrado a cada hora, pela pressão exercida.

O ensaio de permeabilidade hidráulica foi realizado com água deionizada antes da alimentação das soluções padrões de interesse (I, II, III e IV).

Em seguida, o módulo de osmose inversa foi alimentado com as soluções de trabalho. Foram empregadas pressões decrescentes, de 6,0 a 0,5 bar, com o objetivo de verificar a influência da pressão no fluxo. Em intervalos de 0,5 bar foram coletadas três medidas de fluxo do permeado, para cada pressão. O ensaio foi realizado até que as medidas de fluxo se mantivessem constantes em cada pressão.

### **4.2.3 Ensaio de eficiência da membrana de Osmose Inversa**

Após os ensaios de permeabilidade hidráulica, o sistema, que está representado pela Figura 10, foi utilizado para avaliar a eficiência da membrana na remoção dos compostos nitrogenados. Para as soluções alimentadas foram coletadas três amostras de cada solução no permeado com um intervalo de 3 minutos cada. Amostras do concentrado também foram coletadas para o cálculo de rejeição, sendo que a cada coleta o permeado retornou para a alimentação afim de que a concentração inicial se mantivesse a mesma. O procedimento descrito foi realizado em triplicata para as soluções permeadas, a temperatura de 25 °C.

#### **4.2.4 Limpeza do sistema de Osmose Inversa**

Após a remoção da solução de trabalho do sistema, foram realizadas lavagens com água por aproximadamente 10 min. Em seguida, foi adicionada no tanque de alimentação uma solução de ácido cítrico 0,5% em reciclo total. Após, feita a limpeza com solução de hidróxido de sódio 0,5 % com pH entre 9,0 e 10,0 para limpeza alcalina, em reciclo total durante 15 min, a fim de recuperar periodicamente o fluxo de permeado e retenção da membrana e prevenir o desenvolvimento de microrganismos no sistema. Seguiu-se um processo de enxágue com água deionizada por 10 min para total remoção da solução alcalina (BALDASSO, 2011). Todos os processos de limpeza foram realizados sem o uso de pressão, somente com a pressão do sistema. Estes procedimentos foram realizados sempre respeitando os limites de pH e temperatura recomendados pelo fabricante de cada membrana.

#### **4.2.5 Método de coleta das amostras de água superficial no Arroio Belo**

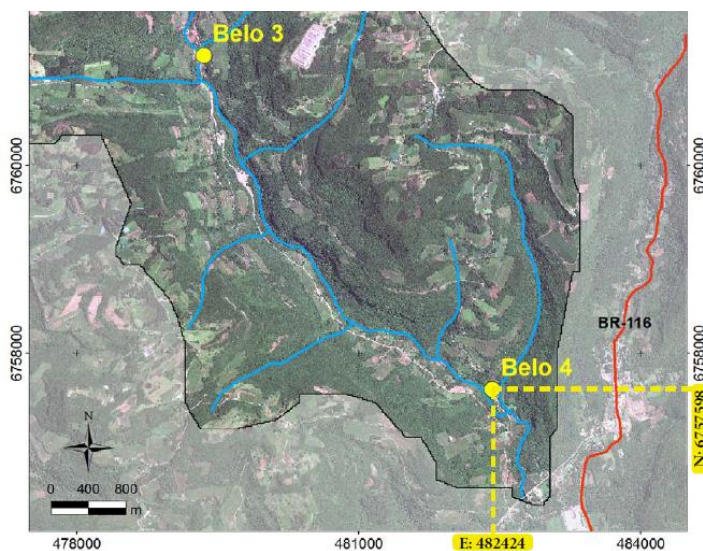
O método de coleta da água do Arroio Belo seguiu a norma NBR 9798, a qual descreve as técnicas de preservação as amostras de efluentes líquidos em corpos receptores. A coleta foi realizada na sexta-feira, dia 02 de março de 2018, no período da manhã. O técnico responsável desceu até o arroio, e numa profundidade de cerca de 10 cm, fez a coleta nos frascos devidamente apropriados para tal fim. Após, os frascos contendo a água foram acondicionados em uma caixa térmica até serem levados e preservados em geladeira a uma temperatura de 4°C.

Para que a amostra seja representativa, ou seja, para que ela possa ser utilizada nas análises, o procedimento no momento da coleta obedeceu alguns critérios para não comprometer os resultados. Desta forma, a coleta seguiu alguns procedimentos, que podem ser descritos:

- a) frascos de coleta limpos e apropriados;
- b) utilização de equipamentos de proteção individuais (EPI's);
- c) a tampa do frasco deve ser aberta o mais perto tanto quanto possível da água, para não perder os preservativos se for o caso.

O ponto de amostragem de objetivo deste estudo é o Belo 4. Está localizado em área rural, onde há predomínio de vegetação nativa e atividades agrícolas. A ocorrência de contaminação neste arroio é, em sua maioria, do tipo doméstica e industrial.

O ponto onde foi feita a coleta é denominado Belo 4, cujas coordenadas geográficas estão descritas no mapa da Figura 12.



**Figura 12.** Ponto de coleta das amostras no Arroio Belo (ISAM, 2015).

O índice de qualidade da água (IQA) foi classificado como regular, em 50% das análises realizadas, e 42% na categoria boa em função das concentrações de sólidos totais.

O índice de toxicidade (IT) foi considerado alto em decorrência das altas concentrações de nitrato, sendo as concentrações de fenol e nitrogênio amoniacal menores (ATLAS DE RECURSOS HÍDRICOS DE CAXIAS DO SUL, 2015).

#### **4.2.6 Métodos de quantificação analítica para N-nitrato, N-nitrito, N-amoniaco, sódio, potássio e enxofre**

Todos os ensaios de determinação de N-nitrato, N-nitrito, N-amoniaco, sódio, potássio e enxofre foram realizados pelo Laboratório de Fertilização de Solos, da Universidade de Caxias do Sul.

##### **4.2.6.1 Determinação de nitrogênio amoniacal – Método titulométrico**

Malavolta, Vitti e Oliveira (1997), propuseram para quantificar a

concentração de nitrogênio amoniacal utilizado para avaliar as amostras ao final de cada ensaio. As amostras foram destiladas e recolhidas em uma solução de ácido bórico para fixação da amônia devido a sua volatilidade. Esta solução contém um indicador misto de verde de bromocresol e vermelho de metila em solução alcoólica. A concentração de amônia foi quantificada a partir da proporção de volume de ácido gasto para a solução voltar ao seu pH inicial. Então, a destilação do nitrogênio amoniacal foi realizada com o equipamento Marconi, modelo MA 036.

#### 4.2.6.2 Determinação de nitrato – Método 2,6 dimetilfenol

O método 2,6 dimetilfenol é utilizado para quantificar a concentração de nitrato nas amostras. É indicado para determinar concentrações superiores a  $10 \mu\text{g NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$  em N. O nitrato reage com 2,6 dimetilfenol formando um composto de coloração rosa. A leitura da absorbância foi realizada em espectrofotômetro a 520 nm (NP 4338-1, 1996).

#### 4.2.6.3 Determinação de nitrito – Método Naftilamina

O método naftilamina é usado para quantificar a concentração de nitrito nas amostras. O método é ideal para concentrações entre  $0,001 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $\text{NO}_2$  em N até  $0,18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  em N. As amostras devem ser diluídas em concentrações maiores para quantificação. O nitrito forma uma coloração púrpura avermelhada em pH 2 a 2,5, pela diazotação de ácido sulfanílico com 1- Naftilamina, permitindo assim fazer a leitura (BRASIL, 2011).



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos a partir dos ensaios com as soluções de trabalho mencionadas, com os dois tipos de processo, a OI e a ED. Inicialmente serão apresentados os resultados para a membrana de eletrodialise com as soluções sintéticas. Em seguida, os resultados com as soluções sintéticas e a amostra real de água para a membrana de osmose inversa.

### 5.1 RESULTADOS PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA A PARTIR DA ELETRODIÁLISE

Após a preparação das soluções a serem testadas, foram realizadas as medições de condutividade elétrica e pH para as soluções. A Tabela 7 ilustra os valores iniciais para cada solução.

**Tabela 7.** Parâmetros condutividade e pH das soluções utilizadas nos ensaios de ED.

	<b>Solução</b>	<b>pH</b>	<b>Condutividade elétrica (<math>\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}</math>)</b>
<b>I</b>	KNO <sub>3</sub>	7,9	410,5
<b>II</b>	NaNO <sub>2</sub>	6,97	108
<b>III</b>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,5	195
<b>Solução Condutora</b>	NaCl	6,01	135,6

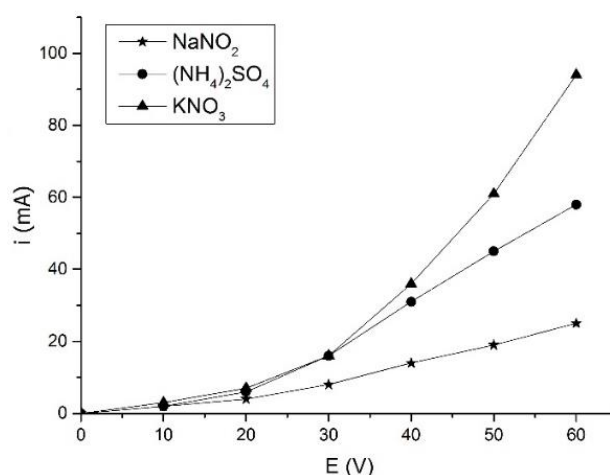
Há diferentes formas para que a transferência da solução e dos solutos através das membranas na célula de eletrodialise ocorra, a condutividade elétrica é uma delas. O transporte de espécies eletricamente carregadas, que é o objetivo do processo de ED, foi acompanhada por uma série de outros fenômenos. Sendo a condutividade diferente entre as soluções, o fenômeno de difusão através da membrana pode contribuir para a transferência das espécies neutras e carregadas. O fluxo se direciona no sentido decrescente de condutividade, com o propósito de eliminar a diferença de potencial químico devido ao gradiente de concentração das soluções. Os íons são também transportados por migração de uma célula para a outra devido ao gradiente de potencial elétrico aplicado (STRATHMANN, 2010; BORGES, 2009). Os fatores

que afetaram na separação dos íons em questão serão descritos a seguir separadamente considerando as particularidades de cada ensaio.

### 5.1.1 Curvas de corrente *versus* potencial elétrico para as soluções de $\text{KNO}_3$ , $\text{NaNO}_2$ e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

As curvas de corrente *versus* potencial foram construídas para avaliar o comportamento da corrente elétrica em função do potencial aplicado na célula de eletrodialise e assim determinar a densidade de corrente limite ( $i_{lim}$ ) para as três soluções analisadas. Este método, muito utilizado para este tipo de situação descrita, foi estudado e desenvolvido por Cowan e Brown (1959).

A Figura 13 ilustra as curvas de corrente-potencial elétrico para as três soluções analisadas.



**Figura 13.** Comportamento da densidade de corrente em função do potencial para as soluções de  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Observa-se que a curva para a membrana catiônica, para qual foi utilizada a solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , nos potenciais aplicados, está na primeira região (I), de acordo com a Figura 7.

Nas mesmas condições a membrana aniônica, na qual foi utilizada solução de  $\text{KNO}_3$  e  $\text{NaNO}_2$ , observa-se dois tipos de comportamentos, o qual indica que a curva da solução de  $\text{KNO}_3$  está na primeira região (I), já a curva da solução de  $\text{NaNO}_2$  possui uma leve inflexão em torno de  $18 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , o que indica o começo da segunda região (II) e, conseqüentemente, que a corrente limite do sistema pode ser atingida.

### 5.1.2 Ensaios de eficiência da eletrodialise para as soluções de $\text{KNO}_3$ , $\text{NaNO}_2$ e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

A partir das curvas de corrente-potencial observou-se que não foi atingida a densidade de corrente limite para nenhum dos sistemas testados. Em função disto, foi definida a aplicação de uma tensão de 30 V, o que corresponde a uma média de corrente limite de  $12,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , em todos os ensaios de eficiência de eletrodialise, durante um intervalo de tempo de 3 horas e, a cada meia hora foram realizadas medições de pH, condutividade elétrica e temperatura das soluções.

#### 5.1.2.1 Ensaio de eletrodialise para a célula de dois compartimentos com a solução sintética de $\text{KNO}_3$

Quando empregada a solução sintética de  $\text{KNO}_3$ , todo o íon nitrogênio está na forma iônica de  $\text{NO}_3^-$ , ocorrendo o transporte destes íons da solução sintética através da membrana aniônica para o compartimento que contém a solução eletrolítica ( $\text{NaCl } 0,06 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Ao final deste experimento foram realizados ensaios de determinação de nitrogênio nas soluções dos compartimentos anódico e catódico. Os resultados estão evidenciados na Tabela 8.

**Tabela 8.** Resultados finais das análises de potássio e nitrogênio livre para a ED de dois compartimentos.

Parâmetro	Concentração Inicial ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Concentração Final ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )		$P_R(\%)$
		CC	CA	
Nitrogênio	40,00	2,14	40,56	94,65

Pode-se observar que houve uma diminuição do nitrogênio livre existente inicialmente no compartimento catódico, devido à sua migração para o compartimento anódico.

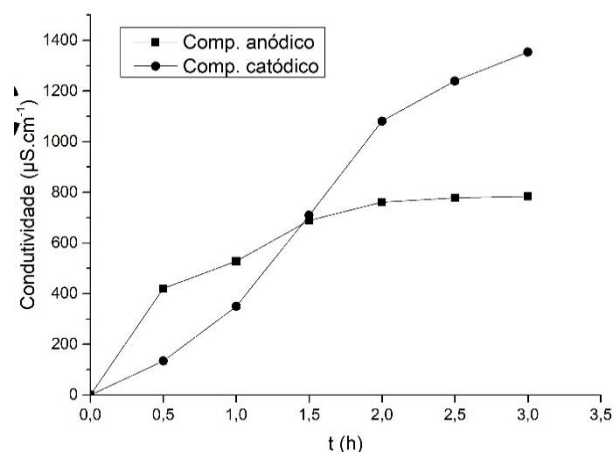
Segundo a escala de transformação de nitratos, o íon  $\text{NO}_3^-$  pode se reduzir até a forma de  $\text{NH}_3$ , este fator pode explicar a ocorrência de uma concentração de nitrogênio levemente maior do que a da solução inicial.

Como a solução eletrolítica utilizada tem a presença de íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), estes podem retardar a redução dos nitratos, evidenciadas pelas equações 9, 10

e 11, que ocorrem no ânodo:



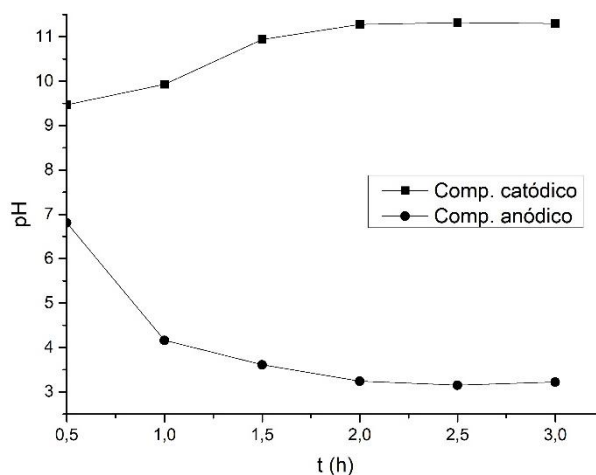
Ao longo do ensaio, percebe-se que a condutividade do compartimento catódico estabiliza, a partir da segunda hora, como mostra a Figura 14.



**Figura 14.** Relação da condutividade *versus* tempo para solução de  $\text{KNO}_3$  em cela de ED de dois compartimentos.

Esta estabilização indica que os íons  $\text{NO}_3^-$  da solução catódica estão permeando pela membrana, e, conseqüentemente, a solução está estabilizando e entrando em equilíbrio de íons. Ao passo que para o compartimento anódico, a condutividade aumentou indicando que o transporte dos íons ocorreu de maneira efetiva, estando ela mais rica em íons livres.

Ambos os compartimentos variaram seu pH (Figura 15), embora no ânodo tenha variado mais significativamente. Novamente, a partir do período de 2 horas de ensaio ocorreu a estabilização do pH em ambas as soluções.



**Figura 15.** Variação do pH para o ensaio de ED na célula de dois compartimentos com a solução de  $\text{KNO}_3$ .

Segundo Roczanski (2006), o decréscimo do pH no compartimento anódico se deve às reações de formação de oxigênio gasoso ( $\text{O}_2$ ), que liberam íons  $\text{H}^+$  na superfície do eletrodo conforme a reação apresentada na equação 12. No ânodo também pode ocorrer a oxidação do cloreto como resultado da passagem destes íons pela parte externa da membrana que está em contato com o compartimento anódico, descritas pelas equações 9, 10 e 11.



Assim como no compartimento anódico, a solução catódica aumentou seu pH devido às reações de formação de  $\text{H}_2$ , as quais liberam íons  $\text{OH}^-$ , alcalinizando o meio reacional, apresentado na equação química 13.



#### 5.1.2.2 Ensaio de eletrodialise para a célula de dois compartimentos com a solução sintética de $\text{NaNO}_2$

Neste caso, inicialmente todo o nitrogênio está na forma iônica de  $\text{NO}_2^-$ , ocorrendo o se transporte da solução sintética do compartimento catódico através da membrana aniônica para o compartimento anódico que contém a solução eletrolítica ( $\text{NaCl}$   $0,06 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

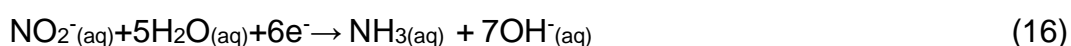
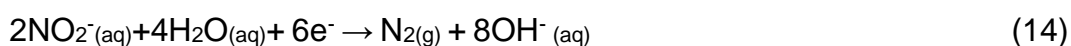
Assim como ocorreu com a solução contendo íons  $\text{NO}_3^-$ , houve uma

diminuição do nitrogênio livre existente inicialmente no compartimento catódico, devido à sua migração para o compartimento anódico sob a forma de  $\text{NO}_2^-$ .

Ao final do ensaio foi realizada testes de determinação de nitrogênio livre nas soluções dos compartimentos anódico e catódico. Os resultados estão evidenciados na Tabela 9.

Além das reações catódicas, equação química 13, e anódicas, equação química 12, ocorreram também reações químicas de oxidação e redução de nitritos envolvendo os íons em solução.

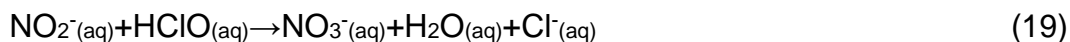
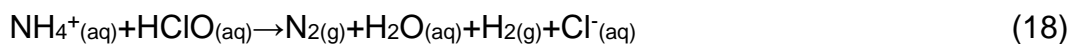
No cátodo, ocorreram as reações químicas de redução dos íons nitrito. Segundo o estudo de Nakata *et al.* (2010), o qual avaliou os produtos da formação da redução de nitritos em diferentes tipos de eletrodos, o maior produto de formação para o eletrodo de platina é o  $\text{N}_2$ , alcançando um valor de 36% de conversão. Isto pode explicar o valor remanescente de  $0,188 \text{ mg.L}^{-1}$  de nitrogênio livre encontrado pela análise do compartimento catódico o final do ensaio que está mostrado na Tabela 9. Evidenciando assim, que parte do nitrito passou para a fase gasosa sob a forma de  $\text{N}_2$  (equação 14), parte permeou pela membrana e o restante reagiu e ficou sob as formas de  $\text{NH}_2\text{OH}$ , cerca de 7,3% (equação 15),  $\text{NH}_3$ , cerca de 12% (equação 16) e ainda,  $\text{N}_2\text{O}$ , cerca de 21,5% (equação 17) apresentadas nas equações a seguir:



No ânodo, ocorrem reações químicas de oxidação dos nitritos que permearam pela membrana. Li *et al.* (2009) estudaram a desnitrificação eletroquímica de nitrato. O objetivo do trabalho foi encontrar uma condição em que fosse possível atingir a oxidação anódica de nitritos e de amônia. Os autores concluíram que, na presença de cloretos no meio anódico, a formação de ácido hipocloroso ( $\text{HClO}$ ) pode atuar na oxidação de nitritos, conforme descrito pela equação 18 e confirmado pela reação de formação de gás cloro,  $\text{Cl}_2$  equação 9 e as equações 10 e 11, subsequentes.

O hipoclorito formado durante a eletrólise do cloro oxida a amônia e o nitrito, que se supunha serem oxidados em nitrogênio gasoso e nitrato, descritas pela

equação 18 e 19, respectivamente.

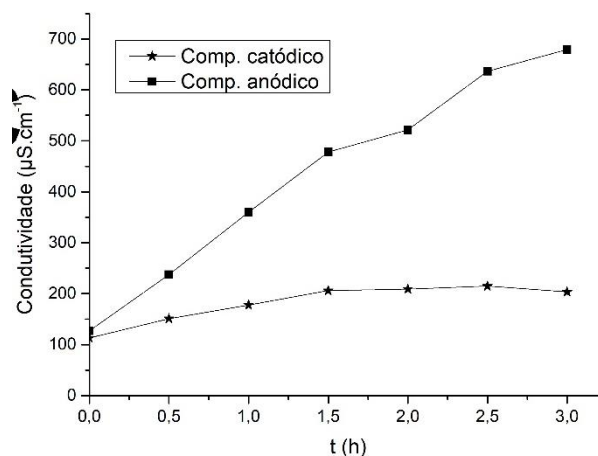


**Tabela 9.** Resultados finais das análises de nitrogênio livre para a ED de dois compartimentos.

Parâmetro	Concentração Inicial ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Concentração Final ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )		$P_R(\%)$
		CC	CA	
Nitrogênio	10,0	0,188	1,57	98,12

Então, o que se obtém, é uma migração efetiva dos íons nitrito para o compartimento anódico, uma vez que houve a diminuição de nitrogênio presente inicialmente no compartimento catódico.

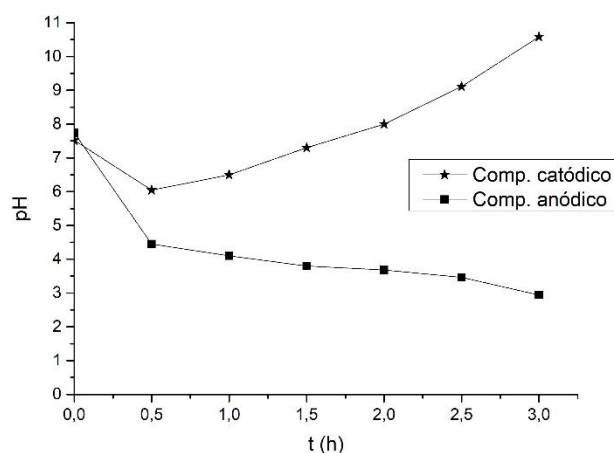
Ao longo do ensaio, observou-se que a condutividade do compartimento catódico estabilizou, a partir das 2 horas de ensaio, como mostra a Figura 16. O compartimento catódico é o compartimento no qual é colocada a solução rica em nitritos, da qual estes serão removidos. Esta estabilização da condutividade indica que o nitrito está sendo removido deste compartimento e transferido para o compartimento anódico. Sugerindo assim, que boa parte dos íons nitrito permearam pela membrana.



**Figura 16.** Variação da condutividade do  $\text{NaNO}_2$  para o ensaio de ED na célula de dois compartimentos.

Alterações no pH também foram observadas para este caso, como ilustra a Figura 17. A reação química catódica, descrita pela equação 13, e todas as reações químicas de redução dos íons nitrito descritas pelas equações 14 a 17, explicam o aumento do pH do compartimento catódico, uma vez que em todas

elas há a formação de  $\text{OH}^-$ , que alcaliniza o meio reacional.



**Figura 17.** Variação do pH para o ensaio de ED na célula de dois compartimentos com a solução de  $\text{NaNO}_2$ .

Já para o compartimento anódico o pH diminui em decorrência da reação de eletrodo descrita pela equação 12, onde há formação de íons  $\text{H}^+$  livres em solução responsáveis por acidificar o meio reacional. Há também a formação de amônia sob a forma de  $\text{NH}_4^+$ , que também diminuem o pH do meio.

#### 5.1.2.3 Ensaio de eletrodialise para a célula de dois compartimentos com a solução sintética de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Neste caso, o nitrogênio está na forma iônica de  $\text{NH}_4^+$  no compartimento anódico, ocorrendo o seu transporte da solução sintética para o compartimento catódico, que contém a solução eletrolítica ( $\text{NaCl } 0,06 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), através da membrana catiônica.

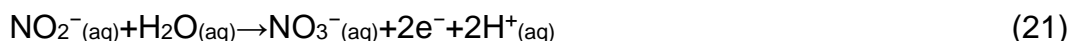
De acordo com os resultados das análises de N-amoniacal que está descrito na Tabela 10, foram detectadas maior concentração de nitrogênio no compartimento catódico do que no compartimento anódico.

**Tabela 10.** Resultados finais das análises de nitrogênio amoniacal para a ED de dois compartimentos.

Parâmetro	Concentração Inicial ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Concentração Final ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )		$P_R(\%)$
		CC	CA	
Nitrogênio	10,0	9,16	<0,06	99,40



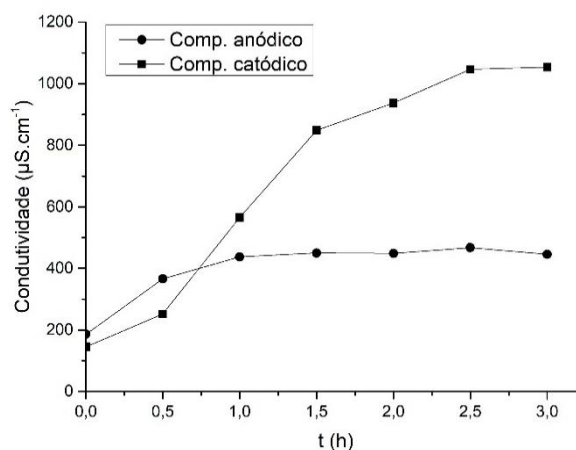
No ânodo, ocorrem reações de oxidação d<sup>a</sup> amônia. Conseqüentemente, durante o ciclo anódico, a amônia é oxidada para nitrato e nitrogênio gasoso, respectivamente, de acordo com as reações químicas descritas pelas equações 20 e 21.



As reações de oxidação da amônia descritas acima podem explicar a menor concentração de N-amoniacal no cátodo, onde esperava-se uma maior concentração no final do ensaio, para que fosse possível obter a separação dos íons  $\text{NH}_4^+$  da solução anódica. Observa-se, então, que as reações anódicas do íon  $\text{NH}_4^+$  ocorreram mais rapidamente do que a passagem deste para o compartimento catódico. Isto pode ser explicado pela afinidade dos íons amônio com o eletrodo de platina utilizado no ensaio (Li *et al.*, 2009).

Houve a detecção de N-amoniacal no compartimento catódico também, o que indica que parte do  $\text{NH}_4^+$  efetivamente passou pela membrana. Como no cátodo há apenas a solução eletrolítica de NaCl, é bem possível que os íons amônio estejam livres em solução.

Alterações na condutividade também foram observadas ao longo do ensaio para nos dois compartimentos, como mostra a Figura 18.



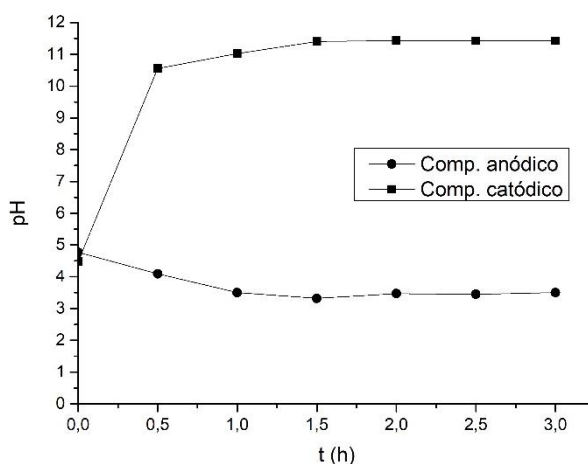
**Figura 18.** Variação da condutividade do  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  para o ensaio de ED na célula de dois compartimentos.

O compartimento anódico aumentou a condutividade até cerca de uma hora de ensaio e, posteriormente, estabilizou. Já o compartimento catódico teve a

condutividade aumentada até cerca de 2,5 horas de ensaio. Analisando as curvas do gráfico da Figura 18, observa-se que houve transporte de íons do ânodo para o cátodo, evidenciado pelo distanciamento seguido da estabilização que as curvas apresentam até o fim do ensaio.

Na Figura 19 são apresentadas as curvas de pH para este ensaio. O compartimento anódico teve seu pH diminuído devido às reações representadas pelas equações 20 e 21, as quais liberam íons  $H^+$  em solução, além da reação anódica de eletrodo representada pela equação 12.

O compartimento catódico teve seu pH aumentado em decorrência da reação catódica de eletrodo representada pela equação 13.



**Figura 19.** Variação do pH para o ensaio de ED na célula de dois compartimentos com a solução de  $(NH_4)_2SO_4$ .

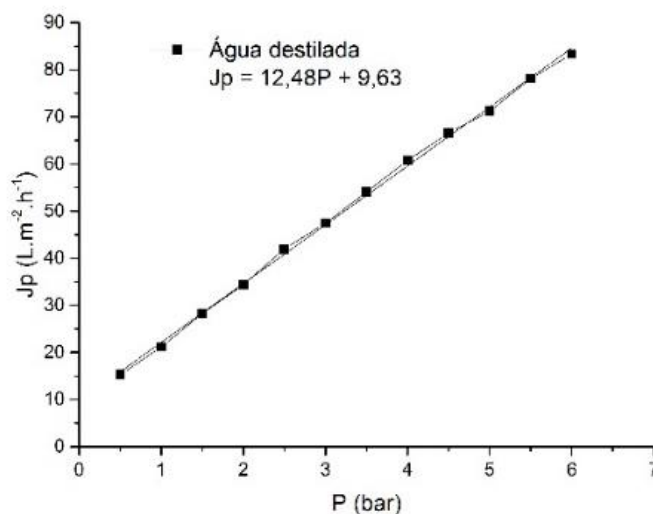
## 5.1 RESULTADOS PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA A PARTIR DA MEMBRANA DE OSMOSE INVERSA

### 5.1.1 Permeabilidade Hidráulica da membrana de OI com água destilada

A permeabilidade hidráulica foi realizada com água deionizada, conforme Figura 20. Como ilustra a equação da reta para este gráfico neste ensaio, foi obtido um valor para a permeabilidade hidráulica de  $L_p = 12,48 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ .

Comparando os dados obtidos neste trabalho com os valores apresentados pela literatura, a permeabilidade da membrana em estudo se mostrou superior as demais, fator importante para uma maior demanda produtiva em escala

industrial.



**Figura 20.** Fluxo de permeado de água em função da pressão transmembrana em sistema de OI.

Martins e Tessaro (2012) obtiveram permeabilidade hidráulica para uma membrana de OI de poliamida de  $2,80 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ . Rosa *et al.* (2004) testaram uma membrana SW30 HR de permeabilidade entre  $1,01$  e  $1,22 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ . Drazevic, Kosutic e Freger (2014) estudaram a permeabilidade de quatro membranas comerciais de OI de poliamida: XLE, ESPA1, BW30 e SWC4<sup>+</sup>, obtendo respectivamente  $7,4$ ;  $5,4$ ;  $3,0$  e  $0,7 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ . Estes resultados evidenciam que a permeabilidade hidráulica obtida pela membrana estudada foi maior.

### 5.1.2 Permeabilidade da membrana de Osmose Inversa com as soluções de $\text{KNO}_3$ , $\text{NaNO}_2$ e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

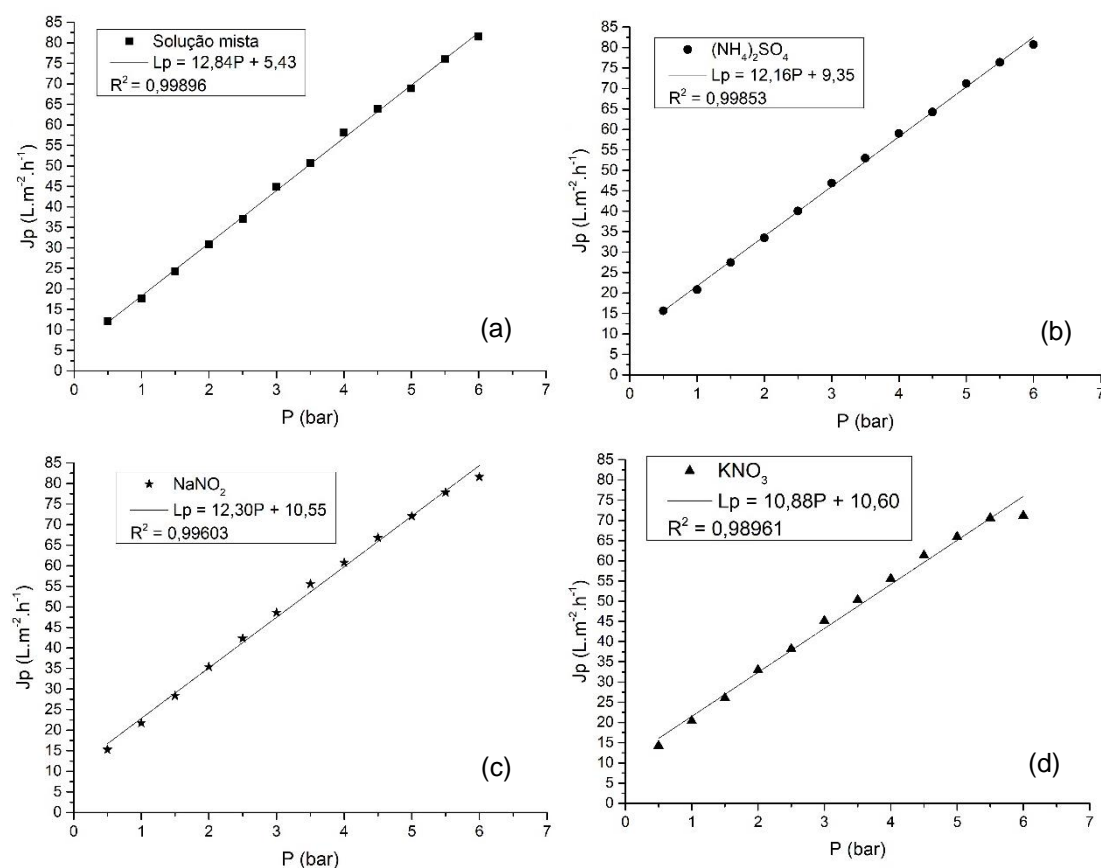
As curvas obtidas com as soluções de  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  e mista neste ensaio podem ser verificadas a partir da Figura 21.

O fluxo de permeado diminui com o aumento da interação da solução com a membrana. Sendo assim, esperava-se um fluxo elevado com água e mais baixo com as soluções de trabalho, já que estas possuem uma quantidade maior de íons podendo ocasionar incrustações na membrana.

O *fouling* da membrana OI normalmente é avaliado pelo do fluxo da solução com o tempo. É geralmente assumido que o fluxo constante no estágio inicial de operação da OI indica que não há presença de *fouling* (NAM *et al.*, 2014).

Métodos de minimizar o *fouling* tem sido estudado por muitos autores

atualmente, pois esta problemática interfere bastante no desempenho das membranas de OI com o passar do tempo de uso das mesmas. Li e colaboradores (2014) estudaram um método de dessalinização por vibração assistida, visando diminuir o *fouling* inorgânico decorrente do uso de uma solução sintética utilizando sais que simulam a água do mar. Os pesquisadores obtiveram uma redução de cerca de 20% de *fouling* seguido de recuperação de fluxo da membrana.



**Figura 21.** Permeabilidade hidráulica para as soluções contendo compostos nitrogenados. (a) solução mista; (b) solução de amônia; (c) solução de nitrito; (d) solução de nitrato.

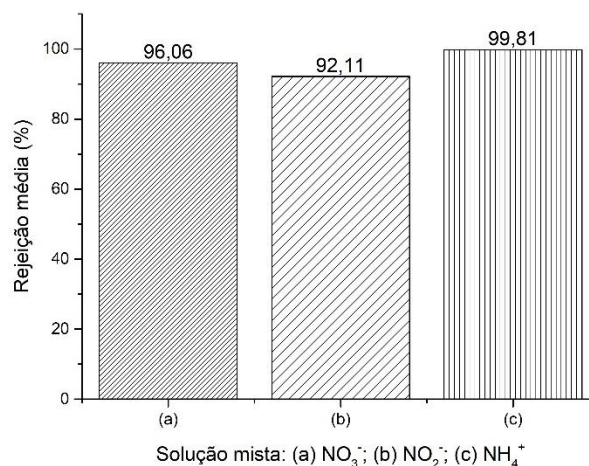
Shafia *et al.* (2017) modificaram a superfície de uma membrana polimérica de OI com a finalidade de minimizar o *fouling* orgânico decorrente de processos de dessalinização. Eles utilizaram um filme enriquecido com um material chamado de zwitteriônico. Os resultados mostraram que os declínios de fluxo foram significativamente menores e, como resultado, uma recuperação de fluxo consideravelmente maior foi alcançada após simples limpeza nas membranas modificadas superficialmente quando comparadas às membranas sem tratamento.

### 5.1.3 Rejeição observada para a membrana de Osmose Inversa para as soluções de $\text{KNO}_3$ , $\text{NaNO}_2$ e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Posteriormente à permeabilidade hidráulica, foram realizados os ensaios de rejeição para avaliar a eficiência da membrana de osmose inversa na remoção de compostos nitrogenados. A Figura 22 indicam a análise quantitativa, ou seja, os índices de rejeição para cada solução testada, baseados e calculados pela média das triplicatas realizadas ao final do ensaio.

Di Bernardo e Dantas (2005) obtiveram resultados de remoção entre 90 e 97% para nitrato com a osmose inversa. Schoeman e Steyn (2003) encontraram, com membrana de poliamida 4040-LHA-CPA2, 98% de eficiência para a remoção de nitrato. Neste estudo, a alimentação variou entre 42 – 53  $\text{mg.L}^{-1}$  de N e os ensaios ocorreram em um período de 3000 h com um fluxo do permeado médio de 34,2  $\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ .

As rejeições para nitrato obtidas com a membrana deste trabalho apresentaram valores próximos dos índices obtidos pela literatura, para este tipo de membrana. A porcentagem de rejeição de aproximadamente 96% ficou 2% abaixo do obtido por Schoeman e Steyn (2003) de 98%, mas mais produtiva em relação a maior permeabilidade hidráulica.

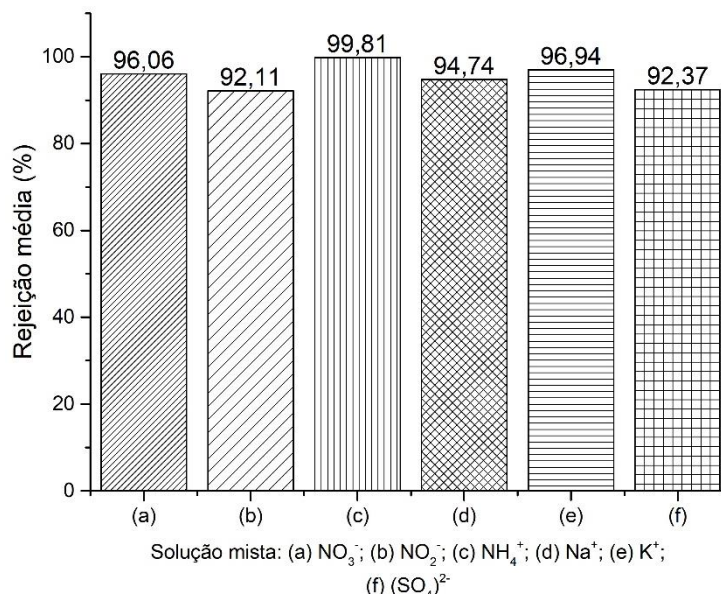


**Figura 22.** Rejeição média para as soluções em separado de  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  para a membrana de osmose inversa.

Quanto ao nitrito, a comparação de eficiência foi prejudicada devido à falta de informação na literatura em relação para este composto. Apesar de não poder ser comparadas com outros estudos, os índices de rejeição foram satisfatórios e próximos com o que foi obtido para o nitrato.

Já para a amônia, a rejeição observada foi o maior valor obtido em relação aos três compostos de interesse deste trabalho.

Os resultados para a solução mista estão ilustrados na Figura 23.



**Figura 23.** Rejeição média para a solução mista contendo  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  para a membrana de osmose inversa.

Quando se observa as rejeições obtidas para cada composto na solução mista, pode-se considerar que a rejeição de nitrato ocorreu de maneira bastante efetiva na presença de nitrito e amônia, mantendo uma elevada porcentagem de rejeição, de 96,06%.

A amônia se mantém com o maior percentual de rejeição de todos os compostos, 99,81%, indicando que os outros íons em solução não interferiram na sua remoção.

Para os demais íons em solução,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , observou-se elevados percentuais de remoção, todos acima de 90%.

O estudo feito por Bohdziewicz, Bodzek e Wqsik (1999) com a membrana SS10 de acetilcelulose removeu 76,3% de nitrato individual e 76% na presença de outros íons. Houve apenas uma redução de fluxo por possíveis precipitações de carbonato de cálcio e sulfato de cálcio na superfície da membrana, pois a alimentação era realizada com água da torneira.

De acordo com Rosa (2004) a membrana SW30 HR apresentou uma rejeição de 97,81% para nitrato na presença de outros compostos. Este mesmo estudo apresentou rejeição de 69,32% para o íon amônio. A rejeição observada

obtida neste trabalho em relação ao íon amônio se mostrou muito satisfatória ao ser comparado com o obtido com a membrana de SW30 HR, sendo aproximadamente 30,5% mais eficiente. Estes resultados demonstram que a membrana utilizada neste estudo apresenta boa seletividade para os três compostos de interesse.

Considerando que as menores rejeições aconteceram em torno de 92% em relação ao íon nitrito, a concentração de alimentação teria que ser muito elevada para que a eficiência da membrana não resultasse em uma concentração do permeado fora da legislação. No caso de uma concentração elevada em íons, mais de uma etapa de filtração pode ser considerada. Como as soluções foram preparadas com soluções concentradas superiores ao usual, espera-se que o método utilizando osmose inversa permita que os parâmetros de compostos nitrogenados sejam cada vez mais estreitos, conforme a tendência mundial.

Os índices de rejeição encontrados na literatura para osmose inversa apresentam uma grande variação entre as membranas utilizadas. Devido a isto, a osmose inversa pode ser considerada eficiente na remoção dos compostos nitrogenados.

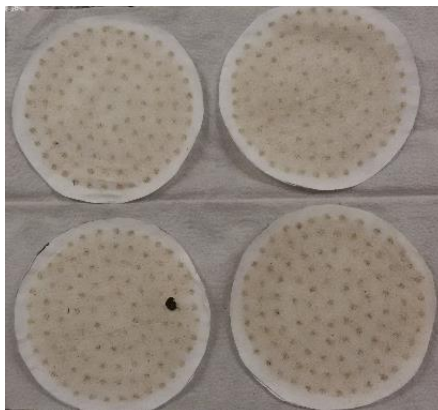
## 5.2 REMOÇÃO DE COMPOSTOS NITROGENADOS DA ÁGUA DO ARROIO BELO POR OSMOSE INVERSA

A seguir serão apresentados os resultados de remoção da água proveniente do Arroio Belo utilizando a OI. Os resultados das pesquisas experimentais encontrados na literatura, mostraram-se mais satisfatórios utilizando membranas de osmose inversa para tratamento de amostras reais de água. Por isso, este trabalho, optou-se por utilizar apenas a OI para fazer os ensaios com a água do Arroio Belo.

### 5.2.1 Pré-tratamento para a osmose inversa da água do Arroio Belo

Antes de realizar os ensaios de permeabilidade hidráulica e eficiência com a membrana de osmose inversa utilizando a água coletada no Arroio Belo, foi

necessária uma etapa de pré-filtração. Nesta etapa, foram retirados os sólidos suspensos que estavam presentes na água a ser analisada. Esta etapa é importante pois previne o entupimento da membrana, o chamado *fouling*, que pode comprometer o desempenho da OI nos ensaios de eficiência. O material suspenso que havia nas amostras pode ser visualizado pela Figura 24.



**Figura 24.** Filtros com o material particulado suspenso nas amostras de água coletadas no Arroio Belo, após a etapa de pré filtração.

### **5.2.2 Permeabilidade hidráulica e rejeição média obtidas pela membrana de osmose inversa com a água coletada do Arroio Belo**

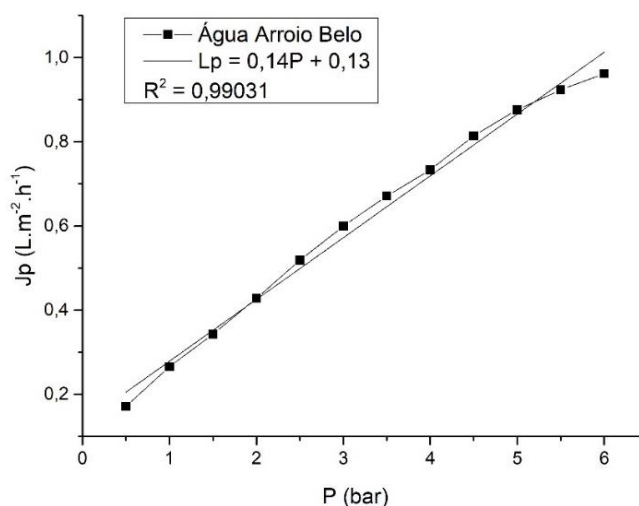
Como se espera de uma amostra real de água, há uma quantidade muito maior de íons e sólidos em suspensão interagindo em solução do que em uma amostra sintética feita em laboratório. Como consequência disso, a permeabilidade hidráulica, bem como o fluxo de permeado, diminuem seu valor quando comparados com a solução sintética mista estudada neste trabalho. Esta diferença pode ser visualizada na Figura 25 quando comparada à Figura 21a. Enquanto a permeabilidade hidráulica para a solução mista foi de  $12,84 \text{ L}\cdot\text{bar}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ , a da água proveniente do arroio foi de apenas  $0,14 \text{ L}\cdot\text{bar}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  evidenciando o que foi descrito anteriormente.

A passagem da solução alimentada e a rejeição do material dissolvido é comumente prevista por um de modelo solução-difusão. No modelo solução-difusão, considera-se que tanto a água como os solutos se dissolvem na membrana e se difundem através dela. Os gradientes de potencial químico dentro da camada ativa da membrana dependem das concentrações de alimentação e permeado, dos coeficientes de absorção de membrana e da



pressão aplicada. Para uma dada membrana, o modelo solução-difusão prevê que a rejeição do soluto aumenta com o aumento do fluxo de solução (isto é, a quantidade de permeado gerado por unidade de área da superfície da membrana por unidade de tempo) (SZYMCZYK *et al.*, 2003).

Cada água tem características muito particulares do arroio onde ela é retirada, que é o caso da água proveniente do Arroio Belo, analisada por este estudo.

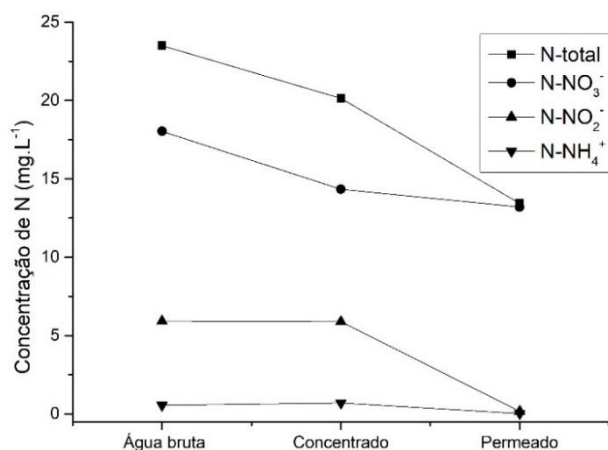


**Figura 25.** Comparativo entre as permeabilidades hidráulicas observadas no ensaio com a membrana de OI para a solução mista preparada em laboratório e para a água coletada no Arroio Belo.

As interações iônicas são bem comuns em métodos de separação de íons como a OI e dependem das condições específicas da solução de alimentação, incluindo pH, força iônica, concentrações elementares totais dos íons em solução, temperatura e pressão. A retenção da OI também depende das características da membrana (RICHARDS; VUACHÈRE; SCHÄFER, 2010) e é afetada por uma série de mecanismos, incluindo o equilíbrio de *Donnan* (princípio de repulsão de cargas), diferenças em difusividade e solubilidade dos solutos (SZYMCZYK; FIEVET, 2005; SZYMCZYK *et al.*, 2003). Diferentes espécies do mesmo soluto têm características diferentes, como tamanho e carga, que afetam os mecanismos de retenção na membrana, aumentando ou diminuindo seu fluxo de permeado.

Ensaio de eficiência foram realizados para avaliar a retenção dos íons  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NH}_4^+$  nas amostras de água do arroio. As curvas da Figura 26 mostram as concentrações iniciais de nitrogênio livre na água e as

concentrações posteriores aos ensaios no concentrado e permeado, de cada íon.



**Figura 26.** Curvas do ensaio de eficiência de remoção de nitrogenados da água do Arroio Belo.

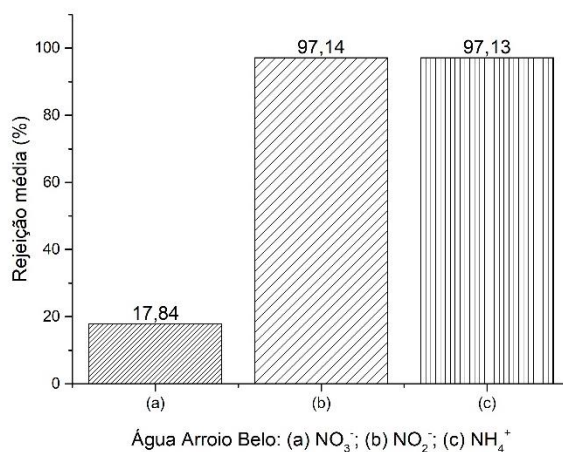
As concentrações dos íons  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NH}_4^+$  em solução, que é o foco deste estudo, são muito importantes porque afetam não apenas as diferentes formas (espécies) em que um soluto está presente na solução (mudanças de propriedades como tamanho, carga e hidratação), mas características da membrana como a carga e o tamanho dos poros também. Assim, as diferentes concentrações e tamanho dos íons podem alterar o fluxo de permeado e os mecanismos de retenção de soluto por causa das interações de carga e de tamanho dos íons, tornando esses parâmetros importantes para a retenção destes íons (ZENI *et al.*, 2008).

A Figura 27 ilustra o percentual comparativo da remoção das espécies estudadas. Como pode ser observado, houve maior eficiência de remoção dos íons nitrito e amônia, 97,14% e 97,13%, respectivamente.

Diferentes percentuais de remoção foram observados para o caso da água do Arroio Belo, a considerar que o íon nitrato foi o que menos foi removido, apenas 17,84%, visto que a legislação permite até  $10\text{mg.L}^{-1}$  para o íon nitrato. Para este caso, mais de uma etapa de filtração seria necessária, garantindo assim a adequação deste composto na legislação vigente.

Os íons estudados neste trabalho possuem cargas distintas, portanto tamanhos distintos, podendo afetar a eficiência de separação da membrana. Por exemplo, se um soluto não carregado for desprotonado diminuindo seu coeficiente de solubilidade ( $\text{pK}_a$ ), o princípio de exclusão de cargas pode tornar-se significativo. Uma mudança nas espécies em solução afeta o estado de

hidratação e conseqüentemente o seu raio hidratado, impactando a retenção quando o tamanho do íon é importante. Analisando o gráfico e os percentuais de remoção para cada íon, pode-se observar que houve a separação das espécies de interesse, embora de maneiras diferentes para cada uma delas (RICHARDS; VUACHÈRE; SCHÄFER, 2010).



**Figura 27.** Rejeição média observada com o ensaio na membrana de OI com a água coletada do Arroio Belo.

Para elucidar o que foi descrito, a Tabela 11 mostra os resultados das concentrações de nitrogenados antes e depois do processo de filtração com a membrana de OI, comparando com a legislação brasileira vigente CONAMA 357/2005.

**Tabela 11.** Comparação de resultados da remoção de nitrogenados com OI frente à legislação brasileira.

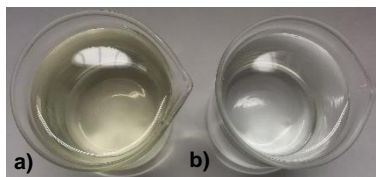
	Água bruta	Permeado OI	CONAMA 357/2005
Nitrato (mg.L <sup>-1</sup> )	18,03	13,78	10,00
Nitrito (mg.L <sup>-1</sup> )	0,55	0,02	1,00
Amônia (mg.L <sup>-1</sup> )	5,93	0,00	1,50

Observa-se então, que os compostos nitrito e amônia se enquadram na legislação, enquanto o nitrato fica abaixo do permitido.

Diferenças de coloração das soluções antes e após a remoção da água com a OI também foram observadas, como ilustra a Figura 28.

Uma característica deste processo é a alta eficiência de remoção dos íons em solução, o que refletiu na coloração menos turva da água após o tratamento. As membranas de OI que são comumente usadas para tratamento de água têm aproximadamente 99,5% de rejeição para sais. Rejeições ainda maiores são

relatadas para íons multivalentes nas faixas de 99,7 a 99,99% (WARSINGER *et al.*, 2018).



**Figura 28.** Comparação dos resultados da filtração em membrana de OI para a água coletada no Arroio Belo: a) água bruta; b) permeado.

Devido à escala sub-nanométrica dos poros da OI, essa membrana é considerada uma barreira completa para patógenos e componentes orgânicos de alto peso molecular, que muitas vezes são encontrados em águas de arroios e que podem ser a causa da coloração amarelada da água (TAM *et al.*, 2007).

Apesar da baixa rejeição com certos compostos orgânicos, a OI geralmente remove a maioria dos compostos em um grau elevado e melhor do que outras alternativas projetadas pela indústria ou naturais, como por exemplo a adsorção e a troca iônica (DREWES *et al.*, 2003).

Sendo assim, de acordo com os resultados apresentados, pode-se observar que o método da OI foi bastante efetivo para separar os íons nitrato, nitrito e amônia da água proveniente do Arroio Belo.

## 6 CONCLUSÕES

As conclusões que foram observadas no presente trabalho, foram:

a) Quanto ao sistema de eletrodialise:

Neste caso, há reações químicas ocorrendo simultaneamente nos compartimentos, pois há passagem de uma corrente elétrica entre os eletrodos. Porém, a ED se mostrou devidamente efetiva evidenciando um percentual de remoção de nitrogênio acima de 94% para as três soluções testadas:  $\text{KNO}_3$ ;  $\text{NaNO}_2$ , e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , atendendo desta forma os padrões de potabilidade exigidos pela legislação brasileira.

b) Quanto ao sistema de osmose inversa, para as soluções sintéticas:

- Mostrou uma eficiência acima de 95% para as quatro soluções ensaiadas  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaO}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  e mista.

c) Quanto ao sistema de osmose inversa, para a água do Arroio Belo:

- Mostrou-se eficiente para a remoção da coloração amarelada, retornando um permeado (solução de interesse) límpido e incolor;
- O *fouling* foi controlado de maneira bastante efetiva, obtendo-se praticamente total recuperação de fluxo de permeado entre um ensaio e outro;
- Percentuais de remoção para os íons estudados,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_2^-$  acima de 90%;  $\text{NO}_3^-$  em torno de 20% devido às interações iônicas inerentes do processo.
- Adequação à legislação brasileira vigente para nitritos e amônia, com apenas uma etapa de OI. Para nitrato seria necessária mais de uma etapa de filtração.

Em suma, obtiveram-se resultados satisfatórios de remoção dos íons nitrato, nitrito e amônia atendendo a expectativa inicial do presente estudo que era a adequação destes compostos ao sistema de legislação brasileira.

## 7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros, podem ser considerados:

- Realizar ensaios com a água superficial, utilizando a OI, em diferentes pressões para avaliar a eficiência de remoção dos íons nitrato, nitrito e amônia;
- Coletar amostras de pontos diferentes do Arroio Belo e submetê-las à filtração;
- Testar as amostras de água superficial na ED, a fim de avaliar a sua eficiência de remoção e para ter também, um comparativo de eficiência com relação à OI;
- Realizar um estudo energético de consumo de energia dos dois processos, ED e OI, uma vez que este é um parâmetro importante quando se pensa em escala industrial.

## 8 REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA), 2018. <http://www3.ana.gov.br/portal/ANA/panorama-das-aguas/quantidade-da-agua/agua-superficial>. (Acesso em: 08/03/2018).
- AHN, J. H., CHOO, K. J., PARK, H. S. Reverse osmosis membrane treatment of acidic etchant wastewater: Effect of neutralization and polyelectrolyte coating on nitrate removal, **Journal of Membrane Science**, v. 310, p. 296 – 302, 2008.
- ARSLAN, G., et al., Facilitated transport of Cr (III) through activated composite membrane containing di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA) as carrier agent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, p. 729-735, 2009.
- ARYAL, A.; SATHASIVAN, A.; ADHIKARI, R. A. Evidence that BAC treatment enhances the DOC Removal by enhanced coagulation, **Desalination**, v. 280, p. 326 – 331, 2011.
- ASADOLLAHI, M.; BASTANI, D.; MUSAVI, S. A. Enhancement of surface properties and performance of reverse osmosis membranes after surface modification: A review, **Desalination**, v. 420, p. 330 – 383, 2017.
- ASAHI GLASS COMPANY. **Selemion**: ion-exchange membranes. Chiba, 2014.
- INSTITUTO DE SANEAMENTO AMBIENTAL (ISAM), Atlas Municipal de Recursos Hídricos de Caxias do Sul. Prefeitura Municipal de Caxias do Sul. Secretaria Municipal do Meio Ambiente; org. Vania Elisabete Schneider. - Caxias do Sul: [s.n.], 2015. 126 p.
- BADESSA, T.; SHAPOSHNIK, V. The electrodialysis of electrolyte solutions of multi-charged cations, **Journal of Membrane Science**, v. 498, p. 86 – 93, 2016.
- BAILLY, M. Stratégie de dimensionnement de procédés de production d'acides organiques intégrant des étapes eletromembranaires. **Thèse de l'Université Paul Sabatier**, Toulouse, 2000.
- BAIRD, C., CANN, M. *Química Ambiental*. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.
- BALDASSO, C., MARCZAK, L. D. F., TESSARO, I. C. A Comparison of Different Electrodes Solutions on Demineralization of Permeate Whey, **Separation Science and Technology**, v. 49, p. 179 – 185, 2015.
- BALDASSO, Camila. **Fracionamento dos componentes do soro de leite através da tecnologia de separação por membranas**. 2011. 282f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRGS, Porto Alegre, 2011.
- BARBOSA, I. L. **Avaliação de Processos de Separação por Membranas para Geração de Águas de Reuso em um Centro Comercial**. 2009. 124f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2009.
- BARTUCCA, M. L.; MIMMO, T.; CESCO, S.; BUONO, D. D. Nitrate removal from polluted water by using a vegetated floating system, **Science of the Total Environment**, v. 542, p. 803-808, 2016.
- BELLONA C., DREWES J. E. The role of membrane surface charge and solute physiochemical properties in the rejection of organic acids by NF membranes, **Journal of Membrane Science**, v. 249, p. 227–234, 2005.
- BOHDZIEWICZ J., BODZEK M., WOSIK E. The application of reverse osmosis and nanofiltration to the removal of nitrates from groundwater, **Desalination**, v. 121, p. 139-147, 1999.
- BORGES, F. J. **Integração dos processos de eletrodialise e de degradação fotoquímica para o tratamento de efluentes salinos contendo fenol**. 2009. 160f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.
- BRASIL, Ministério da Agricultura. **Determinação de nitrito em produtos de origem animal por espectrometria UV/Vis**. Goiás: MAPA, 2011.
- BRETT, C. M. A.; OLIVEIRA-BRETT, A.M.; TUGULEA, L. Anodic stripping voltammetry of trace metals by batch injection analysis, **Anal. Chim. Acta**, v. 322, p. 151, 1996.
- CAPODAGLIO, A. G.; HLAVÍNEK, P.; RABONI, M. Physico-chemical technologies for nitrogen removal from wastewaters: a review, **Rev. Ambient. Água**, v. 10 n. 3, 2015.
- COSTA DO SAUIPE/BAHIA, 2007. Disponível em: <[http://www.nitrogen2007.com/boletim\\_02.pdf](http://www.nitrogen2007.com/boletim_02.pdf)>. Acessado em: 01 de setembro de 2011.

COSTA, E.P.C.; CALAZANS, G.M.; ALMEIDA, K.C.B., OLIVEIRA, S.C. Avaliação do percentual de violação dos parâmetros de qualidade de água em 14 anos de monitoramento da porção mineira da bacia do Rio São Francisco. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Janeiro, 2015. Anais... Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 357/2005**. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2005.

COWAN, D. A. ; BROWN, J. H. Effect of turbulence on limiting current in electro dialysis cells. **Ind. and Eng. Chem.**, v. 51, p. 1445-1448, 1959.

DI BERNARDO, L., DANTAS, A. D. B. Métodos e técnicas de tratamento de água. 2. ed. São Carlos, SP: RiMa, 2005. 2 v.

DIALYNAS, E.; DIAMADOPOULOS, E. Integration of immersed membrane ultrafiltration with coagulation and activated carbon adsorption for advanced treatment of municipal wastewater, **Desalination**, v. 230, p. 113 – 127, 2008.

DOW WATER SOLUTIONS. **Dowex™ ion exchange resins**: product information catalog.

DRAZEVIC, E., KOSUTIC, K., FREGER, V. Permeability and selectivity of reverse osmosis membranes: Correlation to swelling revisited. *Water Research*, v. 49, p. 444-452, 2014.

DREWES, J. E., REINHARD, M., FOX, P. Comparing microfiltration-reverse osmosis and soil-aquifer treatment for indirect potable reuse of water. **Water Resources**, v. 37, p. 3612 – 21, 2003.

EINSLA, B.R., et al., Sulfonated naphthalene dianhydride based polyimide copolymers for proton-exchange-membrane fuel cells: II. Membrane properties and fuel cell performance. *Journal of Membrane Science*, 2005. V. 255, p. 141-148.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA), 2018. National Primary Drinking Water Regulations Disponível em: <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations#Inorganic>.

EPSZTEIN R., NIR O., LAHAV O., GREEN M. Selective nitrate removal from groundwater using a hybrid nanofiltration–reverse osmosis filtration scheme, **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 372–378, 2015.

ESPLUGAS, S.; BILA, D. M.; KRAUSE, L. G.T.; DEZOTTI, M. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. **Journal of Hazard Materials**, v. 149, p. 631 – 42, 2007.

FENNEL, K.; BRADY, D.; DITORO, D.; FULWEILER, R.W.; GARDNER, W.S.; GIBLIN, A.; MCCARTHY, M.J.; RAO, A.; SEITZINGER, S.; THOUVENOT-KORPPOO, M.; TOBIAS, C. Modeling denitrification in aquatic sediments, **Biogeochemistry**, v. 93, p. 159 - 178, 2009.

FUJIJOA, T.; KODAMATANI, H.; AIZAWA, H.; GRAY, S.; ISHIDA, K. P.; NGHIEM, L. D. Role of membrane fouling substances on the rejection of N-nitrosamines by reverse osmosis, **Water Research**, v. 118, p. 187 - 195, 2017.

GARCIA F., CICERON D., SABONI A., ALEXANDROVA S. Nitrate ions elimination from drinking water by nanofiltration: Membrane choice, **Separation and Purification Technology**, v. 52, p. 196 – 200, 2006.

GEISE, G.M.; PAUL, D.R.; FREEMAN, B.D. Fundamental water and salt transport properties of polymeric materials, **Prog. Polymer Science**, v. 39, p. 1 – 42, 2014.

GREENLEE, L.F., LAWLER, D. F., FREEMAN, B. D., MARROT, B., MOULIN, P. Reverse osmosis desalination: water sources, technology, and today's challenges, **Water Resources**, v. 43, p. 2317–2348, 2009.

HABERT, A.; BORGES, C.; NOBREGA, R.; COSTA, A.; OLIVEIRA, D.; RAMOS, G. M.; BERTOLDO, C. **Fundamentos e Operação dos Processos de Osmose Inversa e Nanofiltração**. Apostila do curso ministrado para CENPES/PETROBRÁS, 2006.

HANSEN, L.S. & BLACKBURN, T.H. Effect of algal bloom deposition on sediment respiration and fluxes, **Marine Biology**, v. 112, p. 147 - 152, 1992.

HAYES, T. D., SEVERIN, B. F. Electrodialysis of highly concentrated brines: Effects of calcium, **Separation and Purification Technology**, v. 175, p. 443 – 453, 2017.

HAYRYNENA K., PONGRACZA E., VAISANENA V., PAPA N., MANTTARIC M., LANGWALD TD J., KEISKIA R.L. Concentration of ammonium and nitrate from mine water by reverse osmosis and nanofiltration, **Desalination**, v.240, p. 280–289, 2009.

HE, W.; HE, Q.; ZHOU, J. Soil weathering-water environment-ecological risks in Hanjiang River Basin, China, **Quaternary International**, v. 380 – 381, p. 297 – 304, 2015.



HEINEN, E.A. & MCMANUS, J. Carbon and nutrient cycling at the sediment-water boundary in western Lake Superior, **Journal of Great Lakes Research**, v. 30, p. 113 - 132, 2004.

HU, K.; DICKSON, J. M.; ZARGAR, M.; JIN, B.; DAI, S. Development and application of reverse osmosis for separation, in: K. Hu, J.M. Dickson (Eds.), **Membrane Processing for Dairy Ingredient Separation**, John Wiley & Sons, p. 139 – 175, 2015.

IV Conferência Internacional sobre Nitrogênio. *Brasil apresenta déficit no uso de fertilizante nitrogenado*. J.W. NAM, J.Y. PARK, J.H. KIM, S. KWON, K. CHON, E.J. LEE, H.S. KIM, A. JANG. The evaluation on concentration polarization for effective monitoring of membrane fouling in seawater reverse osmosis membrane system, **Journal of Industrial Engineering Chemistry**, v. 20, p. 2354 - 2358, 2014.

JENKINS, M.C.; KEMP, W.M. The coupling of nitrification and denitrification in 2 estuarine sediments, **Limnology and Oceanography**, v. 29, p. 609 – 619, 1984.

JOYE, S.B.; CONNELL, T.L.; MILLER, L.G.; OREMLAND, R.S.; JELLISON, R.S. Oxidation of ammonia and methane in an alkaline, saline lake. **Limnology and Oceanography**, v. 44, p. 178 - 188, 1999.

KIKHAVANIA, T., ASHRAFI-ZADEHA, S.N., VAN DER BRUGGE, B. Nitrate Selectivity and Transport Properties of a Novel Anion Exchange Membrane in Electrodialysis. **Electrochimica Acta**, v. 144, p. 341 – 351, 2014.

KIM, K. Y.; KIM, H. S.; KIM, J.; NAM, J. W.; KIM, J. M.; SON, S. A hybrid microfiltration-granular activated carbon system for water purification and wastewater reclamation/reuse, **Desalination**, v. 243, p. 132 – 44, 2009.

KIM, S.; HOEK, E.M.V. Modeling concentration polarization in reverse osmosis processes, **Desalination**, v. 186, p. 111 – 128, 2005.

KOTER, S.; CHOJNOWSKA, P.; SZYNKIEWICZ, K.; KOTER, I. Batch electrodialysis of ammonium nitrate and sulfate solutions, **Journal of Membrane Science**, v. 496, p. 219 – 228, 2015.

KWON, B.; SHON, H.; CHO, J. Investigating the relationship between model organic compounds and ultrafiltration membrane fouling, **Desalination Water Treatment**, v. 8, p. 177 – 187, 2009.

LABBEZ C., FIEVET P., SZYMCZYK A., VIDONNE A., FOISSY A., PAGETTI J. Retention of mineral salts by a polyamide nanofiltration membrane, **Separation and Purification Technology**, v. 30, p. 47–55, 2003.

LI, M., FENG, C., ZHANG, Z., LEI, X., CHEN, R., YANG, Y., SUGIURA, N. Simultaneous reduction of nitrate and oxidation of by-products using electrochemical method, **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, p. 724 – 730, 2009.

LI, W., SU, X., PALAZZOLO, A., AHMED, S., THOMAS, E. Reverse osmosis membrane, seawater desalination with vibration assisted reduced inorganic fouling, **Desalination**, v. 417, p. 102 – 114, 2014.

LIU Y., WANG, J. Energy - saving “NF/EDR” integrated membrane process for seawater desalination. Part II. The optimization of ED process, **Desalination**, v. 422, p. 142 – 152, 2017.

LIU, J., YUAN, J., JI, Z., WANG, B., HAO, Y., GUO, X. Concentrating brine from seawater desalination process by nanofiltration–electrodialysis integrated membrane technology, **Desalination**, v. 390, p. 53 – 61, 2016.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. 2. ed. Piracicaba: POTAFOS, 1997.

MANE, P. P. RO Process Optimization Based on Deterministic Process Model Coupled with Stochastic Cost Model, 2007.

MARDER, R., Estudo do transporte de íons metálicos através de uma membrana íon-seletiva catiônica a partir da cronopotenciometria., in Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais. 2007, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS.

MARTINELLI L. A. Os caminhos do nitrogênio - do fertilizante ao poluente. Informações agronômicas, nº 118, 2007.

MARTINS, Naiara Camila; TESSARO, Isabel Cristina. Estudo de limpeza química em membranas de osmose inversa. 2012. Dissertação (Curso de Graduação em Engenharia Química) – Universidade de Caxias do Sul, Porto Alegre, 2012.

MASUKUME, M., ONYANGO, M. S., MAREE, J. P. Sea shell derived adsorbent and its potential for treating acid mine drainage, **International Journal of Mineral Processing**, v. 133, p. 52 – 59, 2014.

MATIN, A., KHAN, Z., ZAIDI, M. Boyce, Biofouling in reverse osmosis membranes for seawater desalination: phenomena and prevention, **Desalination**, v. 281, p. 1 – 16, 2011.

- MEI, Y.; TANG, Y. C. Co-locating reverse electrodialysis with reverse osmosis desalination: Synergies and implications, **Journal of Membrane Science**, v. 539, p. 305 – 312, 2017.
- MELLER, F. H. Electrodialysis (ED) & Electrodialysis Reversal (EDR) Technology, **Ionics Incorporated**, 1984.
- MELLER, F. H. Electrodialysis (ED) & electrodialysis reversal (EDR) technology, **Ionics Incorporated**, March, 1984.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE. **PORTARIA Nº 2.914, DE 12 DE DEZEMBRO DE 2011.** [http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914\\_12\\_12\\_2011.html](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html) (Acesso em 30/11/2017).
- MONDAL, S. S.; BANERJEE, S. Brief introduction to pressure-driven membrane based processes, in: S. De, S. Mondal, S. Banerjee (Eds.), **Stevioside: Technology, Applications and Health**, John Wiley & Sons, pp. 65 – 89, 2013.
- MONICA F. A. PORTO, RUBEM LA LAINA PORTO. *Gestão de Bacias Hidrográficas*. São Paulo: Estudos avançados, v. 22, 2008.
- MONTAÑA M, CAMACHO, A., SERRANO, I., DEVESA, R., MATIA, L., VALLÉS, I. Removal of radionuclides in drinking water by membrane treatment using ultrafiltration, reverse osmosis and electrodialysis reversal. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 125, p. 86 – 92, 2013.
- MOSIER, A.R.; DORAN, J.W.; FRENEY, J.R. Managing soil denitrification. **Journal of Soil and Water Conservation**, v. 57, p. 8, 2002.
- MÜLLER, F. **Utilização de Polianilina em matriz de polímero convencional para produção de membranas catiônicas: síntese, caracterização e aplicação.** Dissertação de Mestrado. (Engenharia em PPGEM) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- NAKATA, K., DOI, Y., KUBOTA, S., SHIMAZU, K. Reduction of nitrite on tin-modified noble metal electrodes, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 647, p. 187 – 193, 2010.
- NATIONAL HEALTH AND MEDICAL RESEARCH COUNCIL, 2011. Australian drinking water guidelines. Disponível em: <https://www.nhmrc.gov.au/guidelines/publications/eh52>.
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL (US). *Water Reuse: Potential for Expanding the Nation's Water Supply Through Reuse of Municipal Wastewater*, Washington DC: National Academies Press, 276 p, 2012.
- NBR 9798. *Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores*. ABNT, junho de 1987.
- NIELSEN, L.P.; CHRISTENSEN, P.B.; REVSBECH, N.P.; SORENSEN, J. Denitrification and oxygen respiration in biofilms studied with a microsensor for nitrous-oxide and oxygen, **Microbial Ecology**, v. 19, p. 63 – 72, 1990.
- NOBLE, R.D. AND S.A. STERN. *Membrane Separations Technology: Principles and Applications*. **Membrane Science and Technology**, v. 2, 1995.
- NORMAS TÉCNICAS PORTUGUESAS. **NP 4338-1:1996: Águas – Determinação**. Lisboa, 1996.
- OBAIDIAB, M. A., ZAÏTRIAL, K., MUJTABA, M. Simulation and optimisation of spiral-wound reverse osmosis process for the removal of N-nitrosamine from wastewater, **Chemical Engineering Research and Design**, In Press, 2018.
- ONORATO C.; BANASIAK, L. J.; SCHÄFER, A. I. Inorganic trace contaminant removal from real brackish groundwater using electrodialysis, **Separation and Purification Technology**, v. 187, p. 426 – 435, 2017.
- QI, L.; LIU, G. H.; ZHENG, X.; LI, G. B. Reuse of PAC and alum sludge (RPAS) process: pretreatment to reduce membrane fouling, **Desalination Water Treatment**, v. 53, p. 2421 – 8, 2015.
- QIN J. J., OO M. H., LEE H., CONIGLIO B. Effect of feed pH on permeate pH and ion rejection under acidic conditions in NF process, **Journal of Membrane Science**, v. 232, p. 153–159, 2004.
- QUAGLIANO, J. V. *Química*. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1985.
- RAVEN, P. H. *Biologia vegetal*. 6a ed. Rio de Janeiro, Guanabara Koogan, 2001.
- RESOLUÇÃO Nº 50/08. *Aprova o Enquadramento das águas das bacias hidrográficas dos rios Cai, Pardo, Tramandaí e do Lago Guaíba*. 2008.
- RICHARDS L. A., RICHARDS B. S., SCHÄFER A. I. Renewable energy powered membrane technology: Salt and inorganic contaminant removal by nanofiltration/reverse osmosis, **Journal of Membrane Science**, v. 369, p. 188–195, 2001.

RICHARDS L.A., VUACHÈRE M., SCHÄFER A.I. Impact of pH on the removal of fluoride, nitrate and boron by nanofiltration/reverse osmosis, **Desalination**, v. 261, p. 331–337, 2010.

ROCZANSKI, A. O. **Recuperação da água de retenção do processo de eletrodeposição de ouro por eletrodialise**. 2006, 104f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental, Centro de Ciências Tecnológicas da Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2006.

ROSA, R. J. G. Estudo da Aplicação de Osmose Inversa ao Tratamento de Efluentes Líquidos de um Complexo Fabril de Adubos Azotados. Dissertação de Mestrado (Engenharia Química e Bioquímica). Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2014.

ROUX-DE BALMANN, H.; CASADEMONT, E. Électrodialyse. Techniques de l'ingénieur. **J 2840**, Setembro, 2006.

SALEM K., SANDEAUX J., MOLÉNAT J., SANDEAUX R., GAVACH C. Elimination of nitrate from drinking water by electrochemical membrane processes, **Desalination**, v 101, p. 123-131, 1995.

SANTAFÉ-MOROS A., GOZÁLVEZ-ZAFRILLA J. M., LORA-GARCÍA J. Nitrate removal from ternary ionic solutions by a tight nanofiltration membrane. **Desalination**, v. 204, p. 63–71, 2007.

SANTAFÉ-MOROS A., GOZÁLVEZ-ZAFRILLA J.M., LORA-GARCÍA J. Performance of commercial nanofiltration membranes in the removal of nitrate ions, **Desalination**, v. 185, p. 281–287, 2005.

SANTORO, A. L.; PRAST, A. E. Regulação microbiológica da disponibilidade de nitrogênio em ecossistemas aquáticos continentais, **Oecologia Australis**, v. 15, p. 213 - 235, 2011.

SANTORO, A.L.; ENRICH-PRAST, A. Salinity control of nitrification in saline shallow coastal lagoons, **Acta Limnologica Brasiliensia**, v. 21, p. 6, 2009.

SCHAEP J., VANDECASTEELE C., MOHAMMAD A. W., BOWEN W. R. Modelling the retention of ionic components for different nanofiltration membranes, **Separation and Purification Technology**, v. 22–23, p. 169–179, 2001.

SCHOEMAN, J.J.; STEYN, A. Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa. **Desalination**, v. 15.5, p. 15-26, 2003.

SENTHILKUMAR, S.; RAJESH, S.; JAYALAKSHMI, A.; AISHWARYA, G.; MOHAN, D. R. Preparation and Performance Evaluation of Poly (ether-imide) Incorporated Polysulfone Hemodialysis Membranes. **Journal of Polymer Research**, 19:9867, 2012.

SHAFIA, H. Z., MATINA, A., AKHTARB, S., GLEASONC, K. K., ZUBAIRA, S. M., KHAND, S. Organic fouling in surface modified reverse osmosis membranes: Filtration studies and subsequent morphological and compositional characterization, **Journal of Membrane Science**, v. 527, p. 152 – 163, 2017.

SHENVI, S. S.; ISLOOR, A. M.; ISMAIL, A. F. A review on RO membrane technology: developments and challenges, **Desalination**, v. 368, p. 10 – 26, 2015.

SHIRAZI, S.; LIN, S. C.; CHEN, D. Inorganic fouling of pressure-driven membrane processes-a critical review, **Desalination**, v. 250, p. 236 – 248, 2010.

SINSABAUGH, R.L.; ANTIBUS, R.K. & LINKINS, A.E. An Enzymatic Approach to the Analysis of Microbial Activity During Plant Litter Decomposition. **Agriculture Ecosystems & Environment**, v. 34, p. 43 - 54, 1991.

SNYDER, S.; VANDERFORD, B.; DREWES, J.; DICKENSON, E.; SNYDER, E.; BRUCE, G. State of knowledge of endocrine disruptors and pharmaceuticals in drinking water, **AWWA Research Foundation**, 268 p, 2008.

STRATHMANN, H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. **Desalination**, v. 264, p. 268 – 288, 2010.

SUMI, T.; KOIKE, I. Estimation of ammonification and ammonium assimilation in surficial coastal and estuarine sediments., **Limnology and Oceanography**, v. 35, p. 270 - 286, 1990.

SZYMCZYK, A., FIEVET, P. Investigating transport properties of nanofiltration membranes by means of a steric, electric and dielectric exclusion model, **Journal of Membrane Science**, v. 252, p. 77 – 88, 2005.

SZYMCZYK, A., LABBEZ, C., FIEVET, P., VIDONNE, A., FOISSY, A., PAGETTI, J. Contribution of convection, diffusion and migration to electrolyte transport through nanofiltration membranes, **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 103, p. 77 – 94, 2003.

TAM, L., TANG, T., LAU, G., SHARMA, K., CHEN, G. A pilot study for wastewater reclamation and reuse with MBR/RO and MF/RO systems. **Desalination**, v. 202, p. 106 – 13, 2007.

- TANSEL B., SAGER J., RECTOR T., GARLAND J., STRAYER R., LANFANG L., ROBERTS M., HUMMERICK M., BAUER J. Significance of hydrated radius and hydration shells on ionic permeability during nanofiltration in dead end and cross flow modes, **Separation and Purification Technology**, v. 51, p. 40–47, 2006.
- THANGAMUTHU, R.; SUBRAMANIAN, P.; LAKSHMI, M.; BHATTACHARYA, S.; VARMA, I. K. Effect of Sulfonation on Thermal Properties of Poly (ether imide). **High Performance Polymers**, v. 18, pp. 115 - 126, 2006.
- TRINDADE, A. L. C.; ALMEIDA, K. C. B.; BARBOSA, P. E.; OLIVEIRA, S. M. A. C Tendências temporais e espaciais da qualidade das águas superficiais da sub-bacia do Rio das Velhas, estado de Minas Gerais, **Eng. Sanit. Ambiental**, p. 1 – 12, 2015.
- TUCCI, C. E. M. 1997. Hidrologia: ciência e aplicação. 2.ed. Porto Alegre: ABRH/ Editora da UFRGS, 1997. (Col. ABRH de Recursos Hídricos, v.4.
- UMAR, M.; RODDICK, F.; FAN, L. Impact of coagulation as a pre-treatment for UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-biological activated carbon treatment of a municipal wastewater reverse osmosis concentrate, **Water Research**, v. 88, p. 12 – 9, 2016.
- VAN DER BRUGGEN B., VANDECASTEELE C., Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water industry, **Environmental Pollution**, v. 122, p. 435–445, 2003.
- VESILIND, P. A.; MORGAN, S. M. Introdução à engenharia ambiental. São Paulo: Cengage Learning, 2011.
- VIANA, P.Z. 2004. Biorreator com Membrana Aplicado ao Tratamento de Esgotos Domésticos: Avaliação do Desempenho de Módulos de Membranas com Circulação Externa. 2004. 162 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) Universidade Federal do Rio de Janeiro - COPPE/ UFRJ, Rio de Janeiro.
- VROUWENVELDER, J., VAN PAASSEN, J., WESSELS, L., VAN DAM, A., BAKKER, S. The membrane fouling simulator: a practical tool for fouling prediction and control, **Journal of Membrane Science**. v. 281, p. 316 – 324, 2006.
- VYAS, P.V., *et al.* Studies on heterogeneous cation-exchange membranes. **Reactive and Functional Polymers**, v. 44, p. 101 – 110, 2000.
- WANG, J.; CHU, L. Biological nitrate removal from water and wastewater by solid-phase denitrification process, **Biotechnology Advances**, v. 34, p. 1103 – 1112, 2016.
- WANG, J.; DLAMINI, D.S.; MISHRA, A.K.; PENDERGAST, M.T.M.; WONG, M.C.Y.; MAMBA, B.B.; FREGER, V.; VERLIEFDE, A.R.D.; HOEK, E.M.V. A critical review of transport through osmotic membranes, **Journal of Membrane Science**, v. 454, p. 516 – 537, 2014.
- WANG, X.; ZHANG, X.; WANG, Y.; DU, Y.; FENG, H.; XU, T. Simultaneous recovery of ammonium and phosphorus via the integration of electrodialysis with struvite reactor, **Journal of Membrane Science**, v. 490, p. 65 – 71, 2015.
- WANG, Y.; WANG, Z.; HAN, X.; WANG, J.; WANG, S. Improved flux and anti-biofouling performances of reverse osmosis membrane via surface layer-by-layer assembly, **Journal of Membrane Science**, v. 539, p. 403 - 411, 2017.
- WARSINGER, D., CHAKRABORTY, S., TOWA, E. W., PLUMLEEE, M. H., BELLONAF, C., LOUATIDOU, S., KARIMI, L., MIKELONIS, A. M., ACHILLI, A., GHASSEMI, A., LOKESH P., PADHYE, K., SNYDER, S. A., CURCIO, S., VECITIS, C. D., ARAFAT, H. A., JOHN, H., LIENHARD, V. A. A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse, **Progress in Polymer Science**, In Press, 2018.
- WINGER, G. W.; BODAMER, R. K.; PRIZER, C. J. & HARMON, G.W. "Electrodialysis of water using a multiple membrane cells", **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 47, 1955.
- WON, B., SHON, H., CHO, J. Investigating the relationship between model organic compounds and ultrafiltration membrane fouling, **Desalination Water Treatment**. v. 8, p. 177–187, 2009.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO), Potable reuse: Guidance for producing safe drinking water. Geneva: 2017.
- XU, T., Ion exchange membranes: State of their development and perspective. **Journal of Membrane Science**, v. 263, p. 1-29, 2005.
- XU, X.; HE, Q.; MA, G.; WANG, H.; NIRMALAKHANDAN, N.; XU, P. Separation of mono- and di-valent cations in electrodialysis during brackish water desalination: Bench and pilot-scale studies, **Desalination**, v. 428, p. 146 – 160, 2018.
- YAROSHCHUK A. E. Non-steric mechanisms of nanofiltration: superposition of Donnan and dielectric exclusion, **Separation Purification Technology**, v. 22-23, p. 143–158, 2001.

ZENI, M.; RIVEROS, R.; SOUZA, J. F.; MELLO, K.; MEIRELES, C.; RODRIGUES FILHO, G. Morphologic analysis of porous polyamide 6,6 membranes prepared by phase inversion, **Desalination**, v. 221, p. 294 – 297, 2008.

ZHANG R., SHI W., YU S., WANG W., ZHANG Z., ZHANG B., LI L., BAO X. Influence of salts, anion polyacrylamide and crude oil on nanofiltration membrane fouling during desalination process of polymer flooding produced water, **Desalination**, v. 373, p. 27 – 37, 2015.

ZHANG, W.; MIAO, M.; PAN, J.; SOTTO, A.; SHEN, J.; GAO, C.; VAN DER BRUGGEN, B. Separation of divalent ions from seawater concentrate to enhance the purity of coarse salt by electrodialysis with monovalent-selective membranes, **Desalination**, v. 411, p. 28 – 37, 2017.

ZHANG, Z.; CHEN, A. Simultaneous removal of nitrate and hardness ions from groundwater using electrodeionization, **Separation and Purification Technology**, v. 164, p. 107 – 113, 2016.

