

Avaliação do uso de argilas montmorilonitas modificadas na adsorção de nitrato em meio aquoso

Evaluation of nitrate adsorption from aqueous medium using modified montmorillonites

Iara Jennifer Moura Duarte¹ , Alinne Joyce Rocha Soares¹ ,
Jéssica Rodrigues Carvalho¹ , Hugo Leonardo de Brito Buarque^{1*} 

RESUMO

Este estudo investigou a eficiência da remoção de nitrato em meio aquoso usando adsorção em argilas montmorilonitas comerciais, comparativamente a uma resina aniônica comumente usada nessa operação. Algumas dessas argilas foram intercaladas como o íon hexadeciltrimetilamônio para avaliação. Áreas superficiais específicas, capacidades de troca catiônica e espectros de infravermelho médio foram obtidos para caracterização das argilas. Testes preliminares indicaram a nanoargila funcionalizada com aminopropiltriethoxissilano e octadecilamina como a mais eficiente na adsorção de nitrato, conquanto não tenha superado em eficiência a resina aniônica comercial também testada. Curvas cinéticas e isotermas de equilíbrio de adsorção de nitrato em fase aquosa na nanoargila e na resina comercial foram determinadas e modeladas para comparação, como também para seleção de modelos representativos e para estimativa de propriedades termodinâmicas dos sistemas estudados. Todos os ensaios foram realizados a 25°C e com pH neutro. Isotermas de equilíbrio também foram determinadas a 35 e 45°C. Os resultados obtidos mostram que o processo adsorptivo estudado é físico, espontâneo e favorável tanto para a resina como para a nanoargila, as quais possuem muito boa afinidade com o nitrato. O modelo mais representativo para a cinética foi o de pseudossegunda ordem, enquanto para o equilíbrio foi a isoterma de Freundlich.

Palavras-chave: argila funcionalizada; manancial contaminado; adsorção em fase aquosa.

ABSTRACT

This study investigated the efficiency of nitrate removal in aqueous medium using adsorption on commercial montmorillonites compared to an anionic resin widely used in this operation. Some of these clays were intercalated with hexadecyltrimethylammonium ion for this investigation. Specific surface areas, cation exchange capacities and mid-infrared spectra were determined for clays characterization. Preliminary tests indicated that the nanoclay functionalized with aminopropyltriethoxysilane and octadecylamine was the most efficient in nitrate adsorption, although it did not exceed anionic resin in efficiency. Adsorption kinetic and equilibrium of nitrate from aqueous phase on the nanoclay and anionic resin were determined and modeled for comparison, as well as for the selection of representative models and estimation of thermodynamic properties of the studied systems. All experiments were carried out at 25°C and at pH 7. Equilibrium isotherms were also determined at 35 and 45°C. The obtained results show that the adsorption processes studied are physical, spontaneous and favorable for both the resin and the nanoclay, which have very good affinity with nitrate. The most representative models for the systems were the pseudo-second order kinetic model and the Freundlich equilibrium isotherm.

Keywords: functionalized clay; contaminated supply source; aqueous adsorption.

INTRODUÇÃO

A qualidade das águas está cada vez mais comprometida em decorrência da intensificação das ações antrópicas com o passar dos anos, as quais têm contribuído significativamente para a contaminação de mananciais por diferentes poluentes, entre eles o nitrato (GOMES; BARIZON, 2014; TORRES, 2011). Particularmente, a contaminação de mananciais por nitrato gera uma diversidade de impactos negativos dos pontos de vista

sanitário, ambiental e econômico (MILMILE *et al.*, 2011). Essa realidade é uma preocupação crescente das companhias de saneamento ambiental, em razão do potencial contaminante desse íon e dos aspectos legais e econômicos associados (AGUIAR; SANTIAGO; VASCONCELOS, 2000; COSTA *et al.*, 2012; FREITAS; SALES, 2014).

Portanto, a busca por técnicas de tratamento de mananciais contaminados por nitrato é de grande importância científica e tecnológica,

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - Fortaleza (CE), Brasil.

*Autor correspondente: hbuarque@ifce.edu.br

Recebido: 09/08/2016 - Aceito: 14/09/2017 - Reg. ABES: 167642

particularmente pela difícil remoção desse contaminante por meio de tecnologias comumente utilizadas nas estações de tratamento de água, como a filtração (HARO, 2011). Nesse contexto, a adsorção se destaca como uma das técnicas mais promissoras para a remoção seletiva de diversos contaminantes em água, haja vista que em muitos estudos se apresenta como uma técnica efetiva, econômica, versátil e simples (SHARMA *et al.*, 2011).

Entre tantos adsorventes avaliados para a remoção de contaminantes de solução aquosa, a montmorilonita tem chamado a atenção por ser relativamente barata, de fácil obtenção e por suas capacidades de adsorção tipicamente elevadas (VIMONSES *et al.*, 2009; BHARDWAJ *et al.*, 2012). As propriedades superficiais dessa argila podem ser modificadas, atribuindo características mais apropriadas para adsorção de diferentes tipos de espécies químicas a esse material, inclusive certos ânions e compostos orgânicos (SANTOS, 1989). Nesse contexto, diversos estudos têm comprovado a eficácia das argilas montmorilonitas modificadas na adsorção de nitrato (BAGHERIFAM *et al.*, 2014; LI; LI; MENG, 2010; XI; MALLAVARAPU; NAIDU, 2010; BHARDWAJ *et al.*, 2012; SELIEM *et al.*, 2013; MENA-DURAN *et al.*, 2007; BEKELE; FAYE; FERNANDEZ, 2014).

Assim, as argilas modificadas podem representar uma alternativa viável e de baixo custo para o tratamento de mananciais contaminados por nitrato. Dessa forma, este estudo avaliou o potencial de argilas montmorilonitas comerciais na remoção por adsorção de nitrato em meio aquoso, sob condições ambientes e pH neutro. Dados cinéticos e isotermas foram determinados e modelados para a adsorção de nitrato na argila melhor avaliada. Os mesmos dados também foram obtidos para uma resina de troca iônica, comercialmente usada na remoção de nitrato, para fins de comparação com as argilas avaliadas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais utilizados

Duas argilas modificadas comerciais foram utilizadas neste estudo: uma montmorilonita acidificada K 10 (MK10) e uma nanoargila funcionalizada (MAO) com aminopropiltriétoxisilano (0,5–5%) e octadecilamina (15–35%), ambas da marca Aldrich.

Outras duas argilas comerciais, constituídas predominantemente de montmorilonitas sódicas, foram utilizadas nos ensaios adsorptivos: uma bentonita natural Creme (BCN) e uma bentonita natural Fungel (BFN), que foram gentilmente cedidas pela Brasil Minas Ltda e pela Empresa Brasileira de Minérios Ltda, respectivamente. Ressalte-se que essas bentonitas foram ensaiadas tanto na sua forma natural como modificada com um sal quaternário de amônio: o brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA). Ainda, uma quinta montmorilonita modificada também foi avaliada neste estudo, obtida a partir da intercalação do cátion do HDTMA na argila MK10.

Adicionalmente, de modo a servir de referência na determinação da viabilidade do uso das argilas testadas no processo de tratamento de águas com teores indesejáveis de nitrato, uma resina de troca aniônica comercial A520E (RAC), da marca Purolite, com especificação de umidade de 50%, usada industrialmente para tratar águas contaminadas por nitrato, foi avaliada na remoção desse ânion.

Modificação das argilas naturais e da argila montmorilonita acidificada K 10

As bentonitas naturais (Creme e Fungel) e a MK10 foram modificadas superficialmente com o HDTMA, com o intuito de melhorar sua capacidade de adsorção de nitrato, produzindo argilas aqui denominadas bentonita Creme modificada (BCM), bentonita Fungel modificada (BFM) e MK10 modificada (MKM).

As modificações foram realizadas seguindo adaptações das metodologias de Bhardwaj *et al.* (2012), na obtenção da BCM e da BFM, e de Bagherifam *et al.* (2014), na produção da MKM. Dessa forma, as bentonitas naturais foram modificadas utilizando solução de HDTMA com concentração que levou em consideração a capacidade de troca catiônica (CTC) dessas argilas. Nesse procedimento, 5 g das argilas a serem modificadas foram misturados com solução alcoólica de HDTMA; a mistura foi agitada, a 70°C, em câmara incubadora por 48 horas, depois centrifugada por 15 minutos (2.000 rpm) e lavada vigorosamente em solução água-etanol 1:1, até remoção de todo o sal quaternário. Finalmente, foi filtrada e seca sob vácuo a 60°C por 24 horas.

Caracterização das argilas

A determinação da CTC das argilas a serem modificadas, com o intuito de calcular as concentrações da solução do sal de intercalação, como também da argila MAO, foi conduzida por meio de ensaios de adsorção de azul de metileno (método da mancha), baseados no procedimento citado por Yukselen e Kaya (2008). As áreas superficiais específicas (ASE) dessas argilas também foram determinadas pelo método da mancha com azul de metileno (SANTAMARINA *et al.*, 2002; YUKSELEN; KAYA, 2008).

Ainda, espectrogramas de infravermelho médio (4.000–400 cm^{-1}) também foram determinados para todas as argilas avaliadas, em espectrofotômetro FTIR, marca Shimadzu modelo IRAffinity-1, utilizando o método da pastilha de KBr. A análise dos espectrogramas obtidos buscou confirmar os grupos funcionais superficiais esperados para os argilominerais investigados, inclusive aqueles que constatariam a intercalação do cátion do HDTMA nas argilas modificadas com esse sal.

Quantificação do nitrato nos experimentos

A determinação da concentração inicial ou residual de nitrato nos ensaios realizados foi conduzida por espectrofotometria de absorção molecular no ultravioleta (220 nm), seguindo o método 4500- NO_3^- B disponível

em Eaton *et al.* (2005), utilizando cubeta de quartzo de 1 cm de caminho ótico e espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo UV1602PC.

É importante mencionar que todas as amostras, alíquotas e soluções de referência a serem quantificadas, em termos de nitrato, foram previamente centrifugadas a 2.000 rpm por 15 minutos e depois filtradas em filtro para seringa (porosidade de 0,45 µm).

Estudos de adsorção

Inicialmente, testes preliminares de adsorção foram realizados a fim de verificar a efetividade da remoção de nitrato com as argilas naturais e modificadas consideradas neste estudo e com a resina de troca iônica. A partir da seleção da melhor argila nesses testes, dados fundamentais de adsorção (cinética, equilíbrio e termodinâmica) foram determinados em ensaios batelada.

Testes preliminares de adsorção

Os testes preliminares de adsorção foram realizados a fim de verificar a viabilidade da remoção de nitrato com as argilas estudadas comparativamente à remoção obtida com a operação de troca iônica, utilizando a RAC, e selecionar a melhor argila entre as avaliadas.

Nesses ensaios, massas preestabelecidas das argilas (150 e 200 mg), previamente secas em estufa durante 24 horas, ou da resina úmida avaliada (300 e 400 mg) foram adicionadas em distintos frascos erlenmeyer de 250 mL. A umidade média da RAC foi de 50%.

Em seguida, 40 mL de solução de nitrato com concentração de 20 mg N-NO₃ L⁻¹ (88,6 mg NO₃ L⁻¹), com valor de pH previamente ajustado a 7,0 com soluções de NaOH ou HCl, foram adicionados aos erlenmeyers. Esses frascos, após serem hermeticamente fechados, foram imediatamente dispostos em banho-maria metabólico com agitação orbital tipo Dubnoff, mantido em temperatura ambiente (25 ± 2°C) por 72 horas (tempo estimado superior ao tempo de equilíbrio do processo), após o qual as suspensões de argila foram analisadas para quantificação do residual de nitrato, segundo metodologia previamente descrita, e dos percentuais de remoção desse ânion. Todos os ensaios foram realizados em duplicata ou triplicata. Ressalte-se que a concentração de nitrato (20 mg N-NO₃ L⁻¹) usada nesses testes foi estabelecida como o dobro do valor permitido às águas doces que podem ser destinadas ao consumo humano (BRASIL, 2011), de modo a avaliar condições mais extremas que as previstas na legislação para a contaminação de águas naturais por nitrato.

A argila a ser selecionada para os estudos mais detalhados do processo adsorptivo foi aquela que apresentou as maiores remoções de nitrato nesses ensaios preliminares.

Determinação do efeito da dosagem do adsorvente

A avaliação do efeito da dosagem do adsorvente tem por objetivo verificar se, com o aumento da dosagem do adsorvente, é possível remover

o poluente em níveis aceitáveis de acordo com a legislação pertinente (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Neste estudo, o efeito da dosagem do material adsorvente foi avaliado em ensaios adsorptivos, nos quais as massas da argila selecionada variaram de 50 a 300 mg, em intervalos de 50 mg, e para os quais as massas da resina variaram de 100 a 600 mg, em intervalos de 100 mg, que em uma base seca correspondem às mesmas massas de argila. Essas massas foram adicionadas a 40 mL de uma solução de nitrato de sódio, cuja concentração inicial é de 20 mg N-NO₃ L⁻¹ com pH 7,0 ajustado com hidróxido de sódio e/ou ácido clorídrico. É válido mencionar que a concentração final do adsorvente no meio variou de 1,25 a 7,5 g L⁻¹.

As células de adsorção foram mantidas na temperatura de 25 ± 2°C e na agitação de 240 rpm durante 24 horas. Então, alíquotas foram retiradas e os teores residuais de nitrato quantificados, segundo metodologia já descrita, e usados no cálculo dos correspondentes percentuais de remoção. A partir dos resultados desses ensaios, foram determinadas as massas da argila selecionada e da RAC nos demais experimentos adsorptivos (cinética e equilíbrio).

Curvas cinéticas de adsorção

Os ensaios cinéticos foram realizados em modo batelada utilizando como base a metodologia apresentada em Sousa Neto (2012).

Assim, em cada célula experimental foi adicionada uma massa (m_{ads}), predeterminada nos testes de efeito da dosagem, da argila selecionada (nos testes preliminares) ou de RAC. Em seguida, a massa adicionada foi colocada em contato por 24 horas com 20 mL de água bidestilada, cujo pH foi previamente ajustado para valor 7,0 com solução 0,1 mol/L de hidróxido de sódio ou de ácido clorídrico. Após esse tempo, 20 mL de solução aquosa sintética de nitrato (40 mg N-NO₃ L⁻¹) foram acrescentados à célula, de modo que o volume final (V) na célula e a concentração inicial (C_o) de nitrato no meio fossem 40 mL e 20 mg N-NO₃ L⁻¹, respectivamente. As células foram, então, agitadas em banho metabólico Dubnoff (Marca Marconi, modelo MA-095) a 240 rpm em temperatura ambiente (25 ± 2°C). Após intervalos predefinidos de tempo (t), o teor residual de nitrato (C) nas células foi determinado como já descrito anteriormente (reportada em mg NO₃ L⁻¹), e a quantidade (q) adsorvida em um dado intervalo de tempo, em mg NO₃ L⁻¹, foi calculada por meio de um balanço de massa expresso na Equação 1. Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

$$q = \frac{(C_o - C)V}{m_{ads}} \quad (1)$$

As curvas cinéticas obtidas ajustaram um modelo de pseudoprima ordem (PPO), proposto por Lagergren (1898) e expresso na Equação 2, e um de pseudosegunda ordem (PSO), proposto por Ho e McKay (1999) e mostrado na Equação 3, de modo a selecionar o mais adequado na representação da taxa de adsorção, dq/dt, dos sistemas

estudados, a partir de critérios estatísticos: os maiores valores de coeficientes de determinação (R^2) e os menores valores de desvios relativos médios (Δ_r) determinados para os ajustes realizados. Os coeficientes determinados no ajuste dos modelos, as constantes de velocidade k_1 e k_2 e os teores $q_{e,1}$ e $q_{e,2}$ de nitrato sorvido no equilíbrio, também foram usados na comparação entre os dois materiais em relação à remoção de nitrato em meio aquoso. Os índices 1 e 2 nos coeficientes correspondem, respectivamente, aos modelos de PPO e de PSO.

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_{e,1} - q) \quad (2)$$

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_{e,2} - q)^2 \quad (3)$$

O tempo necessário ao equilíbrio também foi avaliado nesses ensaios.

Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção de nitrato na argila selecionada e na RAC, nas temperaturas 25, 35 e 45°C, foram determinadas seguindo-se o mesmo procedimento e nas mesmas condições de pH do meio, agitação e concentração dos adsorventes usadas nos testes cinéticos. Contudo, as concentrações iniciais de nitrato nos ensaios variaram de 5 a 100 mg N-NO₃ L⁻¹ (22 a 443 mg NO₃ L⁻¹) num tempo estabelecido de equilíbrio de 2 horas (determinado nos estudos cinéticos). Todos os experimentos foram realizados em duplicata. A concentração residual de nitrato em equilíbrio (C_e) nas células foi determinada conforme metodologia analítica já descrita. A concentração de nitrato adsorvido no equilíbrio (q_e) foi calculada por meio da Equação 1, em que a concentração residual de nitrato em solução é a concentração em equilíbrio. Os teores de nitrato residual em solução e adsorvido no equilíbrio foram expressos, respectivamente, em mg NO₃ L⁻¹ e em mg NO₃ g⁻¹.

As isotermas de equilíbrio determinadas ajustaram os dois modelos de equilíbrio de adsorção mais empregados (NASCIMENTO *et al.*, 2014): o modelo de isoterma de Freundlich (MIF), proposto em 1906 e mostrado na Equação 4, e o modelo de isoterma de Langmuir (MIL), proposto em 1916 e expresso na Equação 5, com vistas a selecionar o mais adequado na representação do equilíbrio dos sistemas estudados, a partir de critérios estatísticos: os maiores valores de R^2 e os menores valores de Δ_r determinados para os ajustes realizados nessa etapa.

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (4)$$

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

Os coeficientes determinados no ajuste dos modelos — a capacidade máxima de adsorção em monocamada (q_m) e a constante de

afinidade (k_L) da isoterma de Langmuir; e os coeficientes empíricos, k_F e n , da isoterma de Freundlich — também podem ser usados na avaliação do processo adsorptivo estudado.

O coeficiente q_m fornece uma estimativa da capacidade de cobertura superficial específica do adsorvente pelo adsorvato, enquanto a constante k_L indica quão forte é a interação adsorvato-adsorvente (DO, 1998; NASCIMENTO *et al.*, 2014). O coeficiente k_F também está relacionado com a capacidade de adsorção do adsorvente, ao passo que a constante n indica se o processo adsorptivo é favorável ($n \geq 1$) ou desfavorável ($n < 1$) (HAMEED; AHMAD; AZIZ, 2007; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Adicionalmente, os valores da constante de afinidade de Langmuir foram assumidos iguais aos valores da constante de equilíbrio de adsorção dos sistemas nas correspondentes temperaturas e utilizados na estimativa dos seguintes parâmetros termodinâmicos de adsorção (PINHEIRO *et al.*, 2013; HE *et al.*, 2010): variação de entalpia padrão (ΔH°), variação de entropia padrão (ΔS°) e variação de energia livre de Gibbs padrão (ΔG°), por meio das Equações 6 e 7. O fator R na Equação 6 é a constante dos gases ideais, cujo valor é 8,314 J K⁻¹ mol⁻¹ no sistema internacional de unidades, e a variável T , em ambas as equações, é a temperatura termodinâmica do sistema, dada em kelvin nesse mesmo sistema de unidades.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(k_L) \quad (6)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (7)$$

Os valores estimados desses parâmetros termodinâmicos podem ser usados para avaliar a espontaneidade do processo, bem como a intensidade das interações entre o nitrato e os adsorventes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos adsorventes

Os dados de ASE e de CTC para as argilas BCN, BFN, MK10 e MAO utilizadas estão apresentados no gráfico da Figura 1.

As bentonitas sódicas apresentaram valores mais elevados de área superficial e de capacidade de troca de cátions que aqueles obtidos para as montmorilonitas MK10 e MAO. A maior CTC na BCN se deve aos mais elevados teores de sódio nesse argilomineral (CARVALHO; BERTAGNOLLI; SILVA, 2009; DUARTE-NETO *et al.*, 2014; PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008; PATRÍCIO, 2013), enquanto os menores valores para a MAO se devem aos grupos organofílicos de sua estrutura, aos quais normalmente é atribuída uma diminuição da CTC e da área superficial (MORITA; BARBOSA; KLOSS, 2015; PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008).

É importante mencionar que a ASE de $454 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, determinada pelo método da mancha com azul de metileno para a argila MK10, é bem superior ao valor de área superficial BET (220 a $270 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) informado pelo fornecedor, já que o método da mancha, realizado em fase aquosa, contabiliza também a área superficial interna da argila ao promover a troca catiônica com o corante, enquanto a técnica BET só mensura a área superficial externa do material argiloso (SANTAMARINA *et al.*, 2002; YUKSELEN; KAYA, 2008). O valor de CTC obtido para a MK10 também foi relativamente menor que os valores reportados na literatura, variando na faixa entre 80 e $120 \text{ meq (100 g)}^{-1}$ para esse tipo de argila (PEREIRA, 2014). Contudo, como sugere Heller-Kallai (2001), a composição química da montmorilonita pode influenciar sua CTC, e normalmente varia consideravelmente, mesmo em um mesmo depósito de extração. Como já mencionado, os valores de CTC determinados para as argilas BCN, BCM e MK10 foram usados no cálculo da concentração da solução de HDTMA na etapa de modificação dessas argilas.

Os espectros de infravermelho determinados em termos de transmitância para todas as argilas preliminarmente consideradas estão mostrados na Figura 2.

As bandas peculiares à montmorilonita são observadas para todas as amostras na região entre 1.000 e 1.100 cm^{-1} (típicas das ligações Si-O-Si) e em 917 , 797 e 525 cm^{-1} , decorrentes das camadas octaédricas dos aluminossilicatos presentes. Uma banda próxima de 3.626 cm^{-1} , atribuída às vibrações de estiramento do grupo estrutural hidroxílico próprio desse grupo de argilas, também pode ser observada nos espectros obtidos. Ainda, pode-se notar uma banda na região entre 3.400 e 3.465 cm^{-1} , típica de vibrações de estiramento do grupo OH referente à água adsorvida presente em argilas. É interessante observar que as bandas próximas de 2.850 e 2.920 cm^{-1} , características dos modos de vibração simétrico e assimétrico do grupo CH_2 , estão bem destacadas nas argilas modificadas neste estudo e são maiores ainda na MAO, sugerindo maior quantidade dos grupos organofílicos nessa última argila. As bandas observadas entre 1.470 e 1.500 cm^{-1} indicam a presença de vibrações

C-N em aminas terciárias, corroborando a modificação de superfície nas argilas BCM, BFM, MKM e MAO.

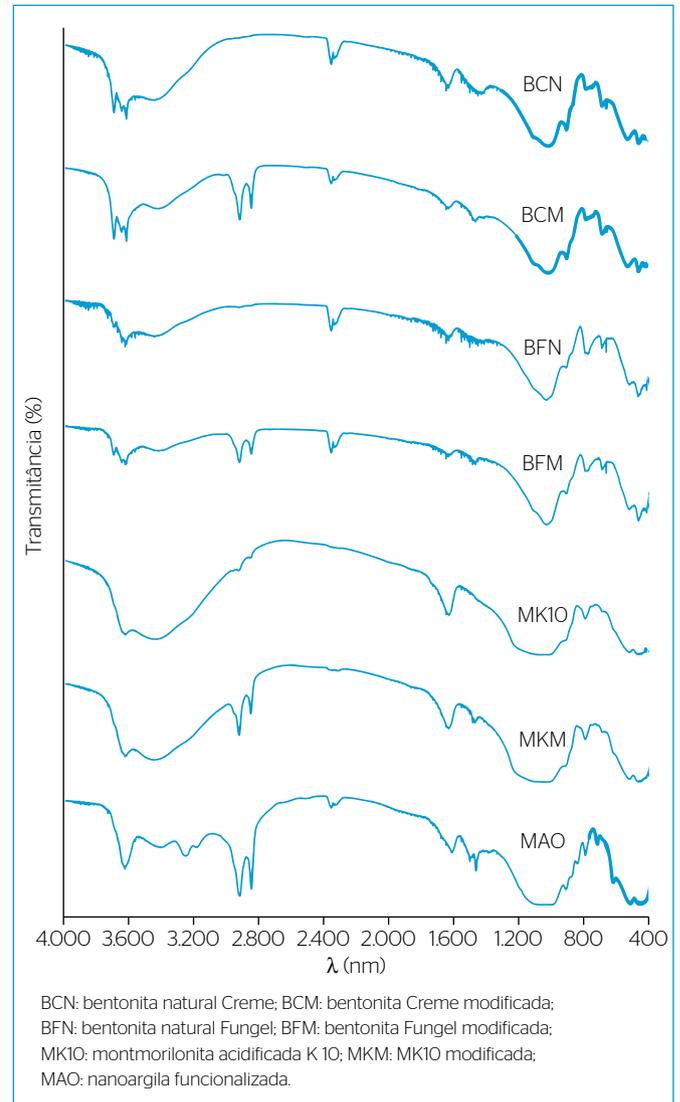


Figura 2 - Espectros de infravermelho médio das argilas BCN, BCM, BFN, BFM, MK10, MKM e MAO avaliadas neste estudo.

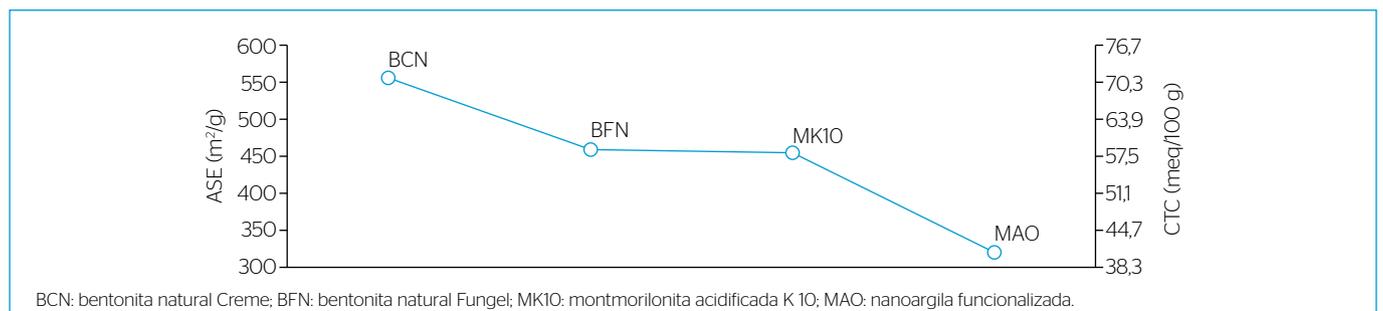


Figura 1 - Valores de área superficial específica e capacidade de troca catiônica das argilas BCN, BFN, MK10 e MAO avaliadas neste estudo.

Experimentos de adsorção

Testes preliminares de adsorção de nitrato nas argilas e na resina

Os resultados dos testes preliminares com as argilas naturais e modificadas (BCN, BFN, BCM, BFM, MK10 e MKM) e com a RAC estão mostrados no diagrama da Figura 3.

Eles indicam baixa afinidade relativa das argilas estudadas com o nitrato em solução aquosa, traduzida em percentuais de remoção bem abaixo do esperado, mesmo para as argilas modificadas, as quais obtiveram resultados menos significativos do que as reportadas por Bhardwaj *et al.* (2012) e Bagherifam *et al.* (2014). Esse fato seria esperado caso não ocorresse a organofiliação das argilas, no entanto tal modificação é confirmada nos espectros de infravermelho médio mostrados na Figura 2 e já discutidos.

Quanto à resina aniônica, é nítida sua elevada eficiência na remoção de nitrato, com percentuais superiores a 96%, os quais são relativamente muito superiores aos apresentados pelas argilas.

Ademais, entre as argilas estudadas, a MAO revelou-se a melhor em termos de remoção do íon contaminante, obtendo-se nesses testes preliminares percentuais de remoção de até 45%. A remoção de nitrato nas demais argilas foi inferior a 20%, inclusive aquelas modificadas com HDTMA, fato surpreendente e que deve ser mais bem estudado, já que não forneceram remoções de nitrato comparáveis com as reportadas na literatura, apresentando-se também inferiores à argila acidificada MK10 nesse aspecto. Portanto, a argila MAO, que demonstrou maior afinidade para adsorção do ânion nitrato, foi selecionada para estudos mais detalhados, tais como a influência da dosagem do adsorvente, a cinética e o equilíbrio de adsorção. Para fins de comparação,

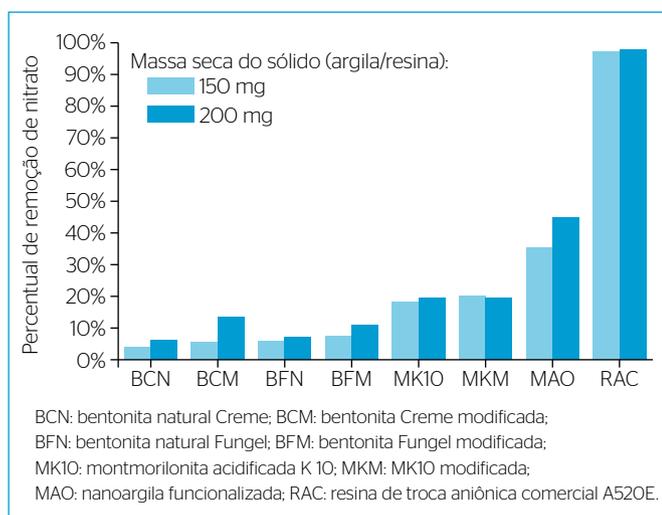


Figura 3 - Percentual de remoção do íon nitrato em solução aquosa nas argilas e na resina avaliadas para concentração inicial de nitrato de 20 mg N-NO₃ L⁻¹ e massas de adsorvente de 150 e 200 mg. Tempo de contato de 72 horas.

a resina aniônica RAC também foi avaliada em condições equivalentes a esses testes adsorptivos na remoção de nitrato. Deve ser mencionado também que argilas com maiores áreas superficiais obtiveram menores remoções de nitrato, evidenciando que a natureza da funcionalização superficial da argila é determinante no processo de adsorção desse íon.

Efeito da dosagem do adsorvente

Os resultados obtidos nessa etapa estão mostrados na Figura 4. Com o aumento da massa seca da argila organofílica MAO e da resina aniônica RAC no meio, de 50 a 300 mg (1,25 a 7,5 g L⁻¹), observou-se aumento contínuo na remoção de nitrato por ambos os materiais. Isso ocorre em razão da maior disponibilidade de sítios de interação presentes neles.

Adicionalmente, é possível perceber que, na faixa considerada de valores de massa de sólido, o aumento da remoção de nitrato pela MAO dá-se de forma mais proeminente que na RAC, haja vista que o gradiente de concentração de nitrato entre as fases líquida e sólida no sistema de troca iônica torna-se progressivamente menor que no sistema adsorptivo com a MAO, em virtude dos residuais mais baixos de nitrato com a resina, à medida que a massa de sólido aumenta. Os resultados observados para a RAC na faixa de concentrações de 1,25 a 2,5 g L⁻¹ (50 a 100 mg de massa seca em 40 mL de solução) são comparáveis àqueles obtidos por Nur *et al.* (2015), os quais obtiveram remoções de 75 a 86% para concentrações de resina variando de 1,0 a 3,0 g L⁻¹.

Assim, considerando que nesses ensaios uma concentração de MAO de 5 g L⁻¹ (200 mg de massa) fornece remoções de nitrato superiores a 50%, a partir de uma solução de 20 mg N-NO₃ L⁻¹, resultando em teores residuais aceitáveis de nitrato em água para fins de potabilidade (BRASIL, 2011), estabeleceu-se utilizar nos demais experimentos de adsorção esse valor de massa de MAO. Também, para fins de comparação, a mesma concentração de 5 g L⁻¹ de RAC foi utilizada em testes adsorptivos.

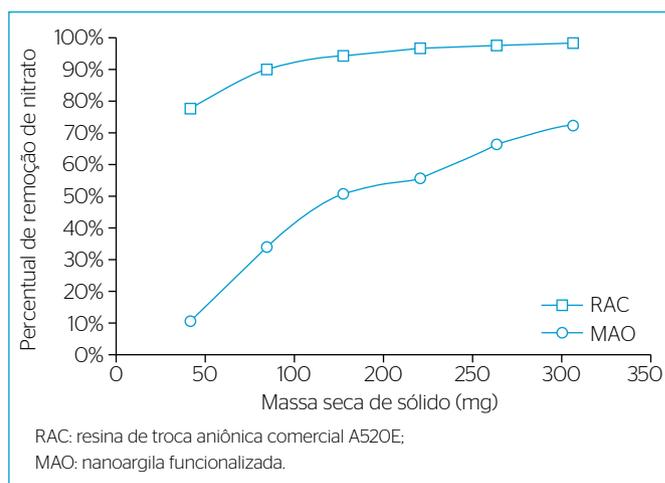


Figura 4 - Percentual de remoção de nitrato usando diferentes massas da MAO e da RAC. Volume e concentração da solução adsorptiva: 40 mL e 20 mg N-NO₃ L⁻¹, respectivamente. Tempo de contato de 24 horas.

Dados cinéticos

As curvas cinéticas experimentais obtidas neste estudo, junto ao modelo de PSO ajustado a elas, estão apresentadas no diagrama da Figura 5. Os valores dos parâmetros dos modelos PPO e PSO ajustados aos dados experimentais, bem como os coeficientes de determinação e os desvios relativos médios para o ajuste, são mostrados na Tabela 1.

Inicialmente, é possível afirmar, a partir dos dados cinéticos determinados, que, nas condições dos ensaios, o tempo de equilíbrio

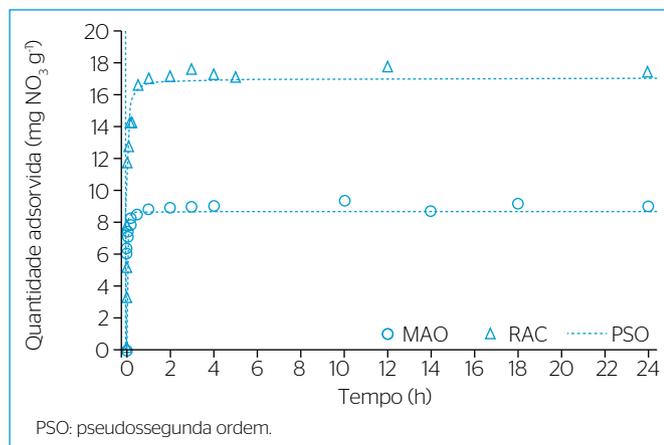


Figura 5 - Curvas cinéticas de adsorção em fase aquosa de nitrato em nanoargila funcionalizada (MAO) e em resina de troca aniônica comercial A520E (RAC). Volume e concentração inicial da solução sintética de nitrato: 40 mL e 20 mg N-NO₃ L⁻¹ (88,6 mg NO₃ L⁻¹), respectivamente. Concentração adsorvente de 5 g L⁻¹. pH e temperatura: 7,0 e 25°C, respectivamente. Agitação orbital de 240 rpm. Os símbolos no gráfico são os dados experimentais. As linhas tracejadas correspondem ao modelo PSO ajustado aos dados.

Tabela 1 - Valores dos parâmetros dos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudosseguenda ordem ajustados aos dados experimentais cinéticos para os sólidos (MAO e RAC) a 25°C, agitação orbital de 240 rpm e pH 7,0, e estatísticas (coeficientes de determinação e desvios relativos médios) determinadas para os correspondentes ajustes.

Sólido	Modelo	Parâmetros*	R ²	Δ _r (%)
MAO	PPO	q _{ei} = (8,42 ± 0,23) mg NO ₃ g ⁻¹ k ₁ = (3,45 ± 0,77) min ⁻¹	0,8488	9,2
	PSO	q _{e2} = (8,64 ± 0,18) mg NO ₃ g ⁻¹ k ₂ = (0,64 ± 0,15) g mg NO ₃ ⁻¹ min ⁻¹		
RAC	PPO	q _{ei} = (16,32 ± 0,41) mg NO ₃ g ⁻¹ k ₁ = (0,61 ± 0,09) min ⁻¹	0,9463	8,7
	PSO	q _{e2} = (17,01 ± 0,24) mg NO ₃ g ⁻¹ k ₂ = (0,05 ± 0,005) g mg NO ₃ ⁻¹ min ⁻¹		

R²: coeficiente de determinação; Δ_r: desvio relativo médio; MAO: nanoargila funcionalizada; RAC: resina de troca aniônica comercial A520E; PPO: pseudoprimeira ordem; PSO: pseudosseguenda ordem; q_{ei}: teor de nitrato sorvido no equilíbrio no modelo cinético de pseudoprimeira ordem; k₁: constantes de velocidade no modelo cinético de pseudoprimeira ordem; q_{e2}: teor de nitrato sorvido no equilíbrio no modelo cinético de pseudoprimeira ordem; k₂: constantes de velocidade no modelo cinético de pseudosseguenda ordem; *o erro padrão de cada estimativa de parâmetro é mostrado após o símbolo ± (à direita).

é atingido em aproximadamente 120 minutos, com percentuais de remoção de nitrato de 53 e 97% para a MAO e para a RAC, respectivamente. Nur *et al.* (2015) também observaram tempos de equilíbrio de 2 horas para a adsorção de nitrato na RAC, em condições próximas às aqui utilizadas.

Em relação aos dois modelos cinéticos testados, ambos foram satisfatórios. Os estudos cinéticos de Nur *et al.* (2015) com a RAC também mostraram que o PPO e o PSO se adequam bem ao sistema com a resina. Contudo, pode-se afirmar que, de maneira geral, o modelo que melhor se ajusta a ambos os sistemas cinéticos aqui estudados, com maiores R² e menores Δ_r, é o modelo de PSO, podendo ser usado em cálculos de projeto, no contexto das condições operacionais testadas. Vale a pena comentar que a boa representação dos dados cinéticos com tais modelos, especialmente com o PSO, é ressaltada por Tien e Ramarao (2017).

Os parâmetros cinéticos determinados demonstram que a velocidade de adsorção na argila é maior que na resina, haja vista as maiores constantes cinéticas (k₁ e k₂) obtidas para a MAO. Entretanto, a capacidade de remoção de nitrato da RAC no equilíbrio, notadamente superior à da argila investigada, nas condições experimentais consideradas, reforça o entendimento de que a resina usada ainda é mais eficiente na remoção de nitrato que a argila selecionada, com percentuais superiores a 95% para a RAC contra percentuais de remoção menores que 60% para a argila, após o tempo de equilíbrio. Estudos mais aprofundados devem permitir uma otimização das condições operacionais em que a MAO possa se tornar mais competitiva em relação à RAC.

Isotermas na adsorção

As isotermas experimentais de adsorção obtidas para a MAO e a RAC, nas temperaturas 25, 35 e 45°C, junto ao MIF ajustado aos dados, estão mostradas no diagrama da Figura 6. Os valores dos coeficientes dos modelos MIF e MIL ajustados, como também os correspondentes R² e Δ_r dos ajustes realizados, estão reportados na Tabela 2.

A partir das curvas de equilíbrio mostradas fica evidente que a capacidade adsorvente da argila selecionada é bem inferior que a apresentada pela resina, que é industrialmente usada na remoção de nitrato de águas. Estudos complementares devem ser conduzidos com o intuito de avaliar a eficiência de ambos os adsorventes na presença de outros ânions, tais como cloreto e sulfato que, em geral, competem com o nitrato no processo estudado, diminuindo a eficiência de remoção desse contaminante com esses adsorventes.

Dos modelos de equilíbrio avaliados, o MIF foi o que melhor representou os sistemas estudados, já que forneceu os menores Δ_r e, em geral, os maiores valores de R², sugerindo que haja uma heterogeneidade superficial não negligenciável nos adsorventes. Apesar disso, os coeficientes do modelo de Langmuir podem ser avaliados e utilizados no maior entendimento do processo, haja vista que esse

modelo não produz desvios muito elevados em toda a faixa de dados experimentais. Os maiores desvios são encontrados para ambos os modelos na região de baixas concentrações de nitrato.

Os valores de *n*, maiores que a unidade, indica adsorção favorável do nitrato em ambos os materiais nas condições avaliadas, fato também observado em outros estudos, tanto com a RAC (NUR *et al.*, 2012) como com argilas organofuncionalizadas (BHARDWAJ *et al.*, 2012; BAGHERIFAM *et al.*, 2014). Ressalta-se que as boas capacidades máximas de adsorção estimadas pelo MIL para a adsorção de nitrato a 25°C na MAO são da mesma ordem de grandeza dos valores encontrados nos estudos de Bagherifam *et al.* (2014) para outra montmorilonita organofílica modificada, consideradas as diferenças nas condições experimentais utilizadas nesses estudos. Os valores determinados para a remoção de nitrato com a RAC também são próximos daqueles obtidos por Nur *et al.* (2015) para a mesma resina aniônica.

Ademais, o emprego da Equação 8, obtida da combinação das Equações 6 e 7, no ajuste linearizado dos dados apresentados na Figura 7, obtidos na modelagem dos dados de equilíbrio com o MIL, tomando-se os valores de *k_L* em L mol⁻¹, fornecem as propriedades termodinâmicas mostradas na Tabela 3.

$$\ln(k_L) = -\frac{H^\circ}{RT} + \frac{S^\circ}{R} \tag{8}$$

Os valores de Δ*G*^o estimados confirmam a adsorção de nitrato na argila selecionada e na resina como um processo espontâneo na faixa de temperaturas considerada no estudo. Os valores obtidos de Δ*H*^o,

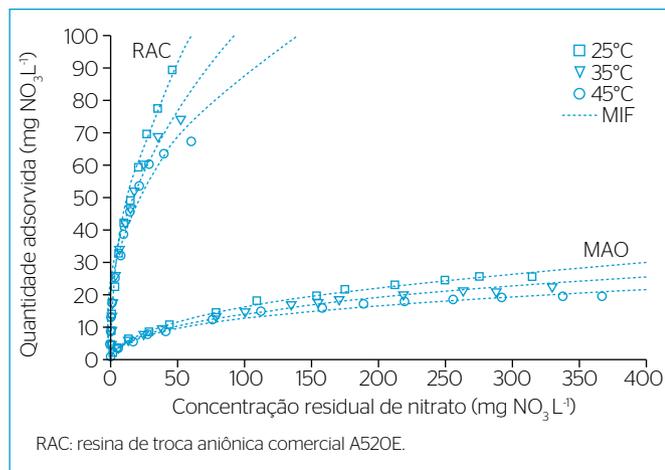


Figura 6 - Isothermas de equilíbrio de adsorção em fase aquosa de nitrato em nanoargila funcionalizada (MAO). Volume da solução sintética de nitrato de 40 mL e concentrações iniciais de nitrato na faixa de concentração de 5 a 100 mg N-NO₃ L⁻¹ (22 a 443 mg NO₃ L⁻¹). Agitação orbital de 240 rpm. Concentração do adsorvente: 5 g L⁻¹. pH e temperatura do meio: 7,0 e 25°C, respectivamente. Tempo mínimo de equilíbrio: 2 horas. Os símbolos no gráfico são os dados experimentais. As linhas tracejadas correspondem ao modelo de isoterma de Freundlich (MIF) ajustado aos dados.

bem menores que 40 kJ mol⁻¹, sugerem que a adsorção entre o íon e os adsorventes é de natureza física (ARAÚJO *et al.*, 2009). Os valores positivos de Δ*S*^o refletem a boa afinidade desses adsorventes em relação ao nitrato (BHARDWAJ *et al.*, 2012). Os maiores valores de Δ*H*^o e de Δ*S*^o na RAC em relação à MAO corroboram a maior eficiência da primeira na remoção do íon contaminante estudado.

CONCLUSÕES

Neste estudo, uma nanoargila montmorilonita aminofuncionalizada comercial demonstrou ser a mais eficiente, mesmo com a menor área

Tabela 2 - Valores dos parâmetros dos modelos de isoterma modelo de isoterma de Freundlich (MIF) e modelo de isoterma de Langmuir (MIL) ajustados aos dados experimentais de equilíbrio para os adsorventes nanoargila funcionalizada (MAO) e resina de troca aniônica comercial A520E (RAC) nas temperaturas 25, 35 e 45°C e estatísticas determinadas para os correspondentes ajustes.

Sólido	Temp. (°C)	Modelo	Parâmetros*	R ²	Δ (%)
MAO	25	MIF	$k_F = (1,93 \pm 0,40) \text{ mg}^{0,539} \text{ g}^{-1} \text{ L}^{-0,461}$ $n = 2,17 \pm 0,19$	0,9925	5,3
		MIL	$k_L = (0,0113 \pm 0,0033) \text{ L mg}^{-1}$ $q_m = (32,68 \pm 3,30) \text{ mg g}^{-1}$	0,9858	14
	35	MIF	$k_F = (2,12 \pm 0,39) \text{ mg}^{0,587} \text{ g}^{-1} \text{ L}^{-0,413}$ $n = 2,42 \pm 0,21$	0,9901	5,2
		MIL	$k_L = (0,0146 \pm 0,0038) \text{ L mg}^{-1}$ $q_m = (25,95 \pm 2,10) \text{ mg g}^{-1}$	0,9822	8,0
	45	MIF	$k_F = (2,19 \pm 0,53) \text{ mg}^{0,618} \text{ g}^{-1} \text{ L}^{-0,382}$ $n = 2,62 \pm 0,31$	0,9841	9,4
		MIL	$k_L = (0,0168 \pm 0,0038) \text{ L mg}^{-1}$ $q_m = (22,61 \pm 1,40) \text{ mg g}^{-1}$	0,9888	16
RAC	25	MIF	$k_F = (14,4 \pm 1,7) \text{ mg}^{0,526} \text{ g}^{-1} \text{ L}^{-0,474}$ $n = 2,11 \pm 0,16$	0,9945	7,8
		MIL	$k_L = (0,0653 \pm 0,040) \text{ L mg}^{-1}$ $q_m = (111,6 \pm 27,8) \text{ mg g}^{-1}$	0,9512	28
	35	MIF	$k_F = (15,2 \pm 1,9) \text{ mg}^{0,583} \text{ g}^{-1} \text{ L}^{-0,417}$ $n = 2,40 \pm 0,23$	0,9902	8,9
		MIL	$k_L = (0,102 \pm 0,046) \text{ L mg}^{-1}$ $q_m = (84,75 \pm 13,2) \text{ mg g}^{-1}$	0,9653	22
	45	MIF	$k_F = (16,1 \pm 2,8) \text{ mg}^{0,630} \text{ g}^{-1} \text{ L}^{-0,370}$ $n = 2,70 \pm 0,38$	0,9788	13
		MIL	$k_L = (0,126 \pm 0,046) \text{ L mg}^{-1}$ $q_m = (74,96 \pm 8,42) \text{ mg g}^{-1}$	0,9740	21

R²: coeficiente de determinação; Δ: desvio relativo médio; *k_F* e *n*: coeficientes empíricos do modelo de isoterma de Freundlich; *k_L*: constante de afinidade do modelo de isoterma de Langmuir; *q_m*: capacidade máxima de adsorção em monocamada do modelo de isoterma de Langmuir; *o erro padrão de cada estimativa de parâmetro é mostrado após o símbolo ± (à direita).

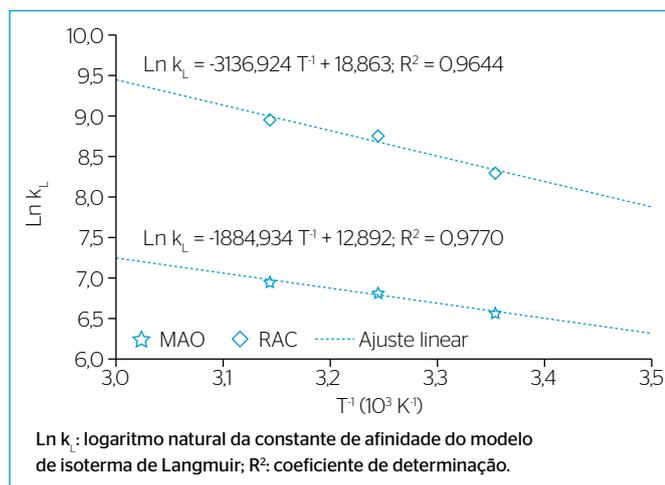


Figura 7 – Ajuste dos dados linearizados de k_L em função da temperatura termodinâmica na adsorção de nitrato nos adsorventes nanoargila funcionalizada (MAO) e resina de troca aniônica comercial A520E (RAC) e nas condições experimentais ensaiadas.

superficial, entre as demais testadas, na remoção de nitrato por adsorção, conquanto não tenha sido superior em eficiência a uma resina aniônica comercialmente usada para esse fim.

Os dados cinéticos e de equilíbrio determinados e modelados mostram que a adsorção na faixa de temperatura entre 25 e 45°C é espontânea e favorável tanto para a resina como para a nanoargila. Os modelos mais representativos para a cinética e o equilíbrio dos sistemas estudados foram, respectivamente, o de PSO e o MIF. O equilíbrio dos sistemas estudados é atingido em, aproximadamente, 2 horas.

Tabela 3 – Valores dos parâmetros termodinâmicos determinados a partir dos parâmetros k_L do modelo de isoterma de Langmuir (MIL) ajustados aos dados experimentais de equilíbrio para os sólidos (MAO e RAC) nas temperaturas 25, 35 e 45°C e estatísticas (coeficientes de determinação e desvios relativos médios) determinadas para os correspondentes ajustes.

Sólido	Temp. (°C)	k_L (L mol ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
MAO	25	701,22	-16,24	15,67	107,18
	35	907,06	-17,45		
	45	1042,22	-18,38		
RAC	25	4047,36	-20,59	26,08	156,82
	35	6349,42	-22,43		
	45	7823,16	-23,71		

k_L : constante de afinidade do modelo de isoterma de Langmuir; ΔG° : variação de energia livre de Gibbs padrão; ΔH° : variação de entalpia padrão; ΔS° : variação de entropia padrão; MAO: nanoargila funcionalizada; RAC: resina de troca aniônica comercial A520E; *o erro padrão de cada estimativa de parâmetro é mostrado após o símbolo \pm (à direita).

As propriedades termodinâmicas obtidas também evidenciam a ocorrência de uma fisissorção com muito boa afinidade de ambos os adsorventes com o íon nitrato.

FONTE DE FINANCIAMENTO

Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, R.B.; SANTIAGO, M.M.F.; VASCONCELOS, S.M.S. (2000) Potabilidade das águas subterrâneas no litoral do município de Caucaia-Ceará. *Águas Subterrâneas*, supl.
- ARAÚJO, A.L.P.; SILVA, M.C.C.; GIMENES, M.L.; BARROS, M.A.S.D. (2009) Estudo termodinâmico da adsorção de zinco em argila bentonita bofe calcinada. *Scientia Plena*, v. 5, n. 12. Disponível em: <<https://www.scienciaplena.org.br/sp/article/view/680/350>>. Acesso em: 12 set. 2017.
- BAGHERIFAM,S.;KOMARNENI,S.;LAKZIAN,A.;FOTOVAT,A.;KHORASANI,R.; HUANG, W; MA, J; HONG, S; CANNON, F.S; WANG, Y. (2014) Highly selective removal of nitrate and perchlorate by organoclay. *Applied Clay Science*, v. 95, p. 126-132. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.03.021>
- BEKELE, W; FAYE, G; FERNANDEZ, N. (2014) Removal of nitrate ion from aqueous solution by modified Ethiopian bentonite clay. *International Journal of Research in Pharmacy and Chemistry*, v. 4, n. 1, p. 192-201.
- BHARDWAJ, D; SHARMA, M; SHARMA, P; TOMAR, R. (2012) Synthesis and surfactant modification of clinoptilolite and montmorillonite for the removal of nitrate and preparation of slow release nitrogen fertilizer. *Journal of Hazardous Materials*, v. 227-228, p. 292-300. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.058>
- BRASIL. (2011) Ministério da Saúde. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Secretaria de Vigilância em Saúde. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília, seção 1, p. 39-46.
- CARVALHO, C.D; BERTAGNOLLI, C; SILVA, M.G.C. (2009) Preparação e caracterização de argilas organofílicas do tipo BOFE. *In: CONGRESSO*

- BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 8, 2009, Uberlândia. *Anais...* Rio de Janeiro: ABES.
- COSTA, C.L.; LIMA, R.F.; PAIXÃO, G.C.; PANTOJA, L.D.M. (2012) Avaliação da qualidade das águas subterrâneas em poços do estado do Ceará, Brasil. *Semina: Ciências Biológicas e da Saúde*, v. 33, n. 2, p. 171-180. <http://dx.doi.org/10.5433/1679-0367.2012v33n2p171>
- DO, D.D. (1998) *Adsorption analysis: equilibria and kinetics*. Londres: Imperial College Press. v. 2. (Series on Chemical Engineering).
- DUARTE-NETO, J.F.; CARTAXO, J.M.; NEVES, G.A.; MENEZES, R.R. (2014) Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 9, n. 1, p. 51-59.
- EATON, A.D.; CLESCERI, L.S.; RICE, E.W.; GREENBERG, A.B. (Orgs.). (2005) *Standard methods for examination of water and wastewater*. 21a. ed. Washington, DC.: American Public Health Association.
- FREITAS, I.; SALES, M.V. (2014) Avaliação de resina básica fortemente aniônica para remoção de nitrato através de ensaio em ETA piloto. In: SIMPÓSIO ÍTALO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 12., 2014, Natal. *Anais...* Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental.
- GOMES, M.A.F.; BARIZON, R.R.M. (2014) *Panorama da contaminação ambiental por agrotóxicos e nitrato de origem agrícola no Brasil: cenário 1992/2011*. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente. 35 p. (Documentos 98).
- HAMEED, B.H.; AHMAD, A.A.; AZIZ, N. (2007) Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash. *Chemical Engineering Journal*, v. 133, n. 1-3, p. 195-203. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2007.01.032>
- HARO, N.K. (2011) *Avaliação da remoção de íons nitrato utilizando carvão ativado modificado com diferentes reagentes com o sólido sorvente*. 44 f. Monografia (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- HE, J.; HONG, S.; ZHANG, L.; GAN, F.; HO, Y.S. (2010) Equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of methylene blue onto rectorite. *Fresenius Environmental Bulletin*, v. 19, n. 11, p. 2651-2656.
- HELLER-KALLAI, L. (2001) Protonation-deprotonation of dioctahedral smectites. *Applied Clay Science*, v. 20, n. 1-2, p. 27-38. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(01\)00038-2](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00038-2)
- HO, Y.S.; MCKAY, G. (1999) Comparative sorption kinetic studies of dye and aromatic compounds onto fly ash. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, v. 34, n. 5, p. 1179-1204. <https://doi.org/10.1080/10934529909376889>
- LAGERGREN, S. (1898) Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, v. 24, n. 4, p. 1-39.
- LI, J.; LI, Y.; MENG, Q. (2010) Removal of nitrate by zero-valent iron and pillared bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 174, n. 1-3, p. 188-193. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.035>
- MENA-DURAN, C.J.; KOU, M.S.; LOPEZ, T.; AZAMAR-BARRIOS, J.A.; AGUILAR, D.H.; DOMÍNGUEZ, M.I.; ODRIOZOLA, J.A.; QUINTANA, P. (2007) Nitrate removal using natural clays modified by acid thermoactivation. *Applied Surface Science*, v. 253, n. 13, p. 5762-5766. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.12.103>
- MILMILE, S.N.; PANDE, J.V.; KARMAKAR, S.; BANSIWAL, A.; CHAKRABARTI, T.; BINIWALE, R.B. (2011) Equilibrium isotherm and kinetic modeling of the adsorption of nitrates by anion exchange Indion NSSR resin. *Desalination*, v. 276, n. 1-3, p. 38-44. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.015>
- MORITA, R.Y.; BARBOSA, R.V.; KLOSS, J.R. (2015) Caracterização de bentonitas sódicas: efeito do tratamento com surfactante orgânico livre de sal de amônio. *Revista Virtual de Química*, v. 7, n. 4, p. 1286-1298. <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20150071>
- NASCIMENTO, R.F.; LIMA, A.C.A.; VIDAL, C.B.; MELO, D.Q.; RAULINO, G.S.C. (2014) *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza: Imprensa Universitária.
- NUR, T.; JOHIR, M.A.H.; LOGANATHAN, P.; VIGNESWARAN, S.; KANDASAMY, J. (2012) Effectiveness of purolite A500PS and A520E ion exchange resins on the removal of nitrate and phosphate from synthetic water. *Desalination and Water Treatment*, v. 47, n. 1-3, p. 50-58. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.696424>
- NUR, T.; SHIM, W.G.; LOGANATHAN, P.; VIGNESWARAN, S.; KANDASAMY, J. (2015) Nitrate removal using Purolite A520E ion exchange resin: batch and fixed-bed column adsorption modelling. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 12, n. 4, p. 1311-1320. <http://dx.doi.org/10.1007/s13762-014-0510-6>
- PAIVA, L.B.; MORALES, A.R.; DÍAZ, F.R.V. (2008) Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica*, v. 54, n. 330, p. 213-226. <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132008000200012>
- PATRÍCIO, J.S. (2013) *Caracterização de argilas naturais e ativadas aplicadas na clarificação de óleo de soja*. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- PEREIRA, J.M.J. (2014) *Produção de monoglicéridos através de catalisadores de argila*. Dissertação (Mestrado em Bioquímica Aplicada) - Universidade da Madeira, Funchal.
- PINHEIRO, M.H.T.; LEMOS, V.P.; DANTAS, K.D.G.F.; VALENTIM, T.L. (2013) Especificação e quimissorção de Pb (II) em rejeito de caulim. *Química Nova*, v. 36, n. 2, p. 272-278. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422013000200013>
- SANTAMARINA, J.C.; KLEIN, K.A.; WANG, Y.H.; PRENCKE, E. (2002) Specific surface: determination and relevance. *Canadian Geotechnical Journal*, v. 39, n. 1, p. 233-241. <https://doi.org/10.1139/t01-077>
- SANTOS, P.S. (1989) *Ciência e tecnologia de argilas*. 2a. ed. São Paulo: Edgard Blücher. v. 1.

- SELIEM, M.K.; KOMARNENI, S.; BYRNE, T.; CANNON, F.S.; SHAHIEN, M.G.; KHALIL, A.A.; EL-GAID, I.A. (2013) Removal of nitrate by synthetic organosilicas and organoclay: kinetic and isotherm studies. *Separation and Purification Technology*, v. 110, p. 181-187. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.03.023>
- SHARMA, P.; KAUR, H.; SHARMA, M.; SAHORE, V. (2011) A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 183, n. 1-4, p. 151-195. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-1914-0>
- SOUSA NETO, V.O. (2012) Modificação química da casca do coco bruto (*Cocos Nucifera*) para remoção de Cu (II) de efluente sintético e industrial: estudo de isoterma de adsorção, cinética e coluna de leito fixo. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
- TIEN, C.; RAMARAO, B.V. (2017) On the significance and utility of the Lagergren model and the pseudo second-order model of batch adsorption. *Separation Science and Technology*, v. 52, n. 6, p. 975-986. <https://doi.org/10.1080/01496395.2016.1274327>
- TORRES, R.M. (2011) *Remoção biológica de nitrato em água de abastecimento humano utilizando o endocarpo de coco como fonte de carbono*. 42 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- VIMONSES, V.; JIN, B.; CHOW, C.W.K.; SAINT, C. (2009) Enhancing removal efficiency of anionic dye by combination and calcinations of clay materials and calcium hydroxide. *Journal of Hazardous Materials*, v. 171, n. 1-3, p. 941-947. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.094>
- XI, Y.; MALLAVARAPU, M.; NAIDU, R. (2010) Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption. *Applied Clay Science*, v. 48, n. 1-2, p. 92-96. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.047>
- YUKSELEN, Y.; KAYA, A. (2008) Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils. *Engineering Geology*, v. 102, n. 1, p. 38-45. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enggeo.2008.07.002>

