



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA E GESTÃO AMBIENTAL

IARA JENNIFER MOURA DUARTE

ARGILAS MONTMORILONITAS MODIFICADAS APLICADAS NA ADSORÇÃO
DO ÂNION NITRATO EM FASE AQUOSA

FORTALEZA

2016

IARA JENNIFER MOURA DUARTE

ARGILAS MONTMORILONITAS MODIFICADAS APLICADAS NA ADSORÇÃO DO
ÂNION NITRATO EM FASE AQUOSA

Dissertação submetida à Coordenação do
Curso de Pós-Graduação em Tecnologia e
Gestão Ambiental do Instituto Federal do
Ceará como requisito para obtenção do título
de Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Hugo Leonardo de Brito
Buarque
Coorientador: Dr. Manoel do Vale Sales

FORTALEZA
2016

Catálogo na fonte: Biblioteca Waldyr Diogo de Siqueira

D812a Duarte, Iara Jennifer Moura.
Argilas montmorilonitas modificadas aplicadas na adsorção do ânion nitrato em fase aquosa/ Iara Jennifer Moura Duarte. - Fortaleza: IFCE, 2016.

114 p.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental)
Orientador: Prof. Hugo Leonardo de Brito Buarque

1. GESTÃO AMBIENTAL - DISSERTAÇÃO 2. ADSORÇÃO 3. MONTMORILONITA 4. ARGILA AMINOFUNCIONALIZADA 5. NITRATO I. Título.

CDD 660.299

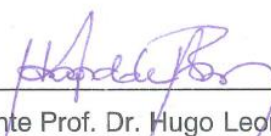
IARA JENNIFER MOURA DUARTE

ARGILAS MONTMORILONITAS MODIFICADAS APLICADAS NA ADSORÇÃO DO
ÂNION NITRATO EM FASE AQUOSA

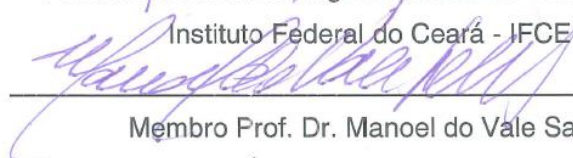
Dissertação submetida à Coordenação do
Curso de Pós-Graduação em Tecnologia e
Gestão Ambiental do Instituto Federal do
Ceará como requisito para obtenção do título
de Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental.

Aprovada em 10/Ago/2016

BANCA EXAMINADORA:

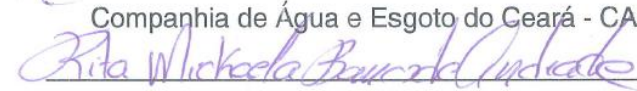


Presidente Prof. Dr. Hugo Leonardo de Brito Buarque
Instituto Federal do Ceará - IFCE

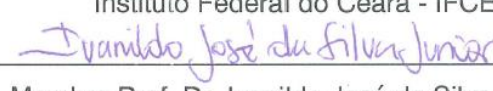


Membro Prof. Dr. Manoel do Vale Sales

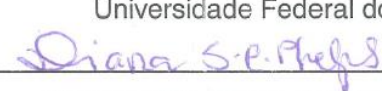
Companhia de Água e Esgoto do Ceará - CAGECE



Membro Profa. Dra. Rita Mickaela Barros de Andrade
Instituto Federal do Ceará - IFCE



Membro Prof. Dr. Ivanildo José da Silva Júnior
Universidade Federal do Ceará - UFC



Membro Dra. Diana Santiago Campos Phelps
California Environmental Protection Agency - CalEPA

*Aos meus pais Francisca Iracema Moura
Duarte e Josemberg Ferreira Duarte pelo
imenso amor e dedicação.*

AGRADECIMENTOS

A Deus por me guiar e ensinar que: “Para tudo há uma ocasião certa; há um tempo certo para cada propósito debaixo do céu”.

Aos meus pais Iracema e Josemberg por tamanha dedicação e amor, a meus irmãos Mayara e Joabe por sempre torcerem pela minha felicidade e sucesso.

Ao meu esposo, Raphael, por sempre ser incentivador dos meus objetivos, mostrando-se companheiro e amigo, confortando-me com palavras de esperança nos momentos mais difíceis.

Ao Prof. Dr. Hugo Leonardo de Brito Buarque pela orientação, confiança, incentivos, disponibilidade, por todo o conhecimento transmitido, pelo companheirismo e amizade surgido nesse período.

Ao Dr. Manoel do Vale Sales por ter nos dados a proposta abordada neste estudo, enfatizando sua problemática existente no Ceará.

Aos componentes da banca Prof^a. Dr^a. Rita Mickaela Barros de Andrade, Prof. Dr. Ivanildo José da Silva Junior e Dr^a. Diana Santiago Campos Phelps por aceitarem ao convite para participar da banca avaliadora e pela colaboração dada a esse trabalho.

Ao Laboratório de Química Analítica (LQA) que concedeu toda infraestrutura para execução deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Química Analítica (LQA), Aline e Jessica, as quais me ajudaram incondicionalmente na execução deste projeto, sou muito grata a cada uma de vocês. A Israele e Jéssyca pelos momentos de descontração, apoio e amizade construída ao longo desse tempo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos de Mestrado o qual me concedeu suporte financeiro para a execução do trabalho.

Ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental (PGTGA) do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) pela oportunidade.

Aos meus amigos do mestrado, pelos momentos divididos juntos, especialmente à Rosangela, Kamilla, Vânisse, Isabel e Joab.

“A mente que se abre a uma nova ideia, jamais
voltará ao seu tamanho original”.
(Albert Einstein)

RESUMO

O presente estudo investigou a remoção por adsorção do ânion nitrato em água utilizando argilas montmorilonitas comerciais naturais e modificadas, bem como comparou os resultados obtidos com a remoção por troca iônica com uma resina aniônica comercial. Testes preliminares de adsorção de nitrato utilizando 20 mg/L de nitrato, expresso como nitrogênio (NO_3^- -N), foram realizados em pH neutro e temperatura ambiente indicando que uma nanoargila montmorilonita superficialmente funcionalizada contendo 0,5-5% de aminopropiltrietoxisilano e 16-35% de octadecilamina foi a mais eficiente entre as argilas caracterizadas e avaliadas inicialmente. Curvas cinéticas (pH neutro, temperatura ambiente e concentração de 20 mg/L NO_3^- -N) e isothermas de equilíbrio (pH neutro, temperaturas de 25, 35 e 45°C) foram determinadas, em ensaios em batelada, para as remoções de nitrato a partir de meio aquoso na nanoargila selecionada e feitas ajustar correspondentes modelos simplificados da literatura. Curvas de ruptura a partir de ensaios em coluna também foram determinadas em pH neutro e temperatura ambiente para concentrações de nitrato de 5 mg/L NO_3^- -N e vazão de 1,5 mL/min. Os resultados revelaram que a resina comercial tem maior capacidade de remoção que a nanoargila selecionada, embora a cinética favoreça o material argiloso. Os modelos de pseudo-segunda ordem e de Freundlich foram os que melhor se ajustaram aos dados cinéticos e de equilíbrio, respectivamente. O processo adsorptivo estudado é endotérmico e espontâneo. A variação de entropia do processo é positiva. As remoções da nanoargila selecionada chegaram a 70% em determinadas condições experimentais indicando que argilas aminofuncionalizadas podem ser potenciais adsorventes na remoção de nitrato de águas.

Palavra-chave: Adsorção, montmorilonita, modificação, argila aminofuncionalizada, nitrato.

ABSTRACT

This study investigated the removal by adsorption of nitrate in water using natural and modified commercial montmorillonites, comparing the results obtained with the removal by ion exchange with a commercial anionic resin. Preliminary tests nitrate adsorption using 20 mg / L of nitrate, expressed as nitrogen (NO_3^- -N) at neutral pH and ambient temperature indicate that a aminofunctionalized montmorillonite containing 0.5-5% of aminopropyltriethoxysilane and 16-35% of octadecylamine was more efficient between the clays characterized and evaluated initially. Kinetic (neutral pH, room temperature and concentration of 20 mg / L of nitrate, expressed as nitrogen NO_3^- -N) and equilibrium (neutral pH, temperatures of 25, 35 and 45°C) data were determined in batch runs for the removal of nitrate from aqueous medium in the montmorillonite selected and fitted to corresponding models obtained from the literature. Breakthrough curves from column experiments were also determined at neutral pH and room temperature for nitrate concentration of 20 mg / L of nitrate, expressed as nitrogen (NO_3^- -N) and flow rate 1.5 mL/min. The results showed that the commercial resin has greater removal capacity than the selected clay, although the kinetics favors the clayey material. The models of pseudo-second order and Freundlich were those which best fitted to the kinetic and equilibrium data, respectively. The adsorptive process studied is endothermic and spontaneous. The entropy change is positive. The removal of nitrate in the selected nanoclay reached 70% in certain experimental conditions indicating that aminofunctionalized clays may be potential adsorbents in nitrate removal from aqueous medium.

Keywords: Adsorption, montmorillonite, modified, aminofunctionalized clay, nitrate.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Ciclo do nitrogênio.	21
Figura 2 - Estrutura de resinas catiônicas.....	29
Figura 3 - Estrutura de resinas aniônicas.....	29
Figura 4 - Estrutura de resinas do tipo macrorreticulares ou macroporosas, e do tipo gel ou microrreticula.....	30
Figura 5 - Classificação do tamanho de poro de acordo com a IUPAC – união internacional de química pura e aplicada.	36
Figura 6 - Estrutura da montmorilonita	38
Figura 7 - Esquema de troca de cátions em argila.....	41
Figura 8 - Formas possíveis de isotermas de adsorção.	48
Figura 9 - Classificação das Isotermas.	49
Figura 10 - Esquema de um sistema de adsorção em coluna de leito fixo.....	56
Figura 11 - Estrutura do Azul de Metileno.....	58
Figura 12 - Curva de calibração espectrofotométrica a 220 nm para nitrato.	61
Figura 13- Equipamentos utilizados na execução do teste da mancha.....	64
Figura 14 - Teste da macha – dois resultados possíveis: (a) negativo; (b) positivo.....	65
Figura 15 - Espectrofotômetro de FTIR sendo usado nos experimentos	66
Figura 16 - Espectros de FTIR da BCN, BCHBr, BFN, BFHBr, MK10, MKHBr e MAO.....	73
Figura 17 - Espectros FTIR da MAO e RA520E antes (a) e após (b) o contato com concentrações de 20 e 100 mg/L nitrato expresso como nitrogênio ($\text{NO}_3^- \text{-N}$).	75
Figura 18 - Percentual de remoção utilizando concentrações de 20 mg/L de nitrato expresso em nitrogênio ($\text{NO}_3^- \text{-N}$), utilizando os adsorventes BFN, BFHBr, BCN, BCNHBr, MK10, MKHBr, MAO, RA520E com massa variando de 150 a 200 mg de massa adsorvente.	76
Figura 19 - Percentual de adsorção de nitrato em batelada usando diferentes massas (mg) do MAO e RA520E. Volume de solução 40 mL, concentração de 20 mg/L de nitrato expresso como nitrogênio ($\text{NO}_3^- \text{-N}$) e tempo de contado 24 h.....	78
Figura 20 - Remoção de NO_3^- em função do tempo. Adsorvente MAO (200 mg) e RA520E (400mg). Condições experimentais: pH=7 (NaOH e HCl), faixa granulométrica = 75-150 mesh e concentração de 20 mg/L de nitrato, expresso como nitrogênio ($\text{NO}_3^- \text{-N}$).	80
Figura 21 - Cinética de adsorção de NO_3^- . Adsorvente MAO (200mg) e RA520E (400mg). Condições experimentais: pH=7 (NaOH e HCl), faixa granulométrica = 75-150 μm e concentração de 20 mg/L de nitrato, expresso como nitrogênio ($\text{NO}_3^- \text{-N}$).	82

Figura 22 - Isotermas experimentais (a), de Langmuir (b) e Freundlich (c) para os adsorventes MAO e RA520E, utilizando diferentes temperaturas.....	84
Figura 23 - Parâmetros de Langmuir em função da temperatura	90
Figura 24 - Curvas de ruptura para MAO e RA520E.....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características dos Processos de Adsorção	33
Tabela 2 - Dados compilados da literatura para diversos estudos em diferentes condições experimentais utilizando argilas modificadas na adsorção de NO_3^- . Avaliando parâmetros como C_0 = concentração inicial de adsorvato, m_{ads} = massa adsorvente, pH = potencial hidrogeniônico, q = capacidade adsortiva, R% = Percentual de remoção.....	42
Tabela 3 - Dados compilados da literatura para diversos estudos em diferentes condições experimentais utilizando argilas acidificadas na adsorção de NO_3^- . Avaliando parâmetros como C_0 = concentração inicial de adsorvato, m_{ads} = massa adsorvente, pH = potencial hidrogeniônico, q = capacidade adsortiva, R% = Percentual de remoção.....	46
Tabela 4 - Fator de separação e tipo de isoterma.....	51
Tabela 5 - Capacidade troca catiônica de diferentes estudos (meq/100 g).....	72
Tabela 6 - Dados ensaios de adsorção para remoção de NO_3^- . Avaliando parâmetros como C_0 = concentração inicial de adsorvato, m_{ads} = massa adsorvente, q = capacidade adsortiva.	77
Tabela 7 - Valores da constante cinética (k1), coeficientes de determinação e concentração de equilíbrio obtidos do estudo de cinética de adsorção.	81
Tabela 8 - Parâmetros cinéticos para adsorção de nitrato citados na literatura em diferentes condições experimentais.....	83
Tabela 9 - Parâmetros de equilíbrio das isotermas de Langmuir, Freundlich para diferentes parâmetros experimentais.	85
Tabela 10 - Parâmetros de Pseudo-Segunda Ordem. Adsorção de NO_3^- em diversos adsorvente.	89
Tabela 11 - Parâmetros termodinâmicos de adsorção.....	91
Tabela 12 - Parâmetros físicos do material adsorvente e do sistema de coluna.....	92
Tabela 13 - Parâmetros das curvas de rupturas de adsorção dos NO_3^- pelo MAO e RA520E.	93

LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	Azul de metileno
APTES	Aminopropyltriethoxysilane
BCN	Bentonita Creme Natural
BFN	Bentonita Fungel Natural
BCHBr	Bentonita Creme modificada com o brometo de hexadeciltrimetilamônio
BFHBr	Bentonita Fungel modificada com o brometo de hexadeciltrimetilamônio
CTC	Capacidade de troca catiônica (mequiv / 100 g de argila)
FTIR	Espectro Infravermelho com Transformada de Fourier
EPA	National Primary Drinking Water Standards
CAGECE	Companhia de Água e Esgoto do Ceara
HDTMABr	Brometo de hexadeciltrimetilamônio
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IUPAC	União internacional de química pura e aplicada.
MAO	Nanoargila com superfície modificada com 0,5-5% aminopropyltriethoxysilane e 16-35% octadecylamine
MK10	Montmorilonita K10
MKHBr	Montmorilonita K10 modificada com HDTMA Br
NO ₃ ⁻ -N	Nitrato expresso como Nitrogênio
ODA	Octadecylamine
OMS	Organização Mundial de Saúde
RA520E	Resina aniônica A520E
UV-VIS	Espectroscopia no ultravioleta-visível

LISTA DE SÍMBOLOS

C_0	Concentração inicial (mg L^{-1})
C_e	Concentração no equilíbrio (mg L^{-1})
C_t	Concentração no tempo (mg L^{-1})
ε	Porosidade
K	Temperatura em Kelvin
K_1	Constante cinética de pseudo primeira-ordem (h^{-1})
K_2	Constante da taxa pseudo segunda-ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
K_L	Constante de Langmuir (L mg^{-1})
K_F	Constante de Freundlich (L g^{-1})
m	Massa do adsorvente (g)
m_{argila}	Massa da argila seca (g)
n	Fator de heterogeneidade de Freundlich
N_{AM}	Normalidade da substância azul de metileno (mequiv / ml)
ρ_{ap}	Densidade Aparente
q_e	Quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1})
q_{max}	Capacidade de adsorção máxima (mg g^{-1})
q_t	Quantidade adsorvida no tempo (mg g^{-1})
$q_{\text{e exp}}$	Capacidade de adsorção experimental (mg/g)
q_{cal}	Capacidade de adsorção teórica (calculado) (mg/g)
R	Constante universal dos gases ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
R_L	Fator de separação
V	Volume da solução (L)
V_{AM}	Volume gasto de azul de metileno (L)
δ	Diferença das isotermas experimentais e calculadas
ΔH°	Variação de entalpia (J mol^{-1})
ΔS°	Variação de entropia (J mol^{-1})
ΔG°	Energia livre de Gibbs (J mol^{-1})

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	17
2 OBJETIVOS.....	20
2.1 Objetivo Geral	20
2.2 Objetivos Específicos	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 Dinâmica do nitrato nos ecossistemas aquáticos.....	21
3.2 Fontes de contaminação por nitrato.....	22
3.3 Nitrato e suas possíveis implicações sanitárias.....	25
3.4 Tecnologias de remoção de nitrato	26
3.5 Princípios da troca iônica	28
3.5.1 Resina aniônica Purolite A520E	30
3.6 Princípios da adsorção.....	32
3.6.1 Fatores que influenciam o processo de adsorção.....	34
3.6.1.1 Área superficial.....	34
3.6.1.2 Temperatura.....	34
3.6.1.3 pH.....	34
3.6.1.4 Propriedades físico-químicas do adsorvente e adsorvato	35
3.6.2 Adsorventes	35
3.6.2.1 Argilas montmorilonitas.....	37
3.6.2.2 Argilas organofílicas.....	39
3.6.2.3 Argilas aminofuncionalizadas.....	43
3.6.2.4 Argilas montmorilonitas ativadas por ácido.....	45
3.6.3 Equilíbrio da adsorção.....	47
3.6.3.1 Isoterma de Langmuir	50
3.6.3.2 Isoterma de Freundlich	51
3.6.4 Cinética da adsorção.....	52
3.6.4.1 Pseudo primeira-ordem.....	53
3.6.4.2 Pseudo segunda-ordem	54
3.7 Termodinâmica da adsorção	55
3.8 Adsorção em Leito Fixo – Curvas de Ruptura.....	56
3.9 Caracterização do adsorvente	57
3.9.1 Capacidade de troca catiônica (CTC)	57

3.9.2	<i>Espectroscopia no infravermelho</i>	58
4	MATERIAIS E MÉTODOS	60
4.1	Materiais utilizados	60
4.2	Determinação da concentração de ânion nitrato	61
4.3	Modificação do Adsorvente	62
4.4	Caracterização das argilas	63
4.4.1	<i>Capacidade de troca catiônica</i>	63
4.4.2	<i>Espectroscopia FTIR</i>	65
4.4.3	<i>Estimativa das Densidades</i>	66
4.5	Estudos de Adsorção	67
4.5.1	<i>Testes preliminares de adsorção</i>	67
4.5.2	<i>Determinação do efeito da dosagem do adsorvente</i>	68
4.5.3	<i>Ensaio cinéticos de adsorção em batelada</i>	69
4.5.4	<i>Isotermas de adsorção em batelada</i>	69
4.5.5	<i>Experimentos termodinâmicos</i>	70
4.5.6	<i>Estudo de adsorção em coluna de leito fixo</i>	70
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	72
5.1	Caracterização do adsorvente	72
5.1.1	<i>Capacidade de Troca Catiônica</i>	72
5.1.2	<i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier</i>	72
5.2	Experimentos de Adsorção	76
5.2.1	<i>Testes preliminares em batelada</i>	76
5.2.2	<i>Efeito da Dosagem do Adsorvente</i>	78
5.2.3	<i>Estudo cinético de adsorção</i>	79
5.2.3.1	<i>Aplicação dos modelos cinéticos na adsorção de NO_3^- sobre o adsorvente MAO e RA520E</i>	81
5.2.4	<i>Aplicação dos modelos isotermas na adsorção de NO_3^- sobre o adsorvente MAO RA520E</i>	83
5.2.5	<i>Termodinâmica da adsorção</i>	90
5.2.6	<i>Adsorção em coluna - Curva de Breakthrough</i>	92
6	CONCLUSÕES	95
7	RECOMENDAÇÕES	97
	REFERÊNCIAS	98

1 INTRODUÇÃO

A qualidade da água vem sendo cada vez mais comprometida como consequência da intensificação das ações antrópicas ao longo dos anos, que tem contribuído significativamente para contaminação de corpos aquáticos por nitrato, particularmente em relação aos aquíferos. Esse fato deve ser encarado como uma problemática global, uma vez que a contaminação por nitrato dos mananciais subterrâneos é um problema socioambiental que atinge diversas regiões do mundo (TORRES, 2011). Por exemplo, na China e Espanha essa contaminação ocorre principalmente por fontes difusas, com um aumento considerável de nitrato nas águas subterrâneas decorrente de práticas agrícolas (XUMING; JIANLOG, 2009; CALDERER et al., 2010). Países subdesenvolvidos, a contaminação por nitrato ocorre principalmente por fontes pontuais, em decorrência da disposição inadequada de resíduos e efluentes de atividades industriais e domésticas (CLARKE, 2006).

No estado do Ceará, diversos mananciais de abastecimento são contaminados por nitrato, devido à ação antrópica, o que ocorre principalmente nos municípios do interior, onde é comum o uso de fossas negras, onde o material depositado no solo é lixiviado para o lençol freático, contaminando o mesmo, consequentemente prejudicando o abastecimento para consumo humano. Essa realidade é uma preocupação crescente da companhia responsável pelo abastecimento público da maioria dos municípios do Estado do Ceará, devido ao potencial contaminante deste íon (COSTA et al., 2013; AGUIAR; SANTIAGO; VASCONCELOS, 2000; FREITAS; SALES, 2014).

Dessa forma a ingestão de água com nitrato com concentração acima 10 mg/L de nitrato, expresso como nitrogênio (NO_3^- -N). de acordo com a Portaria nº 2914/2011 é considerado um risco grave para a saúde humana, provocando alguns tipos de cânceres do sistema digestivo, como também a metahemoglobinemia, popularmente conhecida como síndrome do bebê azul, os quais afetam predominantemente crianças com menos de seis meses de idade. Além disso, a presença de nitrato em cursos de água pode estimular a eutrofização, acelerando o crescimento de algas e a diminuição do oxigênio dissolvido (SAAD, BELKACEMI, HAMOUDI, 2007; XING et al, 2011; MILMILE, 2011; CONLEY et al, 2009).

Portanto, o tratamento de mananciais contaminados por nitrato é de suma importância. Assim, a preocupação com a poluição por nitrato resultou na busca de novas técnicas de remoção deste contaminante. Os íons nitrato são estáveis e altamente solúveis, com baixo potencial para precipitação ou adsorção no solo. Estas propriedades os tornam de

difícil remoção usando as tecnologias de tratamento de água convencionais como a filtração. Entre os tratamentos já utilizados encontram-se os processos biológicos (e.g., nitrificação e desnitrificação) e os físico-químicos (e.g., troca iônica, osmose reversa). No entanto, esses processos podem apresentar desvantagens, tais como o alto custo de implantação e/ou operação. Também se pode mencionar que, nos tratamentos biológicos, pode ocorrer a liberação indesejada de carga orgânica proveniente da fonte de carbono orgânico e da biomassa produzida (HARO, 2011).

A partir do problema acima relatado, à busca pelas tecnologias mais sustentáveis se tornou necessário, a fim de se obter a preservação dos recursos hídricos. Portanto, é essencial a adoção de medidas que contemplem a sustentabilidade e a eficácia no tratamento. (CHABANI; AMRANE; BENSMAILI, 2006). A adsorção vem se tornado um dos métodos mais estudados para remoção de diversos contaminantes em água, porque é muito efetivo, econômico, versátil e simples, e ainda possui vantagens adicionais de aplicabilidade a concentrações muito baixas, adequado para usar em processos contínuos e de batelada, facilidade de operação, possibilidade de regeneração, reuso, e baixo custo (BHATTACHARYYA, 2007).

Dentre os adsorventes comumente avaliados para a remoção de nitrato, a bentonita (montmorilonita) tem chamado bastante atenção por ser bastante viável, de fácil obtenção e por sua alta capacidade de adsorção (FERRAGE et al., 2005; VIMONSES et al., 2009). As propriedades superficiais dessa argila podem ser modificadas, atribuindo, a este material, características mais apropriadas para adsorção de diferentes tipos de espécies químicas, inclusive certos ânions e compostos orgânicos (ABREU, 1973; SANTOS, 1992; WOLFE et al., 1985). Assim, as montmorilonitas modificadas vêm ganhando crescente interesse no campo da química, pois podem formar materiais híbridos com propriedades químicas e físicas superiores aos sólidos precursores, dando evidência principalmente devido à sua natureza estrutural expansível que possibilita inúmeras modificações superficiais (SILVA, 2011; RODRIGUES; PEREIRA; VALENZUELA-DIAZ, 2006; ZHAO et al., 2010).

Nesse contexto, diversos estudos têm comprovado a eficácia das argilas montmorilonitas modificadas na adsorção de nitrato (XI; MALLAVARAPU; NAIDU, 2010; LI J.; LI Y.; MENG, 2010; BHARDWAJ et al., 2012; SELIEM et al., 2013; BAGHERIFAM et al., 2014; 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, comparativamente a outras técnicas (e.g., troca iônica) comercialmente utilizadas para remoção de nitrato.

A motivação desse estudo partiu da necessidade da Companhia de Água e Esgoto do Ceara (CAGECE), em tratar mananciais contaminados por nitrato, o qual é uma problemática real principalmente do norte do estado. Como também da utilização de tecnologia mais viável em contrapartida a resinas de troca iônica que demandam alto custo com regenerantes. Dessa forma, a importância desse trabalho está relacionada principalmente ao potencial contaminante do nitrato, ao baixo custo do material, a sua disponibilidade no meio ambiente e o seu potencial adsorvente que, tem ganhado interesse de diversos pesquisadores. Este enfoque tem relevância ambiental devido ao potencial contaminante do nitrato.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a adsorção de íon nitrato em argilas comerciais montmorilonitas, comparando a eficiência de tais argilas em relação a uma resina aniônica comercialmente usada no tratamento de águas contaminadas com nitrato, bem como determinar parâmetros fundamentais desse processo para a argila mais eficiente entre as avaliadas.

2.2 Objetivos Específicos

Na busca pelo objetivo geral proposto, os seguintes objetivos específicos foram definidos para esse estudo:

- a) avaliar preliminarmente argilas montmorilonitas comerciais, naturais e modificadas, com potencial para a remoção de nitrato a partir de soluções aquosas, selecionando a mais eficiente sob este aspecto e em comparação com uma resina aniônica comercial;
- b) determinar espectros de infravermelho para as argilas montmorilonitas avaliadas, de modo a confirmar a presença das estruturas orgânicas intercaladas ou impregnadas nas modificações realizadas, bem como determinar espectros de infravermelho para a resina aniônica comercial e para a argila montmorilonita selecionada, antes e após a adsorção aquosa de nitrato em diferentes teores, de modo a confirmar e qualificar a adsorção de nitrato na superfície destas argilas;
- c) determinar, por meio de ensaios em batelada e sob diferentes condições experimentais (e.g., temperatura), e modelar dados cinéticos e de equilíbrio da adsorção de nitrato em fase aquosa na argila previamente selecionada e na resina aniônica utilizada comercialmente no tratamento de águas contaminadas com nitrato, como também determinar parâmetros termodinâmicos para o processo na argila e na resina selecionada;
- d) determinar parâmetros cinéticos preliminares para a argila selecionada a partir de ensaios em coluna e compará-los com dados experimentais obtidos para a resina aniônica comercial.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

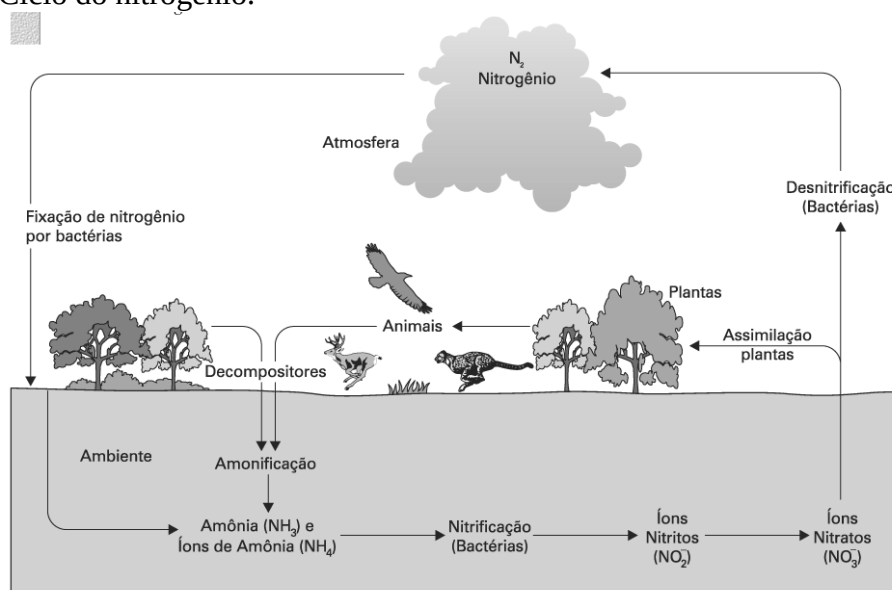
3.1 Dinâmica do nitrato nos ecossistemas aquáticos

Os mananciais naturais apresentam uma vasta variedade de elementos e substâncias, aos quais podem ser orgânicas e inorgânicas, estas tem relação direta com os processos físicos, químicos e biológicos (FENZL; RAMOS, 1986). O que ocorre, é que a ação do homem no meio ambiente, tem alterado o ciclo natural do meio aquático, gerando vários desequilíbrios nesse ecossistema. Consequentemente, levando a instabilidade dos compostos nitrogenados (HARO, 2011).

Dentre os compostos nitrogenados, o íon nitrato é considerado o mais estável em solução aquosa, é um nutriente dissolvido de grande importância para os produtores primários (TEIXEIRA, 2006). Além de ser um nutriente necessário para o crescimento das plantas, como também um elemento essencial no metabolismo de ecossistemas aquáticos, já que ele participa da formação de proteínas (FENECH et al., 2012; CAMARGO; ALONSO, 2006).

É regenerado por via bacteriana a partir do nitrogênio orgânico, onde, devido à decomposição da matéria orgânica, se converte em nitrogênio amoniacal. Assim, a produção do nitrato vem da oxidação bacteriana do amônio, tendo o nitrito como intermediário (TEIXEIRA, 2006). Esta cadeia de produção e consumo de nitrato está inserida no ciclo do nitrogênio, conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1 - Ciclo do nitrogênio.



Fonte: <http://docplayer.com.br/13036583-Ciclos-biogeoquimicos-prof-maximiliano-segala-prof-antonio-ruas-saneamento-basico-e-saude-publica.html>.

O nitrato também pode ser criado por fontes indiretas, ocasionado através da conversão do nitrogênio orgânico (N) devido a dois processos: amonificação, onde o N é convertido em amônio (NH_4^+); nitrificação, pelo qual o íon amônio (NH_4^+) é convertido a nitrito (NO_2), e por seguinte, em nitrato (NO_3^-) (MORAIS FRANÇA et al., 2014).

Essas espécies de nutrientes dissolvidos, como amônio e nitrato são poluentes particularmente importantes, pois eles estão envolvidos no processo de eutrofização no meio aquático, levando o surgimento de algas e outros vegetais aquáticos em corpos d'água de superfície, prejudicando principalmente a qualidade da água por uso doméstico, recreação e podendo ocasionar a eliminação dos peixes devido à quantidade baixa de oxigênio presente na água (JADOSKI et al., 2010).

Geralmente o NO_3^- ocorre em pequenas concentrações nas águas naturais, e podem estar presente no intervalo de 0,1 a 10 mg/L de nitrato, expresso como nitrogênio (NO_3^- -N), contudo, em águas poluídas, esses valores podem ser superiores a 1.000 mg/L (NO_3^- -N) (SANTOS et al., 2002), já que a presença desse íon pode ser oriunda de diversas fontes (RESENDE, 2002).

Como o nitrato tem uma grande capacidade de se solubilizar, isso faz com que ele se mova com grande facilidade, infiltrando no solo e contaminando aquíferos, normalmente por várias décadas (BARBOSA, 2005; SPALDING; EXNER, 1993; USGS, 1999). Devido a essa e a outras características, o nitrato é possivelmente o contaminante mais difundido de águas subterrâneas no mundo, impondo uma ameaça grave para abastecimento de água potável, além de promover a eutrofização (MAJUMDAR; GUPTA, 2000; TATE; ARNOLD, 1990).

3.2 Fontes de contaminação por nitrato

Existem vários elementos que podem influenciar a qualidade das águas subterrâneas. Dentre esses o contaminante inorgânico de maior preocupação em águas subterrâneas é o íon nitrato (NO_3^-), que normalmente ocorre em aquíferos de zonas rurais e suburbanas. A contaminação de águas subterrâneas por esse íon é originado por diversas fontes, os quais possuem maior impacto no meio aquático são: o destino final do esgoto doméstico e industrial em fossas e tanque sépticos, e aplicação de fertilizantes com nitrogênio, bem como inorgânicos e de esterco animal, em plantações; cultivo do solo (BRASIL, 2008; BAIRD; CANN, 2011).

Além disso, a grande falta de sistemas de esgotamento sanitários no mundo levou a população tomar medidas mais simplificadas, como o uso de fossas ou sumidouros. A destinação inadequada desses esgotos tem ocasionado à degradação dos mananciais subterrâneos pela lixiviação de contaminantes orgânicos e inorgânicos (BARBOSA, 2005). Com o uso dessas medidas mais simplificadas, ocorre à deposição da matéria orgânica no solo, isso ocasiona um aumento significativo da quantidade de nitrogênio, este do qual é biotransformado e por fim se transforma na substância inorgânica denominada nitrato que possui grande mobilidade no solo alcançando o manancial subterrâneo e ali se depositando (MELLO et al, 1984; PINTO, 2006 apud DANIEL, 2008).

Outros potenciais contaminantes são os fertilizantes nitrogenados minerais e os esterco, que quanto administrados de maneira incorreta são apontados como as maiores fontes difusos de contaminação da água por nitrato em áreas agrícolas, devido a esses fatores, ocorre uma aceleração da dinâmica do nitrogênio no solo promovendo um aumento significativo da concentração de nitrato, que possui alta mobilidade, podendo ser lixiviado para os lençóis freáticos (COELHO et al, 2014). Segundo Andrade et al., (2009), a lixiviação do nitrato é potencializada pelas características físicas dos solos, pela agricultura intensiva e pela quantidade de água utilizada na irrigação. A eutrofização de rios e a degradação de fontes de água são alguns dos problemas graves, além do perigo para a saúde humana, causados pela descarga de compostos nitrogenados no ambiente (NAVA et al, 2010).

Em uma estimativa mundial, a ação antrópica acelerou significativamente a produção de nitrogênio a partir de 1950, geralmente chegando a níveis superiores a 30% o nitrogênio fixado naturalmente (FIELDS, 2004). Cabral, Righetto e Queiroz (2009) afirmam que as concentrações de nitrato em bairros menos habitados são baixas, isso evidencia que a contaminação está associada ao crescimento populacional e ao histórico de ocupação urbana.

Esse aumento apresenta uma especial atenção devido ao seu potencial contaminante, uma vez que está se tornando um problema mundial, devido a sua ampla e diversificada procedência (ALABURDA; NISHIHARA, 1998). Na China a contaminação de nitrato é um problema generalizado (ERISMAN et al, 2013; JU et al, 2009). Em Portugal, durante certo período, cerca de mais de 50% das estações de monitoramento de águas subterrâneas apresentaram valores de nitrato superiores ao que foi permitido para consumo humano (OECD, 2008). Portanto, a eliminação de nitrato nas águas subterrâneas é prioritária em vários países, devido a sua toxicidade e presença generalizada (DELLA ROCCA; BELGIORNO; MERIÇ, 2007).

No Brasil, em Duque de Caxias e São Gonçalo-RJ, os pesquisadores Freitas, Brilhante e Ahneida (2001) realizaram um estudo do qual constataram que, cerca de 30% das amostras destas águas apresentaram níveis de nitrato superiores ao permitido, isso ocorreu devido ao lançamento de esgoto *in situ* na região. Também na cidade de Feira de Santana/BA, Silva e Araújo (2003) constataram que em 88% das amostras analisadas de águas subterrâneas para fins de consumo humano, o nitrato estava em concentrações superiores a 45 mg/L. Em estudo no aquífero Adamantina, em Urânia, noroeste de São Paulo, através de análise isotópica do nitrato, concluiu que a contaminação é proveniente do saneamento inadequado (CAGNON, 2003).

Biguelini e Gummy (2012) avaliaram índice de nitrato em águas subterrâneas de poços profundos no sudoeste do Paraná. No estudo foram investigados trinta e quatro amostras de águas subterrâneas de poços artesianos, por meio de análises espectrofotométricas. Os resultados encontrados indicaram 32,35% das amostras com valores maiores que o permitido pela Legislação vigente, que estabelece um limite máximo de 10mg/L. O estudo apontou as principais causas de contaminação das águas subterrâneas, os problemas de saúde ambiental, gerados quando da ingestão desta água, além de sugestões para solucionar esta contaminação.

Assim como tantas partes do mundo e do Brasil, o estado do Ceará também sofre as consequências da contaminação por nitrato. Alguns pesquisadores avaliaram os níveis de nitratos presentes em alguns mananciais dessa região, a seguir serão citados alguns estudos.

Luna et al. (2013) investigou a dinâmica dos íons cloreto e nitrato em sistemas de irrigação, analisando os impactos no lençol freático do distrito de irrigação Baixo Acaraú, Ceará. No estudo os valores de nitrato excederam significativamente aos limites máximos aceitáveis para consumo humano definidos na legislação, com concentrações de 25,45 e 29,00 mg/L (NO_3^- -N).

Costa et al. (2013) analisaram amostras de poço amazonas e tubulares, de cinco macrorregiões do Ceará. As quais foram submetidas à pesquisa de coliformes totais e *Escherichia coli* e análises físico-químicas (amônia, nitrito, nitrato e cloretos) nos laboratórios da Companhia de Água e Esgoto do Ceará (CAGECE). Nas amostras os teores de nitrato variaram de 0 a 99,05 mg/L (NO_3^- -N).

O estudo realizado por Aguiar, Santiago e Vasconcelos (2000) analisou 80 amostras coletadas de poços tubulares e amazonas no município de Caucaia, Ceará. A maioria das amostras possuía valores superiores ao permitido. A concentração de nitrato foi maior que as demais (nitrito e amônia) comprovando a existência de fonte de contaminação afastada do

local de amostragem ou que a contaminação não era recente. Os maiores índices de contaminação corresponderam às regiões mais densamente ocupadas.

Freitas e Vale (2014), avaliaram a remoção de nitrato em um sistema piloto de troca iônica no município de Jericoacoara o qual apresentou concentração de 10,43 a 11,93 mg/L (NO_3^- -N). Os autores constataram que o crescimento populacional nessa região que ocasionou a contaminação por nitrato nas águas subterrâneas do lençol freático.

Assim, a poluição de nitrato provém principalmente da atividade humana, incluindo o uso excessivo em longo prazo de fertilizantes químicos em agricultura, pecuária intensiva, descarga das águas residuais e esgoto, e o chorume dos aterros (PUCKETT, 1995).

3.3 Nitrato e suas possíveis implicações sanitárias

Quantidades excessivas de nitrato podem entrar no corpo humano através da ingestão do mesmo em água potável ou alimentos, dessa forma, altas concentrações de NO_3^- em fontes de água potável pode levar a um risco potencial ao meio ambiente e à saúde pública (ROMANO; ZENG, 2009). Nos seres humanos, o aumento das concentrações de nitrato na água potável provoca dois efeitos adversos à saúde: a indução de metahemoglobinemia também conhecida como "síndrome do bebê azul", especialmente em crianças, e a formação potencial de nitrosaminas cancerígenas (BIGUELINE; GUMY, 2012).

A metahemoglobinemia ou síndrome do bebê azul faz com que o transporte de oxigênio na corrente sanguínea de bebês ocorra de maneira inadequada podendo acarretar a asfixia (BIGUELINE; GUMY, 2012). Em adultos, a atividade metabólica interna impede a conversão do nitrato em nitrito, que é o agente responsável por essa enfermidade (BRASIL, 2008). Isso ocorre porque crianças com idade inferior a três meses são mais sensíveis a íons nitrato, pois o pH do estômago de crianças é mais suscetível ao surgimento de bactérias que tem a capacidade de reduzir íons de nitrato a íons de nitrito, essa redução geralmente não ocorre no adulto (DANIEL, 2008). Porém, alguns dos subprodutos de reações de nitrato após a ingestão de alimentos contaminados, resultaram na formação de nitrosaminas e nitrosamidas no estômago do homem, composto que é fortemente considerado como potencialmente carcinogênico (BIGUELINE; GUMY, 2012).

Hill, Hawksworth e Tattersall (1973) demonstraram relação entre câncer gástrico e populações que ingeriam águas com altas taxas de nitrato. Segundo Chiu, Tsai e Yang (2007), alguns estudos têm demonstrado que o excesso de NO_3^- na água potável também pode ser responsável por causar diversos tipos de câncer em seres humanos. Dan-Hassan et al.,

(2012), afirma que as altas concentrações de nitrato, expresso como nitrogênio (NO_3^- -N) em potável água estão associados ao aumento dos riscos de doenças, como abortos espontâneos, diabetes e distúrbios da tireoide. Segundo Lin e Wu (1996), a contaminação por nitrato na água também têm sido associados a surtos de doenças infecciosas em seres humanos. A ingestão prolongada de nitratos e nitritos causa diurese, danificação e hemorragia do baço (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2009).

Nos animais as altas concentrações de nitrato apresentam um grande risco devido à toxicidade deste composto (AGOSTINHO; PIMENTEL, 2005; FERREIRA; MONTEIRO; OLIVEIRA, 2002). Os sintomas de envenenamento nitrato em gado incluem cianose, encurtamento da respiração, batimento cardíaco rápido, micção frequente e colapso, podendo levar a morte (CANTER, 1997). Isso ocorre devido às altas concentrações de NO_3^- que são conhecidos por estimular o crescimento de algas promovendo, assim, a eutrofização das massas de água. Quando o animal faz a ingestão de plantas ou de água com elevadas quantidades de NO_3^- , pode ocorrer à intoxicação aguda dentro de 30 min a 4 h em bovinos. Assim, o problema ocorre rapidamente e muitas vezes os animais são observados saudáveis e no dia seguinte é encontrado morto (ROMANO; ZENG, 2009).

Por causa da ligação entre problemas de saúde e uma excessiva concentração de nitrato na água potável, as diretrizes nacionais e internacionais sobre a qualidade da água potável tiveram um grande avanço, assim a qualidade da água destinada ao consumo humano, se tornou uma das principais exigências mundiais. Devido à tamanha significância da qualidade da água, direcionamentos mundiais foram tomados para estabelecer os padrões adequados para potabilidade, assim a Organização Mundial de Saúde (OMS) e as agências reguladoras em vários países estipularam limites de concentração de nitrato (TORRES, 2011).

No Brasil, a Portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde admite o valor máximo de 10,0 mg/L de nitrato expresso como nitrogênio (NO_3^- -N), para água destinada ao consumo humano, valores acima é prejudicial a saúde humana (BRASIL, 2011). Portanto o padrão de potabilidade estabelecido na legislação é uma forma de assegurar a prevenção de doenças, uma vez que muitas enfermidades estão vinculadas à água não potável (TORRES, 2011).

3.4 Tecnologias de remoção de nitrato

Os íons nitrato são estáveis e altamente solúveis. Estas propriedades os tornam de difícil remoção usando as tecnologias de tratamento de água convencionais como a filtração.

Entre as técnicas já utilizadas encontram-se os processos biológicos, troca iônica, osmose reversa (HARO, 2011). No entanto esses processos apresentam algumas desvantagens. Dentre os processos biológicos encontram a nitrificação e a desnitrificação. A desnitrificação é a conversão biológica do nitrogênio na forma de nitrato (NO_3^-) para formas mais reduzidas como, óxido nitroso (N_2O), gás nitrogênio (N_2), e, eventualmente, a N-amoniacal (NH_4^+), em um ambiente com ausência de oxigênio molecular (WOSIACK et al. 2013).

Do ponto de vista de instalação e operação, a desnitrificação em água tem se mostrado com potenciais vantagens econômicas. A desvantagem deste processo de tratamento é a necessidade de um controle preciso, pois existem riscos de excesso de dosagem de carbono, e conseqüentemente deterioração da qualidade da água (XUMING; JIANLONG, 2009). Além disso, a eficiência da desnitrificação biológica é influenciada, em grande medida pela atividade de microorganismos na água. Assim, tais processos biológicos, muitas vezes necessitam de tempo prolongado de tratamento (SOARES, 2000). Segundo Zanella (2012), o processo biológico é um método demorado e de difícil controle. Além de produzir resíduos orgânicos, requer manutenção intensiva e fornecimento constante de substrato orgânico.

O princípio da remoção dos íons pelo método de osmose reversa baseia-se na passagem forçada, pela aplicação de pressão superior à osmótica, da água contaminada por uma membrana semipermeável, que filtra o íon nitrato. No entanto, o processo não é seletivo, pois remove muitos íons junto com o nitrato. Este método também apresenta sensibilidade à presença de componentes orgânicos, suspensos, partículas coloidais, variações no pH, exposição ao cloro e elevada quantidade de sólidos totais dissolvidos, sendo necessário o pré-tratamento da água (CESARINO, 2002). Além disso, a osmose reversa apresenta altos custos de investimento e operação, necessidade de pré-tratamento do efluente para evitar obstruções e ataque químico por reagentes, além do relativamente curto período de vida útil das membranas (FÉRIS, 2001).

A troca iônica consiste na passagem de água contaminada por uma coluna preenchida com resina com grupos funcionais neutralizados por anions de bases fortes, que são trocados pelo contaminante até a exaustão completa da resina. Este processo é muito atraente, pois o seu controle é fácil, a sua automação é simples e as temperaturas típicas não afetam a sua operação (BARBOSA, 2005). No entanto, implica um alto custo de regenerantes, ficando caro o processo.

Dentre esses processos a adsorção apresenta inúmeras vantagens, principalmente devido ao seu custo inicial, flexibilidade, simplicidade de projeto e facilidade de operação (IMMICH, 2006). Esse processo pode ocorrer entre as interfaces líquido-líquido, gás-líquido,

gás-sólido ou sólido-líquido. A fase que adsorve é chamada adsorvente e qualquer substância que seja adsorvida é denominada adsorvato (HARO, 2011).

3.5 Princípios da troca iônica

A troca iônica é um processo de transferência de massa que ocorre do contato entre uma fase líquida e uma fase sólida, com intuito de realizar uma troca de íons presente nesta solução (GOMIDE, 1988). Nesse processo os íons difusíveis presos no sólido poroso e insolúvel, são trocados por íons, de mesmo sinal, presentes originalmente na solução passante (BORBA, 2009). Essa reação é compreendida como uma troca reversível de íons entre a fase sólida e a fase líquida (RIANE, 2009).

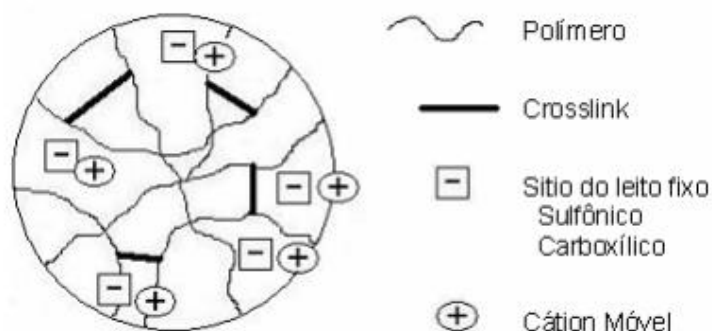
Inúmeros fatores influenciam a capacidade de troca iônica, esses são tais como a natureza das espécies iônicas, como tamanho, carga, grau de hidratação, pH, força iônica e a presença de outros íons (OLIVEIRA, 2008; VIEIRA, 2008).

Os fenômenos de troca iônica e adsorção são muitos parecidos, em ambos os processos, um sólido numa fase fluida retém em sua superfície um composto ou mais. A principal diferença nos fenômenos é que na troca iônica todo íon retirado é substituído por íon de mesmo sinal, definido como processo estequiométrico, já na adsorção um composto ou mais, é extraído da solução sem ser substituído por outra espécie, esse processo é geralmente não estequiométrico (BARROS *et al.*, 2004). A troca é, portanto estequiométrica, e o processo de transferência de cátions ou ânions decorre até chega ao equilíbrio (BORBA, 2009).

Inúmeras razões favoreceram o uso da troca iônica na remoção de compostos iônicos na água. Fatores entre os quais são: as impurezas iônicas podem estar presentes no meio em baixas concentrações; as resinas modernas são de alta capacidade e podem remover os íons não desejados; as resinas são estáveis e podem ser regeneradas para posterior reuso (CHEREMISINOFF, 2002).

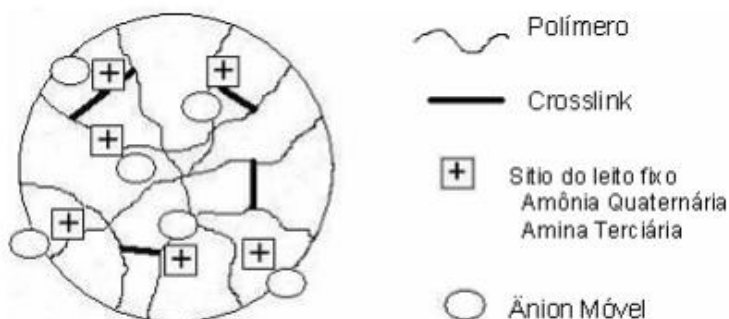
As resinas trocadoras de íons são sólidos porosos insolúveis e que apresentam íons e água em sua estrutura. São classificadas em catiônicas ou aniônicas, uma possui contraíons positivos e contraíons negativos, respectivamente (CAVALCANTE, 2010; GOMIDE, 1988). A Figura 2 e a Figura 3 ilustram as estruturas das resinas catiônicas e aniônicas, respectivamente.

Figura 2 - Estrutura de resinas catiônicas



Fonte: Wheaton e Lefevre (2000).

Figura 3 - Estrutura de resinas aniônicas.



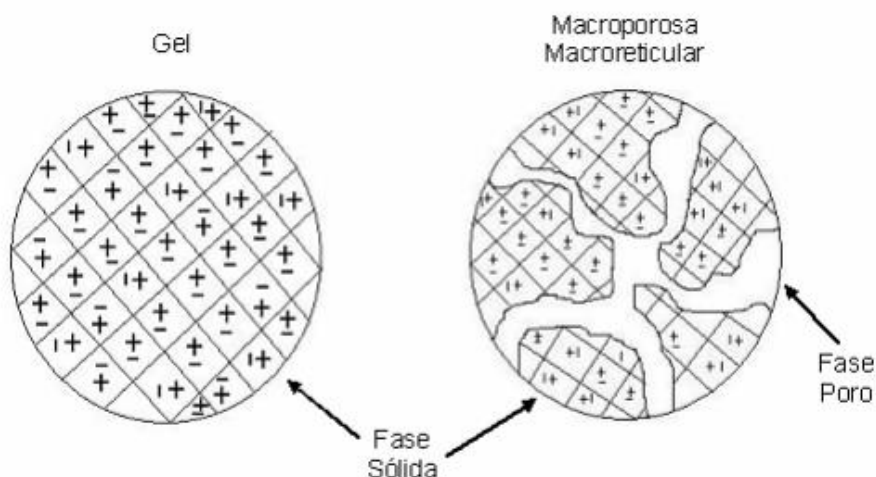
Fonte: Wheaton e Lefevre (2000).

Os grupos funcionais das resinas se enquadram em quatro categorias: fortemente ácida, fracamente ácida, fortemente básica e fracamente básica (KREMER, 2007). Quanto a sua estrutura os trocadores de íons podem ser classificados em minerais e orgânicos, o primeiro ainda pode ser classificado como natural ou artificial. Sendo os artificiais obtidos por polimerização (GOMIDE, 1988). As resinas podem ser ou não produzidas com compostos que utilizam polimerizados com o divinilbenzeno (DVB), como o heptano, ácidos saturados, C₄-C₁₀ ou poliestireno com baixa massa molecular. Quando sintetizada na presença destes compostos ocorre à formação de canais dentro do leito da resina, estas resinas são chamadas de macroporosas, enquanto que as resinas produzidas na ausência destes compostos são chamadas microporosas ou tipo gel (HABASHI, 1993).

A porosidade (por exemplo, microporosa, gel ou macroporosa) é a caracterização da resina referindo-se o grau de abertura da estrutura do polímero. (CLIFFORD, 1999). As tipo gel (Figura 4), também chamadas de resinas microporosas (1 nm), são polímeros homogêneos, onde seus sítios ativos estão distribuídos uniformemente em toda esfera (FERREIRA, 2009).

As resinas macroporosas (Figura 4), também chamadas de macro reticulares (100 nm) ou de poros fixos, são produzidas através de um método, onde é formada uma rede com grandes poros que permitem o ingresso até sítios interiores, tem aspecto esponjoso, o que permite uma interação entre os íons e os sítios ativos (FERREIRA, 2009).

Figura 4 - Estrutura de resinas do tipo macrorreticulares ou macroporosas, e do tipo gel ou microrreticula.



Fonte: Wheaton e Lefevre (2000).

O desempenho das resinas trocadoras de íons é influenciado por diversos fatores, tais como temperatura e pH da solução, peso molecular e intensidade da carga da espécie iônica presente nas fases, geometria da resina de troca iônica, força iônica na solução, tamanho das partículas da resina, natureza do solvente e tempo de contato entre a espécie iônica em solução e na resina (ANAND; KANDARAPU; GARG, 2001).

Nas aplicações industriais, o processo de troca iônica é realizado quando se faz que o efluente líquido passe através de um leito estacionário, formado por resinas de troca iônica. A capacidade de troca de resina é medida como o número de pontos fixos de carga por unidade de volume ou peso de resina (CLIFFORD, 1999)

3.5.1 Resina aniônica Purolite A520E

A resina Purolite A520E é feita exclusivamente para a remoção de nitrato em águas destinadas para o consumo humano. Sua estrutura de matriz polimérica é um tipo de estireno-divinil-benzeno e o grupo funcional são representados por sais de amônio quaternário, com três grupos etilo. Esta resina é aniônica de base forte, onde sua matriz

macroporosa e funcionalidade são ideias para a seletividade dos ânions nitrato, mesmo em soluções que apresentam outros ânions como o sulfato. Por isso essa resina possui desempenho superior em aplicações de remoção de nitrato, quando comparados com resinas de permuta padrão. (PUROLITE, 2014).

Diversos estudos avaliaram o desempenho e a eficiência da resina A520E para remoção de nitrato em diferentes condições, a qual demonstrou uma grande seletividade para esse ânion. Abaixo são citados alguns casos.

Stefan et al. (2014) estudaram a remoção de íons de nitrato e sulfato utilizando a Purolite A520E. Os dados de equilíbrio são muito bem demonstrados por meio da isoterma de Langmuir para íons nitrato e com a isotérmica Freundlich para íons sulfato. A capacidade de adsorção máxima em Purolite A520e para nitrato e para sulfato foi de 2,1 meq NO_3^-/g e 0,9 meq $\text{SO}_4^{2-}/\text{g}$, respectivamente.

Samatya et al. (2006) realizaram testes de adsorção utilizando a resina de troca iônica Purolite A520E para remover o nitrato da água e descobriu que esta resina provocou resultados promissores em ensaios de batelada e coluna para remoção de nitrato de águas subterrâneas. Ao ajustar seus dados para a isotérmica de adsorção de Langmuir, relataram o valor de adsorção máxima de 18,5 mg/g (NO_3^-/N) de resina seca.

Nur et al. (2012) utilizaram duas resinas de permuta aniônica, Purolite A520E e Purolite A500PS, para a remoção simultânea de nitrato e fosfato de água sintética por meio de estudos de batelada e constatou que ambas as resinas removiam preferencialmente nitrato a fosfato a partir de soluções contendo estes dois íons em várias proporções de concentração e, portanto, tais resinas eram seletivas a nitrato. No entanto, a seletividade para adsorção de nitrato foi maior para a Purolite A520E que para a Purolite A500PS.

Nur et al. (2014) analisaram a remoção de nitrato de soluções aquosas utilizando a Purolite A520E em batelada e experiências de coluna de leito fixo. O estudo cinético em batelada foi muito bem descrito por uma modelo de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e modelos de difusão superfície homogênea para doses de resina 1,5 e 3,0 g/L, a uma concentração de nitrato de 20 mg/L (NO_3^-/N). A Purolite A520E demonstrou máxima eficiência de remoção (cerca de 84%) no prazo de 2 h. No entanto, a adsorção de Langmuir máxima calculada a partir do estudo em batelada (32,2 mg/g (NO_3^-/N)) foi muito mais elevado do que os valores da coluna.

Freitas e Sales utilizaram a resina A520E avaliando a eficiência da remoção de nitrato em um filtro piloto de troca iônica. As concentrações de nitrato eram em torno de 10,43 e 11,93 mg/L (NO_3^-/N). Os ensaios comprovaram uma remoção em torno de 90%. Com

capacidade de remoção de 500 L de água livre de nitrato, para cada litro da resina A520E. Portanto a resina demonstrou ser altamente seletivo para os ânions de nitrato.

3.6 Princípios da adsorção

A adsorção é um fenômeno conhecido desde o século XVIII, quando se observou que um determinado tipo de carvão tinha capacidade de reter em seus poros grandes quantidades de vapor d'água, o qual era liberado quando submetido a altas temperaturas (VIMONSES, et al., 2009). No entanto vários fenômenos que hoje associamos com adsorção eram conhecidos desde a antiguidade. As propriedades adsorventes de tais materiais como argila, areia e carvão vegetal de madeira foram utilizadas pelos antigos egípcios, gregos e romanos (ROBENS, 1994). Estas aplicações foram amplas e incluiu a dessalinização da água, a clarificação de gordura e óleo, inclusive o tratamento de muitas doenças (ROUQUEIROL et al., 1999).

Atualmente, a adsorção é aplicada em processos de purificação e separação, apresentando-se como uma alternativa importante e economicamente viável em muitos casos (VALENTE, 2014). Tem sido um dos processos de grande eficiência no tratamento de águas e águas residuárias, sendo empregados nas indústrias a fim de reduzir dos seus efluentes os níveis de compostos tóxicos ao meio ambiente (MOREIRA, 2008).

A adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual avalia a habilidade de determinados sólidos em concentrar na sua superfície certas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes da solução. (RUTHVEN, 1984). O material adsorvido é denominado de adsorvato e o material, sobre o qual o soluto (adsorvivo) é depositado é chamado de adsorvente, onde a quantidade total adsorvida pode variar entre 5 e 30%, podendo em alguns casos tendendo a chegar a 50% (RUTHVEN, 1984; GOMIDE, 1988).

A fixação do adsorvato sobre material adsorvivo ocorre devido às forças não balanceadas na sua superfície, atraindo as moléculas do adsorvato, nesse estágio as partículas adsorvidas permanecem sobre a superfície externa do sólido, esta superfície por unidade de peso de sólido, vai interferir na capacidade de adsorção que quanto maior for mais favorável será a adsorção. Essa força tem relação quanto à classificação da adsorção (AMORIM, 2012; GOMIDE, 1988).

A classificação do processo de adsorção física ou química (Tabela 1) é feita a partir das forças envolvidas na interação entre o adsorvato e o adsorvente, e pelo valor da energia envolvida no fenômeno. Tanto a adsorção química quanto a adsorção física são processos exotérmicos (AMORIM, 2012).

Tabela 1 - Características dos Processos de Adsorção

Adsorção Física	Adsorção Química
Significante a baixas temperaturas	Possível em uma ampla faixa de temperatura
Rápida, não ativada e reversível. Não há transferência de elétrons	Ativada, lenta e irreversível. Ocorre a transferência de elétrons, formando ligação entre o adsorvato e o adsorvente.
Não específica	Altamente específica
Monocamada ou multicamada	Somente monocamada
Baixo calor de adsorção (2 ou 3 vezes menor que o calor latente de vaporização)	Alto calor de adsorção (2 ou 3 vezes maior do que o calor latente de vaporização)
Não dissociativa	Por vezes dissociativa. Pode ser irreversível

Fonte: Ruthven (1984) e Domingues (2005).

Quando a adsorção envolve as forças de van der Waals, o processo é chamado de adsorção física ou fisissorção. Esta adsorção é acompanhada por um decréscimo de energia livre e entropia (KARGE e WEITKAMP, 2008). As interações são de longo alcance, contudo fracas, sendo a energia liberada quando uma molécula é sorvida fisicamente da mesma ordem de grandeza que a entalpia de condensação (RUTHEVEN, 1984). Neste caso, a molécula sorvida não fica fixa em um sítio específico da superfície e pode mover-se livremente na mesma (ZANELLA, 2012). É muito utilizada em processos de purificação e separação de componentes por se tratar de um processo reversível, permitindo uma recuperação dos componentes adsorvidos (OLIVEIRA, 2004).

Na adsorção química, ocorre uma transferência de elétrons entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas, é uma união tão forte que esse tipo de adsorção apresenta característica de uma reação química. Esse tipo de ligações leva a alteração na composição química das espécies adsorvidas de maneira que o processo é irreversível (AMORIM, 2012; GOMIDE, 1988). Devido a isso, somente a adsorção física é mais indicada para operações contínuas em estágios de adsorção/dessorção (RUTHVEN, 1984).

3.6.1 Fatores que influenciam o processo de adsorção

Os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química (CARPINÉ, 2011). Desta forma, são vários os fatores que influenciam o processo de adsorção como a área superficial do adsorvente, a temperatura, o pH, a velocidade de agitação, as características físico-químicas do adsorvente e do adsorvato (NASCIMENTO, 2014).

3.6.1.1 Área superficial

A área superficial do adsorvente é um parâmetro bastante significativo para determinar a eficiência de adsorção, então uma área superficial específica grande é preferível por aumentar a capacidade de adsorção (LUZ, 2012). Portanto a intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica, já que a adsorção é um fenômeno de superfície (SEKAR; SAKTHI; RENGARAJ, 2004);

3.6.1.2 Temperatura

Na adsorção, as variações de temperatura afeta principalmente a constante de velocidade de adsorção (JIMENEZ; DALBOSCO; CARVALHO, 2004). Segundo Robinson, Chandran e Nigam (2002), um aumento na temperatura pode proporcionar uma maior energia cinética e maior mobilidade das moléculas do soluto e também eleva a taxa de difusão intrapartícula do adsorvato. O aumento na temperatura pode afetar a solubilidade e o potencial químico do adsorvato. Desta forma, a alteração na temperatura de um processo conduz a uma mudança na capacidade de adsorção. Assim favorecendo o processo de dessorção (KHATTTRI; SINGH, 2000).

3.6.1.3 pH

As diferenças de pH do sistema pode provocar uma modificação na carga superficial do adsorvente e no grau de ionização das moléculas do adsorvato, interferindo na capacidade de remoção das espécies em solução (BASKARALINGAM; PULIKESI, 2005). A intensidade desse efeito pode ser maior ou menor conforme o adsorvente, uma vez que as

cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da superfície (AL-DEGS, *et al.*, 2000; APEEL;MA; RHUEL, 2003).

3.6.1.4 *Propriedades físico-químicas do adsorvente e adsorvato*

São diversas as características físico-químicas que vão influenciar no processo de adsorção. Dentre elas a solubilidade é muito significativa, como também o número de compostos adsorvidos (LUZ, 2012). Outra característica de grande importância é a polaridade do adsorvato, já que a adsorção será feita conforme a afinidade envolvendo o solvente e o adsorvente, de acordo com a polaridade (DOMINGUES, 2005).

Fatores como a área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor, são de grande importância e influenciam a capacidade e a velocidade de adsorção (BARROS, 2001; DOMINGUES, 2005).

3.6.2 *Adsorventes*

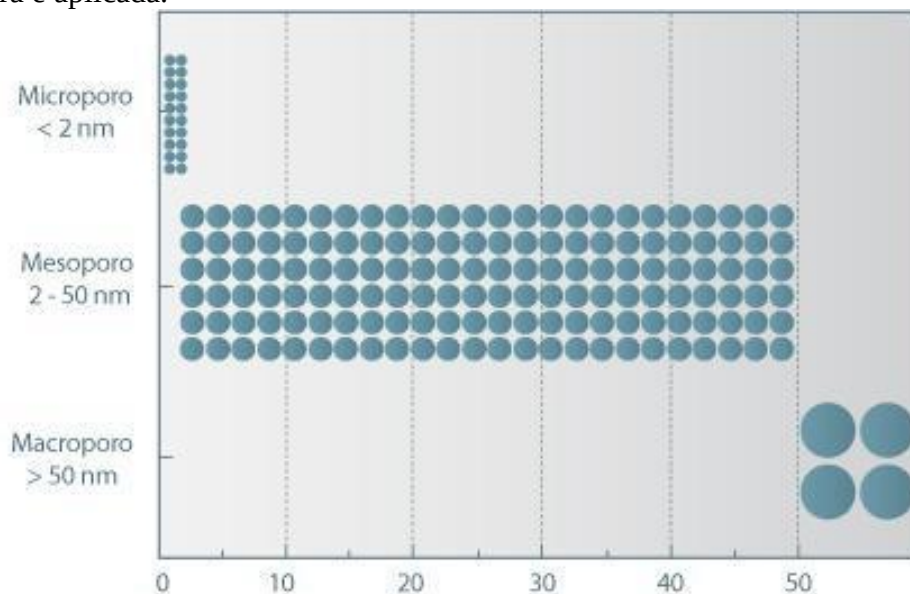
Os adsorventes são materiais sólidos porosos, e insolúveis utilizadas no processo de adsorção na fase estacionária, compostos de uma grande área superficial interna, que lembra uma esponja rígida (MEDEIROS, 2007; ZANELLA, 2012).

As propriedades adsorptivas dependem do tamanho dos poros, da distribuição do tamanho dos poros e da natureza da superfície sólida. Nas indústrias os adsorventes mais empregados são o carvão ativado, a sílica-gel, a alumina ativada e as peneiras moleculares (zeólitas). Os chamados adsorventes amorfos – carvão ativado, sílica-gel e alumina – apresentam áreas específicas entre 200 e 1000 m²/g, e uma faixa de distribuição de tamanho de poros bem ampla, já as peneiras moleculares, por serem materiais cristalinos, possuem tamanho de poro de ordem de grandeza molecular definido pela estrutura cristalina, e que geralmente não ocorre variação (RODRIGUES FILHO, 2012).

Quanto ao tamanho dos poros, estes podem classificar-se em três categorias (Figura 5), conforme sugere a IUPAC:

- Microporos possuem diâmetros < 2 nm;
- Mesoporos possuem diâmetros entre 2 e 50 nm;
- Macroporos possuem diâmetros > 50 nm.

Figura 5 - classificação do tamanho de poro de acordo com a IUPAC – união internacional de química pura e aplicada.



Fonte: Portal laboratórios virtuais de processos químicos, (2010).

A adsorção nos microporos é onde ocorre com mais intensidade e todas as moléculas são adsorvidas, pois estas nunca escapam do campo de força da superfície sólida, nem mesmo quando estão localizadas no centro do poro. Já nos meso e macroporos, a molécula no centro do poro pode não sofrer a ação desse campo de força. Portanto há duas fases no adsorvente, aquela adsorvida na sua superfície e uma outra fase fluida no interior do poro (RUTHVEN, 1984).

Dentre a variedade de adsorventes existentes, o mais empregado para remoção de poluentes no meio aquático é o carvão ativado, ele possui excelente capacidade adsortiva, isso ocorre devido a sua alta área superficial específica e estrutura de poros. Contudo, o carvão apresenta elevado custo, fazendo com que procurem adsorventes alternativos como as argilas e zeólitas (FERNANDES; PENHA, 2013).

Dentre os adsorventes alternativos as argilas possuem diversas vantagens, como grande disponibilidade no meio ambiente, baixa toxicidade, alto potencial de troca iônica, e baixo custo. Esses fatores favorecem a utilização das argilas naturais como adsorvente alternativo no tratamento de águas. No campo da pesquisa, a modificação superficial de argilas bentonitas (montmorilonita) tem recebido muita ênfase, uma vez que permite ampliar a aplicabilidade das argilas e gerar novos materiais e técnicas (VIMONSES et al., 2009; BRUM; CAPITANEO; OLIVEIRA, 2009; KHENIFI et al., 2008).

3.6.2.1 *Argilas montmorilonitas*

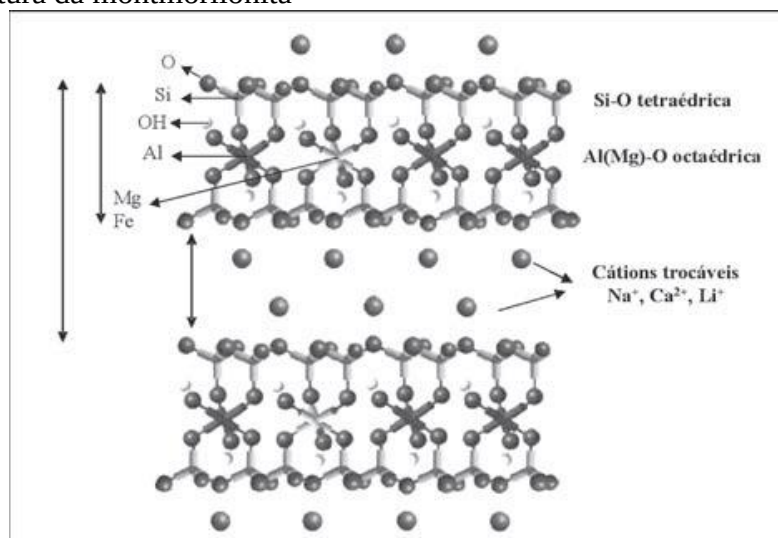
As argilas são componentes encontrados em grande quantidade na natureza, particularmente na região norte e nordeste do país (FERNANDES; PENHA, 2013). A argila é um material natural, terroso, de granulação fina, e plasticidade. São formados por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio (SANTOS, 1992). Podem conter outros minerais, matéria orgânica e sais solúveis. Com predominância de partículas com diâmetro abaixo de 2 μm (SANTOS et al., 2002). Assim a sua diferenciação se faz devido, a presença dos elementos Al, Mg, Fe, K, Na e Ca como indicadores do tipo de argila, como também o espaçamento basal entre as camadas de argilominerais (VELDE, 1992).

Portanto, a argila é uma rocha constituída essencialmente por um grupo de minerais que recebem o nome de argilominerais, que são da família dos filossilicatos e se encontram entre os minerais mais abundantes da superfície da Terra, geralmente encontrados na forma de depósitos mineralogicamente puros (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002; COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007a).

Estes minerais possuem área específica relativamente grande fazendo-lhes um promissor adsorvente para tratamento da poluição aquática. A utilização dos argilominerais tem favorecido o aproveitamento de recursos naturais do nordeste para o tratamento de águas (FERNANDES; PENHA, 2013). A busca por esses materiais tem ganhado interesse, pois eles não agredem o ambiente quando descartados, além da grande quantidade de reservas mundiais e seu baixo preço (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006).

Nesse contexto a bentonita tem ganhado destaque, pois é uma argila formada principalmente por montmorilonita, que é um argilomineral, do grupo das esmectitas. (FERNANDES; PENHA, 2013). As argilas montmorilonitas pertencem à família dos filossilicatos 2:1 cujas placas são caracterizadas por estruturas constituídas de duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas (Figura 6) (PAIVA; MORALES; DIAZ, 2008). As argilas montmorilonitas modificados vêm ganhando crescente interesse no campo da química, pois podem formar materiais híbridos com propriedades químicas e físicas superiores aos sólidos precursores. Estas modificações podem ser oriundas de um tratamento ácido, tratamento térmico, pilarização, silanização, adsorção e intercalação de espécies inorgânicas e orgânicas (RODRIGUES; PEREIRA; VALENZUELA-DIAZ; 2006; ZHAO et al., 2010).

Figura 6 - Estrutura da montmorilonita



Fonte: Paiva et al., (2008).

O termo intercalação refere-se à inserção reversível de íons, de sais e de moléculas neutras, orgânicas ou inorgânicas em compostos com estrutura lamelar aumentando do espaçamento interlamelar com a manutenção da estrutura dos mesmos (SANTOS, 1992). A inserção de moléculas no interior das lamelas através da intercalação permite manipular a reatividade desses materiais para diferentes aplicações.

Nas últimas quatro décadas, muitos autores investigaram a modificação incluindo intercalações de materiais de montmorilonitas naturais, com vários cátions orgânicos, especialmente os agentes tensoativos catiônicos com grupos de sais quaternários de amônio (SHEN, 2004; LEE; CHOI; PARK, 2002; SLADE; GATES, 2004; LEE et al., 2004; SHENG; XU; BOYD, 1996; SMITH; BARTELT-HUNT; BURNS, 2003). Nesse processo a modificação da superfície do mineral de argila com moléculas orgânicas, converte a superfície de silicato normalmente hidrófila para uma superfície hidrofóbica, ideal para processos de adsorção utilizando argilas na remoção de diversos poluentes (ZHOU, et al., 2008).

Assim os minerais argilosos formam um grupo de matrizes que têm a capacidade de inserir espécies por intercalação de várias moléculas orgânicas, como aminas alifáticas ou aromáticas, melhorando suas especificidade e seletividade (FONSECA; AIROLDI, 2000; NUNES; AIROLDI, 2001; ALEXANDRE; DUBOIS, 2000). Nesse contexto diversos estudos têm analisado a intercalação de compostos aminados e silanos aminados na adsorção de diferentes compostos em solução aquosa, os quais comprovaram sua capacidade adsorptiva (FERREIRA, 2007; SILVA, 2011; MONASH; NIWAS; PUGAZHENTHI, 2011; ERRAS et al., 2011; ZERMANE et al., 2010).

Também se tem realizado a aminofuncionalização de argilas montmorilonitas por reação de silanização, o qual é originado pelo ancoramento de espécies orgânicas na superfície dos argilominerais através de ligações covalentes (YU et al., 2012). Assim o caráter hidrofílico indesejável da superfície da argila é inibido pela introdução de grupos funcionais amino de afinidade química definida na sua superfície. Dessa forma a silanização da montmorilonita aumenta a estabilidade da sua dispersão em água e altera o seu ponto isoelétrico (WIECZOREK; KRYSZTAFKIEWICZ; JESIONOWSKI, 2004).

O uso de argilas ativação por ácido, também é utilizado em processos adsorptivos, que proporciona o aumento da área superficial e o número de locais ativos do argilomineral (AJEMBA, 2013; SRINIVASAN, 2011; COELHO; SANTOS, P.; SANTOS, H., 2007b; TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A, 2009).

Recentemente tem havido um crescente interesse na utilização de organoargilas, para remoção de íons nitrato. Diversos estudos têm comprovado a eficácia das argilas montmorilonitas modificadas na adsorção de nitrato (XI, MALLAVARAPU; NAIDU, 2010; LI J.; LI Y.; MENG, 2010; BHARDWAJ et al., 2012; SELIEM et al., 2013; BAGHERIFAM et al., 2014; MENA-DURAN et al., 2007; BEKELE; FAYE; FERNANDEZ, 2014). Apesar do uso de montmorilonitas ter ganhado bastante interesse nos últimos anos para adsorção de diversos compostos, pesquisas utilizando este material para adsorção de nitrato ainda são muito restritas as inúmeras modificações existentes, já que esse anion representa potencial risco para saúde humana e ao meio ambiente.

Portanto, a utilização de argilas modificadas como adsorvente é devido às inúmeras características, pois exibem alta capacidade de remover contaminantes hidrofóbicos de soluções aquosas e por isso de grande potencial no controle ambiental e na redução de lixiviação, fotodegradação e volatilização de herbicidas, além da alta área específica que apresentam (CHIGWADA; WILKIE, 2003; KWOLEK et al., 2003).

A modificação química de argilas também favorecer a adsorção de metais pesados e de ânions. Portanto, argilas orgânicas podem ser utilizadas na remoção de vários tipos de poluentes de ambientes aquáticos (FERNANDES; PENHA, 2013).

3.6.2.2 Argilas organofílicas

Os minerais do grupo esmectita, principalmente a montmorilonita (que compõem a bentonita) são muito utilizadas na preparação das argilas organofílicas devido às pequenas dimensões dos cristais, a elevada capacidade de troca de cátions, e a capacidade de

inchamento em água que fazem com que a intercalação de compostos utilizados na síntese seja rápida e 100% completa, sendo considerados promissores adsorventes alternativos de poluentes aquáticos. Além disso, podem ser quimicamente modificados aumentando o seu poder de adsorção de poluentes (PAIVA; MORALES; DIAZ, 2008; FERNANDES; PENHA, 2013).

Isso ocorre devido ao pequeno tamanho de suas partículas (< 2 nm) e ao poder de intercalação. Por meio da intercalação, pode-se obter uma nova classe de materiais, na qual há uma distribuição homogênea de sítios de adsorção, além da maior facilidade de acesso, uma vez que a distância interlamelar pode variar de 4 a 18 Å, permitindo a adsorção de moléculas de diversos tamanhos (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002). Estas e outras propriedades físico-químicas, como a hidrofilicidade e a hidrofobicidade, podem ser alteradas com a modificação da composição interlamelar, com isso a afinidade das argilas pelos reagentes podem ser aprimoradas (PAIVA; MORALES; DIAZ, 2008).

Nestas aplicações, o comportamento e as propriedades dos organoargilas dependem fortemente da estrutura e o ambiente molecular das moléculas orgânicas no interior das galerias (HE et al., 2006). Assim as características dos agentes intercalantes utilizados e os poluentes orgânicos têm uma influência significativa sobre a capacidade de adsorção de organoargilas (ZHOU, et al., 2008). No entanto, estudos de modelação molecular e experimentais têm mostrado que a estrutura de argila organofílica não só depende da carga do agente intercalante, mas também a densidade de carga da argila (HE et al., 2006). Isto significa que os compostos intercalados podem tomar vários modelos arranjo em diferentes montmorilonitas mesmo se as cargas tensioativas sejam os mesmos. (ZHOU, et al., 2008).

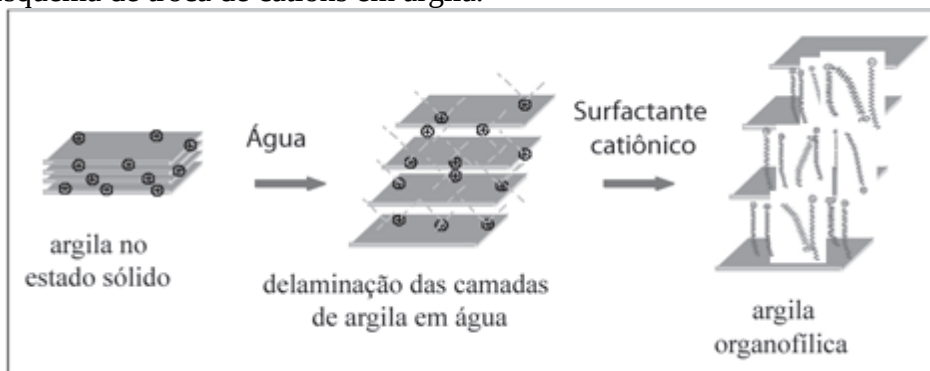
Assim, a síntese de bentonitas organofílicas ou montmorilonitas é geralmente feita com a técnica de troca de íons. Na técnica a modificação superficial da argila bentonita (Figura 7) ocorre com a substituição de cátions trocáveis presentes nas galerias da argila, geralmente Na^+ que é mais suscetível a ser trocado por ser monovalente, por cátions orgânicos de sais quaternários de amônio (surfactantes catiônicos) ou mesmo outros tipos de sais, em solução aquosa (PAIVA; MORALES; DIAZ, 2008).

Essa técnica se baseia na capacidade de troca catiônica (CTC) da argila. Portanto, a quantidade do sal de quaternário a ser intercalado na superfície das lamelas da argila é restringida pela capacidade de troca de cátions da argila. Dessa forma os sais quaternários de amônio são adicionados à solução de bentonitas sódicas, onde os cátions orgânicos do sal são trocados pelos cátions sódio da bentonita sódica, passando a de hidrofílica para organofílica (ZHANG, 1993). A parte catiônica das moléculas do sal quaternário de amônio ocupa os

sítios onde anteriormente estavam os cátions de sódio e as longas cadeias orgânicas se situam entre as camadas do argilomineral. A combinação esmectita com sais quaternários de amônio não é tóxicos, são biodegradáveis os tensoativos ou surfactantes (SANTOS, 1992).

A intercalação dos sais quaternários de amônio pode ser observada pela difração de raios X, assim ocorre o aumento da distância interplanar d_{001} , que passa de valores geralmente situados entre 1,2 e 1,6 nm, para valores entre 2,0 e 4,0 nm (VAN OLPHEN, 1977; DÍAZ, 1999). A síntese de argilas organofílicas pela técnica de troca de cátions está ilustrada na Figura 7.

Figura 7 - Esquema de troca de cátions em argila.



Fonte: Paiva et al., (2008).

As pesquisas sobre a intercalação desse material tiveram início na década de 1920. Recentemente tem havido um crescente interesse na utilização de organoargilas, que tem demonstrado ser seletivos para íons nitrato (Tabela 2), mas também por possuem elevada capacidade de adsorção (FERNANDES; PENHA, 2013; SELIEM et al., 2013). Abaixo são citados alguns estudos utilizando argilas organofílicas para remoção do ânion nitrato utilizando diferentes moléculas orgânicas.

Tabela 2 - Dados compilados da literatura para diversos estudos em diferentes condições experimentais utilizando argilas modificadas na adsorção de NO_3^- . Avaliando parâmetros como C_0 = concentração inicial de adsorvato, m_{ads} = massa adsorvente, pH = potencial hidrogeniônico, q = capacidade adsortiva, R% = Percentual de remoção.

Adsorvente	C_0 (mgN/L)	m_{ads} (g L ⁻¹)	pH	q (mg NO ₃ /g)	R (%)	Referência
Montmorilonita (HDPy)	1,7 - 8,5	0,05	-	0,67	95	Bagherifam, Saeed, et al., 2014
Bentonita (HDTMABr-2CEC)	100	0,2	5,4	12,83	-	Xi et al., 2010
Bentonita (HDTMABr-4CEC)	100	0,2	5,4	14,76	-	Xi et al., 2010
Montmorilonita (natural)	280	0,2	> 7	16,05	22	Bhardwaj et al., 2012
Montmorilonita (HDTMABr)	280	0,2	> 7	76,92	81	Bhardwaj et al., 2012
Montmorilonita (DODMAB)	280	0,2	> 7	80,65	81	Bhardwaj et al., 2012

Fonte: Autora (2016).

Os estudos citados na Tabela 2 com argilas organofílicas modificadas com diferentes compostos catiônicos para adsorção do anion nitrato, a fim de verificar sua capacidade da remoção deste composto, são descritos abaixo:

O estudo realizado por Bhardwaj et al., (2012), utilizou argila montmorilonita sintetizada e modificadas com brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA Br), nos ensaios realizados obteve 22% a 81% de remoção dos ânions nitrato. O estudo concluiu que quanto maior a quantidade de surfactante carregado, maior será sua capacidade de adsorção, o autor afirma que as organoargilas estudadas têm um grande potencial para remover o nitrato da água.

Bagherifam et al., (2014) também utilizou argila montmorilonita modificada para remoção de nitrato em soluções aquosas. Para tanto intercalou a argila com o surfactante cloreto de hexadecilpiridínio (HDPyCl) com a quantidade correspondente a 4 vezes a Capacidade de Troca Catiônica (CTC) da montmorilonita Na^+ . As capacidades de adsorção máxima de nitrato foram calculados a 0,67 mmol g⁻¹. Segundo o autor a montmorilonita modificada com HDPyCl é um potencial candidato como um adsorvente, pois é altamente eficiente para a recuperação de nitrato em água contaminada devido à sua capacidade de absorção excepcional bem como uma seletividade elevada para os contaminantes aniônicos.

Xi, Mallavarapu e Naidu (2010), estudaram a adsorção de nitrato utilizando argilas bentonita (montmorilonita), caulinita e halloysita modificadas com o surfactante hexadeciltrimetilamônio de brometo onde a quantidade de surfactante utilizado na intercalação foi de 2 e 4 vezes a capacidade de troca catiônica. Nos experimentos foi utilizado uma solução com 100 mg/L de nitrato, os testes contataram que as argilas não modificadas tiveram pobre capacidade de adsorção. As que apresentaram melhores resultados foi a bentonita com remoção de 12,83 mg e 14,76 mg de nitrato por grama de organofílica preparadas com 2 e 4 CTC respectivamente.

Seliem et al., (2013) utilizou argila Cloisite e sílica ambas modificada com Brometo de cetiltrimetilamônio (CTMAB), para remoção de nitrato. A maior quantidade de adsorção de nitrato foi dada pela Cloisite 10A com $0,359 \pm 0,003$ meq / g entre as amostras estudadas seguido da organosílica com $0,287 \pm 0,008$ mequiv / g, respectivamente.

Estes surfactantes ajudam a aumentar as capacidades de remoção de nitrato devido às mudanças nas propriedades superficiais das argilas híbridas durante o seu processo de modificação, onde estes cátions surfactantes podem atrair e prender eletrostaticamente contaminantes aniônicos (XI; MALLAVARAPU; NAIDU, 2010).

3.6.2.3 Argilas aminofuncionalizadas

O processo de organofuncionalização ocorre devido a imobilização de moléculas de organossilano modificado com grupos funcionais específicos (SAYILKAN et al., 2004). Assim nas reações ocorre a formação de ligações químicas de forte caráter covalente entre superfície da argila e as moléculas do composto modificador (WYPYCH; SATYANARAYANA, 2004). A introdução deste composto ocorre pela interação entre o radical alcoxi ($-\text{OCH}_3$ ou $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$) e as hidroxilas superficiais da argila formando ligação química de forte caráter covalente (SAYILKAN et al., 2004).

Esse processo se difere das argilas organofílicas, exposto anteriormente, que se baseia na inserção de moléculas orgânicas pelo mecanismo da troca catiônica, que é reversível (WYPYCH; SATYANARAYANA, 2004). Portanto, a organofilização produz um composto híbrido inorgânico-orgânico, o qual apresentará características da matriz inorgânica, como resistência mecânica, térmica, química, porosidade e da parte orgânica incorporada, que pode conter grupos funcionais específicos de acordo com a aplicação desejada (GUIMARÃES, 2007).

As propriedades multifuncionais dos materiais híbridos em argilominerais têm chamado atenção de diversas áreas; principalmente, ao processo de adsorção que possuem diversas aplicações industriais, pois são de baixo custo e apresentam altas taxas de remoção (MOREIRA et al, 2014).

A partir de 1995, a utilização de filossilicatos como matrizes hospedeiras para modificação química através da organofuncionalização apareceu como uma alternativa para o desenvolvimento de novos materiais adsorventes. (GUIMARÃES, 2007).

Guimarães (2007) avaliou argilas funcionalizadas com os grupos funcionais sulfidríla (-SH) e amino (-NH₂) visando sua aplicação em processos de adsorção de íons metálicos em meio aquoso. Silva (2015) avaliou argila comercial K-10, funcionalizada com N-dodecil-2 pirrolidona segundo Garcia (2014), na adsorção com intuito de remover antibióticos ampicilina, cefalexina, amoxicilina e ciprofloxacina em solução aquosa. Adsorventes evidenciaram eficiência de remoção variada para cada antibiótico.

Xue et al, (2011) a modificação feita na estrutura da paligorsquita, com o 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES), aumentou significativamente a adsorção de corantes de natureza catiônica e esta propriedade incremental abre grandes perspectivas para a aplicação tecnológica no tratamento de águas residuais contendo compostos orgânicos tóxicos.

Moreira et al., (2014) estudou argilas fibrosas paligorsquita e sepiolita funcionalizadas via método sol-gel com o organossilano 3-aminopropiltrietoxissilano. Os estudos de adsorção realizados com os corantes de diferentes naturezas revelam a multifuncionalidade do material, sendo estas podendo ser utilizadas como adsorvente para corantes catiônicos, assim como para os de natureza aniônica. O material apresentou ótima propriedade adsorviva revelando assim a importância e potencialidade deste estudo.

Argilas e sílicas funcionalizadas com os grupos reativos sulfidríla (-SH) e amino (-NH₂) têm sido estudadas para remoção seletiva de alguns metais pesados com bons resultados (BOIS et al., 2003; ABOLINO et al., 2003; FONSECA; AIROLDI, 2000, MERCIER; PINNAVAIA, 1998; CELIS et al., 2000).

Silva (2011) utilizou argila montmorilonita KSF sódica com agentes sililantes aminopropiltrietoxissilano (N) ou propiletlenodiaminotrimetoxissilano (NN) para adsorção de íons de Cu⁺². Como também Utilizou argila montmorilonita KSF sódica com aminas de cadeia crescente (H₂N(CH₂)_nNH₂, n= 8, 9, 10, 12) e dodecilamina foram escolhidas para adsorção do corante azul de remazol RN.

Gilberto (2013) estudou a funcionalização com alcóxidos organicamente modificados na matriz inorgânica (bentonita) com o intuito de produzir materiais híbridos

com propriedades desejáveis para adsorção de íons de cobre. Desta forma, neste trabalho os alcóxidos (3 – Aminopropil) – trietoxisilano (APTS), trimetoxisilil propil] etilenodiamina (TMPO), (N1 (trimetoxisililpropil) dietilenoetriammina). A organofuncionalização aumentou em 20% a capacidade de retenção de Cr^{3+} em relação a Bentonita comercial.

Embora na literatura não se tenha relatos de argilas aminofuncionalizadas para adsorção de nitrato, esse tipo de modificação é bastante utilizado para remoção de compostos como corantes aniônicos e catiônicos, metais pesados, fármacos, já citados anteriormente. Devido o potencial adsorvente citados nesses estudos, essa pesquisa buscou avaliar uma argila aminofuncionalizada para adsorção do anion nitrato, assim uma montmorilonita comercialmente já funcionalizada denominada de nanoargila com octadecilamina (16% a 35%) e com aminopropiltriethoxisilano (0,5% a 5%) da Sigma afim de investigar sua seletividade para remoção do anion nitrato por adsorção.

3.6.2.4 Argilas montmorilonitas ativadas por ácido

A ativação de argilas com ácido favorece a criação de sítios ácidos, aumento significativo da área superficial, maior volume e porosidade, boa estabilidade térmica, a dissolução de impurezas e diversas modificações que favorecem as propriedades de adsorção de tais materiais (RODRIGUES; PEREIRA; VALENZUELA-DIAZ, 2006; PATRICIO; HOTZA; JÚNIOR, 2014). Na modificação por ácido ocorre a troca iônica dos cátions interlamelares (Na^+ ou Ca^{2+}) por H^+ e fazem com que cátions das lamelas cristalinas, como Al^{3+} das folhas octaédricas, sejam removidas das suas posições na estrutura cristalina, onde os grupos tetraédricos SiO_4 intactos. (PATRICIO; HOTZA; JÚNIOR, 2014).

A ação do mecanismo da acidificação usualmente elevar o tamanho da área superficial de argilas brutas em torno de 3 a 5 vezes, por ex. de 60 a 300 m^2/g . Dessa forma os diâmetros dos poros aumentam e o seu volume interno fica mais acessível a líquidos e gases. (COELHO; SANTOS, P.; SANTOS, H., 2007b; TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A, 2009). Nos últimos anos, a investigação sobre a modificação da argila para aumentar a sua capacidade adsorvente para remover contaminantes da água potável é estudada. Em grande parte dos casos, foi demonstrado que a argila apresentou ser melhor ou comparável com os materiais de filtro, adsorventes, e métodos convencionais comerciais usuais para a descontaminação de água potável (SRINIVASAN, 2011).

Portanto o tratamento com ácido em argilas aumenta a área de superfície específica e o número de locais ativos dos sólidos e isso aumenta o poder de adsorção do

mineral de argila ativada, devido a essas características ativação de bentonitas (montmorilonitas) naturais com ácido se tornou alvo de muitos estudos (AJEMBA, 2013).

O estudo utilizando argilas ativadas já foram investigadas para remoção de vários compostos como Cd, Co, Cu, Pb, Ni, C₆H₅Cl, 2,4,5-triclorofenol, Pb (II) (BHATTACHARYYA; GUPTA, 2011; BHATTACHARYYA; GUPTA, 2007; SENNOUR et al., 2009; ZAGHOUE-BOUDIAF; BOUTAHALA, 2011; YAN et al., 2008; BHATTACHARYYA; GUPTA, 2006). E recentemente foi despertado interesse de alguns pesquisadores o uso de argilas ativadas para remoção do anion nitrato intercalado com diferentes ácidos (Tabela 3), onde alguns dos estudos são detalhados abaixo.

Tabela 3 - Dados compilados da literatura para diversos estudos em diferentes condições experimentais utilizando argilas acidificadas na adsorção de NO₃⁻. Avaliando parâmetros como C₀ = concentração inicial de adsorvato, m_{ads} = massa adsorvente, pH = potencial hidrogeniônico, q = capacidade adsorptiva, R% = Percentual de remoção.

Adsorvente	C ₀ (mg N/L)	m _{ads} (g)	pH	q (mg NO ₃ /g)	R (%)	Referência
Bentonita Ca (H₂SO₄(2N))	40	0,2	> 7	3,95 ²	9.065	Mena-Duran et al., 2007.
Bentonita Ca (H₂SO₄(4N))	40	0,2	> 7	4,78	11.197	Mena-Duran et al., 2007.
Bentonita Ca (HCl)	40	0,2	> 7	5,50	13.742	Mena-Duran et al., 2007.
Bentonita (HCl)	250	2,0	5	5,00	80	Bekele, Faye e Fernandez (2014)
Bentonita (HCl)	300	2	5	5,76	77	Bekele, Faye e Fernandez (2014)
Bentonita (HCl)	350	2	5	6,65	76	Bekele, Faye e Fernandez (2014)
Bentonita (HCl)	400	2	5	6,90	69	Bekele, Faye e Fernandez (2014)
Bentonita (HCl)	450	2	5	7,09	63	Bekele, Faye e Fernandez (2014)
Bentonita (HCl)	500	2	5	7,5	60	Bekele, Faye e Fernandez (2014)

Fonte: Autora (2016).

Mena-Duran et al., (2007), utilizou montmorilonitas de cálcio ativadas com ácido sulfúrico e clorídrico para remover nitrato em solução aquosa. Nos ensaios as suspensões foram agitadas por diferentes tempos de 30 min à 68 h, para se avaliar o efeito do tempo no nitrato remoção. A quantidade de argila inicial foi de 200 e 1000 mg para os curtos tempos de agitação e grandes, respectivamente, com concentração final de 40 mg / mL de (KNO₃), os valores de remoção variaram de 13,74% até 22,28%, respectivamente.

Na pesquisa desenvolvida por Bekele, Faye e Fernandez (2014), os dados obtidos indicam que a bentonita da Etiópia ativada se mostrou uma excelente capacidade de adsorção de NO_3 , melhores até que vários carvões ativados, incluindo algumas marcas comerciais. Este estudo evidência o potencial de bentonita ativada na remoção de ânions contaminantes em soluções aquosas. Os resultados obtidos indicam que mais de 80% de íons de nitrato foram removidos a partir da solução aquosa em condições ótimas de tempo de contacto (90 minutos), argila de bentonita da Etiópia ativada com 2 M HCl (2,0 g), a concentração de nitrato de inicial (250 mg / L), o pH (5), e temperatura (30 ° C).

Comercialmente já existe algumas argilas ativadas, neste estudo utilizaremos uma argila fornecida pela Sigma Aldrich, a montmorilonita K10, é obtido da montmorilonita natural por tratamento com ácidos minerais fortes a alta temperatura. A estrutura da montmorilonita natural é progressiva distorcida, resultando na perda da cristalinidade, porém em um aumento significativo da área superficial e acidez em comparação à argila natural (FARIAS, 2010). Essa argila é muito utilizada na adsorção onde é intercalada com cátions para remoção de alguns compostos, pois a ativação com ácido aumenta a porosidade e o número de poros na superfície proporcionando, o qual contribui para modificação com diversos compostos (SANTOS; GRASSI; ABATE, 2015).

3.6.3 Equilíbrio da adsorção

Para obter a capacidade de adsorção, é necessário ter a informação sobre o equilíbrio de adsorção. Os dados de equilíbrio são ilustrados na forma de isotermas que são diagramas que mostram a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente, em relação à concentração da fase fluida, em uma determinada temperatura (RODRIGUES FILHO, 2012).

A função da isoterma é demonstrar informações essenciais sobre o comportamento do adsorvente utilizado, assim podemos obter a capacidade máxima de adsorção utilizada para um determinado adsorvato, qual a dosagem necessária para efetuar o tratamento. Como também faz a comparação entre diferentes adsorventes, avalia fatores como pH, temperatura e tempo de contato. Com esse estudo podemos definir condições ideais para uma operação em escala real a ser usada posteriormente (GOLIN, 2007).

Podemos demonstrar a isoterma através da quantidade de substância adsorvida por quantidade de adsorvente (q_e) em relação à concentração de adsorvato (C_e) em solução. Onde devido aos procedimentos experimentais, é colocada em contato a solução contendo o a

substância a ser adsorvidos, com diferentes proporções de massas de adsorvente até adquirirmos o equilíbrio. Através do equilíbrio adquirimos a concentração do adsorvato em solução (C_e) e a quantidade de material adsorvido (q_e) (SOUZA, 2008).

Assim a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa do adsorvente (q_e) é expressa através da Equação 1 e a porcentagem Equação 2 (SOUZA, 2008):

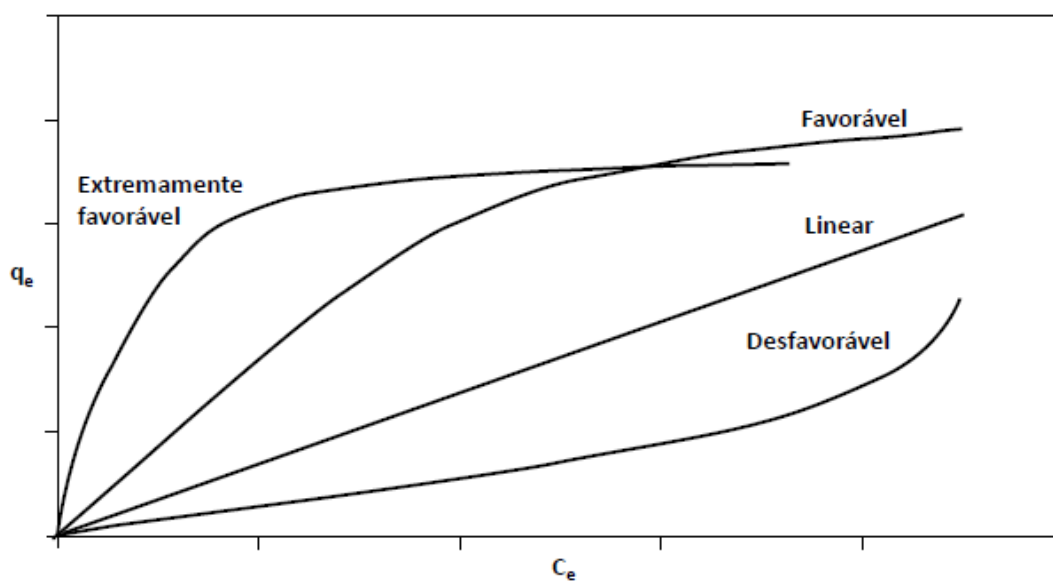
$$q = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \quad (1)$$

em que C_0 é a concentração inicial de adsorvato (mg/L); C_e é concentração final de adsorvato ou concentração de equilíbrio (mg/L); V é o volume utilizado de amostra (L); m é a massa do material adsorvente (g).

$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100 \quad (2)$$

As isothermas de adsorção apresentam-se de várias formas que refletem o comportamento do mecanismo de adsorção e as formas mais comuns de isothermas estão representadas na Figura 8.

Figura 8 - Formas possíveis de isothermas de adsorção.

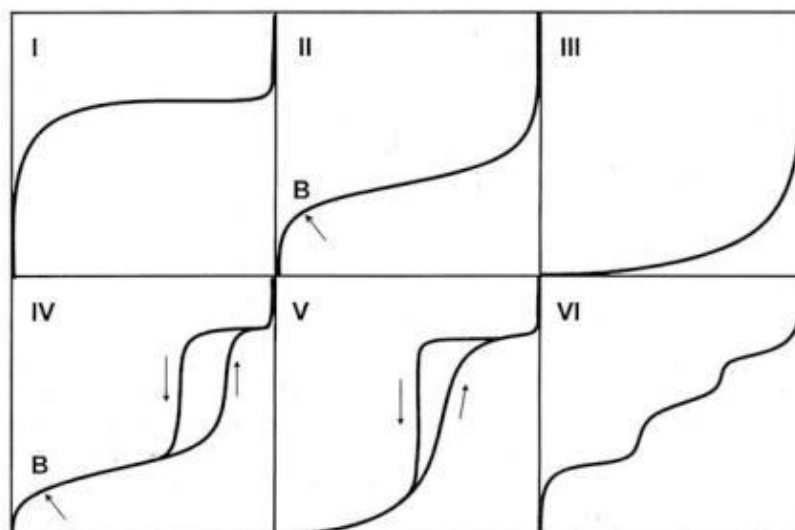


Fonte: Moreira (2008).

Analisando as diferentes isotermas obteremos informações essenciais no processo de adsorção. A isoterma linear evidencia que a quantidade de adsorvato retido por massa de adsorvente é equivalente à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. A isoterma favorável indica que a quantidade do adsorvato retido pela massa do adsorvente é considerado alta em relação a baixa concentração do adsorvato em equilíbrio (MOREIRA, 2008). Já as isotermas côncavas são desfavoráveis, pois altas concentrações de fluido são necessárias para baixas concentrações de adsorbato no sólido (AQUINO, 2015. p.19).

Segundo a IUPAC (1985), as isotermas de fisissorção podem ser classificadas em seis tipos característicos, e estão apresentados na Figura 9.

Figura 9 - Classificação das Isotermas.



Fonte: IUPAC (1985).

O isoterma tipo I é características de solos que apresentam microporosidade com área superficial relativamente pequena. Na isoterma Tipo II os sólidos são não-porosos ou macroporosos, onde a adsorção ocorre em monocamada e multicamada. O ponto B demonstra o estágio em que a monocamada está completa e inicia-se a sorção multicamada (IUPAC, 1985). Segundo Webb e Orr (1997), a isoterma Tipo III – é incomum e a adsorção não é favorável, isso ocorre por as moléculas do adsorvato demonstram interação maiores entre si do que com o sólido (IUPAC, 1985).

A isoterma tipo IV é caracterizada pela observação da histerese, que é o fenômeno onde as curvas de sorção e dessorção não coincidem. Esse fenômeno está associado à condensação capilar nos mesoporos, em que há formação de um menisco côncavo (IUPAC, 1985).

A isoterma tipo V está relacionada com a isoterma tipo III, pois em ambas as interações entre adsorbato e adsorvente são muito fracas; a isoterma tipo IV e V são característicos de sólidos mesoporosos e macroporosos (WEBB; ORR, 1997). A isoterma tipo VI observa-se uma configuração em degraus, em que cada degrau é uma camada sorvida. Esse tipo de isoterma ocorre em superfícies uniformes não porosas (IUPAC, 1985).

Na literatura existem diversos modelos teóricos para demonstrar a interação das fases sólido/líquido, assim adquirimos os parâmetros termodinâmicos cinéticos e conformacionais (WEISS, 1980). Esses modelos matemáticos tem o intuito de demonstrar o equilíbrio no processo de adsorção. Devido aos diferentes tipos de adsorção em monocamada e múltiplas camadas, alguns modelos foram propostos para descrever situações em que o adsorbato é retido em sítios específicos ou é móvel sobre a superfície do adsorvente (LUZ, 2012).

3.6.3.1 *Isoterma de Langmuir*

Em 1918 surgiu o modelo de isoterma no qual se assumiu a cobertura de monocamada na superfície do adsorvente, esse modelo foi proposto por Langmuir (LANGMUIR, 1918). É uma das equações mais utilizadas para representação de processos de adsorção. Essa, por sua vez, é definida nos seguintes contextos (NASCIMENTO, 2014; RUTHVEN, 1984)

- a) A adsorção ocorre igualmente em todos os sítios do sólido;
- b) Entre as moléculas adsorvidas não existe interação;
- c) Toda adsorção segue o mesmo mecanismo e cada adsorvente complexo tem a mesma estrutura;
- d) É eficaz para a adsorção em monocamada, na superfície que apresenta um número finito de sítios idênticos de adsorção.

A equação da isoterma de Langmuir pode ser aplicada tanto para sistemas em fase gasosa como em fase líquida, expressa pelas equações 3 e 4 abaixo, respectivamente:

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

A Equação acima pode ser expressa na forma linear (equação 4), que é a mais utilizada para verificar a aplicabilidade da teoria a um conjunto de dados experimentais.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (4)$$

em que q_e (mg g⁻¹) indica a quantidade de adsorvato adsorvida e C_e (mg L⁻¹) a concentração do adsorvato no equilíbrio; q_{max} (mg g⁻¹) é a quantidade máxima de adsorvato adsorvida; K_L (L g⁻¹) é a constante de Langmuir e está associado à adsorvidade do adsorvato (SANTOS, 2010).

Segundo Rodrigues Filho (2012), a característica essencial da isoterma de Langmuir pode ser demonstrada por R_L (equação 5), uma constante adimensional atribuído como fator de separação ou parâmetro de equilíbrio para prever se um sistema de adsorção é favorável ou desfavorável. R_L é encontrado utilizando a seguinte forma:

$$R_L = \frac{1}{1 + kC_0} \quad (5)$$

em que C_0 é a concentração de nitrato inicial (mg.L⁻¹). O valor de R_L (Tabela 2), indica a forma da isoterma, de acordo com Tabela 4:

Tabela 4 - Fator de separação e tipo de isoterma

Fator de Separação (R_L)	Tipo de Isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: Luz (2012).

3.6.3.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich foi uma das primeiras equações desenvolvidas para relacionar a quantidade de material sorvido e a concentração do material na solução (ZANELLA, 2012). Esta equação possibilita analisar que não há limite para a capacidade de adsorção. Assim a quantidade sorvida se eleva ao infinito, isso ocorre quando a concentração da solução aumenta (SUZUKI, 1990). Portanto a massa do adsorvato é diretamente proporcional a sua concentração.

A isoterma de Freundlich considera que os sítios de adsorção têm potenciais de adsorção diferentes. Descreve bem o comportamento de moléculas pequenas em baixas

concentrações (DABROWSKI, 2001). A equação 6 indica que a energia de adsorção decresce logaritmicamente a partir que a superfície do adsorvente é coberto pelo soluto, demonstrando a existência de múltiplas camadas, diferentemente da equação de Langmuir (GOLDANI, 2007).

$$q = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

Essa equação pode ser escrita na forma linearizada, que é a mais utilizada para verificar a aplicabilidade da teoria. A forma linear da equação de Freundlich é dada pela Equação 7.

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7)$$

em que Q_e informa a quantidade adsorvida no equilíbrio em mg.g^{-1} ; K_f representa a capacidade de sorção em $(\text{mg.g}^{-1})(\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$; e C_e é a concentração do soluto em equilíbrio, dada em mg.L^{-1} . K_f e $1/n$ são parâmetros empíricos de Freundlich, que decorrem de inúmeras variáveis experimentais e estão associados com a capacidade de sorção do adsorvente e com a intensidade de sorção, respectivamente.

O expoente $1/n$ demonstra se a isoterma é favorável ou desfavorável. Valores de $1/n$ no intervalo $0,1 < 1/n < 1$ indicam condições de sorção favorável. A adsorção é favorável, quando o valor de $1/n$ tender a 1. K_f e $1/n$ são obtidos respectivamente da interseção e inclinação da reta gerada pela construção do gráfico $\ln Q_e$ versus $\ln C_e$. (ZANELLA, 2012).

3.6.4 Cinética da adsorção

A velocidade de remoção do soluto (adsorvato) é demonstrada através da cinética de adsorção, está é influenciada pelas características físicas e químicas do adsorvato, do adsorvente e do sistema experimental (LUZ, 2012). Segundo Ruthven (1984) pode envolver as seguintes etapas: (1) Difusão das moléculas do adsorbato da solução para a superfície externa dos adsorventes (camada limite); (2) Adsorção das moléculas do adsorbato na superfície externa da partícula através de interações moleculares; (3) Difusão das moléculas do adsorbato da superfície externa para o interior da partícula (difusão efetiva); (4) Adsorção no interior da partícula.

Os modelos cinéticos propostos para a adsorção são fundamentados pelos modelos cinéticos de transferência de massa. Esses modelos têm como base os processos de difusão (interna, externa e superficial) das moléculas do adsorvato (SOUZA, 2008).

Segundo (DABROWSKI, 2001), os modelos cinéticos são fundamentados nas técnicas de Monte-Carlo consideram os seguintes aspectos:

- a) Monocamada e multicamada superficial;
- b) Superfície localizada e móvel;
- c) Associação de moléculas na superfície;
- d) Heterogeneidade energética da superfície do adsorvente;
- e) Topografia dos sítios de adsorção;
- f) Difusão superficial do adsorvato

Esses estudos são necessários para determinação do tempo ideal para se chegar ao equilíbrio, como também fator importantíssimo para a construção de modelos considerando a velocidade de adsorção, e se o material utilizado como adsorvente é viável. Dentre os modelos cinéticos aplicados se destacam a equação de pseudo primeira-ordem, conhecida como a equação de Lagergren, a equação de pseudo segunda-ordem (equação de Ho) (ALMEIDA, 2005; PAVAN, 2004; BRUNO, 2008).

3.6.4.1 *Pseudo primeira-ordem*

A equação de Lagergren, foi a primeira utilizada para um sistema de adsorção sólido/líquido, também chamada de pseudo-primeira ordem. Essa equação é bastante utilizada em processos de adsorção do soluto de uma solução líquida e fundamenta-se na capacidade de adsorção do sólido (AKSU; TEZER, 2000).

Esse modelo afirma que a velocidade de remoção do adsorvato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido (CARPINÉ, 2011).

A equação de pseudo primeira-ordem pode ser representada é expressa pela Equação 8:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (8)$$

Em que q_t demonstra a quantidade de adsorvato removido no tempo t (mg.g^{-1}), q_e a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g^{-1}), K_1 é a constante da taxa de pseudoprimeira ordem (min^{-1}) e t o tempo de contato (min) entre o adsorvente e o adsorvato.

Incluindo essa equação nas condições limites $q = 0$ para $t = 0$ e $q_t = q_t$ para $t = t$, temos a Equação 9 (MACHADO, 2011):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 \cdot t \quad (9)$$

A partir do gráfico $\ln(q_e - q)$ versus t , obtemos o coeficiente angular $-k_1$ e o coeficiente linear $\ln q_e$. Com a linearização da reta podemos investigar o ajuste dos dados experimentais por meio do coeficiente de correlação r (CASTELLAN, 1978).

3.6.4.2 Pseudo segunda-ordem

O modelo cinético de pseudo segunda-ordem de Ho, baseia-se na capacidade de adsorção da fase sólida e representa o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato (equação 10) (AKSU; TEZER, 2000).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

Em que K_2 é a constante da taxa pseudo segunda-ordem (g mg min^{-1}). Este modelo é utilizado durante todo o processo de adsorção. Incluindo essa Equação 11 em condições limites $q = 0$ para $t = 0$ e $q = q$ para $t = t$, temos:

$$\frac{t}{q_e - q_t} = \frac{1}{(q_e \cdot K_2)} + k_2 t \quad (11)$$

Os valores de q_e e k_2 podem ser adquiridos a partir do intercepto e da inclinação da curva apresentada no gráfico (t/q_t) versus t . Se o modelo cinético de pseudo segunda-ordem for aplicável, a plotagem de (t/q_t) versus t deve apresentar uma relação linear próxima a 1 (NASCIMENTO et al., 2014).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (12)$$

3.7 Termodinâmica da adsorção

A termodinâmica de adsorção é um estudo de suma importância para avaliar a viabilidade do uso de um determinado material como adsorvente (OLIVEIRA; FRANÇA, 2009). Ela pode ser expressa através da variação de entalpia (ΔH°) dada em J mol⁻¹, a variação de entropia (ΔS°) dada em J mol⁻¹ K⁻¹ e a variação da energia livre de Gibbs (ΔG°) dada em J mol⁻¹, e podem ser determinadas pelas Equação 13 e Equação 14 (RODRIGUES; SILVA, 2009).

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln K \quad (13)$$

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta H_{ads}^0 - T \Delta S_{ads}^0 \quad (14)$$

Onde R a constante dos gases (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹), T a temperatura absoluta (K) e Kc a constante de equilíbrio termodinâmica padrão definida por q_e / C_e (mL/g) (RODRIGUES; SILVA, 2009).

$$\ln K = -\frac{\Delta H_{ads}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{ads}^0}{R} \quad (15)$$

O gráfico linear de $\ln K$ vs $1/T$ determina ΔH° e ΔS° . Onde através da equação da reta, o coeficiente angular e coeficiente linear são respectivamente $\Delta H^\circ/R$ e $\Delta S^\circ/R$ (HAMEED; AHMAD; AZIZ, 2007).

Assim a energia livre de Gibbs (ΔG) indica o grau de espontaneidade do processo de adsorção, valores negativos demonstram que o processo é termodinamicamente favorável. A entalpia de adsorção é outra grandeza termodinâmica de suma importância na caracterização de um adsorvente, por fornecer dados sobre a natureza química ou física do processo adsorptivo, valores negativos demonstram adsorção exotérmica, já valores positivos para entropia demonstram um aumento no grau de desordem do sistema (OLIVEIRA; FRANÇA, 2009).

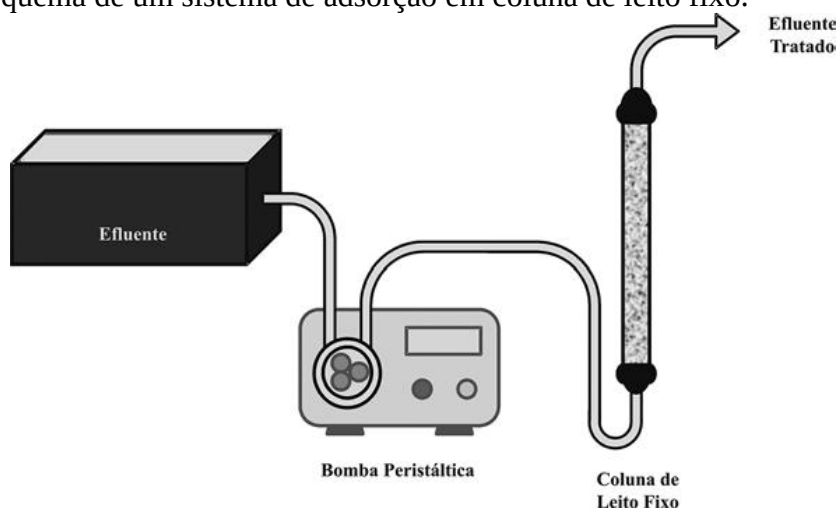
3.8 Adsorção em Leito Fixo – Curvas de Ruptura

Estudos de equilíbrio em batelada são úteis para adquirir informações que relacionem a natureza do adsorvente com o adsorvato. Entretanto, eles não geram dados em escala industrial com exatidão. Por esta razão, há uma necessidade de realizar estudos em coluna, como sistemas em leito fixo, para estimar previamente o potencial de um sistema em escala industrial (WONG, et al, 2003).

A escolha da utilização do leito fixo ocorre devido a inúmeras vantagens devido à simplicidade de operação, ocupa um pequeno espaço para sua instalação, baixo custo de construção, não polui o meio ambiente, a possibilidade de tratar grandes volumes de efluente de forma contínua na coluna e a fácil ampliação da escala piloto para escala industrial (AKSU; GÖNEN, 2005; KLEINUBING, 2006).

Industrialmente, um sistema adsorativo normalmente utiliza duas colunas. A primeira funciona em ciclo de adsorção e a segunda em ciclo de dessorção, o qual realiza a regeneração do adsorvente (AMORIM, 2012). Comumente os experimentos em escala piloto utilizam uma coluna que pode ser de vidro, acrílico ou policloreto de vinila (PVC), uma bomba peristáltica é utilizada com diferentes variações de vazão (Figura 10). Por meio deste experimento obtêm a curva de ruptura do sistema, a qual determina o tempo de trabalho necessário para a remoção do poluente em níveis permitido de concentração (PERUZZO, 2003).

Figura 10 - Esquema de um sistema de adsorção em coluna de leito fixo.



Fonte: Nascimento et al. (2014).

O tempo de trabalho é determinado pela sua capacidade de adsorver o componente que possui mais afinidade, o qual é definido como curva de "Breakthrough" ou curva de ruptura (AMORIM, 2012). Assim a curva de ruptura do sistema permite a determinação do tempo de trabalho necessário para que se atinjam os níveis permitidos de concentração do poluente que se deseja eliminar (PERUZZO, 2003).

Segundo Peruzzo (2003), o tempo no qual a curva de "Breakthrough" aparece e a sua forma são influenciados pelas condições de operação do adsorvedor de leito fixo, sendo também influenciada pela isoterma de adsorção e pela difusão no interior das partículas adsorventes.

Portanto, os estudos em leito fixo são essenciais para aperfeiçoar detalhes e parâmetros a fim de dimensionar o projeto definitivo a nível industrial. Contudo, para dimensionar uma coluna de adsorção é fundamental entender os dados de equilíbrio para que se possam completar os dados dinâmicos (BARRO; ARROYO, 2011 apud NETTO 2011).

3.9 Caracterização do adsorvente

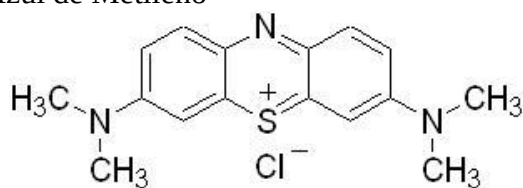
3.9.1 Capacidade de troca catiônica (CTC)

A capacidade de troca de cátions (CTC) de uma argila representa a quantidade total de cátions que um argilomineral pode adsorver e trocar por outros cátions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} , H^{+} , Al^{3+}) (RONQUIM, 2010; DAL BOSCO; VIGNADO; CARVALHO, 2012). A CEC está relacionada com a natureza e a localização dos sítios ativos na rede do argilomineral. Na montmorilonita, estes sítios localizam-se tanto no espaço interlamelar, quanto na sua superfície externa (VACCARI, 1998). Portanto, em torno de 80% dos cátions trocáveis na montmorilonita se encontram nas galerias e 20% nas superfícies laterais (PAIVA; MIRALEZ; DIAZ, 2008).

Devido a esses fatores nos estudos utilizando organofílicas faz-se necessário conhecer sua capacidade de troca catiônica (CTC), para se obter uma modificação satisfatória, como também a quantidade do sal quaternário utilizado na intercalação das camadas, garantindo, assim, uma modificação completa da montmorilonita (VAZQUES et al., 2008).

A CTC pode ser encontrada pelo ensaio de adsorção de azul de metileno. O azul de metileno é um corante catiônico orgânico, e de acordo com o "Dinâmica", apresenta a composição $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Figura 11).

Figura 11 – Estrutura do Azul de Metileno



Fonte: <http://labcienciasescolabeni.blogspot.com.br/>

O método consiste em titular 1 ml em doses sucessivas, em seguida introduzir uma gota no papel de filtro e verificar se existe uma auréola azul na bordo da mancha. A presença de auréola corresponde o ponto de viragem, evidenciando o fim do ensaio, que é identificado pelo teste da mancha. Isso ocorre devido a presença de azul de metileno livre na solução. Portanto todas as partículas da argila que adsorvem o azul de metileno estão cobertas por o mesmo. (BRANCO, 1996). Segundo Hang e Brindley (1970) tanto a capacidade de troca das argilas, como área superficial podem ser determinadas por esse método. Segundo Fabbri (1994), esse ensaio se mostrou bastante eficiente, rápido e econômico para caracterização de solos.

O cálculo da CTC é determinado pela seguinte fórmula:

$$CTC = \frac{N_{AM} V_{AM}}{m_{argila}} 100 \quad (16)$$

em que CTC é a capacidade de troca catiônica, N_{AM} é a normalidade do azul de metileno, V_{AM} é o volume gasto de azul de metileno e m_{argila} é a massa da argila seca.

3.9.2 Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho analisa a interação da radiação eletromagnética com a matéria, onde seu objetivo maior é o estudo dos níveis de energia de átomos ou moléculas (BIZETO, 2014). A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é o método de espectroscopia no infravermelho mais utilizado. Este método é baseado na interferência da radiação entre dois feixes, um transita uma distância fixa, e o outro, uma distância variável (espelho móvel). Com a variação destas distâncias percorridas pelos dois feixes, adquirimos uma sequência de interferências construtivas e destrutivas e, conseqüente, variações na intensidade de radiação recebida pelo detector, chamado de interferograma, que é o registro do sinal realizado pela combinação das diversas frequências que podemos obter a transformada de Fourier (HAACK, 2010; LEITE, 2012).

Essa técnica dá informações minuciosas sobre a estrutura interlamelar e a fase de alquilamônio entre as galerias da argila. Os resultados adquiridos demonstram se em determinadas bandas de absorção possuímos a presença do surfactante e a medida de área específica para analisar as modificações estruturais ocorridas nos processos de modificação (PAIVA; MORALES; DIAZ, 2008).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais utilizados

Um extenso levantamento bibliográfico foi realizado com o intuito de pré-selecionar alguns materiais adsorventes promissores para a purificação de águas de mananciais contaminados com nitrato. Como já enfatizado na seção 3.6.2.1 as argilas montmorilonitas modificadas, particularmente com sais quaternários de amônio segundo Bhardwaj et al., (2012), Bagherifam et al., (2014), Xi, Mallavarapu e Naidu (2010), Seliem et al., (2013), as acidificadas conforme Mena-Duran et al., (2007), Bekele, Faye e Fernandez (2014), e aminofuncionalizadas de acordo com Guimarães (2007), Silva (2011), Xue et al., (2011), Moreira (2014), Gilberto (2013), Garcia (2014), Silva (2015) têm apresentado boas capacidades de adsorção. Por esse motivo, algumas argilas montmorilonitas comerciais, modificadas ou não, foram preliminarmente avaliadas, neste estudo, quanto a sua eficiência na remoção de nitrato a partir de soluções aquosas.

Portanto, a partir desta investigação foram avaliados e selecionados os seguintes materiais, o qual segundo a literatura demonstra ser seletivos para o anion nitrato: duas argilas montmorilonitas naturais comerciais, a Bentonita Creme e a Bentonita Fungel ambas sódicas, que foram gentilmente cedidas pela Brasil Minas Ltda e pela Empresa Brasileira de Minérios Ltda, respectivamente. As mesmas serão utilizadas em processos adsorptivos tanto na sua forma natural, como também após ser modificada com o brometo de hexadeciltrimetilamônio, levando em consideração as modificações realizadas conforme Bhardwaj et al. (2012) e Bagherifam et al. (2014).

Duas argilas comerciais modificadas fornecidas pela Sigma Aldrich, a nanoargila funcionalizada com octadecilamina (16% a 35%) e com aminopropiltriétoxissilano (0,5% a 5%) intitulada (MAO), e uma montmorilonita acidificada K10 (MK10) ambas da marca Sigma-Aldrich, a qual será posteriormente modificada o brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMABr), levando em consideração as modificações realizadas conforme Bhardwaj et al. (2012) e Bagherifam et al. (2015).

Também foi selecionada uma resina de troca aniônica comercial a A520E (RA520E), marca Purolite (umidade 50%), usada industrialmente para tratar águas contaminadas por nitrato, 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.

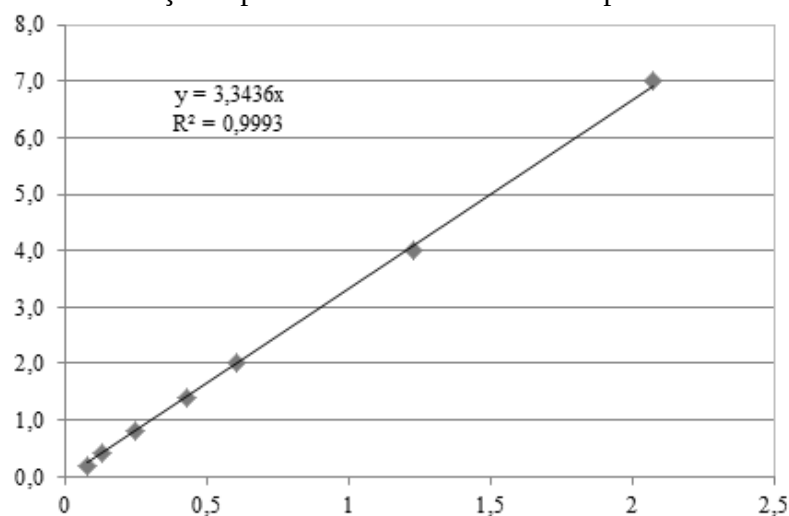
As soluções adsorptivas utilizadas em todos os testes foram preparadas nas

concentrações desejadas e em pH neutro pela dissolução em água de nitrato de sódio (NaNO_3), marca Sigma-Aldrich (pureza superior a 99%), previamente seco durante 24 h em estufa a 105°C , onde a partir desta foram realizados as demais soluções utilizadas nos testes adsorptivos. O ajuste do pH de tais soluções se dava pela adição de HCl ou NaOH durante o procedimento de preparação. A solução alcoólica do sal quaternário de amônio foi preparada com brometo de hexadeciltrimetilamônio, marca Sigma-Aldrich, e com etanol absoluto da marca Vetec, onde este último tem o objetivo melhorar a capacidade dos tensoativos do surfactante no processo de modificação. O Azul de metileno foi utilizado no teste de CTC da argila. A água utilizada na preparação de todas as soluções usadas, como também nas células experimentais adsorptivas, foi obtida em ultrapurificador da marca Gehaka, modelo Master System All. O pH desta água também foi ajustado pela adição de HCl ou NaOH . O Brometo de Potássio (KBr) é utilizado no teste de Infravermelho com Transformada de Fourier na preparação da pastilha de KBr .

4.2 Determinação da concentração de ânion nitrato

A quantificação do nitrato em estudos de batelada será conduzida por espectrofotometria ultravioleta a 220 nm, seguindo o método 4500- NO_3 -B do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Para isso, tem-se utilizado um espectrofotômetro da Shimadzu, modelo UV-1650. Uma curva de calibração típica, na faixa de 0 a 7 mg/L de nitrato expresso como nitrogênio (NO_3^- -N), é reproduzida na Figura 12.

Figura 12 - Curva de calibração espectrofotométrica a 220 nm para nitrato.



Fonte: Autora (2016).

O método de Espectroscopia é um dos mais usado nas investigações biológicas e físico-químicas. Além disso, constitui em uma importante ferramenta para determinação de parâmetros tais como constantes de equilíbrio e de velocidade de reações (ROCHA; TEIXEIRA, 2004). A espectrofotometria é um processo de medida que envolve a quantificação da energia absorvida de uma fonte de radiação incidente. Cuja função é a de medir e comparar a quantidade de luz (energia radiante) absorvida por uma determinada solução. Dessa forma o comprimento de onda e a absorção podem ser monitorados e registrados na forma de um espectro (HIGSON, 2009).

Nos estudos em coluna a quantificação foi realizada por Cromatografia líquida de alta eficiência com sigla em inglês: High Performance Liquid Chromatography - HPLC, utilizando um Agilent 1260 Infinity HPLC com detectores de UV-visível na faixa de 220 nm para nitrato e 275 nm para matéria orgânica.

A cromatografia é um método físico-químico de separação de misturas, identificação e quantificação de seus componentes. A separação depende da interação dos componentes da mistura com a fase móvel e com a fase estacionária (ALMEIDA, 2015). A fase estacionária é constituída de partículas sólidas empacotadas em uma coluna, a qual é atravessada pela fase móvel (líquido). Os compostos que tem menos afinidade com o adsorvente da fase estacionária saem mais rapidamente ao longo do enchimento, enquanto os que estabelecem interações mais fortes com a fase estacionária saem mais lentamente até à separação completa dos componentes da mistura (GOMES, 2010).

4.3 Modificação do Adsorvente

As argilas selecionadas Bentonita Creme, Bentonita Fungel e a Montmorilonita MK10 foram modificadas superficialmente com o brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMABr), um sal quaternário de amônio, com o intuito de melhorar sua capacidade de adsorção de nitrato, produzindo argilas aqui denominadas de BCHBr, BFHBr e MKHBr.

As modificações foram executas fazendo adaptações de metodologias realizadas por Bhardwaj et al. (2012) e Bagherifam et al. (2014), já propostas para esse tipo de adsorção. Portanto as duas argilas naturais (BCHBr e BFHBr) foram modificadas utilizando concentrações de HDTMABr de 1000 mg/L conforme Bhardwaj et al. (2012), já a Montmorilonita MK10 foi modificada levando em consideração a sua Capacidade de Troca Catiônica – CTC, segundo Bagherifam et al. (2014).

Assim as modificações dos argilominerais foram realizadas conforme o procedimento citado a seguir: na preparação 5 g de BCN e BFN foram misturadas com solução alcoólica de hexadeciltrimetilamônio com concentração equivalente a 1000 mg/L de HDTMABr. Também foi preparado 5g de MK10 que foi misturada com solução alcoólica de hexadeciltrimetilamônio com concentração equivalente a quatro vezes a Capacidade de Troca Catiônica (CTC) da argila. As soluções foram posteriormente agitadas a 60°C em Banho Maria Metabólico com Agitação Orbital tipo Dubnoff com controle de temperatura 48 horas; as misturas foram centrifugadas (15 minutos a 2000 rpm), depois lavadas vigorosamente com solução água-etanol 1:1, até remoção de todo o sal quaternário, e em seguida filtrada e seca a 60°C por 24 horas.

4.4 Caracterização das argilas

4.4.1 Capacidade de troca catiônica

Ensaio de adsorção de azul de metileno (método da mancha), baseados no procedimento citado por Fabrii (1994), foram conduzidos para a MK10 com o objetivo de obter a CTC, característica requerida para o procedimento de modificação dessa argila com o hexadeciltrimetilamônio. A CTC pode ser obtida por meio desse método devido à troca de cátions superficiais pelos íons de azul de metileno (OSMAN; SUTER, 2000).

No método da mancha, volumes pré-determinados (1 mL) de uma solução aquosa de 1000ml contendo um grama de azul de metileno é adicionada a 100 mL de uma solução aquosa contendo um grama da argila a ser analisada, sob agitação vigorosa. O sistema utilizado nesses ensaios é apresentado na Figura 13.

Figura 13- Equipamentos utilizados na execução do teste da mancha.

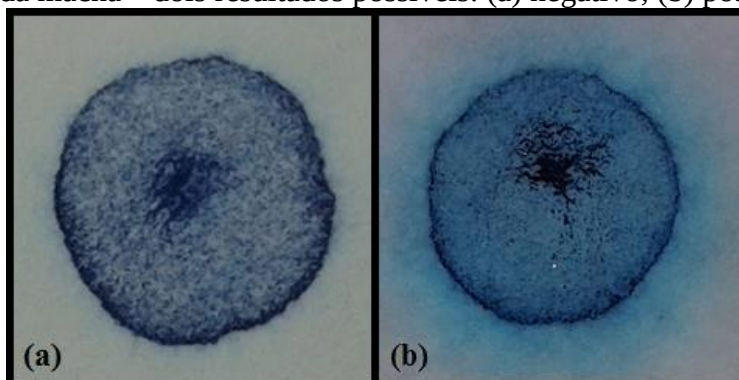


Fonte: Autora (2016).

Após um minuto da adição da solução corante, uma gota da solução do argilomineral era retirada, com o auxílio de um bastão de vidro, e depositada na superfície de um papel de filtro comum, marca Quanty. Então, após três minutos a difusão da gota no papel é analisada. As duas imagens mostradas na Figura 14 ilustram os resultados possíveis: negativo, quando a capacidade de troca catiônica ainda não foi atingida; positivo, quando a CTC da argila foi superada.

Caso a gota difundida no papel não apresente uma aura azulada ou esverdeada em torno da borda circundando um núcleo escuro com partículas sólidas (Figura 14a), o procedimento reinicia com uma nova adição da solução corante. No caso contrário (Figura 14b), a quantidade de azul de metileno adicionada foi superior à capacidade de troca catiônica da argila, que pode ser determinada.

Figura 14 - Teste da macha – dois resultados possíveis: (a) negativo; (b) positivo.



Fonte: Autora (2016).

Os ensaios foram realizados em triplicata, fazendo-se uma média aritmética desses valores para cálculo da CTC. Ressalte-se que o valor de pH não foi controlado neste ensaio. Fabrii (1994) sugere que os ensaios devem ser executados com o pH natural, já que a variação deste não conduz significativas mudanças nos resultados dos ensaios.

4.4.2 Espectroscopia FTIR

Espectrogramas para amostras das argilas montmorilonitas comerciais e modificadas (BCN, BFN, MK10, BCHBr, BFHBr, MKHBr e MAO), foram determinados em espectrofotômetro FTIR, Shimadzu IRAffinity-1, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , (Figura 15) e tem como objetivo analisar os espectros das argilas antes e pós a modificação, afim de confirmar a intercalação do sal quaternário nas argilas, como também analisar os espectros das argilas selecionadas e da resina aniônica (RA520E) após adsorção dos íon nitrato, com intuito de verificar a capacidade de adsorção dos absorventes utilizando concentrações de 20 e 100 mg/L de nitrato expresso como nitrogênio (NO_3^- -N) e assim avaliar os picos em relação a quantidade adsorvida.

As pastilhas contendo as amostras e o brometo de potássio, foram preparadas empregando KBr na proporção de 99mg de KBr para 1mg da amostra. Para tanto as amostras necessitam ser maceradas até forma um pó e em seguida levadas para estufa por 24h a uma temperatura controlada, e por fim feito às pastilhas, que serão lidas no espectro. Estes ensaios têm sido conduzidos no Laboratório de Processos e Análises Químicas – LQA, do Departamento de Química e Meio Ambiente do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia – Campus Fortaleza.

Figura 15 - Espectrofotômetro de FTIR sendo usado nos experimentos



Fonte: <https://www.jenck.com/productos/producto/iraffinity-1>

4.4.3 Estimativa das Densidades

A densidade aparente é a relação de massa por unidade de volume do adsorvente no leito e é determinada pela Equação 17.

$$\rho_{ap} = \frac{m}{v} \quad (17)$$

O procedimento foi realizado utilizando o Método do balão volumétrico e consistia em utilizar um balão. Para tanto é necessário utilizar uma amostra de solo seca a 110°C. Inicia-se o experimento pesando-se um balão volumétrico, devidamente limpo e seco, na balança de precisão 0,01g. Cuidadosamente enche-se o balão volumétrico com o fluido de teste, a temperatura ambiente, até a marca existente na vidraria e então pesa-se novamente. Nesta etapa deve-se ter atenção para que nenhuma bolha de ar seja apanhada no líquido e que nenhum líquido tenha escorrido fora do balão. Agora deve- acrescentar a amostra, completar com o fluido de teste e fazer a pesagem. Essa pesagem é a primeira que estima a densidade aparente do sólido.

Posteriormente, determina-se a densidade de empacotamento do leito (ρ_E), na Equação 18, representada por:

$$\rho_E = \frac{M_L}{V_L} \quad (18)$$

Onde:

M_L : massa total do leito de partículas dentro da coluna;

V_L : volume total (interno) da coluna vazia.

4.5 Estudos de Adsorção

Inicialmente testes preliminares de adsorção foram realizados a fim de verificar a efetividade da remoção de nitrato com as argilas e a resina de troca iônica consideradas nesse estudo. A partir da seleção da melhor argila, dados fundamentais de adsorção (cinética e equilíbrio) serão determinados em ensaios em batelada. Estudos em coluna também serão analisados, a fim de obter a influência de parâmetros específicos do processo, tais como adsorção em leito fixo da montmorilonita selecionada, como também da resina aniônica. Ressalte-se que todos os ensaios são realizados em duplicata ou triplicata, a solução adsortiva será ajustada o meio para pH 7 por adição prévia de solução aquosa de NaOH e HCl às células adsortivas. Esse controle de temperatura e pH inicial intenta reproduzir as condições previstas num sistema real de tratamento de água para abastecimento humano.

Assim os estudos em batelada foram conduzidos utilizando adsorventes com faixa granulométrica variando entre 75-150 μm , em frascos hermeneuticamente fechados em Banho Maria Metabólico com Agitação Orbital tipo Dubnoff com controle de temperatura, de modo a manter as células experimentais em temperatura ambiente ($\pm 25^\circ\text{C}$). Em seguida a solução será centrifugado a 2000 rpm por 15 minutos, em seguida será pego uma alíquota, se necessário filtrado com um filtro para seringa CHROMAFIL XTRA em CA com poro de 0,45 μm com diâmetro de 25mm, em seguida diluído, e finalmente feito a leitura espectrofotometricamente a 220 nm.

Os estudos em coluna foram conduzidos utilizando adsorventes com faixa granulométrica variando 420 a 600 μm , o qual foram empacotados em uma coluna cromatografica de 5,0 cm de altura e 1,0 cm de diâmetro, utilizando um Agilent 1260 Infinity HPLC com detectores de UV-visível na faixa de 220 nm para nitrato e 275 nm para matéria orgânica.

4.5.1 Testes preliminares de adsorção

Os testes preliminares foram realizados com o propósito de se verificar a viabilidade do uso dos materiais na adsorção. Assim nesse teste massas pré-estabelecidas de cada uma das argilas naturais (BCN e BFN) e das argilas modificadas (BCHBr, BFHBr, MK10, MAO e MKHBr), como também da resina aniônica (RA520E), foram avaliadas, com o intuito de já se verificar a influência da massa do adsorvente na eficiência de remoção de nitrato nos adsorventes avaliados, assim foram pré-estabelecidas as massas 150 e 200 mg para as argilas naturais (BCN e BFN), como também para as argilas modificadas (BCHBr, BFHBr, MK10, MAO e MKHBr), enquanto que foram definidas as massas de 300 e 400 mg para a resina aniônica (RA520E), as quais correspondem as mesmas quantidades de argila numa base seca, já que estas continham uma umidade média de 50%. Também foram ensaiadas em frascos erlenmeyer com tampas de 250 mL, juntamente com 40 mL da solução de nitrato de 20 mg/L de nitrato expresso em nitrogênio NO_3^- -N, para todos os adsorventes, com o intuito de se verificar a capacidade adsortiva dos materiais e a partir desses, selecionar os que apresentarem maior eficiência da remoção por adsorção do nitrato, e realizar estudos mais detalhados (e.g. cinética, equilíbrio, termodinâmica).

Cada célula experimental (frasco com tampa) foi imediatamente acondicionada em banho Maria metabólico Dubnoff, sob agitação de 240 rpm, e temperatura de $\pm 25^\circ\text{C}$. Após um tempo de 48 horas, tempo estimado superior ao tempo de equilíbrio do processo, as suspensões de argila dos frascos foram centrifugadas (15 minutos a 2000 rpm), filtradas com um filtro para seringa Chromafil Xtra (CA, poro $0,45\ \mu\text{m}$; diâmetro 25 mm) e diluídas, tomando-se em seguida uma alíquota para quantificação do residual de nitrato nas células

4.5.2 Determinação do efeito da dosagem do adsorvente

O efeito de massa adsorvente na adsorção do nitrato foi investigado utilizando diferentes quantidades de adsorventes, com intuito de definir qual massa utilizada nos testes será necessária para remover o contaminante de acordo com os padrões exigidos.

Portanto, nos testes utilizou adsorventes variando de 50 a 300 mg para as argilas e 25 a 400 mg para as resinas, onde a resina corresponde as mesmas quantidades de argila numa base seca, já que estas continham uma umidade média de 50%. Foi fixada a concentração inicial da solução de nitrato em 20 mg/L de nitrato expresso em nitrogênio NO_3^- -N, temperatura de $\pm 25^\circ\text{C}$, agitação em 240 rpm e pH 7 ajustado com hidróxido de sódio a ácido clorídrico. As alíquotas foram retiradas em tempos de 24h, centrifugadas a 2000 rpm durante

15 minutos, filtradas e diluídas em água ultra pura. A concentração final das soluções foi determinada pelo método descrito na seção 4.3.

4.5.3 Ensaios cinéticos de adsorção em batelada

Os estudos cinéticos de adsorção para a remoção de nitrato com os adsorventes mais promissores foram conduzidos em batelada para determinação de parâmetros fundamentais de processo. Os parâmetros determinados nestes ensaios serão utilizados na determinação do tempo de equilíbrio do processo.

Os ensaios cinéticos em batelada foram realizados em duplicata utilizando com base na metodologia apresentado em Sousa Neto (2012). Assim, cada célula experimental, utilizou 200 mg para a argila selecionada e 400 mg para a resina aniônica, quantidade determinada no testes de dosagem de adsorvente, em seguida foram colocadas em contato com volume de 20 ml de uma solução de água bidestilada ao qual foram agitados por 24 h, após esse tempo foi acrescentado 20 ml de nitrato com concentração (40 mg/L de nitrato expresso em nitrogênio NO_3^- -N) onde a concentração inicial será 20 mg/L NO_3^- -N, e pH 7 ajustado com hidróxido de sódio e ácido clorídrico, em seguida as soluções foram agitadas em banho metabólico Dubnoff (MA-095) a 240 rpm em temperatura ambiente $\pm 25^\circ\text{C}$. Após intervalos pré-definidos de tempo (15'', 30'', 1' a 30' e de 1 a 24 horas) o teor residual de nitrato nas células foi determinado espectrofotometricamente a 220 nm, seguindo o método descrito no item 4.2. As constantes de velocidade foram determinadas de acordo com os modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem.

4.5.4 Isotermas de adsorção em batelada

Ensaio de equilíbrio em batelada também foram conduzidos, seguindo com base na metodologia apresentado em Sousa Neto (2012), no mesmo aparato experimental descrito para os ensaios cinéticos. O estudo de equilíbrio indica as informações essenciais para qualificar a afinidade e a capacidade de adsorção dos adsorventes utilizados, analisando também à capacidade máxima adsorvida pelo adsorvente, dados que são representados em forma de isotermas (YANG; AL-DURI, 2005). Assim as construções das curvas de isotermas de adsorção de nitrato foram preparadas em frascos com tampas de 250 mL contendo 200 mg para a argila selecionada e 400 mg para a resina aniônica, qual foi adicionado 20 mL de água bidestilada onde permaneceu em contato por 24h.

Após o tempo determinado foi adicionado 20,0 mL de solução aquosa sintética de nitrato em concentração variando de 5 a 100 mg/L nitrato expresso em nitrogênio NO_3^- -N, pH 7 sob agitação de 240 rpm, com variação de temperaturas em torno de $\pm 25^\circ\text{C}$, 35°C e 45°C durante 2 horas. Todos os experimentos serão realizados em duplicata. A concentração residual de nitrato nas células será determinada por espectrofotometria, conforme procedimento já descrito. Os dados de equilíbrio foram ajustados a modelos de isothermas de adsorção de Langmuir e Freundlich.

4.5.5 Experimentos termodinâmicos

Para investigar a influência da temperatura sobre a adsorção, foram utilizados dados dos experimentos das isothermas de Langmuir em três temperaturas diferentes: 25°C , 35°C e 45°C . A variação de temperatura do meio racional foi controlada por meio do equipamento banho metabólico Dubnoff (MA-095) a 240 rpm. Foi empregado o mesmo procedimento de separação e quantificação descrito para os experimentos supracitados. Os resultados das isothermas nas três temperaturas diferentes foram utilizados para calcular os parâmetros termodinâmicos (ΔH , ΔS e ΔG).

A termodinâmica de adsorção é um dos critérios essenciais para indicar a viabilidade do uso de um material como adsorvente. Se o processo de adsorção apresentar uma variação de energia livre de Gibbs negativa, ele é considerado termodinamicamente favorável e, portanto, viável. A entalpia de adsorção é outra grandeza termodinâmica de grande importância na caracterização de um adsorvente, pois indica os dados sobre a natureza química ou física do processo adsorptivo (OLIVEIRA; FRANCA, 2009).

4.5.6 Estudo de adsorção em coluna de leito fixo

O estudo de adsorção de NO_3^- em coluna foi realizado levando em consideração a metodologia descrita por Moura (2012), para tanto as análises foram operacionalizado em sistema HPLC para ambos os adsorventes, o qual foi adicionado massas para MAO e RA520E de (2,289 g e 1,530 g) respectivamente, com faixa granulométrica variando de 420 a 600 μm , em uma coluna de 5,0 cm de altura e 1,0 cm de diâmetro. Durante o processo, passou pela coluna diferentes volumes para ambos os adsorventes até chegar a saturação utilizando uma solução aquosa sintética de NO_3^- de concentração 5 mg/L de nitrato expresso em

nitrogênio (NO_3^- -N) e vazão de $1,5 \text{ ml.min}^{-1}$ controlada com auxílio de uma bomba peristáltica.

Os resultados de concentração na coluna até chegar a saturação foram determinadas a partir de medidas cromatográficas utilizando uma Luz UV na faixa de 220 nm e usadas para calcular a capacidade de retenção do adsorvente em miligrama do adsorvato por grama do adsorvente (mg.g^{-1}). A partir de medidas da relação de concentração (C_o/C_e) dos NO_3^- versus volume percolado ou tempo de tratamento é possível construir as curvas de rupturas (MOURA, 2012).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização do adsorvente

5.1.1 Capacidade de Troca Catiônica

O volume adicionado de corante azul de metileno para a troca superficial completa (saturação da montmorilonita) foi de 208 mL, que considerando a umidade da argila, indicou uma CTC de 58,24 meq/100g. Este resultado juntamente com outros compilados da literatura são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Capacidade troca catiônica de diferentes estudos (meq/100 g).

Argila	CTC (meq/100 g)	Referência
Bentonita Na natural	104	Morita; Barbosa; Kloss Weber, 2015.
Bentonita - A N35	95	Costa et al., 2014
Montmorilonita - Na	92	Seliem, 2013
Bentonita- Ca	88,28	Santos et al., 2002
Esmectita	80	Gammoudi; Frini-Srasra; Srasra, 2012
Bentonita - Na	68,88	Santos et al., 2002
Bentonita	66,7	Xi; Mallavarapu; Naidu, 2010
Bentonita Na ativada	64	Menezes et al., 2008
Montmorilonita K10	58,24	Este estudo
Bentonita - Na wyoming	42,38	Santos et al., 2002

Fonte: Autora (2016).

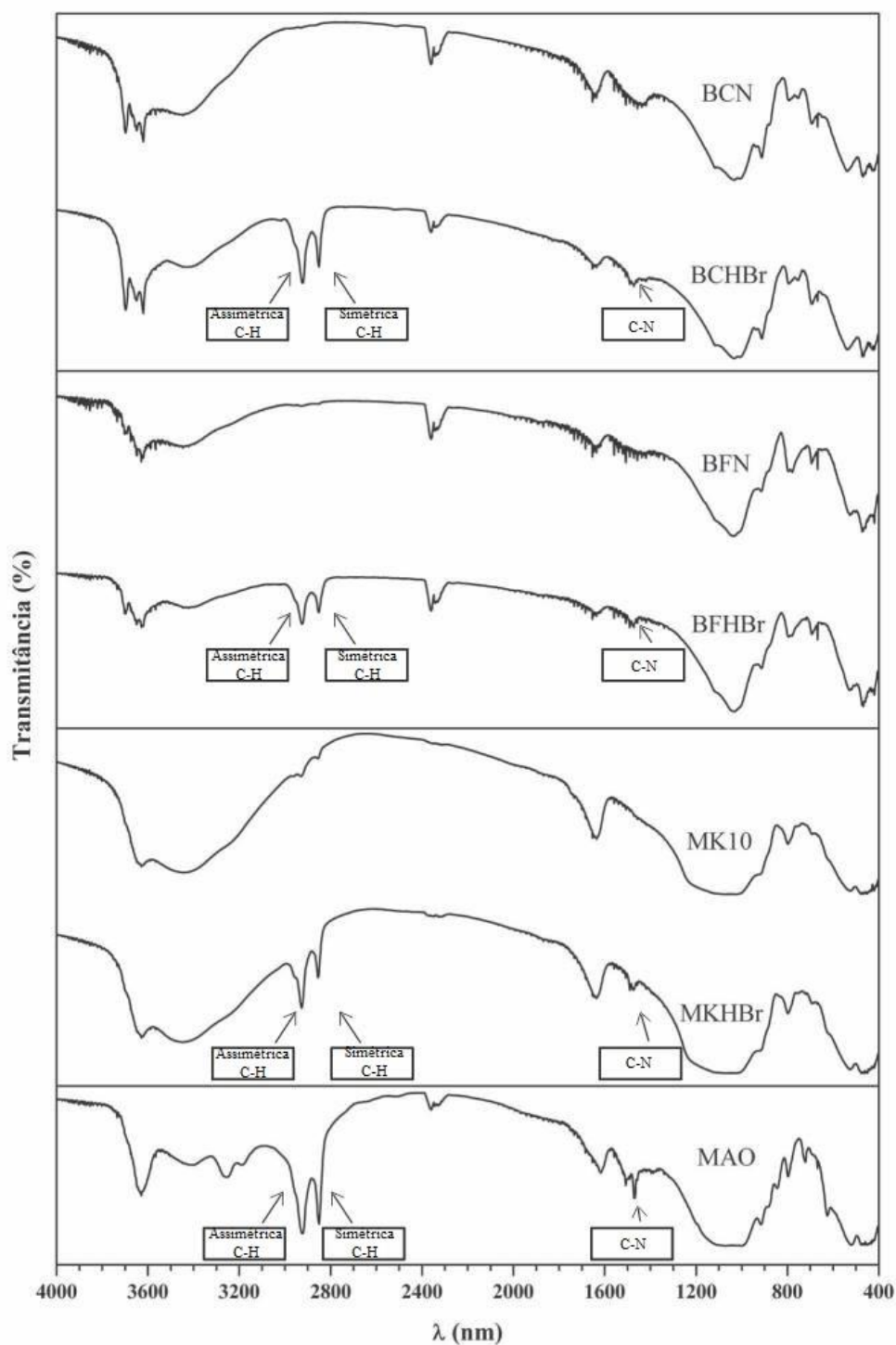
De acordo com os dados acima dispostos, a CTC da MK10 utilizada neste estudo é relativamente menor que a CTC da maioria das outras argilas. Heller-Kallai, (2001) afirma que a composição química da montmorilonita varia consideravelmente dentro do mesmo depósito de extração. Portanto, essa variação influencia significativamente a amplitude da CTC, devido a substituições de isomorfos na camada da montmorilonita (GAMMOUDI; FRINI-SRASRA; SRASRA, 2012).

5.1.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

Como foi exposto no item 3.9.2 os espectros de infravermelho foram realizados com intuito de verificar se ocorreu os picos característicos da modificação com argilas

realizada com o HDTMABr, como também identificar os picos de nitrato após a adsorção utilizando a argila selecionada e a resina aniônica em diferentes concentrações de nitrato expresso como nitrogênio ($\text{NO}_3^- \text{-N}$). No primeiro caso os espectros de infravermelho das argilas BCN, BFN, BCHBr, BFHBr, MK10, MKHBr e MAO são mostrados na Figura 16.

Figura 16 – Espectros de FTIR da BCN, BCHBr, BFN, BFHBr, MK10, MKHBr e MAO.



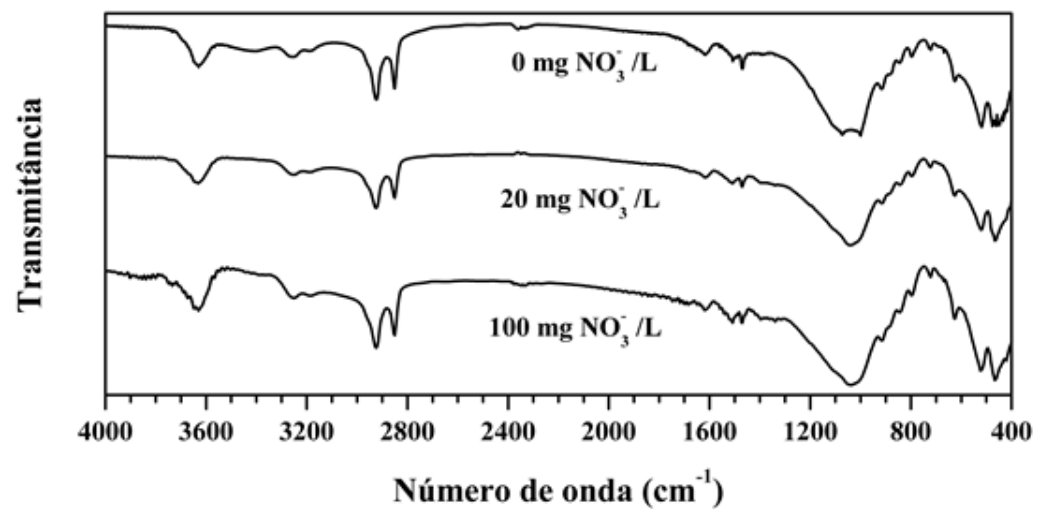
Fonte: Autora (2016).

Analizando as argilas é possível observar que em todos os espectros aparecem bandas semelhantes, por se tratarem de argilas bentonitas (montmorilonitas). A estabilidade estrutural destas amostras é claramente indicada pelo aparecimento de picos principais, com quase a mesma posição em ambos os silicatos modificados e não modificados (Bhardwaj et al., 2012). Tais picos correspondem ao estiramento assimétrico devido a grupos Si-O em 1.000 cm^{-1} , vibrações de deformação Al-OH em torno de 900 cm^{-1} e em $800\text{ a }490\text{ cm}^{-1}$, devido às vibrações das ligações Al-O-Si e Si-O-Si, respectivamente. As bandas largas em 3.400 cm^{-1} e 1.600 cm^{-1} para todas as amostras são atribuídas à grupamentos de hidroxilas e das moléculas de água adsorvida (GAMMOUDI; FRINI-SRASRA; SRASRA, 2012).

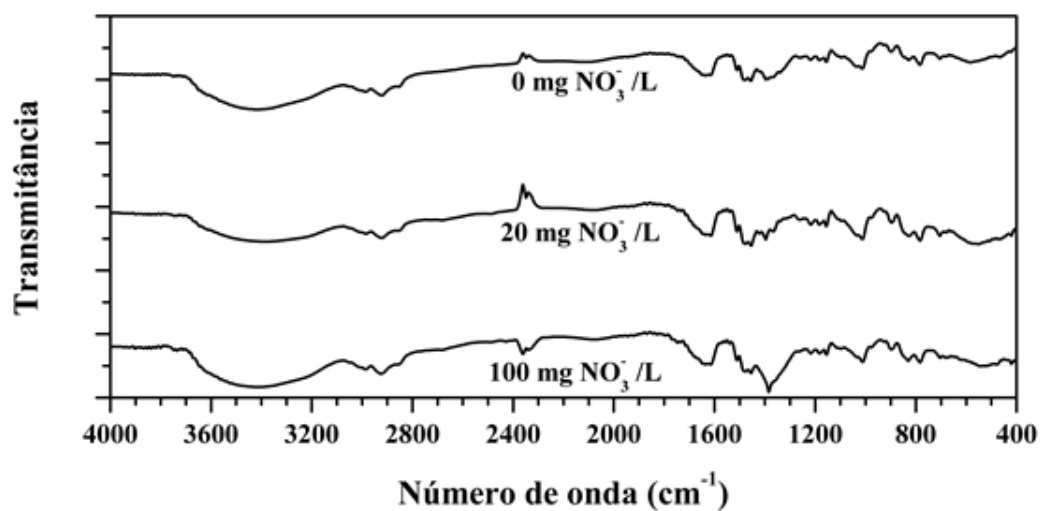
Nos espectros das argilas organofílicas é possível observar duas bandas intensas em torno de 2.700 e de 2.800 cm^{-1} , os quais são atribuídos ao carregamento surfactante nas organoargilas, que também são associados, com vibração de estiramento C-H, dos grupos metileno (CH_3 e CH_2), simétrica (2.700) e assimétrica (2.800), respectivamente presentes em cadeias de aminas (BANSIWAL, 2006; ZHAN; LIN; ZHU, 2011). Como também picos característicos apenas em organoargilas, em 1.500 e 1.470 cm^{-1} indicam a presença de vibrações C-N em aminas terciárias. Esta observação indicou claramente que a modificação de superfície pelo agente tensoativo (sal quaternário de amônio) (GAMMOUDI; FRINI-SRASRA; SRASRA, 2012).

Quanto aos espectros FTIR característicos de nitrato eles podem evidenciados entre $1000\text{ a }1800\text{ cm}^{-1}$ (STEFAN et al, 2014; MENA-DURAN et al, 2007; SILVA et al, 2014; TAVARES et al, 2013). Nas amostras a medida de espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do composto MAO e RA520E após a adsorção de nitrato são observados aproximadamente em 1500 e 1400 cm^{-1} respectivamente, para as diferentes concentrações de 20 e 100 mg/L de nitrato expresso em nitrogênio (NO_3^- -N), pelo adsorvente e a resina aniônica (Figura 17). No entanto os picos na resina aniônica RA520E se diferenciam de forma expressiva em comparação a MAO, principalmente em relação à concentração adsorvida com apresentação de picos mais significativos para a concentração do adsorvato de 100 mg/L NO_3^- -N indicando maior seletividade para os anions nitrato do que a MAO, esse fato é explicado levando em consideração os estudos em batelada que demonstram o potencial adsorvente da resina aniônica.

Figura 17 - Espectros FTIR da MAO e RA520E antes (a) e após (b) o contato com concentrações de 20 e 100 mg/L nitrato expresso como nitrogênio ($\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$).



(a)



(b)

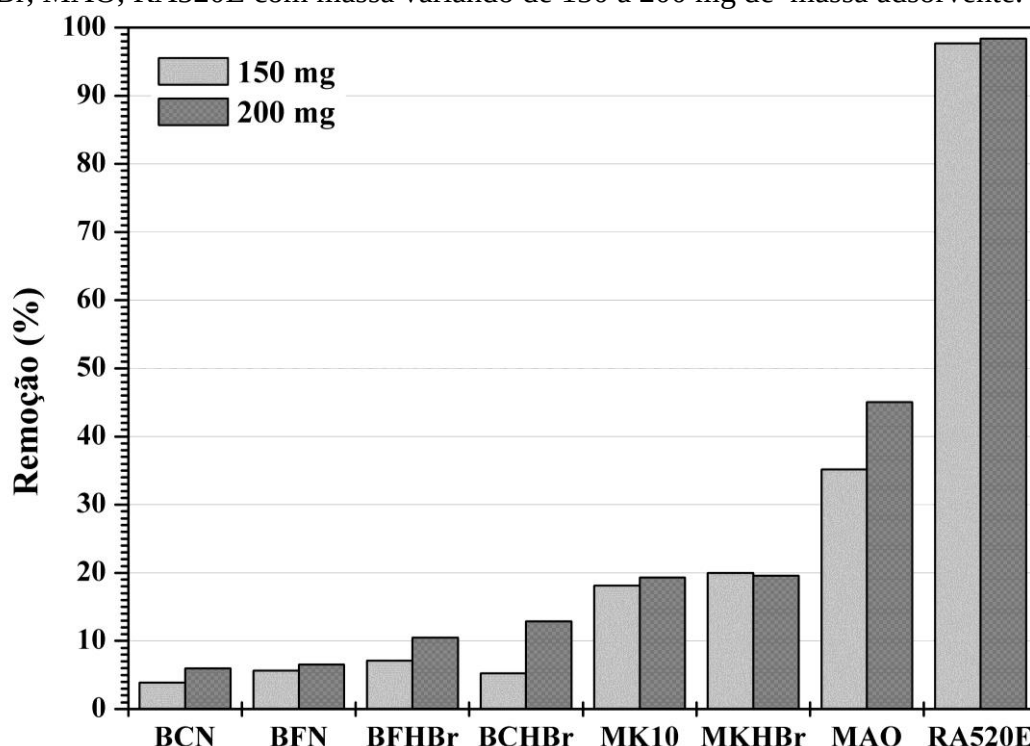
Fonte: Autora (2016).

5.2 Experimentos de Adsorção

5.2.1 Testes preliminares em batelada

O percentual de remoção de nitrato, nos testes de adsorção em batelada para os adsorventes naturais e modificados BCN, BFN, BCHBr, BFHBr, MK10 e MKHBr, como também para a resina aniônica (RA520E) para as concentrações de 20 mg/L nitrato, expresso como nitrogênio (NO_3^- -N) são apresentados graficamente na Figura 18.

Figura 18 - Percentual de remoção utilizando concentrações de 20 mg/L de nitrato expresso em nitrogênio (NO_3^- -N), utilizando os adsorventes BFN, BFHBr, BCN, BCNHBr, MK10, MKHBr, MAO, RA520E com massa variando de 150 a 200 mg de massa adsorvente.



Fonte: Autora (2016).

Os testes para as argilas naturais e modificadas (BCN, BFN, BCHBr, BFHBr, MK10 e MKHBr), representado na Figura 18 indicaram uma seletividade baixíssima para a adsorção de nitrato em solução aquosa, com percentuais de remoção bem abaixo do esperado, inclusive para as argila modificadas, as quais obtiveram resultados menos significativos do que as citadas por Bhardwaj et al. (2012) e Bagherifam et al. (2014). Esse fato seria esperado caso não ocorresse a organofilização das argilas, o qual é confirmado no teste de Infravermelho de Fourier citado na Figura 16. Quanto à resina aniônica (RA520E), é nítida a

elevada eficiência de remoção de nitrato, com percentuais de remoção superiores a 96%, relativamente muito superior à capacidade de remoção de nitrato das argilas.

Dentre as argilas, a melhor em termos de remoção de nitrato foi a MAO, cujo percentual de remoção chegou a ser superior a 45%. Os percentuais de remoção das demais argilas não ultrapassaram os 20%. O que foi surpreendente e precisa ser mais bem estudado foi o fato das argilas modificada com HDTMABr não ter fornecido remoções comparáveis com as reportadas na literatura, inclusive inferiores às da argila acidificada MK10.

Na Tabela 6 estão dispostos os resultados deste estudo em termos de concentrações de adsorvente e de adsorvato.

Tabela 6 - Dados ensaios de adsorção para remoção de NO_3^- . Avaliando parâmetros como C_0 = concentração inicial de adsorvato, m_{ads} = massa adsorvente, q = capacidade adsorvente.

Adsorvente	C_0 (mg NO_3^- -N/L)	m_{ads} (g)	C_e (mg N/L)	q (mg N/g)	q (mg NO_3^- /g)
BF	20	0,15	18,9	0,31	1,37
		0,20	18,7	0,26	1,16
BFHBr	20	0,15	18,60	0,41	1,82
		0,20	18,16	0,38	1,66
BC	20	0,15	19,2	0,21	0,92
		0,20	19,0	0,21	0,92
BCHBr	20	0,15	19,0	0,28	1,24
		0,20	17,4	0,52	2,28
RA520E	20	0,15	0,5	5,2	23,1
		0,20	0,3	3,9	17,4
MAO	20	0,15	13,0	1,9	8,3
		0,20	11,0	1,8	8,0
MK10	20	0,15	16,4	1,0	4,3
		0,20	16,1	3,9	3,4
MKHBr	20	0,15	16,1	1,1	4,7
		0,20	16,1	0,8	3,5

Fonte: Autora (2016).

Inicialmente, é notável a partir da Tabela 6 que a resina A520E apresenta excelente capacidade para os ânions nitrato com valores de q equivalente a 23,1 mg/g expresso na forma de nitrato NO_3^- . Como já era esperado as argilas naturais apresentam baixa seletividade para o ânion NO_3^- . Com relação aos dados obtidos para a argila acidificada MK10, é possível verificar que os valores de q obtidos são aproximadamente 4,3 mg/g expresso na forma de nitrato NO_3^- . Entretanto, em relação às argilas modificadas neste trabalho, os valores de remoção obtidos deixam a desejar em relação a outras argilas testadas na literatura.

Dentre as argilas analisadas a que demonstrou possuir maior seletividade para o anion nitrato, foi a MAO, a qual merece ser analisada neste estudo. Assim estudos mais detalhados como dosagem do adsorvente, cinética, equilíbrio, adsorção em coluna serão avaliadas ao longo deste estudo utilizando a argila como também a resina aniônica, a fim de obter dados comparativos de remoção.

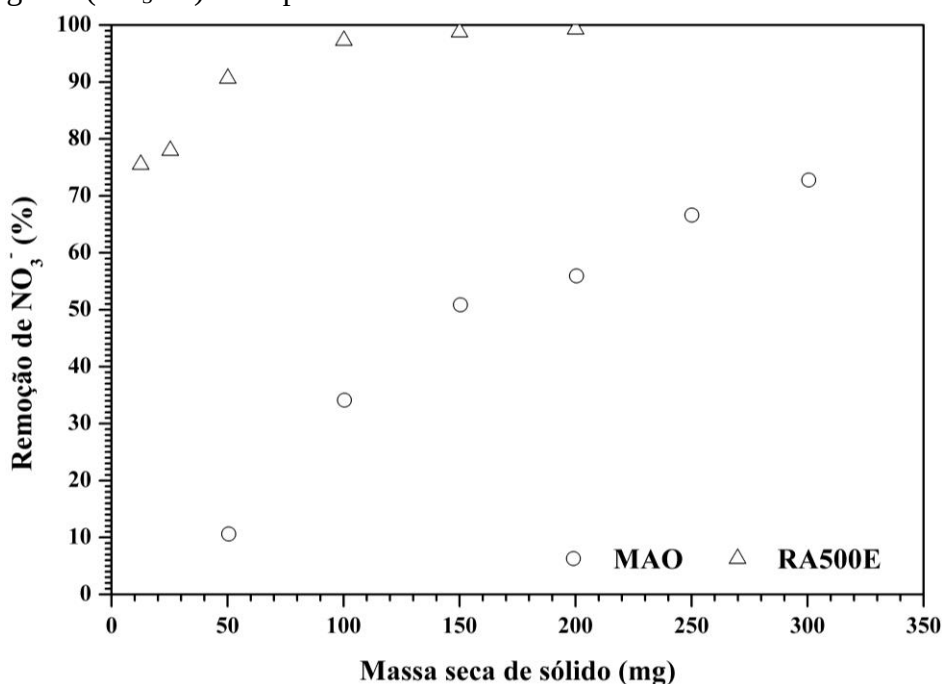
5.2.2 Efeito da Dosagem do Adsorvente

A capacidade de remoção de nitrato em solução aquosa foi determinada levando em consideração o ajuste do pH em 7 e temperatura ambiente em torno de $\pm 25^{\circ}\text{C}$. Assim a remoção de nitrato em solução aquosa, relacionando-se a capacidade de remoção dos adsorventes em função da massa do adsorvente, para um volume de solução de 40 mL com concentração de 20,0 mg/L de nitrato, expresso como nitrogênio (NO_3^- -N) (Figura 19).

Onde porcentagem de remoção (%R) foi calculada através da equação:

$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100 \quad (2)$$

Figura 19 - Percentual de adsorção de nitrato em batelada usando diferentes massas (mg) do MAO e RA520E. Volume de solução 40 mL, concentração de 20 mg/L de nitrato expresso como nitrogênio (NO_3^- -N) e tempo de contato 24 h.



Fonte: Autora (2016).

Com o aumento da massa da argila organofílica MAO (0,05 a 0,3 g L⁻¹) e da resina aniônica RA520E (0,025 a 0,4 g L⁻¹), percebe-se que a porcentagem de remoção aumentou variando de 10,6 % a 72,7% para MAO, e 75,5% a 99,3% para RA520E (Figura 19). Nota-se que o aumento da dosagem de adsorvente implica em uma maior porcentagem de remoção. Isso ocorre devido a maior disponibilidade de sítios de interação presentes no adsorvente

Como já era esperado a RA520E (Figura 19) obteve excelentes percentuais de remoção chegando ao equilíbrio com massa adsorvente de 0,2 g. A resina aniônica A520E é macroporosa com estrutura composta por um polímero de estireno divinyl benzeno e o grupo funcional é representado por sais de amônio quaternário, com três grupos etilo. Essas resinas são mais seletivas para íons nitrato e reterem nitrato mais fortemente do que quaisquer outros íons incluindo sulfatos (PUROLITE, 2014).

A porcentagem de remoção da MAO (Figura 19) aumenta conforme aumenta a massa de adsorvente, e tende ao equilíbrio a partir de um valor de 0,3 g onde foi verificado remoção em torno de 72,7%. Contudo o experimento de 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). Portanto no estudo abordado foi utilizado concentrações de montmorilonita de 0,2 g em todos os ensaios em batelada, o qual demonstrou remoções de nitrato em torno de 50 %, que é aceitável a níveis de potabilidade segundo a Portaria N° 2914/11 do ministério da saúde para consumo humano. Afim de efeitos comparativos foi utilizado em todos os testes com RA520E massa equivalente a 0,4 g a qual corresponde à mesma concentração de massa da argila seca.

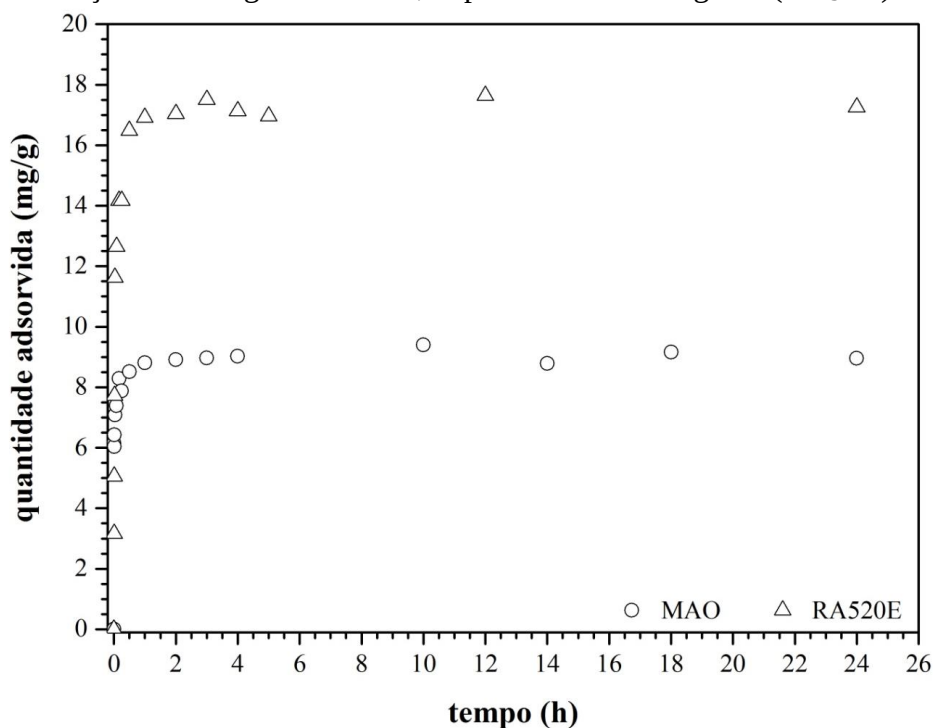
5.2.3 Estudo cinético de adsorção

O estudo cinético de adsorção demonstra a velocidade de remoção do NO₃⁻ em relação à variação do tempo, para um determinado adsorvente numa determinada concentração inicial do adsorvato e pode ser utilizada para investigar o mecanismo de adsorção, a qual é controlada por interações na interface sólido-solução (MOURA, 2012; SOUSA NETO, 2012). A Figura 20 demonstra o efeito do tempo de contato para a adsorção dos anions de NO₃⁻ em solução sintética, com concentração de 20 mg/L de nitrato, expresso como nitrogênio (NO₃⁻-N) , pH= 7 e temperatura de ± 25C° utilizando os adsorventes MAO (200 mg) e RA520E (400mg).

É possível verificar que a remoção utilizando MAO (Figura 20) remove rapidamente durante os primeiros estágios da adsorção de nitrato e permanece constante após 120 minutos iniciais onde alcança o equilíbrio. Nos primeiros 15 segundos a remoção chegou a 34,71%, aproximadamente. Em 10 minutos a remoção passa a ser em torno de 46,76 %. Em 120 minutos a remoção chega a aproximadamente 50,25% correspondendo um aumento menor de apenas 3,49% em relação ao tempo de 10 minutos. Portanto a cinética chega ao equilíbrio em 120 minutos.

Analisando a cinética da resina RA520E (Figura 20) é possível observar que a remoção ocorre gradativamente com o tempo e chega no equilíbrio em 120 minutos com percentuais de remoção de 96,61%. Já nos 15 segundos a remoção é em torno de 17,9%, após o primeiro minuto chega a 43,6%, em 5 minutos obteve remoção de 71,3%. Em 30 minutos a remoção chega aproximadamente em 93%, a partir desse tempo a remoção aumenta lentamente e permanece constante quando chega ao equilíbrio em 120 minutos com percentual de remoção de 96,1% correspondendo um aumento menor de apenas 3,1% em relação ao tempo de 15 minutos.

Figura 20 - Remoção de NO_3^- em função do tempo. Adsorvente MAO (200 mg) e RA520E (400mg). Condições experimentais: pH=7 (NaOH e HCl), faixa granulométrica = 75-150 mesh e concentração de 20 mg/L de nitrato, expresso como nitrogênio (NO_3^- -N).



Fonte: Autora (2016).

Em comparação com os tempos de contato nos estudos Bhardwaj et al. (2012) e Bagherifam et al. (2014), o qual demonstraram tempo de equilíbrio de 4 h e 12 h respectivamente, podemos definir que o adsorvente MAO apresenta tempo de equilíbrio mais rápido com apenas 2 h. Já os realizados com a resina RA520E indicaram tempo de equilíbrio semelhantes nos estudos realizados por Nur et al 2014 e Nur et al 2012, ambos de 2h.

5.2.3.1 Aplicação dos modelos cinéticos na adsorção de NO_3^- sobre o adsorvente MAO e RA520E

No estudo de modelos cinéticos aplicou-se o modelo não linear para os modelos de Lagergren (pseudo primeira-ordem) e Modelo de Ho (pseudo segunda-ordem). Os valores dos coeficientes de correlação pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem, encontram-se nas faixas de 3,45 e 0,64 para a MAO e 0,61 e 0,05 para a RA520E, respectivamente. Os valores de R^2 ficaram na faixa de 0,8488 e 0,9463 para a MAO e 0,9262 e 0,9854 para a RA520E, respectivamente.

Assim de acordo com os dados presentes na Tabela 7 é possível verificar que o resultados de $q_{e,1}$ (mg/g) não são representativos à cinética de Pseudo-Primeira ordem, pois estes possuem maior diferença em relação aos dados obtidos de $q_{e,\text{exp}}$ (mg/g) para todos os casos estudados. Portanto, os resultados sugerem que o sistema adsorativo em estudo não obedece a uma cinética de reação de Pseudo-Primeira ordem.

Tabela 7 - Valores da constante cinética (k_1), coeficientes de determinação e concentração de equilíbrio obtidos do estudo de cinética de adsorção.

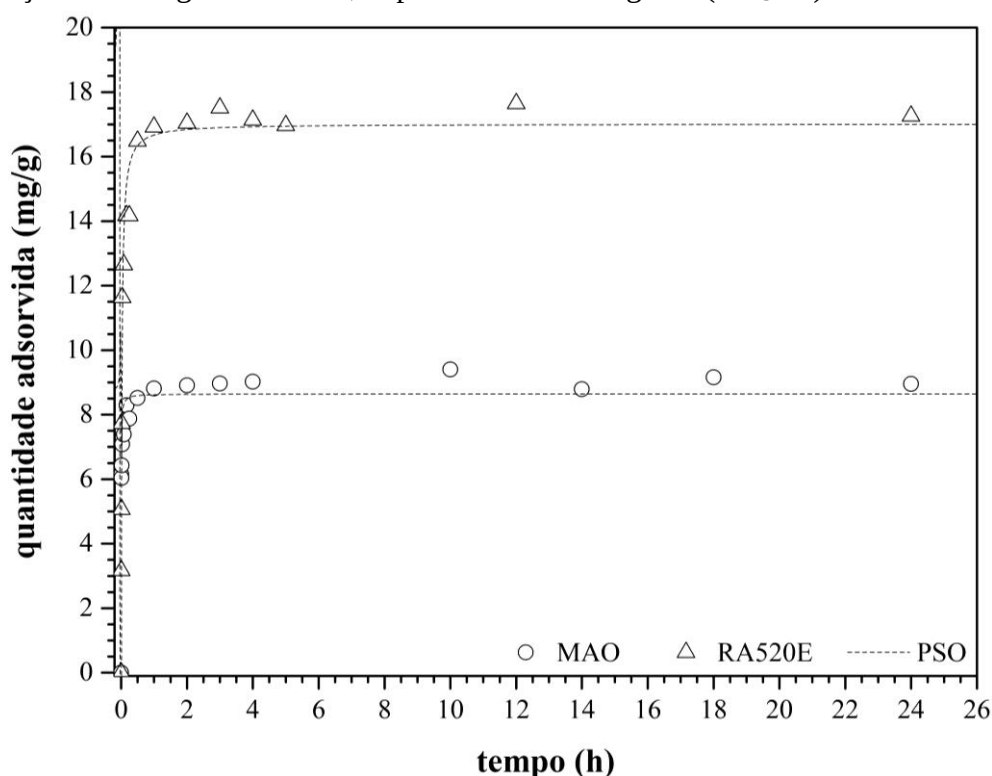
Adsorvato	$q_{e,\text{exp}}$ (mg/g)	Pseudo Primeira-Ordem				R%
		$q_{e,1}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	δ_r	
MAO	9,03	8,42 ± 0,23	3,45 ± 0,77	0,8488	9,2%	52,7%
RA520E	17,26	16,32 ± 0,41	0,61 ± 0,09	0,9463	8,7%	97,4%
Adsorvato	$q_{e,\text{exp}}$ (mg/g)	Pseudo Segunda-Ordem				R%
		$q_{e,2}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	δ_r	
MAO	9,03	8,64 ± 0,18	0,64 ± 0,15	0,9262	3,1%	52,7%
RA520E	17,26	17,01 ± 0,24	0,05 ± ,005	0,9854	6,2%	97,4%

Fonte: Autora (2016).

O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais com menor erro foi o modelo de Ho (pseudo segunda ordem), onde os valores de R^2 , os quais ficaram mais próximos a 1. “O modelo cinético de Pseudo 2ª ordem é um modelo empírico, muito citado na literatura por diversos autores,” (VAZQUEZ, 2008. p.106).

Os dados de concentração de equilíbrio calculados ($q_{e.1}$, $q_{e.2}$) e experimentais ($q_{e.exp}$) foram comparados e determinados os percentuais de semelhanças entre esses valores, cujos índices são apresentados na Tabela 7. Como podem ser observados, os valores dos dados experimentais e calculados para o pseudo segunda-ordem apresentam pequenas diferenças. O grau de erro foi de 3,1 % e 6,2 % para MAO e RA520E, respectivamente o qual justifica, portanto, que o modelo de pseudo segunda-ordem ser mais adequado para descrever os dados experimentais de cinética de adsorção (Figura 21).

Figura 21 - Cinética de adsorção de NO_3^- . Adsorvente MAO (200mg) e RA520E (400mg). Condições experimentais: pH=7 (NaOH e HCl), faixa granulométrica = 75-150 μm e concentração de 20 mg/L de nitrato, expresso como nitrogênio (NO_3^- -N).



Fonte: Autora (2016).

Os resultados comparativos de estudos de cinética de adsorção encontrados na literatura para os diferentes adsorventes, baseados no modelo de pseudo-segunda ordem e pseudo-segunda ordem, são apresentados na Tabela 8. Nesta comparação, pode-se observar que os valores de concentrações de NO_3^- adsorvidos no MAO são de 3 (três) vezes inferiores

aos calculados por Bagherifam et al, 2014 utilizando montmorilonita modificada com surfactante como adsorvente. No entanto, as constantes de velocidade de adsorção na matriz de montmorilonita é inferiores aos obtidos nesse estudo com o MAO, ou seja, o material de montmorilonita apresenta uma cinética de adsorção mais lenta. Analisando o adsorvente RA520E pode-se observar que os valores de concentrações de NO_3^- adsorvidos são superiores ao citado por Nur et al. (2014), o qual utilizou as mesmas concentrações iniciais, segundo o mesmo os dados se ajustaram bem para ambos o modelo.

Tabela 8 – Parâmetros cinéticos para adsorção de nitrato citados na literatura em diferentes condições experimentais.

Ads	Pseudo primeiro- ordem			Pseudo segunda-ordem		Referência
	q_e	K_1	R^2	K_2	R^2	
HDPy	31,34	8×10^{-3}	0,80	$1,43 \times 10^{-3}$	0,99	Bagherifam et al, 2014
A520E	10,9	$4,81 \times 10^{-3}$	0,99	$5,37 \times 10^{-3}$	0,99	Nur et al, 2014

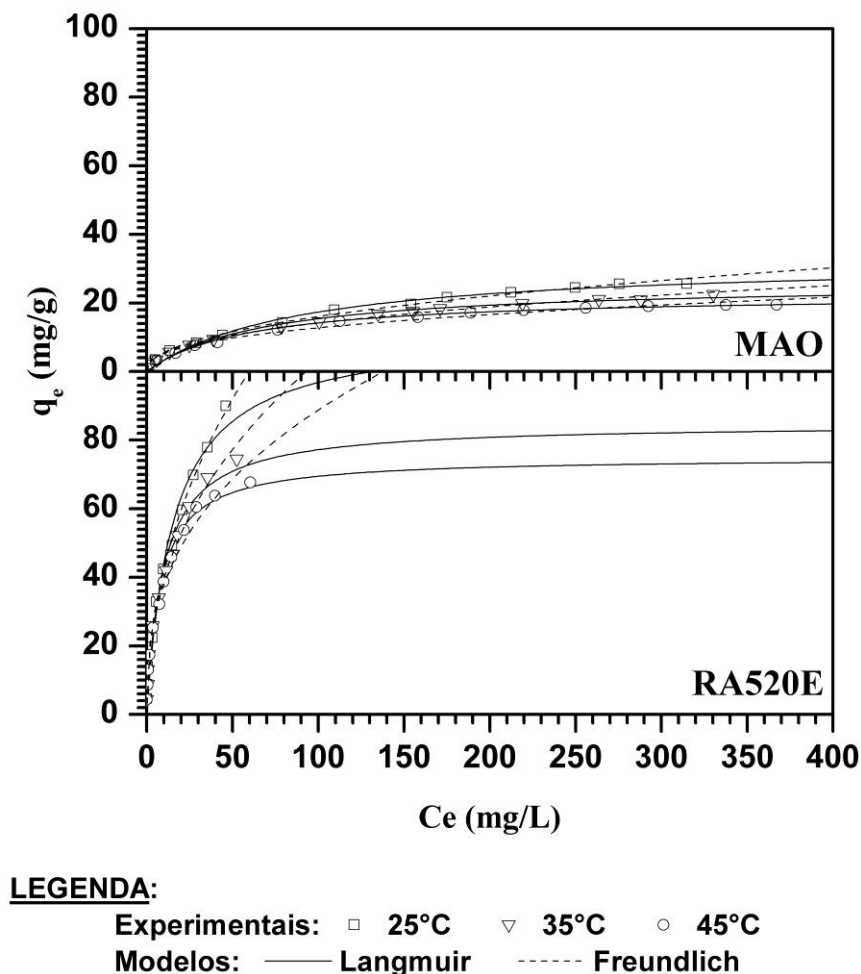
Fonte: Autora (2016).

5.2.4 Aplicação dos modelos isotermas na adsorção de NO_3^- sobre o adsorvente MAO RA520E

Os gráficos dos modelos de Langmuir e Freundlich foram obtidos por meio dos dados das isotermas experimentais de adsorção da MAO e da RA520E, em três temperaturas (25°C, 35°C e 45°C) na Figura 22, e estão representados pela Tabela 1. Os valores das constantes de equilíbrio, K_L e K_F , dos modelos de Langmuir e Freundlich e seus respectivos coeficientes de correlação, R_L e R_F , para (MAO) e (RA520E), foram determinados a partir da análise dos gráficos das equações (3 e 5) não linearizadas. O ajuste desses modelos foi obtido utilizando-se o Software Origin 9.0 admitindo-se valores iniciais para três parâmetros (q_m , K_L) até que a convergência fosse alcançada.

A variação da diferença dos dados das isotermas experimentais e calculadas, utilizando os modelos foram examinadas para todos os dados, e é calculado como delta (δ), que representar a diferença entre duas variáveis. Os parâmetros dos modelos de isotermas foram determinados considerando a menor diferença desse erro. Nesse caso, o ajuste da função matemática foi realizado utilizando o software Microsoft Excel. Lembrando que todos os experimentos foram conduzidos em batelada até o tempo de equilíbrio obtido pelos ensaios cinéticos, para ambos os adsorventes, em diferentes temperaturas e concentrações do NO_3^- .

Figura 22 - Isotermas experimentais (a), de Langmuir (b) e Freundlich (c) para os adsorventes MAO e RA520E, utilizando diferentes temperaturas.



Fonte: Autora (2016).

Ao avaliar os parâmetros obtidos, através das equações não linearização de Langmuir (equação 3) e Freundlich (equação 6), verifica-se que a capacidade máxima de adsorção do NO_3^- em (mg/g) diminui à medida que se aumenta a temperatura dos ensaios adsorptivos para ambos os adsorventes (Tabela 9). Isso ocorre, pois o aumento de temperatura pode interferir na solubilidade e no potencial químico do adsorvato. Assim, a alteração na temperatura pode provoca uma diminuição na capacidade de adsorção do adsorvente (KHATHI; SINGH, 1999 Apud NASCIMENTO, 2014).

Empregando a regressão não linear, a capacidade máxima de adsorção (Tabela 9), para constante K_L para os adsorventes MAO e RA520E utilizando a temperatura de 25°C foi de 32,68 mg/g e 111,6 mg/g expresso na forma de nitrato NO_3^- , respectivamente. O modelo de Langmuir indica a formação de uma monocamada na superfície das partículas do adsorvente, devido à distribuição regular dos sítios ativos. Verificou que houve uma boa correlação linear

quando se observam os coeficientes de correlação em todas as isotermas para as diferentes temperaturas, pois apresentaram valores do coeficiente de correlação próximos à unidade, o qual significa que o adsorvato prefere a fase sólida à líquida e a adsorção é considerada favorável. Em geral, adsorventes eficientes apresentam altos valores de $q_{\max}$ e K_L . A constante K_L está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e do adsorvato (NASCIMENTO et al., 2104).

Tabela 9 - Parâmetros de equilíbrio das isotermas de Langmuir, Freundlich para diferentes parâmetros experimentais.

AJUSTES					
Langmuir					
Ads.	T (°C)	K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	δ_r
MAO	25	$0,0113 \pm 0,0033$	$32,68 \pm 3,30$	0,98577	13,70%
	35	$0,0146 \pm 0,0038$	$25,95 \pm 2,10$	0,98217	7,97%
	45	$0,0168 \pm 0,0038$	$22,61 \pm 1,40$	0,98884	16,00%
RA520E	25	$0,0653 \pm 0,0404$	$111,6 \pm 27,82$	0,9512	28,33%
	35	$0,1024 \pm 0,0465$	$84,75 \pm 13,17$	0,96533	21,63%
	45	$0,1262 \pm 0,0464$	$74,96 \pm 8,42$	0,97395	21,37%
Freundlich					
Adsorven tes	T (°C)	K_F	n	R^2	δ_r
MAO	25	$1,927 \pm 0,398$	$2,1747 \pm 0,1882$	0,99253	5,28%
	35	$2,117 \pm 0,393$	$2,4247 \pm 0,2106$	0,99014	5,23%
	45	$2,190 \pm 0,532$	$2,6153 \pm 0,3142$	0,98406	9,42%
RA520E	25	$14,39 \pm 1,71$	$2,1091 \pm 0,1624$	0,99451	7,79%
	35	$15,18 \pm 1,93$	$2,4035 \pm 0,2288$	0,9902	8,94%
	45	$16,10 \pm 2,79$	$2,6979 \pm 0,3831$	0,9788	13,04%

Fonte: Autora (2016)

Avaliando os menores valores da variação da diferença (δ) dos dados das isotermas experimentais e calculadas utilizando os modelos (Tabela 10), foi constatado que os melhores coeficientes de correlação para MAO e RA520E foram obtidos utilizando as isotermas de Freundlich, para as diferentes temperaturas (25°C, 35 °C e 45°C), com erro variando de 5,23% a 9,42% para MAO e de 7,79% a 13,04 % bem menor em relação a isoterma de Langmuir que apresentou erro de 7,97% a 16,00% para MAO e 21,37 % a 28,33 para RA520E. A isoterma de Freundlich é uma equação empírica, aplicável a sistemas caracterizados por heterogeneidade. Esse modelo indica que não existe limite para a capacidade de adsorção, pois a mesma tende ao infinito, portanto, não prevê a saturação. (SOUSA NETO, 2012; MOURA, 2012). Onde a constante K_f (mg g^{-1}) está relacionada com a

capacidade de adsorção do sólido e n indica se o processo é ou não favorável (SATYANARAYANA *et al*, 1999 Apud SOUSA NETO, 2012).

Assim, analisando os valores de n para as isotermas de Freundlich para os diferentes adsorventes, obtemos valores de n variando de (2,1747 a 2,6153) para MAO, e (2,1091 a 2,6979) para RA520E. Portanto, as isotermas analisadas indicam que a adsorção é considerada favorável, pois os valores de n permanecem no intervalo de $0 < n < 10$ (FEBRIANTO; 2009). Indicando ser forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente (DELLE-SITE, 2001 Apud NASCIMENTO, 2014).

No entanto, avaliando todos os valores de delta (δ) é possível concluir que em todos os modelos, os valores para as baixas concentrações obtiveram erros bem maiores para ambas às temperaturas. Isso ocasionou erros mais significativos no calculo da média do delta para ambos os adsorventes. Assim, desconsideração os três primeiros valores da variação da diferença (δ) dos dados das isotermas calculadas para todos os adsorventes, foi constatado que a isoterma de Langmuir também se ajusta bem para MAO e os valores de delta (δ) diminuem bruscamente para RA520E para ambas as isotermas, mas que continua se ajustando melhor com a isoterma de Freundlich, ambas para as diferentes temperaturas (25°C, 35 °C e 45°C).

O modelo de Langmuir indica que a adsorção se dá em sítios específicos e homogêneos na superfície do adsorvente, e cada sítio adsorve somente uma molécula, não podendo ocasionando nenhuma adsorção extra (MOURA, 2012). Assim, chegando ao equilíbrio, este estado de equilíbrio nada mais é do que a igualdade da velocidade em que as moléculas ou íons são adsorvidos/dessorvidos na superfície do adsorvente. Portanto, a adsorção e dessorção não deixam de ocorrer, mas sim que as suas velocidades permanecem constantes. (NASCIMENTO, 2014).

Os valores de capacidade máxima de adsorção obtida com o uso do adsorvente MAO e RA520E podem ser semelhantes a alguns estudos citados na literatura devidos aos usos dos materiais que originalmente partiu de uma argila montmorilonita ou da resina aniônica, no entanto os trabalhos apresentam diferentes ensaios laboratoriais, tais estudos são citados abaixo, e os valores são apresentados na Tabela 9. Conforme as pesquisas abaixo.

Onde Bagherifam et al. (2014), os quais estudaram a remoção de nitrato utilizando uma argila organofílica modificada com Cloreto de Hexadeciltrimetilamônio, que obtiveram valores de qm superiores dos resultados encontrados neste trabalho. Os experimentos foram conduzidos à temperatura de 35°C e os valores de qm encontrados por

ajuste de Langmuir e Freundlich foram 44,66 mg/g e 15.13 mg/g expresso na forma de nitrato (NO_3^-), respectivamente.

Bhardwaj et al., 2012 investigaram a síntese da montmorilonita usando surfactantes brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMABr) e o Brometo de dioctadecildimetilamônio (DODMABr) para a adsorção do nitrato. O q_m foi obtido utilizando temperatura de 30 °C e concentração de NO_3^- de 280 mg/g expresso na forma de nitrato (NO_3^-). A adsorção q_m foi de 16,05 mg/g para montmorilonita natural, 76,92 mg/g (DODMABr) e 88,6 mg/g (HDTMABr), expresso na forma de nitrato (NO_3^-). Analisando os modelos de Langmuir e Freundlich o autor afirmou que montmorilonita com uma cobertura monocamada de tensioactivo são menos eficientes em comparação com base nos dados bicamada do surfactante para a remoção de nitrato de sistema aquoso.

Seliem et al., 2013 estudou a adsorção de nitrato utilizando diversos adsorventes dentre eles foi utilizado uma argila organofílica mineral chamada Cloisite10A fornecida pela *Southern Clay Products*, o qual foi preparado usando uma montmorilonita de Na com um CEC de 92 meq / 100 g de argila com o agente tensoativo orgânico o cloreto de benzalcônio. No estudo de isoterma 50 mg da argila foram mantidas em contato com 25ml com concentrações variando de 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 e 1,0 mM de solução de nitrato por agitação durante 24 h. Os valores de q_m encontrados por ajuste de Langmuir foi de (11.75 mg/g), os valores Freundlich variou de 0,78-0,36 (isto é, menos de 1) e, portanto, a adsorção de nitrato indica adsorção cooperativa em vez de adsorção normal de Freundlich. Além disso, as isotérmicas Freundlich mostraram uma inclinação negativa.

Gammoundi, Frini-Srasra e Srasra (2012), investigaram uso de uma argila esmectita modificada com sais quartenários de amônio, os quais foram o brometo de hexadecil piridínio ($\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{NBr}$) e o brometo de hexadeciltrimetilamônio ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$). Para o estudo de isoterma foi utilizado 0,1g de organoargila homogeneizados com solução de 50 ml de concentrações NO_3^- variando de 0,5-500 mg L^{-1} , a 293K durante 6h. Entre todas as argilas testadas, as que obtiveram melhores resultados foram as intercaladas com 3 vezes a capacidade de troca catiônica para os surfactantes (HDPy e HDTMA) com q_m de 18,51 mg e 15,38 mg de íons nitrato por grama de organoargila respectivamente. Assim ajustando aos modelos de Langmuir e Freundlich, os coeficientes de correlação mais elevadas foram obtidos para essas amostras citadas anteriormente, indicando a natureza homogênea do organofílica superfície, isto é, a energia de adsorção e dessorção são idênticas, demonstrando a formação de uma cobertura monocamada de íons nitrato na superfície exterior do das organoargilas.

Stefan et al. 2014 utilizou a resina Purolite A520E para remoção do anion nitrato em solução aquosa. O estudo de isoterma foi realizado com pH (5,53) controlado. Onde 50 mg da resina foram mantidos em contato por 48 horas, com concentrações variando de 1 a 25 meq/L. Segundo o autor a capacidade de adsorção aumentou com o aumento das concentrações iniciais. Os parâmetros de Langmuir e Freundlich foram calculados e os resultados obtidos indicou que o modelo que representou melhor a adsorção do anion nitrato, foi a isoterma de Langmuir com coeficiente igual a 0,9983.

Nur et al, 2012 avaliou a eficiência da troca iônica utilizando a resina A520E na remoção do nitrato. No estudo em batelada concentrações de 20 mg/L de nitrato expresso em nitrogênio ($\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$) foram mantidas em contato com 1,5 g/L, o qual demonstrou remoção superior a 85%. As isotermas de Langmuir e Freundlich da Purolite A520E se ajustaram bem aos modelos ($R^2 = 0,95 - 0,96$) com valores R^2 bem próximos a 1.

Tabela 10 - Parâmetros de Pseudo-Segunda Ordem. Adsorção de NO₃ em diversos adsorvente.

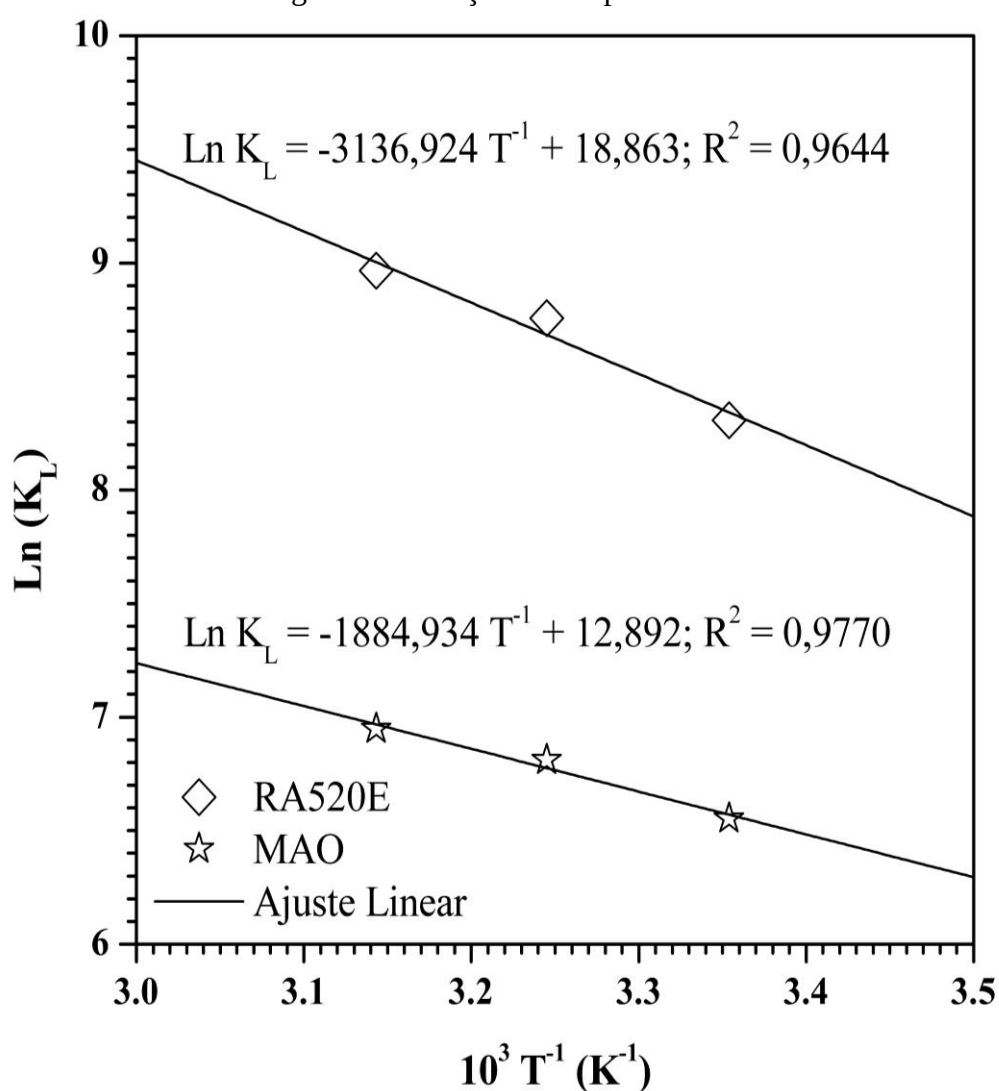
Adsorventes	T(°C)	AJUSTES						Referencias
		K _L (L/mg)	Langmuir Q _m (mg/g)	R ²	K _F	Freundlich n	R ²	
Montmorilonita (natural)	30	0,030	16,05	1,00	5,47	0,17	0,97	Bhardwaj et al., 2012
Montmorilonita (HDTMABr)	30	0,036	80,65	1,00	14,89	0,32	0,98	Bhardwaj et al., 2012
Montmorilonita (DODMAB)	30	0,048	76,92	0,99	13,44	0,36	0,98	Bhardwaj et al., 2012
Montmorilonita (HDPy)	35	0.69	44,66	0.99	15.13	0.54	0.99	Bagherifam et al., 2014
MAO	25	0,02	25,70	0,99	2,52	2,55	0,99	Este estudo
	35	0,02	24,93	0,99	2,36	2,59	0,98	Este estudo
	45	0,02	22,15	0,99	2,36	2,74	0,98	Este estudo
Cloisite (10A)	-	0.403	11,75	0.6012	-	-	0.57	Seliem et al, 2013
Z-HDPy (3CEC)	293K	0,87	18,51	0,995	3,66	3,09	0,848	Gammoundi, Frini-Srasra e Srasra 2012.
Z-HDTMA (3CEC)	293K	0,63	15,38	0,995	2,93	3,09	0,844	
Resina (A520E)	20	0.04646	129.87	0.9983	11,8059	1,27	0,9154	Stefan et al, 2014
Resina (A520E)	24	0,143	33 (N)	0,961	4,29	1,54	0,953	Nur et al, 2012
Resina (A520E)	25	0,11	88,13	0,96	16,44	2,44	1,00	Este estudo
	35	0,10	84,77	0,97	15,18	2,40	0,99	Este estudo
	45	0,10	80,78	0,97	15,57	2,57	0,99	Este estudo
RA520E	25	-	32.2 mg N/g	-	-	-	-	Nur et al, 2014

Fonte: Autora (2016).

5.2.5 Termodinâmica da adsorção

Os valores termodinâmicos de entalpia (ΔH), entropia (ΔS) para a adsorção de NO_3^- , são obtidos a partir do gráfico de $\ln K_L$ versus $1/T$ onde K_L é a constante de Langmuir que está relacionada com a energia de adsorção e T (K) é a temperatura em Kelvin (Figura 23). Posteriormente encontra-se o valor da Energia Livre de Gibbs (ΔG°), esses parâmetros termodinâmicos estão representados na Tabela 11.

Figura 23 - Parâmetros de Langmuir em função da temperatura



Fonte: Autora (2016).

Tabela 11 - Parâmetros termodinâmicos de adsorção

Sólido	T (°C)	T ⁻¹ (K ⁻¹)	k' (L/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ /mol K)
MAO	25	3,35E-03	701,2200	-16,24	15,67	107,18
	35	3,25E-03	907,0600	-17,45		
	45	3,14E-03	1042,2200	-18,38		
RA520E	25	3,35E-03	4047,3600	-20,59	26,08	156,82
	35	3,25E-03	6349,4200	-22,43		
	45	3,14E-03	7823,1600	-23,71		

Fonte: Autora (2016).

A energia livre de Gibbs de adsorção de NO₃⁻ (Tabela 11) foi de -16,24 kJ / mol a 25°C; -17,45 kJ / mol a 35°C; -18,38 kJ / mol a 45°C, para MAO e -20,59 kJ / mol a 25°C; -22,43 kJ / mol a 35°C; -23,71 kJ / mol a 45°C para RA520E, todas as temperaturas avaliadas os valores de ΔG foram negativos indicando que o processo de adsorção de nitrato é termodinamicamente viável e espontânea (BHARWAJ et al, 2014). Observa-se também que a variação da energia livre de Gibbs diminuiu com o aumento da temperatura, mostrando que o processo de adsorção é favorável em altas temperaturas.

A entalpia de adsorção é outra grandeza termodinâmica de suma importância na caracterização de um adsorvente, por fornecer dados sobre a natureza química ou física do processo adsorptivo (OLIVEIRA; FRANCA, 2009). O valor de ΔH (Tabela 11) para MAO e RA520E foram de 15,67 kJ / mol e 26,08 kJ / mol respectivamente, sendo menor que 40 kJ / mol, indicando que o processo de adsorção é de natureza física, com ligações fracas de Van der Waals entre os íons NO₃⁻ da argila e da resina (ARAÚJO, 2009). Valores positivos de ΔH encontrados indicam um processo de natureza endotérmica, enquanto que valores negativos caracterizam um processo exotérmico (DEBRASSI; LARGURA; RODRIGUES, 2011). Ainda observando a constante de Langmuir (KL) (Tabela 9) os valores aumentam com o aumento da temperatura confirmando a natureza endotérmica (SOUSA NETO, 2012).

Os valores positivos de ΔS (Tabela 11) refletem a afinidade destes adsorventes em relação ao nitrato e também indicam que a aleatoriedade é aumentada na interface solução / sólido durante a adsorção de nitrato (BHARWAJ et al, 2014). Os valores entropia foram de 107,18 kJ / mol e 156,82 kJ / mol, os valores positivos de ΔS indicam que a desordem na interface sólido-líquido aumenta durante o processo de adsorção (POHNDORF et al., 2015).

Bhardwaj (2012), estudou a termodinâmica de argilas montmorilonitas naturais e modificadas. A energia livre de Gibbs demonstrou ser favorável e viável, o valor positivo de ΔH indicou um processo é endotérmico, onde ΔS positivo indica a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato.

5.2.6 Adsorção em coluna - Curva de Breakthrough

O desempenho da curva de ruptura é fundamental para avaliar o funcionamento e a reação dinâmica da coluna de adsorção. Na Figura 24 são mostradas as curvas de rupturas experimentais da adsorção dos NO_3^- no MAO e RA520E, respectivamente, construídas pela determinação da concentração dos compostos em solução-mistura (mg.L^{-1}) em função do tempo de funcionamento, descrito no item 4.5.6.

As medidas foram realizadas usando coluna de 5,0 cm x 1,0 cm de D.I com tempo de detenção hidráulica da coluna (TDH) de aproximadamente de 2,617 (min). A altura do leito foi de 5,0 cm, referente a uma massa de adsorvente de 2,05 g (MAO) e 1,53 g (RA520E), com densidade aparente de 0,203 e 0,204 g.cm^{-3} , e densidade de empacotamento de 0,522 e 0,390 respectivamente, com vazão na coluna de 1,5 mL.min^{-1} . As propriedades dos diferente matérias utilizados são demonstradas na Tabela 12.

Tabela 12 - Parâmetros físicos do material adsorvente e do sistema de coluna

Propriedade	MAO	RA520E
Diâmetro da coluna (d_L)(cm)	1	1
Comprimento do leito (cm)	5	5
Área total da coluna (cm^3)	17,27	17,27
Volume da coluna vazia (V_L) (cm^3)	3,925	3,925
Massa de adsorvente na coluna (g)	2,05	1,53
Densidade aparente (ρ_{ap})(g.cm^{-3})	0,203	0,204
Densidade de empacotamento (ρ_E) (g.cm^{-3})	0,522	0,390

Fonte: Autora (2016).

Os resultados obtidos permitiram determinar o ponto de ruptura e de exaustão da coluna. Geralmente, o ponto de ruptura, é escolhido como sendo o ponto em que a concentração do adsorvato efluente à coluna é de 10 %, já o ponto de exaustão é considerado quando a concentração dos NO_3^- é no máximo 90 % da concentração inicial (MOURA, 2012).

Tabela 13 - Parâmetros das curvas de rupturas de adsorção dos NO_3^- pelo MAO e RA520E.

Adsorvente	Vb (ml)	Vx (ml)	Qe $\pm$ IC
MAO	120	1075,2	5,9955
RA520E	2.620	3.367	130,8597

Fonte: Autora (2016).

No sistema de adsorção em leito fixo contendo o MAO e RA520E, o volume de exaustão (Vx) assim como o volume de ruptura (Vb) da coluna variou conforme a natureza do adsorvente (Tabela 13). O ponto de ruptura utilizando o MAO é alcançado em 82 minutos, com volume de ruptura de 120 mL e o ponto de exaustão em 715 minutos com volume de exaustão de 1072,5 mL. O ponto de ruptura foi definido como volume equivalente à solução eluente contendo 10 % da concentração inicial do NO_3^- , então, tem-se que 2,05 g de MAO podem controlar 90 % dos NO_3^- , dissolvidos em 120 mL de solução aquosa.

Já o ponto de ruptura de NO_3^- em coluna usando o RA520E foi de 2.620 minutos, é indica um comportamento da adsorção bem superior ao obtido com o MAO. Nesse sistema, volume de ruptura na coluna foi de 3930 mL de eluente. Já o ponto de exaustão foi alcançado em 3.367 minutos com volume de 5050,5 mL, então, tem-se que 1,53 g de MAO podem controlar 90 % dos NO_3^- , dissolvidos em 3930 mL de solução aquosa.

Esse grande volume de nitrato utilizado na saturação da RA520E é confirmado quando se leva em consideração a capacidade adsorptiva. O valor de Q, calculado pela equação 20, representa a quantidade máxima de soluto que pode ser adsorvido pelo adsorvente, em uma vazão de 1,5 mL/min. Assim os testes em leito fixo apontaram valores de 5,9955 NO_3^- mg/L para MAO e para RA520E 130,8597 NO_3^- mg/L (Tabela 13).

$$Q = \frac{C_0 + F_m}{m_s} \int_{t=0}^{t=x} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (20)$$

Onde:

Q: capacidade máxima de adsorção na coluna (mg g^{-1});

C_0 : concentração inicial da solução;

C: concentração do nitrato num determinado volume;

m_s : massa do adsorvente em gramas (g);

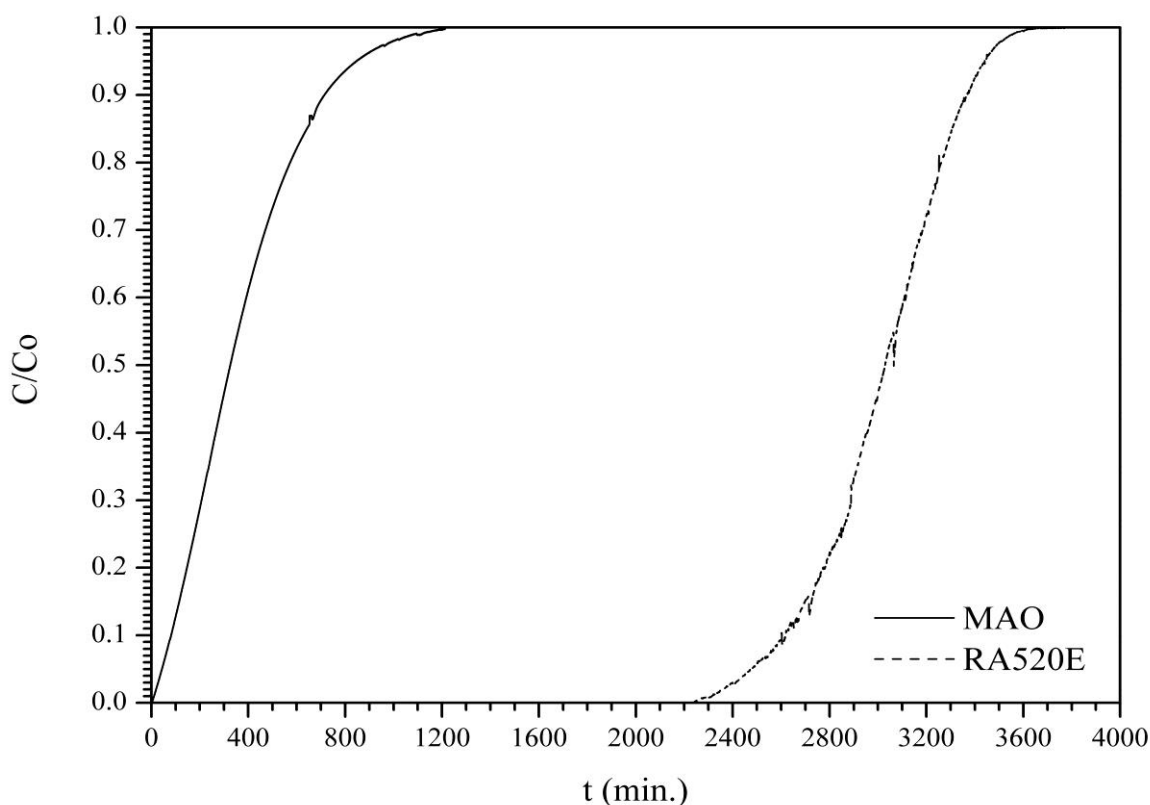
Fm: fluxo volumétrico (L min^{-1});

T: tempo (min.).

Podemos observar que os valores obtidos nas duas capacidades adsorptivas foram valores bem distintos, sendo o maior deles é apresentado na adsorção utilizando a resina

aniônica RA520E, o que justifica ser um ótimo material para remoção do nitrato. Portanto, as resinas de troca iônica demonstra que o valor obtido na capacidade adsorptiva adsorve bastante NO_3^- , mas requer um longo tempo de equilíbrio devido às resistências à transferência de massa (Figura 24).

Figura 24 – Curvas de ruptura para MAO e RA520E



Fonte: Autora (2016).

Assim, analisando as curvas de rupturas com os diferentes adsorventes é possível identificar que a realizada com o adsorvente RA520E apresenta maior resistência à transferência de massa em relação a MAO, expressado pelo comportamento da curva de ruptura e pelo enorme tempo de análise (Figura 24). Portanto, a Zona de Transferência de Massa (ZTM) é proporcional a curva de ruptura forma da dessa forma, quanto mais aberto for a curva, maior será a resistência à transferência de massa. À medida que a resistência à transferência de massa diminui, a curva tende a se manter mais fechada. Quanto menor esta região, mais ideal o sistema é, demonstrando ser maior o tempo de serviço da coluna durante o estágio de alimentação e mais completa será a dessorção do adsorvato (NASCIMENTO et al., 2014).

6 CONCLUSÕES

A partir dos testes preliminares foi observado que as argilas avaliadas, incluindo as modificadas, não promoveram uma remoção considerável de nitrato em água comparativamente à resina aniônica comercial (A520E), a qual apresentou remoções superiores a 98%. Somente a nanoargila montmorilonita modificada com octadecilamina e aminopropiltriethoxisilano apresentou remoções satisfatórias de nitrato (superiores a 45%) nas condições de teste, sendo assim a argila escolhida para a realização de estudos mais detalhados. Ressalte-se que, ao contrário do que tem sido reportado na literatura, a modificação com o brometo de hexadeciltrimetilamônio realizada nesse estudo praticamente não aumentou a capacidade adsortiva das argilas naturais nas condições testadas.

Espectrogramas de infravermelho foram determinados para todas as argilas montmorilonitas avaliadas e para a resina comercial. Os espectros obtidos demonstraram bandas típicas para esses materiais, bem como confirmaram a presença das estruturas orgânicas nas argilas modificadas. Os espectros determinados antes e após a adsorção de nitrato na resina e na nanoargila comercial confirmaram a maior capacidade adsortiva da resina aniônica nesse processo.

O estudo cinético da MAO e da RA520E indicou que o equilíbrio de adsorção/troca iônica, nas condições de estudo (temperatura ambiente e pH neutro) foi atingido em até 120 minutos para ambos os materiais. Os resultados também revelam que a adsorção na MAO é mais rápida que a troca iônica na resina. O modelo cinético entre os avaliados que melhor representou os sistemas estudados foi o de pseudo-segunda ordem com coeficientes de determinação acima de 0,92 e erros relativos médios menores que 7%.

Dados de equilíbrio em três diferentes temperaturas foram determinados. Modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich foram ajustados a esses dados. O estudo de equilíbrio mostrou que o modelo de Freundlich descreveu melhor esse processo adsortivo, com coeficientes de determinação superiores a 0,97 e erros relativos médios variando entre 5% e 13%. Ressalte-se que os valores do parâmetro de afinidade desse modelo variaram entre 2,1 e 2,7, indicando uma isoterma favorável ao processo.

Avaliando os parâmetros termodinâmicos obtidos a partir dos dados de equilíbrio, conclui-se que a adsorção do nitrato na MAO e na resina aniônica são de natureza endotérmica e espontânea.

Os experimentos de adsorção realizados, tanto nos ensaios em batelada quanto nos ensaios em leito fixo (coluna), demonstraram que uma argila montmorilonita

aminofuncionalizada é capaz de adsorver satisfatoriamente o nitrato em solução aquosa, com remoções de até 70%, potencializando-a para uso no tratamento pós-filtração de águas de abastecimento contaminadas com essa espécie química.

7 RECOMENDAÇÕES

Determinar dados de equilíbrio e cinética da adsorção de nitrato nas argilas, em ensaios em batelada sob diferentes condições experimentais utilizadas neste trabalho (e.g., concentração do adsorvato e pH).

Realizar estudos de íons competitivos para argila com melhor desempenho, como também para a resina aniônica comercial.

Realizar estudos de regeneração da argila (dessorção do nitrato) e do número de ciclos de regeneração, bem como selecionar a argila de melhor desempenho para remoção de nitrato nos ensaios de bancada em coluna.

Modelar curvas de ruptura para a adsorção de nitrato na argila com melhor desempenho e em resina aniônica comercial, de modo a obter parâmetros de operação em coluna.

Realizar estudos em escala piloto da remoção de nitrato com a argila de melhor desempenho em coluna, de modo a obter parâmetros operacionais para possível implantação de unidades reais em estações de tratamento de água para abastecimento.

REFERÊNCIAS

- ABOLINO, O.; ACETO, M.; MALANDRINO, M.; SARZANINI, C; MENTASTI, E. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. **Water research**, v. 37, n. 7, p. 1619-1627, 2003.
- ABREU, S. F. **Recursos minerais do Brasil**. 2.ed. Sao Paulo: Edgard Blucher, v.1, 324p.,1973.
- AGOSTINHO, J.M.; PIMENTEL, M. **Estudo de Casos de Boas Práticas Ambientais na Agricultura**. Porto. ISP, 1ª edição, 96 p. 2005.
- AGUIAR, M. R. M. P.de; NOVAES, Amanda Cardoso; GUARINO, Alcides Wagner Serpa. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n. 6/B, p. 1145-1154, 2002.
- AGUIAR, R. Bôto; SANTIAGO, Maria Marlúcia Freitas; VASCONCELOS, Sônia Maria Silva. Potabilidade das águas subterrâneas no litoral do município de Caucaia–Ceará. **Águas Subterrâneas**, 2000.
- AJEMBA, R. O. Alteration of bentonite from Ughelli by nitric acid activation: kinetics and physicochemical properties. **Indian Journal of Science and Technology**, v. 6, n. 2, p. 4076-4083, 2013.
- AKSU, Zümriye; TEZER, Sevilay. Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature. **Process Biochemistry**, v. 36, n. 5, p. 431-439, 2000.
- ALABURDA, J.; NISHIHARA, L. Presença de Compostos de Nitrogênio em Águas de Poços. **Revista Saúde Pública**, v. 32, p. 160 – 165. São Paulo, 1998.
- ALEXANDRE, Michael; DUBOIS, Philippe. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 28, n. 1, p. 1-63, 2000.
- AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactivedyes from textile effluent. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 927-935, 2000.
- ALMEIDA, C.A.P. **Caracterização do lutito barro branco e avaliação de sua capacidade como adsorvente de corantes usando o azul de metileno como modelo**. Santa Catarina, 2005. 158 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de química – Universidade Federal de Santa Catarina Florianópolis.
- ALMEIDA, E. V. **Estudo da degradação de reagentes liofilizados para radiodiagnóstico por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e Espectrometria de massas (MS)**. 2015. 116 f. Tese (Doutorado em Ciências). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia associada à Universidade de São Paulo. São Paulo.

AMORIM, J. A. **Estudo Teórico e Experimental do Calor Específico e da Cinética de Sorção em Reator Fixo**. 2012. 120 f. Tese (Doutor em Engenharia Mecânica). Centro Tecnológico, Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2012.

ANAND, V.; KANDARAPU, R.; GARG, S. Ion-exchange resins: carrying drug delivery forward. **Drug Discovery Today**, v. 6, n. 17, p. 905-914, 2001.

ANDRADE, E. M.; AQUINO, D. N.; CRISÓSTOMO, L. A.; RODRIGUES, J. O.; LOPES, F. B. Impacto da lixiviação de nitrato e cloreto no lençol freático sob condições de cultivo irrigado. **Ciência Rural**, v.39, p.88-95, 2009.

APEEL, C.; MA, L. Q.; RHUEL, R. D. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. **Geoderma**, v. 113, p. 77-93, 2003.

AQUINO, F. M. **Estudo da adsorção de fenol utilizando biomassa residual para aplicação no tratamento de água produzida na indústria do petróleo**. 2015. 39 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Petróleo). Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

ARAÚJO, A. L. P.; SILVA, M. C. C.; GIMENES, M. L.; BARROS, M. A. S. D. Estudo termodinâmico da adsorção de zinco em argila bentonita bofe calcinada. **Scientia plena**, v. 5, n. 12, 2009.

BAGHERIFAM S.; KOMARNENI, S.; LAKZIANB A.; FOTOVAT A.; KHORASANI R.; HUANG W.; MA J.; HONG S.; CANNON FRED S.; WANG Y. Highly selective removal of nitrate and perchlorate by organoclay. **Applied Clay Science**, v. 95, p. 126-132, 2014.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

BANSIWAL, Amit Kumar et al. Surfactant-modified zeolite as a slow release fertilizer for phosphorus. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 54, n. 13, p. 4773-4779, 2006.

BARBOSA, Cátia Fernandes. **Hidrogeoquímica e a contaminação por nitrato em água subterrânea no bairro Piranema, Seropédica-RJ**. 2005. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas.

BARROS, A. R. B. **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes**. Florianópolis. 2001. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

BARROS, M. A. S. D., SILVA, E. A., ARROYO, P. A., TAVARES, C. R. G., SCHNEIDER, R. M., SUSZEK, M., SOUSA-AGUIAR, E. F. Removal of Cr (III) in the fixed bed column and batch reactors using as adsorbent zeolite NaX. **Chemical Engineering Science**, v.59, p. 5959-5966, 2004.

BASKARALINGAM, P.; PULIKESI, M.. Adsorption of acid dye onto organobentonite. **Journal of Hazardous Materials**, India, v. B128, p. 138-144, Jul. 2005.

BEKELE, W.; FAYE, G.; FERNANDEZ, N. 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, 2014.

BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. Developments in clay science. **Handbook of clay science**, v. 1, p. 10, 2006.

BIGUELINI, C. P.; GUMY, M. P. **Saúde Ambiental**: índices de nitrato em águas subterrâneas de poços profundos na região sudoeste do Paraná. *Revista Faz Ciência*, v. 14 (20), p. 153-175, 2012.

BHARDWAJ, D.; SHARMA, M.; SHARMA, P.; TOMAR, R. 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, p. 292-300, 2012.

BHATTACHARYYA, Krishna G.; GUPTA, Susmita Sen. Adsorptive accumulation of Cd (II), Co (II), Cu (II), Pb (II), and Ni (II) from water on montmorillonite: Influence of acid activation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 310, n. 2, p. 411-424, 2007.

BHATTACHARYYA, Krishna G.; GUPTA, Susmita Sen. Pb (II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: influence of acid activation of the clays. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 277, n. 1, p. 191-200, 2006.

BHATTACHARYYA, Krishna G.; GUPTA, Susmita Sen. Removal of Cu (II) by natural and acid-activated clays: An insight of adsorption isotherm, kinetic and thermodynamics. **Desalination**, v. 272, n. 1, p. 66-75, 2011.

BIZETO, L. **Espectroscopia no Infravermelho**. Disponível em: <http://www.faccamp.br/apoio/luciana_bizeto/aula2-artigo_1.pdf>. Acessado em 02 de Fevereiro de 2014.

BOIS, L.; BONHOMMÉ, A.; RIBES, A.; PAIS, B.; RAFFIN, G.; TESSIER, F. Functionalized silica for heavy metal ions adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 221, n. 1, p. 221-230, 2003.

BORBA, Carlos E. **Estudo do Processo de Troca Iônica do Sistema Multicomponente Cobre-Zinco-Sódio Utilizando A Resina Amberlite Ir 120**. 2009. Tese (Doutor em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

BRANCO, F. C. A importância do ensaio de adsorção de azul de metileno no controle da qualidade dos agregados. In: **Jornadas da Indústria Mineral Portuguesa**, 11, Lisboa, 1996. **Anais...** Lisboa: APIMINERAL, 1996.

BRASIL, Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 396 de 03 de abril de 2008. [Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências]. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, Distrito Federal, 2008.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria MS n.º 2.914/2011**. 32 p., 2011.

BRUM, M.C.; CAPITANEO, J.L.; OLIVEIRA, J.F. Removal of hexavalent chromium from water by adsorption onto surfactant modified montmorillonite. **Minerals Engineering**, Brasil, v. 23, p.270-272, nov. 2009.

BRUNO, M. **Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corante em água**. São Paulo, 2008. 102 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

CABRAL, N. M. T.; RIGHETTTO, N. M.; QUEIROZ, M. A. Comportamento do nitrato em poços do aquífero Dunas/Barreiras nas explorações Dunas e Planalto, Natal, RN, Brasil. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.14 n.3, 299-306, jul/set 2009.

CAGNON, F.A. **Origem e hidroquímica do nitrato nas águas subterrâneas do aquífero Adamantina em Urânia**, São Paulo. 2003. Dissertação (Mestrado). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

CALDERER, M.; GIBERT, O.; MARTI, V.; ROVIRA, M.; DE PABLO, J.; JORDANA, S.; DURO, L.; GUIMERÁ, J.; BRUNO, J. Denitrification in Presence of Acetate and Glucose for Biorremediation of Nitrate-Contaminated Groundwater. **Environmental Technology**, v.31, n.10, p.799-814.2010.

CAMARGO, Julio A.; ALONSO, Álvaro. Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: a global assessment. **Environment international**, v. 32, n. 6, p. 831-849, 2006.

CANTER, L.W. **Nitrate in Groundwater**, CRC Press, Boca Raton, FL, 1997.

CARPINÉ, Danielle. **Recuperação do aroma álcool feniletílico por adsorção em batelada e em coluna**. Curitiba, 2011. 115 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná.

CASTELLAN, G.W. **Fundamentos de Físico-química 3ª Edição**. In: Adsorção sobre sólidos: Fenômenos de superfície. Livros Técnicos e Científicos Editora, 1978. p. 452-463.

CAVALCANTI, Jorge dos Santos. **Recuperação e purificação de proteínas do soro de queijo tipo coalho usando cromatografia de troca iônica e interação hidrofóbica em leito na forma expandida**. 2010. 149 f. Tese (Doutorado em Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

CELIS, R.; HERMASÍN, M. C.; CORNEJO, J. Heavy metal adsorption by functionalized clays. **Environmenral. Science Technology**, Vol.34, p.4593 - 4599. 2000.

CESARINO, A. **Seleção de materiais para remediação de aquíferos contaminados por nitrato através de barreiras reativas**. 2002. Dissertação (Mestre em Recursos Hídricos e Hidrogeologia). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

CHABANI, M.; AMRANE, A.; BENSMAILI, A. Kinetic modelling of the adsorption of nitrates by ion exchange resin. **Chemical Engineering Journal**, v. 125, n. 2, p. 111-117, 2006.

CHEREMISINOFF, N. P. **Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies**. Butterworth Heinemann. 636 p., 2002.

CHIGWADA, G.; WILKIE, C.A. Synergy between conventional phosphorus fire retardants and organically modified clays can lead to fire retardancy of styrenics. **Pol. Degr. Stab.** v.81, n. 3, p.551-557, 2003.

CHIU, Hui-Fen., TSAI, Shang-Shyue., YANG, Chun-Yuh. Nitrate in drinking water and risk of death from bladder cancer: an ecological case-control study in Taiwan. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A**, v. 70, n. 12, p. 1000-1004, 2007.

CLARKE, S. I. **In Situ Denitrification of Nitrate Rich Groundwater in Marydale Northern Cape**. Tese (Dissertação em Ciências) Stellenbosch University. South África. 2006.

CLIFFORD, Dennis A. **Ion exchange and inorganic adsorption. Water quality and treatment**, v. 4, p. 561-564, 1999.

COELHO, Antonio C. Vieira; SANTOS, P.S; SANTOS, H.S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 146, 2007a.

COELHO, Antonio Carlos Vieira; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas-uma revisão. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1282, 2007b.

COELHO, Eugênio F.; COSTA, Flávio da S.; SILVA, Ana C. P. da.; CARVALHO, Gian C. Concentração de nitrato no perfil do solo fertigado com diferentes concentrações de fontes nitrogenadas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. Paraíba (Campina Grande) v.18, n.3, p.263–269, Out. 2014.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Qualidade das águas interiores do estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2009.

CONLEY, D.J.; PAERL, H.W.; HOWARTH, R.W.; BOESCH, D.F.; SEITZINGER, S.P.; HAVENS, K.E.; LANCELOT, C.; LIKENS, G.E. Controlling eutrophication: nitrogen and phosphorus. **Science**, v. 323, n. 5917, p. 1014-1015, 2009.

COSTA, C. L.; LIMA, R. F.; PAIXÃO, G. C.; PANTOJA, L. D. M. 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, 2013.

COSTA, W. B., MOURA, C. C. D., LARANJEIRA, E., de BRITO, R. L., da COSTA, B. P., & da NÓBREGA, D. M. **Sintetização de bentonitas organofílicas para tratamento de efluentes**. 1º Encontro Nacional de educação, ciência e tecnologia /UEPB. 2014. Disponível em: <http://www.editorarealize.com.br/revistas/enect/trabalhos/Poster_33.pdf>. Acessado em: 8 Mar. 2015.

DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 93, p.135-224, 2001.

DAL BOSCO, S. M.; VIGNADO, C.; CARVALHO, W. A. Adsorção de Mn (II) e Cd (II) por argilas in natura e modificadas com pirrolidinaditiocarbamato de amônio. **Geochimica Brasiliensis**, v. 20, n. 3, 2012.

DAN-HASSAN, M; OLASEHINDE, P. AMADI, A; YISA, J; JACOB, J. Spatial and temporal distribution of nitrate pollution in groundwater of Abuja, Nigeria. **International Journal of Chemistry**, v. 4, n. 3, p. p104, 2012.

DANIEL, Mariely Helena Barbosa. **Caracterização do perfil do nitrato na água para consumo humano do município de Natal-RN no ano de 2007**. Brasília, 2008. Monografia (Especialização). Universidade de Brasília.

DELLA ROCCA, Claudio; BELGIORNO, Vincenzo; MERIÇ, Sureyya. Overview of in-situ applicable nitrate removal processes. **Desalination**, v. 204, n. 1, p. 46-62, 2007.

DEBRASSI, Aline; LARGURA, Maria Claudia Tonelli; RODRIGUES, Clóvis Antonio. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da O-Carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Química nova**, v. 34, n. 5, p. 764-770, 2011. Disponível em < http://quimicanova.sbq.org.br/image bank/pdf/Vol34No5_764_06-AR10322.pdf>. Acesso em Janeiro de 2016.

DÍAZ, Valenzuela. **FR-Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. Florianópolis, SC, v. 43201, 1999.

DOMINGUES, V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas**. 2005. 224 f. Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

ERISMAN, JW; GALLOWAY, JN; SEITZINGER, S; BLEEKER, A; DISE, NB; PETRESCU, AR. Consequences of human modification of the global nitrogen cycle. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 368, n. 1621, p. 0116, 2013.

ERRAIS, E.; DUPLAY, J.; DARRAGE, F.; M'RABET, I.; AUBERT, A.; HUBER, F.; MORVAN, G. Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters. **Desalination**, v. 275, n. 1, p. 74-81, 2011.

FABBRI, Glauco Tulio Pessa. **Caracterização da fração fina de solos tropicais através da adsorção de azul de metileno**. 1994. 176 f. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

FARIAS, Maritana. **Síntese, caracterização de catalisadores e estudo de suas atividades catalíticas na epoxidação de óleos vegetais**. Porto Alegre, 2010. 142 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

FEBRIANTO, J, KOSASIH, A. N., SUNARSO, J., INDRASWATI, Y-H-J. N., ISMADJI, S., Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2, p. 616-645, 2009.

FENECH, C.; ROCK, L.; NOLAN, K.; TOBIN, J.; MORRISSEY, A. The potential for a suite of isotope and chemical markers to differentiate sources of nitrate contamination: a review. **Water research**, v. 46, n. 7, p. 2023-2041, 2012.

FENZL, Norbert; RAMOS, José Francisco. **Introdução à hidrogeoquímica**. Universidade Federal do Pará, 1986

FÉRIS, L.A. **Aproveitamento de um subproduto do beneficiamento do carvão mineral na remoção de poluentes por sorção-flotação FAD**. Rio Grande do Sul, 2001. 176 f. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

FERNANDES, A. C.; PENHA, F. G. Aplicação e argilas modificadas na adsorção de poluentes. **IX Congresso de iniciação científica IFRN - Tecnologia e Inovação para o Semiárido**. Rio Grande do Norte. 2013. p.10. Disponível em <<http://www2.ifrn.edu.br/ocs/index.php/congic/ix/paper/viewFile/1007/71>>. Acesso em: 10 Jan. 2015.

FERRAGE, E.; TOURNASSAT, C.; RINEERT, E.; LANSON, B. Influence of pH on the interlayer cationic composition and hydration state of Ca-montmorillonite: Analytical chemistry, chemical modeling and XRD profile modeling study. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, França, v. 69, nº 11, p.2797-2812, jan. 2005.

FERREIRA, Fernanda Nunes; MONTEIRO, Maria Inês Couto; DE OLIVEIRA, Nilza Maria Miranda. Determinação de nitrato em águas minerais pelo método simplificado do salicilato. **Artigo, Centro de Tecnologia Mineral–CETEM**, p. 76-83, 2002.

FERREIRA, Angela de M. **Materiais híbridos nanoestruturados sintetizados a partir da funcionalização de esmectitas para imobilização de espécies inorgânicas e orgânicas**. 2007. 156 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Universidade Federal de Minas Gerais – BH.

FERREIRA, Marcionila de O. **Purificação da glicerina bruta obtida a partir da transesterificação do óleo de algodão**. Natal, 2009.127 p. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio de Grande do Norte.

FIELDS, S. Global Nitrogen Cycling Out of Control. **Environmental Health Perspectives**. v.112 (10), p.A557-A563, 2004.

FONSECA, M. G.; AIROLDI, C. Mercaptopropyl magnesium phyllosilicate thermodynamic data on the interaction with divalent cations in aqueous solution. **Thermochimica Acta**, Vol. 359, p.1 - 9. 2000.

FREITAS, Isabel Cristina Lima; SALES, Manoel do Vale. Avaliação de resina básica fortemente aniônica para remoção de nitrato através de ensaio em ETA piloto. **Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. v.XII, p.6. 2014.

FREITAS, Marcelo Bessa de; BRILHANTE, Ogenis Magno; ALMEIDA, Liz Maria de. Importância da análise de água para a saúde pública em duas regiões do Estado do Rio de

Janeiro: enfoque para coliformes fecais, nitrato e alumínio. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 17, n. 3, p. 651-660, 2001.

GAMMOUDI, S.; FRINI-SRASRA, N.; SRASRA, E. Influence of exchangeable cation of smectite on HDTMA adsorption: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Applied Clay Science**, v. 69, p. 99-107, 2012.

GARCIA, Edemir Feliciano. **Estudo sobre disruptores endócrinos em sistemas aquáticos: detecção e perspectivas de tratamento das águas do Rio Aporé-MS/GO, utilizando-se adsorventes sólidos**. 2014. 304 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Engenharia, 2014.

GILBERTO, Thales Jati. **Estudo de adsorção de íons crômio em bentonita aminofuncionalizada**. 2013. 80f. Tese (Doutor em Ciências), Universidade de Franca. Disponível em <<http://sistemasweb.unifran.edu.br/ted/visualizar.php?id=a715a6e46dd5f2dcd17553cb2be915830a91b100>>. Acesso em: 11 Nov. 2015.

GOLDANI, Eduardo. **Utilização de argilas na remoção de Mn e Fe de efluente gerado pela atividade mineradora de carvão**. Rio Grande do Sul, 2007. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Curso de Pós-Graduação em química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

GOLIN, D. M. **Remoção de chumbo de meios líquidos através de adsorção utilizando carvão ativado de origem vegetal e resíduos vegetais**. Curitiba, 2007. 124f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Hidráulica, Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambientais, Universidade Federal do Paraná.

GOMES, Sara Margarida da Costa. **Determinação de Antioxidantes por Cromatografia Líquida de Alta Pressão com Detecção Electroquímica**. 2010. 61f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de Coimbra. Disponível em <<https://eg.sib.uc.pt/bitstream/10316/15300/1/Tese.pdf>>. Acesso em: 10 Out. 2015.

GOMIDE, R. **Operações Unitárias**. 1ª Edição, São Paulo: Reynaldo Gomide (Edição do. Autor), 1988. v.4, cap. IV, Adsorção, p. 311-331.

GUIMARÃES, Angela de Mello Ferreira. **Materiais híbridos nanoestruturados sintetizados a partir da funcionalização de esmectitas para imobilização de espécies inorgânicas e orgânicas**. 2007. 165 f. Tese (Doutor Engenharia Metalúrgica e de Minas). UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS. Belo Horizonte.

HAACK, Michelli de S. **Análise de materiais por espectroscopia no infravermelho dentro do sistema de gestão de qualidade conforme ABNT NBR ISO/IEC 17025**. 2010. Disponível em <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/39090/000825009.pdf?sequence=1>>. Acesso em 10 de Maio de 2015.

HABASHI, F. A **textbook of Hidrometallurgy. Métallurgie Extrative Québec**, Enr. Quebec, Canadá, p. 375 - 405. 1993.

HAMEED, B. H.; AHMAD, A. A.; AZIZ, N. Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash. **Chemical Engineering Journal**, v. 133, n. 1, p. 195-203, 2007.

HANG, Pham Till; BRINDLEY, G. W. Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities (clay-organic studies XVIII). **Clays and clay minerals**, v. 18, n. 4, p. 203-212, 1970.

HARO, Nathalia K. **Avaliação da remoção de íons nitrato utilizando carvão ativado modificado com diferentes reagentes com o sólido sorvente**. 2011.44 f. Monografia (Graduação em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

HE, H.; FROST, R. L.; BOSTROM, T.; YUAN, P.; DUONG, L.; YANG, D.; KLOPROGGE, J. T. Changes in the morphology of organoclays with HDTMA⁺ surfactant loading. **Applied Clay Science**, v. 31, n. 3, p. 262-271, 2006.

HELLER-KALLAI, Lisa. Protonation-deprotonation of dioctahedral smectites. **Applied Clay Science**, v. 20, n. 1, p. 27-38, 2001.

HIGSON, S. **Química analítica**. São Paulo: Mc Graw Hill, 2009.

HILL, M. J.; HAWKSWORTH, G.; TATTERSAL, G. Bacteria nitrosamines and cancer of the stomach. **British Journal of Cancer**, v. 28, n. 6, p. 562-567, 1973.

IMMICH, Ana Paula Serafini. **Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis Utilizando Folhas de Azadirachta indica como Adsorvente**. 2006. 119f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special reference to the Determination of Surface Area and Porosity, **Pure & Appl. Chem**, v 57 p. 603-619, 1985.

JADOSKI, S. O.; SAITO, L. R.; PRADO, C. D.; LOPES, E. C.; SALES, L. L. S. R. Características da lixiviação de nitrato em áreas de agricultura intensiva. **Revista Brasileira de Tecnologia Aplicada nas Ciências Agrárias**, v. 3, n. 1, 2010.

JIMENEZ, R. S.; DAL BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolcita - influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p.734-738, 2004.

JU, XT.; XING, GX.; CHEN, XP.; ZHANG, SL.; ZHANG, LJ; LIU, XJ.; CUI, ZL.; YIN, B.; CHRISTIE, P.; ZHU, ZL.; ZHANG, FS. Reducing environmental risk by improving N management in intensive Chinese agricultural systems. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 106, n. 9, p. 3041-3046, 2009.

KARGE, H.G., WEITKAMP, J. Adsorption and Diffusion: Molecular Sieves. **Science and Technology**, Springer, Berlin, Vol. 7, 2008.

KHATTRI, S. D.; SINGH, M. K. Colour Removal from synthetic dye wastewater using a bioadsorbent. **Water, Air, and Pollution**, v. 120, p. 283-294, 2000.

KHENIFI, A.; ZOHRA, B.; KAHINA, B.; HOUARI, H.; ZOUBIR, D. Removal of 2,4- DCP from wastewater by CTAB/bentonite using one-step and two-step methods: A comparative study. **Chemical Engineering Journal, Algeria**, v.146, p.345-354, jun. 2008.

KLEINUBING, S.J. **Remoção de Cádmio, Chumbo e Cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo**. 2006. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade De Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

KREMER, Tatiana de Oliveira. **Resinas de Troca Iônica**. f.3.2007. Disponível em <http://www.kurita.com.br/adm/download/resinas_de_troca_ionica.pdf>. Acesso em Outubro de 2015.

KWOLEK, T.; HODOROWICZ, M.; STADNICKA, K.; CZAPKIEWICZ, J. Adsorption isotherms of homologous alkyl dimethylbenzylammonium bromides on sodium montmorillonite. **Journal of colloid and interface science**, v. 264, n. 1, p. 14-19, 2003.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces on glasses, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v.40, n.9, p. 1361-1403, 1918.

LEE, Jung-Ju; CHOI, Jaeyoung; PARK, Jae-Woo. Simultaneous sorption of lead and chlorobenzene by organobentonite. **Chemosphere**, v. 49, n. 10, p. 1309-1315, 2002.

LEE, S. Y.; KIM, S. J.; CHUNG, S. Y.; JEONG, C. H. Sorption of hydrophobic organic compounds onto organoclays. **Chemosphere**, v. 55, n. 5, p. 781-785, 2004.

LEITE, Joana Gonçalves et al. **Aplicação das técnicas de espectroscopia FTIR e de Micro Espectroscopia Confocal Raman à preservação do patrimônio**. 2012. Disponível em <<http://repositorio.aberto.up.pt/bitstream/10216/58443/2/Texto%20integral.pdf>>. Acesso em: 10 Mai. 2015.

LI, Jianfa; LI, Yimin; MENG, Qingling. Removal of nitrate by zero-valent iron and pillared bentonite. **Journal of hazardous materials**, v. 174, n. 1, p. 188-193, 2010.

LIN, Sheng H., WU, Chang L. Removal of nitrogenous compounds from aqueous solution by ozonation and ion exchange. **Water Research**, v. 30, n. 8, p. 1851-1857, 1996.

LUNA, N. R. S.; ANDRADE, E. M.; CRISÓSTOMO, L. A.; MEIRELES, A. C. M.; NASCIMENTO AQUINO, D. Dinâmica do nitrato e cloreto no solo e a qualidade das águas subterrâneas do distrito de irrigação Baixo Acaraú, CE. **Revista Agro@ mbiente On-line**, v. 7, n. 1, p. 53-62, 2013. Disponível em <<http://www.saes2010.ufr.br/index.php/agroambiente/article/download/1042/1021>>. Acesso em: 24 Jan. 2015.

LUZ, A. D. **Aplicação de coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de compostos btx. Multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos**. Florianópolis, 2012. 193 f. Tese (Doutor em Engenharia Química). Centro Tecnológico - UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, Florianópolis

MACHADO, Fernando M. **Adsorção do corante sintético vermelho reativo 195 de efluente aquoso por nanotubos de carbono de paredes multiplas e por carvão**. Rio Grande do Sul, 2011. 60 f. Monografia (Engenharia de Materiais). Universidade do Rio Grande do Sul.

MAJUMDAR, Deepanjan; GUPTA, Navindu. Nitrate pollution of groundwater and associated human health disorders. **Indian Journal of Environmental Health**, v. 42, n. 1, p. 28-39, 2000.

MEDEIROS, J. M. **Modelagem e Simulação de Sistemas de Condicionamento de Ar com Rotores Dessecantes**. João Pessoa, 2007. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal da Paraíba. Paraíba

MELLO, F.A.F.; et al. **Fertilidade do solo**. São Paulo: Ed. Distribuidora. 1984.

MENA-DURAN, C. J.; KOU, M. S.; LOPEZ, T.; AZAMAR-BARRIOS, J. A.; AGUILAR, D. H.; DOMINGUEZ, M. I.; ODRIOLAZOLA J.A.; QUINTANA, P. Nitrate removal using natural clays modified by acid thermoactivation. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 13, p. 5762-5766, 2007.

MENEZES, R. R.; JÚNIOR, M. A.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba (Expansion behavior of organophilic bentonite clays from the State of Paraíba). **Cerâmica**, v. 54, p. 152-159, 2008.

MERCIER, L. AND PINNAVAIA, T. J. A functionalized porous clay heterostructure for heavy metal ion (Hg^{2+}) trapping. **Microporous and mesoporous materials**, Vol. 20, p. 101 - 106. 1998.

MILMILE, S. N., PANDE, J. V., KARMAKAR, S., BANSIWAL, A., CHAKRABARTI, T., & BINIWALE, R. B. Equilibrium isotherm and kinetic modeling of the adsorption of nitrates by anion exchange Indion NSSR resin. **Desalination**, v. 276, n. 1, p. 38-44, 2011.

MONASH, P.; NIWAS, Ram; PUGAZHENTHI, G. Utilization of ball clay adsorbents for the removal of crystal violet dye from aqueous solution. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 13, n. 1, p. 141-151, 2011.

MOURA, Cícero Pessoa de. **Estudo de remoção do benzeno, tolueno, p-xileno e o-xileno dissolvidos em água por adsorção em organosílica periódica mesoporoso (PMO)**. 2012. 123 f. Tese (Doutor em Química). Departamento de Química Orgânica e Inorgânica - Universidade Federal do Ceará.

MORAIS FRANÇA, A. M.; MORAIS FRANÇA, A. M.; LOIOLA, H. G.; DE LIMA, J. O. G. **O nitrogênio na forma de nitrato presente em águas do semiárido cearense**. 2014. Disponível em <<http://annq.org/eventos/upload/1362768950.pdf>>. Acesso em: 8 Jul. 2015.

MOREIRA, S. de A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo**. 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Pós- graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

MOREIRA, M. A.; CIUFFI, K. J. ; NASSAR, E. J.; VICENTE, M. A. ; TRUJILLANO, R. ; RIVES, V. ; GIL, A.; KORILI, S.; FARIA, E. H. Paligorsquita e sepiolita organofuncionalizadas aplicadas a adsorção de corantes aniônicos ou catiônicos. **X Encontro Brasileiro sobre Adsorção**, 2014.

MORITA, Reinaldo Y.; BARBOSA, Ronilson V.; KLOSS WEBER, Juliana Regina. 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, 2015.

MURRAY, H.H.; **Applied Clay Mineralogy: Occurences, Processing and Applications of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clay**. Elsevir, 2007.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; QUADROS MELO, D.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção**: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Biblioteca de Ciências e Tecnologia. 256 p. (2014).

NAVA, Y.F.; MARANN, E. ; SOONS, J.; CASTRILLN, L. ; HAZARD, J. Denitrification of high nitrate concentration wastewater using alternative carbon sources. **Journal of Hazardous Materials**, v. 173, n. 1, p. 682-688, 2010.

NETTO, Daiane. **Utilização de zeólitas como adsorvente no tratamento terciário de efluentes líquidos provenientes de indústrias de processamento de leite**. 2011.50 f. Graduação (Química Industrial). Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

NUNES, Liliane M.; AIROLDI, Claudio. Hidrogenofosfato de titânio lamelar: síntese, troca iônica e intercalação. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 799-807, 2001.

NUR, T.; JOHIR, M. A. H.; LOGANATHAN, P.; VIGNESWARAN, S.; KANDASAMY, J. 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, 2012.

NUR, T.; SHIM, W. G.; LOGANATHAN, P.; VIGNESWARAN, S.; KANDASAMY, J. Nitrate removal using Purolite A520E ion exchange resin: batch and fixed-bed column adsorption modelling. **International Journal of Environmental Science and Technology**, p. 1-10, 2014.

OECD, **Environmental Performance of Agriculture in OECD Countries since 1990**: Main Report. Paris, France, 2008

OLIVEIRA, M.H.A. **Cinética e equilíbrio para armazenamento de gás natural em carvão ativado**. Recife - PE, 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco.

OLIVEIRA, MM de. **Obtenção de isothermas de troca iônica de Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em vermiculita e suas caracterizações**. João Pessoa, 2008. 92 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Paraíba.

OLIVEIRA, Victor F. de.; FRANCA, Adriana S. Estudo da cinética e da termodinâmica de adsorção da torta prensada de crambe (crambe abyssinica) em sua aplicação como biosorvente em soluções aquosas de corante. **VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química**. Uberlândia. 2009/ VIII. p.6. Julho de 2009. Disponível em <<http://www.cobeqic2009.feq.ufu.br/uploads/media/91315591.pdf>>. Acesso em 10 de maio de 2015.

OSMAN, Maged A.; SUTER, Ulrich W. Determination of the cation-exchange capacity of muscovite mica. **Journal of colloid and interface science**, v. 224, n. 1, p. 112-115, 2000.

PAIVA, L.B.de; MORALES, A.R.; DIAZ, F.R.V. Argilas organofílicas: características, metodologia e preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, Campinas, SP, v.54, p.213-226, 2008.

PATRICIO, J. S.; HOTZA, D.;JÚNIOR, N., DE, A. Adsorbent clays applied in vegetable oil clarification. **Cerâmica**, v. 60, n. 354, p. 171-178, 2014.

PAVAN, F. A.; COSTA, T. M. H.; BENVENUTTI, E. V.; JACQUES, R. A.; CORDOVA, M. C. Extração de Al(III), Cr(III) e Fe(III) de meio etanólico usando o xerogel anilina-propilsilica. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 730-733, 2004.

PERUZZO, L. C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo**. 2003. 93 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

PERRY, R.H.; CHILTON C.H. **Perry's Chemical Engineers**: Handbook, 6ed., NewYork: McGraw-Hill, 2302p., 1984.

POHNDORF, R. S.; YOUNAN, F. F.; DA COSTA, J. F.; FARIAS, B. D. S.; CADAVAL JR, T. R. S.;PINTO, L. A. D. A. Cinética e termodinâmica da adsorção de carotenóides e clorofilas no branqueamento de óleo de farelo de arroz. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 2, n. 1, p. 948-957, 2015.

PUCKETT, Larry J. Identifying the major sources of nutrient water pollution **Environmental Science & Technology**, v. 29, n. 9, p. 408A-414A, 1995.

PUROLITE. **A-520E** : Macroporous Strong Base Anion Exchange Resin. Disponível em <<https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&>>. Acesso em: 15 Mai. de 2014.

RESENDE, A. V. **Agricultura e qualidade da água**: contaminação da água por nitrato. Embrapa Cerrados, 2002. Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/546464/1/doc57.pdf>>. Acesso em: 04 Out. 2014.

RIANE, Josiane C. **Utilização de Resinas de Troca Iônica em Efluentes de Galvanoplastia**. São Paulo, 2009. Tese (Doutor em Engenharia).Escola Politécnica da Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo.

ROBENS E. In: Characterization of Porous Solids III (J. Rouquerol, F. Rodriguez-Reinoso, K.S.W. Sing and K.K. Unger, eds), **Elsevier**, Amsterdam, p. 109, 1994.

ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NIGAM, P. Effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption. **Bioresource technology**, v. 85, p. 119-124, 2002.

ROCHA, Fábio RP; TEIXEIRA, Leonardo SG. Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-VIS. **Química nova**, v. 27, p. 807-812, 2004.

RODRIGUES FILHO, Geraldo M. **Adsorção Do Corante Amarelo Reativo Bf-4g 200% Por Argila Esmectita**. Natal, 2012. 224 f. Tese (Doutor em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização em catálise (Preparation and characterization of chemically activated clays for use in catalysis). **Cerâmica**, v. 52, p. 260-263, 2006.

RODRIGUES, Liana A., SILVA, Maria L. C. P. Adsorção de íons fosfato em óxido de nióbio hidratado. **Química Nova**. Vol. 32, No. 5, 1206-1211, 2009. Disponível em <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v32n5/v32n5a23.pdf>>. Acesso em 10 de Maio de 2015.

ROMANO, Nicholas; ZENG, Chaoshu. Evaluating the newly proposed protocol of incorporated potassium in nitrate toxicity experiments at different salinities: a case study with the tiger prawn, *Penaeus monodon*, juveniles. **Aquaculture**, v. 289, n. 3, p. 304-309, 2009.

RONQUIM, Carlos César. Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais. **Embrapa Monitoramento por Satélite. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento**, 2010. Disponível em <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/882598/1/BPD8.pdf>>. Acesso em: 15 Mar. 2015.

RUTHVEN, Douglas M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. John Wiley & Sons, 1984.

ROQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by powders and solids: principles, methodology, and applications**. Academic Press, London, 1999.

SAAD, Rabih; BELKACEMI, Khaled; HAMOUDI, Safia. Adsorption of phosphate and nitrate anions on ammonium-functionalized MCM-48: Effects of experimental conditions. **Journal of colloid and interface science**, v. 311, n. 2, p. 375-381, 2007.

SAMATYA, S.; KABAY, N.; YÜKSEL, Ü.; ARDA, M.; YÜKSEL, M. Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins. **Reactive and Functional Polymers**, v. 66, n. 11, p. 1206-1214, 2006.

SANTOS, Pérsio Santos. **Ciência e tecnologia de argilas**. vol. 1, 2a Ed., E. Blucher, 1992.

SANTOS, C. P. F.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; SOBRINHO, E. V. Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. **Cerâmica**, v. 48, n. 308, p. 178, 2002.

SANTOS, Andressa dos. **Argilas Montmorilonitas Naturais E Modificadas Com Surfactante Aplicadas na Adsorção do Azul De Metileno e P-Nitrofenol em Solução Aquosa**. Guarapuava, 2010.114 f. Dissertação (Mestrado em Química aplicada). Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO.

SANTOS, Vanessa Cristina Gonçalves; GRASSI, Marco Tadeu; ABATE, Gilberto. Sorption of Hg (II) by modified K10 montmorillonite: influence of pH, ionic strength and the treatment with different cations. **Geoderma**, v. 237, p. 129-136, 2015.

SAYILKAN, H.; ERDEMOGLU, S.; SENER, S.; AYILKAN, F.; AKARSU, M.; ERDEMOGLU, M. Surface modification of pyrophyllite with amino silane coupling agent for the removal of 4- nitrophenol from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, Vol. 273, p.530-538. 2004.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Colloid and Interface Science**, v. 279, p. 307-313, 2004.

SELIEM, M. K., KOMARNENI, S., BYRNE, T., CANNON, F. S., SHAHIEN, M. G., KHALIL, A. A., & EL-GAID, I. A. Removal of nitrate by synthetic organosilicas and organoclay: kinetic and isotherm studies. **Separation and Purification Technology**, v. 110, p. 181-187, 2013.

SENNOUR, R.; MIMANE, G.; BENGHALEM, A.; TALEB, S. Removal of the persistent pollutant chlorobenzene by adsorption onto activated montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 43, n. 3, p. 503-506, 2009.

SHEN, Yun-Hwei. Phenol sorption by organoclays having different charge characteristics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 232, n. 2, p. 143-149, 2004.

SHENG, Guangyao; XU, Shihe; BOYD, Stephen A. Cosorption of organic contaminants from water by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays. **Water Research**, v. 30, n. 6, p. 1483-1489, 1996.

SILVA, Rita de C. A. de; ARAÚJO, Tânia M. de. Qualidade da água do manancial subterrâneo em áreas urbanas de Feira de Santana (BA). **Ciência & Saúde Coletiva**.v.8, n.4, p.1019-1028. 2003.

SILVA, MÁRCIA MARIA F.**Híbridos da montmorillonita-KSF contendo grupos alquilamina - Síntese, caracterização e aplicações adsorptivas**.2011. Tese (Doutor em Química). Centro de Ciências Exatas e da Natureza. Universidade Federal da Paraíba.

SILVA, V. D.; KAMOGAWA, M.; MARANGONI, R.; MANGRICH, A.; WYPYCH, F. Hidróxidos duplos lamelares como matrizes para fertilizantes de liberação lenta de nitrato, **R. Bras. Ci Solo**, v. 38, p. 272-277, 2014.

SILVA, Niléia Cristina. **Adsorção de antibióticos em meio aquoso utilizando diferentes adsorventes**. 2015. 179f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais)- Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2015.

SLADE, Phil G.; GATES, Will P. The swelling of HDTMA smectites as influenced by their preparation and layer charges. **Applied Clay Science**, v. 25, n. 1, p. 93-101, 2004.

SMITH, James A.; BARTELT-HUNT, Shannon L.; BURNS, Susan E. Sorption and permeability of gasoline hydrocarbons in organobentonite porous media. **Journal of Hazardous Materials**, v. 96, n. 1, p. 91-97, 2003.

SOARES, M. I. M. Biological denitrification of groundwater. In: Environmental Challenges. **Springer Netherlands**, 2000. p. 183-193.

SOUSA NETO, Vicente Oliveira de. **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. 2012. 170 f. Tese (Doutor em Engenharia Civil). Departamento De Engenharia Hidráulica E Ambiental - Universidade Federal Do Ceará.

SOUZA, Liliane Gonçalves. **Estudo da remoção de ânions de soluções aquosas por meio de sorção em hidróxidos duplos lamelares**. Rio de Janeiro, 2008. 132f. Dissertação (Mestre em Ciências.) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química.

SPALDING, Roy F.; EXNER, Mary E. Occurrence of nitrate in groundwater—a review. **Journal of environmental quality**, v. 22, n. 3, p. 392-402, 1993.

SRINIVASAN, Rajani. Advances in application of natural clay and its composites in removal of biological, organic, and inorganic contaminants from drinking water. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2011, 2011.

STEFAN, D. S.; VAN STADEN, J. F.; VASILE, E.; VASILE, O. R.; DANCILA, M. Influence of sulfate and nitrate uptake from aqueous solutions on surface exchange in Purolite A-520E resin. **Comptes Rendus Chimie**, v. 17, n. 7, p. 738-745, 2014.

SUZUKI, M. Adsorption and engineering. Chemical engineering monographs. v.25. **Japan: Kodansha** 1990.

TAVARES, L. C.; LEMOS, V. P.; PINHEIRO, M. H. T.; DANTAS FILHO, H. A.; DANTAS, K. D. G. F. Adsorption of nitrate on kaolinite from kaolin waste modified with urea. **Cerâmica**, v. 59, n. 352, p. 640-648, 2013.

TATE, Carol H.; ARNOLD, Katherine Fox. Health and aesthetic aspects of water quality. **MCGRAW-HILL, INC.,(USA)**. 1194, p. 1990, 1990.

TEIXEIRA, Roberta Miranda. **Remoção de Nitrogênio de Efluentes da Indústria Frigorífica Através da Aplicação dos Processos de Nitrificação e Desnitrificação em Biorreatores Utilizados em um Sistema de Lagoas de Tratamento**. Florianópolis, 2006. 154 f. Tese (Doutor em Engenharia Química). Departamento de engenharia química e engenharia de alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 809-817, 2009.

TORRES, Rafael Melo. **Remoção biológica de nitrato em água de abastecimento humano utilizando o endocarpo de coco como fonte de carbono**. 2011. 42f. Dissertação (Mestre em Engenharia Sanitária) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

USGS. **The Quality of Our Nation's Waters: Nutrients and Pesticides**. Circular 1225. Reston, VA:U.S. Geological Survey; 1999.

VACCARI, Angelo. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1, p. 53-71, 1998.

VALENTE, B. S. A. **Fundamentos da adsorção**, Curso de Engenharia Química na UFSM. Disponível em <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAn0AA/fundamentos-adsorcao>>. Acesso em 20 de setembro de 2014

VAN OLPHEN, Hendrik. **An Introduction to Clay Colloid Chemistry**, 2nd Ed., Wiley Interscience, New York, EUA p.65. 1977.

VAZQUEZ, A.; LÓPEZ, M.; KORTABERRIA, G.; MARTÍN, L.; MONDRAGON.I Modification of montmorillonite with cationic surfactants. Thermal and chemical analysis including CEC determination. **Applied Clay Science**, v. 41, n. 1, p. 24-36, 2008.

VELDE, B. **Introduction to Clay minerals: chemistry, origins, uses and environmental significance**. 1. ed. London: Chapman & Hall, 1992, 198p.

VIEIRA, R. S. **Adsorção Competitiva dos Íons Cobre e Mercúrio em Membranas de Quitosana Natural e Reticulada**. Campinas, 2008. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

VIMONSES, V.; JIN, B.; CHOW, C.W.K.; SAINT, C. Enhancing removal efficiency of anionic dye by combination and calcinations of clay materials and calcium hydroxide. **Journal of Hazardous Materials**, Australia, v. 171, p.941-947, jun. 2009.

WEBB, Paul A.; ORR, Clyde. **Analytical methods in fine particle technology**. Micromeritics Instrument Corp, 1997.

WEISS, A. Surfactant layers at interfaces. **Chemistry & Industry**, n. 9, p. 382-387, 1980.

WHEATON, R. M. e LEFEVRE, L. J. **Fundamentals of Ion Exchange**. Trademark Dow Chemical Company. 2000.

WIECZOREK, M.; KRYSZTAFKIEWICZ, A.; JESIONOWSKI, T. Influence of modification by N-2-(aminoethyl)-3- aminopropyltrimethoxysilane on physicochemical properties of bentonite. **Journal Physical Chemistry of Solids**, v. 65, n. 2, p. 447-452, 2004.

WOLFE, T. A.; DEMIREL, T.; BAUMANN, E. R. Interaction of aliphatic amines with montmorillonite to enhance adsorption of organic pollutants. **Clays and clay minerals**, v. 33, n. 4, p. 301-311, 1985.

WONG, K. K.; LEE, C. K.; LOW, K. S.; HARON, M. J. Removal of Cu and Pb from electroplating wastewater using tartaric acid modified rice husk. **Process Biochem**, v. 39, p. 437-445, 2003.

WOSIACK, P. A.; KOKI, C. R.; BARANA, A. C.; DOLL, M. M. R.; LOPES, D. D.; DAMIANO, M. H. R. Z. Avaliação da partida de reator biológico visando a remoção de matéria orgânica carbonácea e nitrogenada de efluente de fábrica de ração animal. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v. 5, n. 3, p. Páginas 33-44, 2013.

WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G. Clay Surface: **Fundamentals and applications. Interface Science and Technology**. First edition. Amsterdam, London, Tokyo, New York: Elsevier Academic Press. Vol.1, p.2 - 56. 2004.

XI, Yunfei; MALLAVARAPU, Megharaj; NAIDU, Ravendra. Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption. **Applied Clay Science**, v. 48, n. 1, p. 92-96, 2010.

XING, X.; GAO, B. Y.; ZHONG, Q. Q.; YUE, Q. Y.; LI, Q. Sorption of nitrate onto amine-crosslinked wheat straw: Characteristics, column sorption and desorption properties. **Journal of hazardous materials**, v. 186, n. 1, p. 206-211, 2011.

XUE, A.; ZHOU, S.; ZHAO, Y.; LU, X.; HAN, P. Effective NH₂-grafting on attapulgite surfaces for adsorption of reactive dyes. **Journal of hazardous materials**, v. 194, p. 7-14, 2011.

XUMING, W.; JIANLONG, W. Removal of nitrate from Groundwater by Heterotrophic Denitrification Using the Solid Carbon Source. **Science in China Series B: Chemistry**, v.52, n.2. 2009.

YAN, LIANG-GUO; SHAN, X. Q.; WEN, B.; OWENS, G. Adsorption of cadmium onto Al 13-pillared acid-activated montmorillonite. **Journal of hazardous materials**, v. 156, n. 1, p. 499-508, 2008.

YANG, X.; AL-DURI, B. **Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. Journal of Colloid and Interface Science**, 2005. 287: p. 25 - 34.

YU, X. B.; WEI, C. H.; KE, L.; WU, H. Z.; CHAI, X. S.; HU, Y. Preparation of trimethylchlorosilane-modified acid vermiculites for removing diethyl phthalate from water. **Journal of colloid and interface science**, v. 369, n. 1, p. 344-351, 2012

ZAGHOUEANE-BOUDIAF, Hassina; BOUTAHALA, Mokhtar. Kinetic analysis of 2, 4, 5-trichlorophenol adsorption onto acid-activated montmorillonite from aqueous solution. **International Journal of Mineral Processing**, v. 100, n. 3, p. 72-78, 2011.

ZANELLA, Odivan. **Sorção de Nitrato em Carvão Ativado Tratado com CaCl_2 : Estudo de Ciclos de Sorção/Regeneração**. Porto Alegre, 2012. 149p. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Escola de Engenharia, Departamento, Universidade do Rio Grande do Sul.

ZERMANE, F.; BOURAS, O.; BAUDU, M.; BASLY, J. P. Cooperative coadsorption of 4-nitrophenol and basic yellow 28 dye onto an iron organo-inorgano pillared montmorillonite clay. **Journal of colloid and interface science**, v. 350, n. 1, p. 315-319, 2010.

ZHAN, Yanhui; LIN, Jianwei; ZHU, Zhiliang. Removal of nitrate from aqueous solution using cetylpyridinium bromide (CPB) modified zeolite as adsorbent. **Journal of hazardous materials**, v. 186, n. 2, p. 1972-1978, 2011.

ZHAO, M. Q.; ZHANG, Q.; HUANG, J. Q.; WEI, F. Large scale intercalated growth of short aligned carbon nanotubes among vermiculite layers in a fluidized bed reactor. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 71, n. 4, p. 624-626, 2010.

ZHANG, Z. Zhong; SPARKS, Donald L.; SCRIVNER, Noel C. Sorption and desorption of quaternary amine cations on clays. **Environmental Science & Technology**, v. 27, n. 8, p. 1625-1631, 1993.

ZHOU, Q.; HE, H. P.; ZHU, J. X.; SHEN, W.; FROST, R. L.; YUAN, P. Mechanism of p-nitrophenol adsorption from aqueous solution by HDTMA⁺-pillared montmorillonite-implications for water purification. **Journal of hazardous materials**, v. 154, n. 1, p. 1025-1032, 2008.