

## ESTUDO DA REMOÇÃO DE NITRATO EM FASE AQUOSA UTILIZANDO ARGILA MONTMORILONITA E SÍLICA GEL MODIFICADA

PATRÍCIA MARQUES CARNEIRO BUARQUE, EDUARDA MARIA FARIAS SILVA, KARYNA OLIVEIRA CHAVES DE LUCENA, MAYARA DE SOUSA OLIVEIRA, GLEICIELY LIMA DOMINGOS, JÉSSICA BESERRA ALEXANDRE, CÉLIA CRISTINA MORAES FERREIRA

<sup>1</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

pmcbuarque@gmail.com, eduardafariass@hotmail.com, karina.oliveira@ifce.edu.br, mdsoliveira24@gmail.com, gleicielyquimica@gmail.com,

jessica.bez@hotmail.com, celiacristina1299@gmail.com

DOI: 10.21439/conexoes.v14i1.1818

**Resumo.** Atividades humanas como a disposição inadequada de resíduos líquidos e sólidos, uso desenfreado de fertilizantes e a utilização de combustíveis fósseis, tem promovido alterações no ciclo natural do nitrogênio. A presença desse composto nos seus diferentes estados de oxidação é indicativo de contaminação em corpos hídricos e de possíveis condições sanitárias insatisfatórias. Assim, este estudo avaliou o uso potencial de uma nanoargila montmorilonita modificada com aminopropiltriethoxysilano e octadecilamino e de uma sílica gel modificada com 3-aminopropiltriethoxysilano como adsorventes para a remoção do ânion nitrato a partir de soluções aquosas sintéticas. Para isso, utilizou-se soluções sintéticas contendo 20 mg/L de nitrogênio na forma de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ -N), a fim de comparar as porcentagens de remoção obtida com os materiais em estudo. A caracterização do melhor adsorvente foi realizada utilizando uma estimativa da carga da superfície do material, o Ponto de Carga Zero (PZC), com faixa de pH variando entre 1 e 12. Foram realizados ensaios para avaliar o efeito da dosagem do adsorvente (com massas de 50, 100, 150, 200, 250 e 300 mg) e efeito do pH (2, 4, 6, 8 e 10). Os resultados revelaram que a argila obteve maior eficiência de remoção. O pH ácido foi o mais favorável para a adsorção de nitrato na argila aminofuncionalizada. As remoções da nanoargila selecionada chegaram a aproximadamente 70% em determinadas condições experimentais, dessa forma é possível constatar que argilas aminofuncionalizadas podem ser utilizadas como adsorventes na remoção de nitrato de águas.

**Palavras-chave:** Poluição Ambiental, Tratamento de Água, Ânion Nitrato, Sorção, Adsorventes Minerais.

## STUDY OF WATER NITRATE REMOVAL USING MODIFIED GEL MONTMORILLONITE CLAY AND SILICA

**Abstract.** Human activities such as improper disposal of liquid and solid waste, rampant use of fertilizers and the use of fossil fuels have promoted changes in the natural nitrogen cycle. The presence of this compound in its different oxidation states is indicative of contamination in water bodies and possible unsatisfactory sanitary conditions. Thus, this study evaluated the potential use of an aminopropyltriethoxysilane and octadecylamino modified montmorillonite nanoargyl and a 3-aminopropyltriethoxysilane modified silica gel as adsorbents for the removal of nitrate anion from synthetic aqueous solutions. For this, synthetic solutions containing 20 mg / L nitrate nitrogen ( $\text{NO}_3^-$ -N) were used to compare the removal percentages obtained with the materials under study. The characterization of the best adsorbent was performed using an estimate of the material surface charge, the Zero Load Point (PZC), with a pH range ranging from 1 to 12. Assays were performed to evaluate the effect of adsorbent dosage (with masses). 50, 100, 150, 200, 250 and 300 mg) and pH effect (2, 4, 6, 8 and 10). The results revealed that the clay obtained higher removal efficiency. Acid pH was the most favorable for nitrate adsorption in aminofunctionalized clay. Removals of the selected nanoargyl reached approximately 70% under certain experimental conditions, thus it can be seen that aminofunctionalized clays can be used as adsorbents in nitrate removal from water.

**Keywords:** Environmental Pollution, Water Treatment, Anion Nitrate, Sorption, Mineral Adsorbents.

## 1 INTRODUÇÃO

Processos como a disposição inadequada de resíduos urbanos e industriais, o uso desenfreado de fertilizantes para aumentar o rendimento das culturas, produção de energia utilizando combustíveis fósseis e supressão florestal, tem promovido alterações no ciclo natural do nitrogênio, modificando as concentrações deste nos diversos reservatórios do ecossistema (GOLIE; UPADHYAYULA, 2017; SOHAIL; ADELOJU, 2016).

A presença de composto de nitrogênio em excesso nos seus diferentes estados de oxidação (nitrogênio molecular ( $N_2$ ), nitrogênio amoniacal ( $NH_4^+$ ), nitrito ( $NO_2^-$ ) e nitrato ( $NO_3^-$ ) pode ser indicativo de contaminação em corpos hídricos e de possíveis condições sanitárias insatisfatórias. Além de ser um dos nutrientes responsáveis pela eutrofização de corpos d'água como açudes, lagos, lagoas (LOGANATHAN *et al.*, 2013; VON SPERLING, 2014).

A concentração de nitrato na água potável é medida em termos de nitrogênio. Se sua concentração estiver acima de 10 mg/L de  $N-NO_3^-$  (BRASIL, 2017), pode provocar a conversão excessiva da hemoglobina do sangue em metahemoglobina que, ao contrário da hemoglobina, é incapaz de transportar oxigênio. Sua presença em excesso caracteriza a metahemoglobinemia, doença que afeta principalmente recém-nascidos, cuja manifestação visível é a coloração azul violácea da pele e das mucosas (cianose) e, por isso, é chamada de a síndrome do bebê azul (DUARTE *et al.*, 2019; UPADHYAYULA, 2017).

Devido à sua alta solubilidade e estabilidade, o nitrato possui baixa tendência para precipitação, portanto é difícil remover o íon utilizando o tratamento de água convencional. Existem diversas tecnologias avançadas empregadas para remoção de nitrato da água, estas incluem processos biológicos (desnitrificação, nitrificação), processos químicos como osmose reversa, eletrodialise, redução catalítica, troca iônica e físicos (e.g. adsorção) (MACHADO, 2019; RAJESWARI *et al.*, 2016).

Dentre as técnicas mencionadas destaca-se a adsorção, visto que a mesma possui vantagens com relação a operação simples, baixo custo operacional e também a não introdução de subprodutos à água, tornando a adsorção ainda mais atrativa a (AHMED; TALIB; HUSSEIN, 2016; DUARTE *et al.*, 2019).

Assim, o presente estudo buscou avaliar a remoção de nitrato utilizando uma nanoargila e sílica gel, ambas com superfície modificada, a fim de avaliar a capacidade adsorviva, bem como estimar o efeito da dosagem de adsorvente e do pH sobre o processo adsorvivo.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Material adsorvente

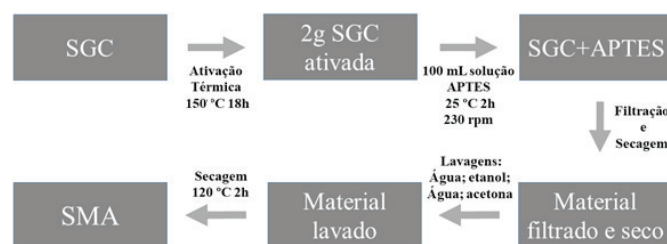
Foram selecionados dois adsorventes, uma nanoargila comercial funcionalizada com octadecilamina (16% a 35%) e com aminopropiltrietoxissilano (0,5% a 5%) intitulada (MAO), da marca Sigma-Aldrich e uma sílica gel da marca Macherey-Nagel funcionalizada com o silanizante 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES) da marca Sigma-Aldrich,

intitulada (SGA).

### 2.2 Modificação da Sílica

A SGC foi modificada no intuito de melhorar suas características de adsorção. A sílica gel modificada com o 3-aminopropiltrietoxissilano (SMA) foi preparada por reação da SGC com o APTES, baseando-se no procedimento adotado por Lessa (2018). O fluxograma da funcionalização da sílica gel é apresentado na Figura 2. Portanto, foram utilizadas 2 g de SGC, previamente ativada a 150 °C por 18 horas, e colocados em contato, por 2 horas em temperatura ambiente (25 °C) e agitação de 240 rpm, com a solução modificadora de APTES (1:100). Posteriormente, filtrava-se a mistura em conjunto musseline, papel de filtro quantitativo e então o filtrado era colocado em estufa a 120 °C por 4 horas. O sólido seco era lavado com água deionizada, álcool etílico e acetona, nesta ordem, para remover o silanizante não reagente. O adsorvente lavado era novamente seco em estufa a 120 °C por 2 horas.

Figura 2. Fluxograma da funcionalização da SGC para obter a SMA



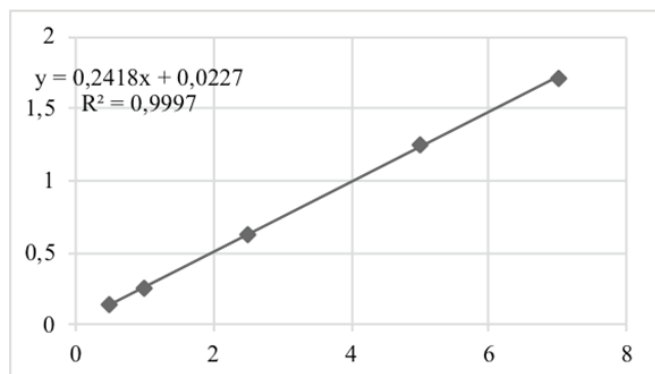
### 2.3 Solução sintética de nitrato

As soluções adsorvivas utilizadas em todos os testes foram preparadas por meio da dissolução em água de nitrato de sódio ( $NaNO_3$ ), marca Dinâmica Química Contemporânea Ltda. (pureza superior a 99%), previamente seco durante 24 h em estufa a 105°C, seguindo a recomendação do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

### 2.4 Determinação da concentração de nitrato

A quantificação do nitrato em ensaios 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 marca Thermo Scientific, modelo Evolution 300. Foram utilizadas para as análises cubetas de quartzo com capacidade para 4 mL. 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 1.

**Figura 1.** Curva de calibração espectrofotométrica a 220 nm para nitrato.



## 2.5 Testes preliminares de adsorção

Os testes preliminares foram realizados com o objetivo de se verificar a viabilidade do uso dos materiais na adsorção. A partir deste, foi selecionado o melhor material adsorvente, em termos de porcentagem de remoção, para serem realizados testes mais específicos. Os ensaios em batelada foram conduzidos em frascos utilizando-se 100 mL da solução de nitrato com concentração de 20 mg/L de nitrato expresso em nitrogênio NO<sub>3</sub>- - N, além da adição de 100 mg dos adsorventes (MAO e SGA).

Posteriormente foram retiradas alíquotas de 12 em 12h, em um total de 48 h, para fazer a leitura espectrofotométrica, de maneira a verificar as variações na concentração inicial ao decorrer do tempo. Este teste indicou qual dos dois adsorventes obteve eficiência mais significativa na remoção de nitrato.

## 2.6 Caracterização da Argila

### 2.6.1 Ponto de Carga Zero

O ensaio do ponto de carga zero (PZC) foi realizado para a MAO, de acordo com o procedimento de Regalbuto e Robles (2004) denominada como “experimento dos 11 pontos”, de maneira a determinar o pH de mudança da carga superficial do adsorvente, o que pode ser útil na determinação das melhores condições para a adsorção do composto aniônicos ou catiônicos, visto que quando o pH da solução adsorviva é maior que o PZC, a superfície do adsorvente estará carregada negativamente e a adsorção de cátions será favorecida devido à atração eletrostática. Para os valores de pH inferiores ao PZC, a carga superficial do adsorvente será majoritariamente positiva, o que favorece, assim, a adsorção de ânions.

O procedimento consistiu em misturar 50 mg da MAO em 50 mL de solução aquosa sob 11 diferentes valores de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12), agitados por 24 h e medido o pH após o tempo decorrido. Os pHs iniciais foram ajustados com solução de HCL e NaOH em distintas concentrações e as medições foram conduzidas utilizando um medidor de pH de bancada. Fazendo-se o gráfico de pH final versus pH inicial, o PCZ é a faixa na qual o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial, ou

seja, a superfície comporta-se como um tampão. Para sua determinação, foi feita a média aritmética dos valores de pH que mais se repetem.

## 2.7 Estudos de Adsorção

Esse teste indicou qual o melhor adsorvente para a remoção do poluente inorgânico em estudo, o qual foi utilizado nos ensaios adsorvivos, a fim de avaliar a cinética de adsorção, capacidade adsorviva, assim como testes do efeito da dosagem de adsorvente e pH sobre a capacidade adsorviva do material foram realizados.

Assim, os ensaios de adsorção foram conduzidos utilizando adsorventes com faixa granulométrica variando entre 63 a 200 µm, em frascos enlenmeyer de 250 mL em uma mesa agitadora Orbital a 240 rotações por minuto (rpm). Todos os ensaios foram realizados em duplicata. As amostras foram centrifugadas a 2000 rpm durante 15 minutos, posteriormente filtradas, em filtro para seringa Titan 3 da Thermo Scientific com poro de 45 µm e diâmetro de 17 mm, para então serem diluídas e realizada a leitura espectrofotométrica a 220 nm.

## 2.8 Determinação do efeito da dosagem do adsorvente

O efeito de massa adsorvente na remoção do nitrato foi estudada utilizando diferentes massas de argila, no intuito de definir qual quantidade utilizada nos testes será necessária para remover o contaminante de acordo com os padrões exigidos pelas legislação. Para isso, foram utilizadas seis massas diferentes (50, 100, 150, 200, 250 e 300 mg), contendo 50 mL de solução em cada frasco. As alíquotas foram retiradas após 24h. Como em todos os ensaios realizados, as amostras foram centrifugadas a 2000 rpm durante 15 minutos, filtradas e posteriormente diluídas em água desionizada.

## 2.9 Determinação do efeito do pH da solução

O pH da solução adsorviva é um dos fatores interferentes no processo de adsorção. Deste modo, estudou-se o efeito do pH na adsorção de nitrato através de ajustes no pH com soluções de HCL e NaOH para valores pré-determinados (2, 4, 6, 8 e 10). Nesse ensaio utilizou-se 250 mg de argila, quantidade determinada nos testes de dosagem de adsorvente, imerso em 50 mL da solução de nitrato. As amostras foram deixadas sob agitação (240 rpm) por 24 h, foram então, centrifugadas, filtradas e diluídas, com isso, calculou-se a porcentagem de remoção de nitrato em diferentes valores de pH.

# 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 3.1 Ponto de Carga Zero

Uma importante caracterização para materiais adsorventes em meio aquoso é o ponto de carga zero (PZC).

Esse parâmetro consiste na determinação de um valor de pH do meio em que um sólido apresenta carga eletricamente nula em sua superfície, isto é, o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas (LESSA, 2018).

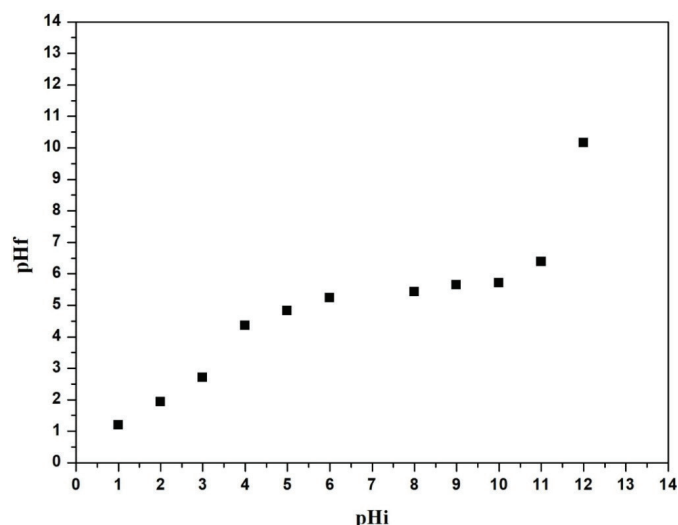
Na Tabela 1 estão dispostos os dados obtidos nos ensaios de PCZ feitos com a MAO. A tabela contém os valores de pH inicial (pHi), variando entre os 11 pontos considerados, contra os valores de pH final (pHf) do meio, obtidos após 24 h de contato do adsorvente com as soluções de pHi.

**Tabela 1.** Tabela PZC obtida para a MAO.

pH Inicial	pH Final
1	1,2
2	1,94
3	2,7
4	4,36
5	4,83
6	5,24
8	5,42
9	5,64
10	5,71
11	6,39
12	10,15

Os valores obtidos de PZC indicaram uma mudança na carga superficial do adsorvente avaliado no valor de pH igual a 5,5. Ou seja, o adsorvente em meio aquoso ácido ( $\text{pH} < 5,5$ ) tem sua carga superficial positiva, favorecendo a adsorção de contaminantes aniônicos, que é o caso do nitrato. Ao contrário, em  $\text{pH} > 5,5$  as cargas superficiais da argila são predominantemente negativas, dessa forma a adsorção de cátions é potencializada, tais como metais pesados. O ponto de mudança de carga pode ser melhor observado na Figura 3.

**Figura 3.** Gráfico PZC obtido para MAO.



Comportamento semelhante foi observado por outros autores como: Faria (2015), que avaliou o PZC de uma argila montmorilonita acidificada e obteve um valor

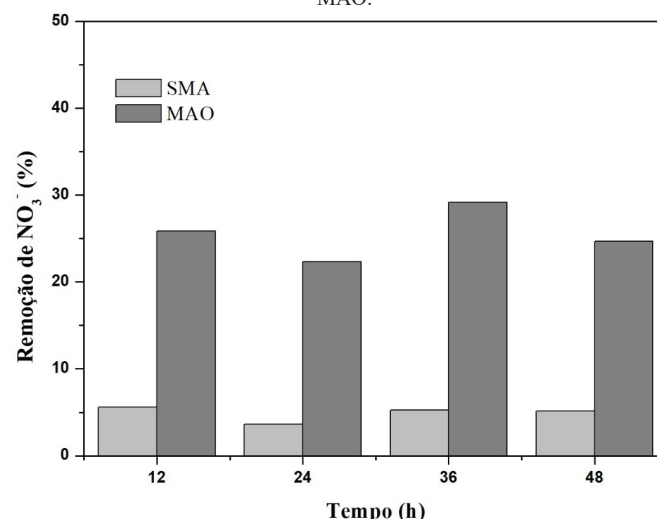
de pH 6,57. Observa-se que o PZC obtido é superior ao do material funcionalizado com octadecilamina e com aminopropiltrietoxisilano do presente estudo, essa variação no ponto de carga zero pode ser explicado devido a existência dos grupamentos amino.

Werneck (2018) encontrou um valor de pH 4,4 para uma argila bentonita in natura, o que indica que as modificações realizadas na superfície da argila resultam em variações em seu ponto de carga zero. Os valores encontrados na literatura são semelhantes ao PZC do presente estudo, corroborando a validade do experimento.

### 3.2 Testes preliminares de adsorção

O percentual de remoção de nitrato, nos testes de adsorção em batelada para os adsorventes modificados MAO e SMA para as concentrações de 20 mg/L nitrato, expresso como nitrogênio ( $\text{NO}_3^{--}\text{N}$ ) são apresentados graficamente na Figura 4.

**Figura 4.** Percentual de remoção de nitrato utilizando os adsorventes SMA e MAO.



O teste para a sílica modificada (SMA), indicaram uma baixa afinidade para a adsorção de nitrato em solução aquosa, com percentuais de remoção bem abaixo do esperado, não ultrapassando 6%, inclusive para a argila modificada (MAO), as quais obtiveram resultados menos significativos do que as citadas por Bhardwaj et al. (2012), Bagherifam et al. (2014) e Duarte (2016), visto que os percentuais de remoção obtidos nesse teste foram de aproximadamente 30%.

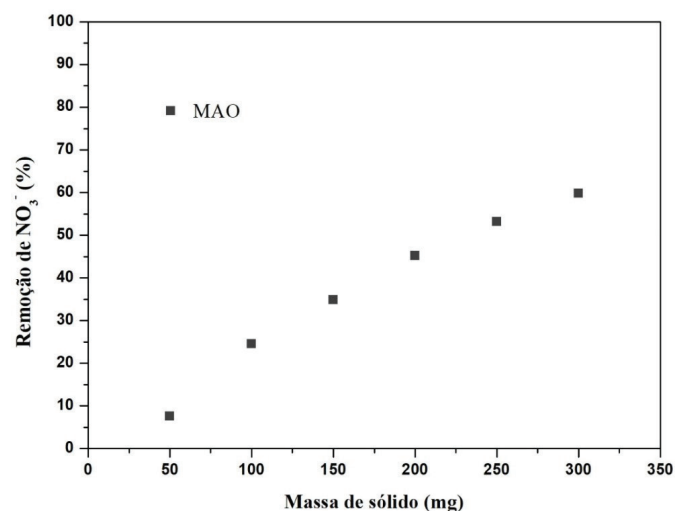
No entanto, dentre os adsorventes analisados o que demonstrou possuir maior seletividade para o ânion nitrato, foi a MAO, a qual merece ser analisada neste estudo. Logo, estudos mais detalhados como dosagem do adsorvente, efeito do pH e cinética, serão avaliadas ao longo deste estudo utilizando a argila, a fim de obter resultados mais significativos.

### 3.3 Determinação do efeito de dosagem do adsorvente

A capacidade de remoção de nitrato em solução aquosa

foi determinada, relacionando-se a capacidade de remoção do adsorvente (MAO) em função da massa do adsorvente, para um volume de solução de 50 mL com concentração de 20,0 mg/L de nitrato, expresso como nitrogênio ( $\text{NO}_3^-$ -N) (Figura 5).

Figura 5. Percentual de adsorção de nitrato em batelada usando diferentes massas (mg) do MAO.



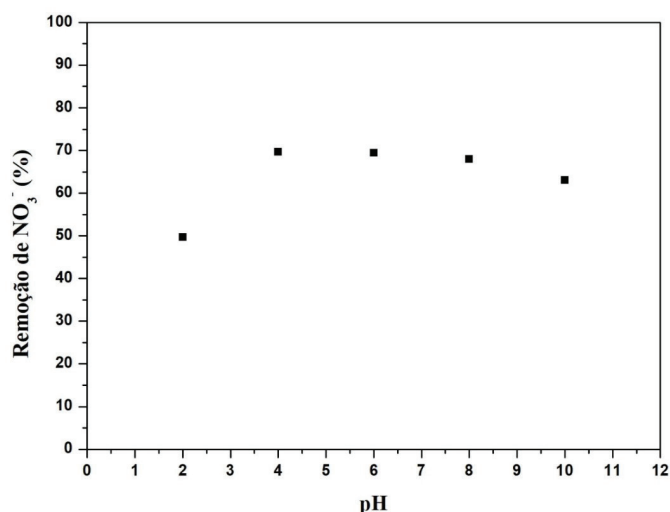
Com o aumento da massa da argila aminofuncionalizada MAO (0,05 a 0,3 g) percebe-se que a porcentagem de remoção aumentou variando de 7,6 % a 59,8%. Percebe-se que a medida que ocorre um aumento da dosagem de adsorvente, uma maior porcentagem de remoção pode ser observada. Fato este, que ocorre devido a maior disponibilidade de sítios de interação presentes no adsorvente.

Através do teste de dosagem do adsorvente, foi possível inferir que a porcentagem de remoção da MAO (Figura 5) aumenta conforme aumenta a massa de adsorvente, chegando a 59,8% de remoção no valor de 0,3 g de adsorvente. Entretanto 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 vigente (NASCIMENTO et al., 2014; DUARTE, 2016). Portanto no estudo em questão foi utilizado concentrações de montmorilonita de 0,25 g nos ensaios em batelada, o qual demonstrou remoções de nitrato acima de 50%, que é aceitável a níveis de potabilidade segundo a Portaria de Consolidação nº 05/17 do Ministério da Saúde para consumo humano.

### 3.4 Determinação do efeito do pH da solução

As porcentagens de remoção na adsorção de nitrato utilizando MAO a partir de soluções aquosas em valores de pH 2, 4, 6, 8 e 10 são mostradas na Figura 6. As maiores porcentagens de remoção, como previsto pelos ensaios de PCZ, foi observada em pH ácido (pH 4 e 6) chegando a 69,7%. Ainda assim, os valores obtidos nos pHs estudados não variaram consideravelmente, mantendo certa constância. Os resultados obtidos estão de acordo com a literatura (HARO, 2012; KEHL, 2015).

Figura 6. Remoção do ânion nitrato por MAO em diferentes valores de pH.



Nos valores de pH ácido, as porcentagens de remoção são maiores visto que as moléculas de nitrato são aniônicas (carregadas negativamente), enquanto que os sítios de adsorção da argila de carga positiva, em pH ácido, são carregados positivamente.

## 4 CONCLUSÕES

Por meio dos testes preliminares observou-se que a nanoargila com superfície modificada com aminopropiltriethoxissilano e octadecilamino demonstrou ser a mais eficiente, quando comparada a uma sílica modificada com 3-aminopropiltriethoxissilano, na remoção de nitrato por adsorção (aproximadamente 30%), nas condições de teste, sendo assim o adsorvente escolhido para a realização de estudos mais detalhados.

As melhores remoções foram encontradas em pH ácido, situação prevista pelo Ponto de Carga Zero detectado (5,5), visto que o nitrato tem sua superfície carregada negativamente. Os experimentos de adsorção realizados, demonstraram que uma argila montmorilonita aminofuncionalizada consegue adsorver satisfatoriamente o nitrato em solução aquosa, com remoções de até 70%, possibilitando seu uso no tratamento de águas de abastecimento contaminadas com essa espécie química.

## REFERÊNCIAS

- 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.
- 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.

p. 83-98, 2016.

BRASIL. **Ministério da Saúde**. Portaria de Consolidação n.º 5/2017.

VON SPERLING, Marcos. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 4ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2014.

DUARTE, Iara Jennifer M. **Argilas montmorilonitas modificadas aplicadas na adsorção do ânion nitrato em fase aquosa**. Fortaleza, 2016. Dissertação (Mestrado). Instituto Federal do Ceará.

WERNECK, G. O.; REIS, A. L.; DANIEL, K. T.; MELGAR, L. Z. **Determinação do ponto de carga zero de adsorventes utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas**. 15º Congresso Nacional de Meio Ambiente. Poços de Caldas, 2018.

DUARTE, I. J.; SOARES, A. J. R.; CARVALHO, J. R.; BUARQUE, H. L. B. Avaliação do uso de argilas montmorilonitas modificadas na adsorção de nitrato em meio aquoso. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 24, n.º.1, p. 21-31, 2019.

FARIA, L. A. S. **Síntese, caracterização e estudo do processo de adsorção de filmes de nanocompósitos de Pvd/Argila**. Ilha Solteira, 2015. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista.

GOLIE, W. M; UPADHYAYULA, S. An investigation on biosorption of nitrate from water by chitosanbased organic-inorganic hybrid biocomposites. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 97, p. 489–502, 2017.

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.

KEHL, C. C. P. L. **Remoção de nitrato amoniacal por adsorção em carvão ativado**. Porto Alegre, 2015. Monografia (Graduação). Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

LESSA, R. S. F. **Remoção de corantes azos aniônicos por adsorção em sílica gel funcionalizada com 3-aminopropiltriethoxysilano**. Fortaleza, 2018. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Ceará.

LOGANATHAN, P; VIGNESWARAN, S; KANDASAMY, J. Enhanced removal of nitrate from water using surface modification of adsorbents - A review. **Journal of Environmental Management**, v.131, p. 363 – 374, 2013.

RAJESWARI, A. AMALRAJ, A. PIUS, A. Adsorption studies for the removal of nitrate using chitosan/PEG and chitosan/PVA polymer composites. **Journal of Water Process Engineering**, v.9, p. 123 – 134, 2016.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**. University of Illinois: Chicago, 2004.

SOHAIL, M.; ADELOJU, S. B. Nitrate biosensors and biological methods for nitrate determination. **Talanta**, v. 153,