



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Geologia

Marcelle Lemos Amorim de Cerqueda

**Caracterização, beneficiamento e aplicação da palygorskita como  
adsorvente de amônio em meio aquoso**

Rio de Janeiro

2022

Marcelle Lemos Amorim de Cerqueda

**Caracterização, beneficiamento e aplicação da palygorskita como adsorvente de amônio em meio aquoso**

Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Geociências, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Tectônica, Petrologia e Recursos Minerais.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Bertolino

Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Fernanda Arruda N. G. da Silva

Rio de Janeiro

2022

## CATALOGAÇÃO NA FONTE

UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/C

C416 Cerqueda, Marcelle Lemos Amorim de.  
Caracterização, beneficiamento e aplicação da palygorskita  
como adsorvente de amônio em meio aquoso / Marcelle Lemos  
Amorim de Cerqueda. – 2022.  
145 f. : il.

Orientador: Luiz Carlos Bertolino.  
Coorientadora: Fernanda Arruda Nogueira Gomes da Silva  
Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro,  
Faculdade de Geologia.

1. Impacto ambiental - Teses. 2. Amônio - Teses. 3. Minerais  
de argila - Teses. 4. Sedimentação e depósitos - Teses. 5.  
Mineralogia - Guadalupe (PI) - Teses. I. Bertolino, Luiz Carlos. II.  
Silva, Fernanda Arruda Nogueira Gomes da. III. Universidade do  
Estado do Rio de Janeiro. Faculdade de Geologia. IV. Título.

CDU: 504:549(812.2)

Bibliotecária Responsável: Priscila Freitas Araujo/ CRB-7: 7322

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial  
desta tese, desde que citada a fonte.

---

Assinatura

---

Data

Marcelle Lemos Amorim de Cerqueda

**Caracterização, beneficiamento e aplicação da palygorskita como adsorvente de amônio em meio aquoso**

Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Geociências, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Tectônica, Petrologia e Recursos Minerais.

Aprovada em 25 de novembro de 2022.

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Luiz Carlos Bertolino (Orientador)  
Faculdade de Geologia – UERJ

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Fernanda Arruda N. G. da Silva (Coorientadora)  
Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

---

Prof. Dr. Werlem Holanda dos Santos  
Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Carla Napoli Barbato  
Instituto Federal do Rio de Janeiro – IFRJ

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Carla Semiramis Silveira  
Universidade Federal Fluminense - UFF

Rio de Janeiro

2022

## DEDICATÓRIA

Aos meus pais José Roberto Barbosa de Cerqueda e Luci Lemos Amorim de Cerqueda

## AGRADECIMENTOS

Dedicatória

A vida é uma jornada de aprendizado,

Por vezes somos o professor,

Outras somos o aluno,

Aprendemos a andar, a falar,

Cada dia na Terra é uma experimentação da nossa evolução espiritual,

A vida é a ciência, somos parte desse universo,

O primeiro projeto de extensão científica que fui bolsista na UERJ me permitiu sonhar

Aprender sobre a ciência, me tornar uma profissional e a transmitir os conhecimentos adquiridos,

A pesquisa mudou a minha realidade e desejo que outros alunos também passem por essa experiência,

Ao longo do caminho, o universo me auxiliou de diversas formas,

Agradeço à Deus, a Jesus e a espiritualidade amiga,

Aos meus orientadores DSc. Luiz Carlos Bertolino e Fernanda Arruda Nogueira Gomes da Silva por toda a orientação e incentivo nessa jornada.

Aos DSc. Roberto Carlos da Conceição Ribeiro e Carla Napoli Barbato pela compreensão e apoio nas etapas finais do doutorado.

Aos professores da UERJ,

A equipe do Laboratório de Argilas Aplicadas, a equipe do SCT, do COAM (CETEM) especialmente ao Gilvan, Josimar e Kátia cujos ensinamentos foram de suma importância na efetuação das análises,

Aos meus amigos,

À minha família.

Dedico a minha tese a minha mãe Luci Lemos Amorim de Cerqueda (primeira cientista que eu conheci na vida – bióloga) e ao meu pai José Roberto Barbosa de Cerqueda (capitão do meu coração).

## RESUMO

CERQUEDA, Marcelle lemos Amorim de. **Caracterização, beneficiamento e aplicação da palygorskita como adsorvente de amônio em meio aquoso**. 2022. 145 f. Tese (Doutorado em Geociências) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

Esta pesquisa teve como propósito a caracterização, o beneficiamento e a aplicação de uma nova ocorrência mineral de palygorskita da região de Guadalupe-PI/Brasil. A amostra foi submetida a etapas de beneficiamento como moagem e separação magnética a úmido, além de diferentes classificações granulométricas, foi caracterizada por difratometria de raios X (DRX), infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), distribuição granulométrica por espalhamento de luz, microscopia eletrônica de varredura (MEV), determinação da capacidade de troca catiônica (CTC), análise termogravimétrica e termodiferencial (TG-DTG), medidas de carga superficial por potencial Zeta e determinação da área superficial (BET) e volume de poros (BJH). De acordo com os resultados a amostra é constituída por palygorskita tendo como impurezas a caulinita, o quartzo e a goethita, a presença de ferro na amostra também pode ocorrer por substituição isomórfica dada a sua presença após o beneficiamento. Foi determinado que a amostra beneficiada apresenta 90% das partículas com tamanho inferior a 70  $\mu\text{m}$ , preservando o seu hábito fibroso. Essa amostra apresenta estabilidade térmica até, aproximadamente, 400°C, carga superficial negativa na faixa de pH entre 2,2 a 13,59 e área superficial de, aproximadamente, 142,07  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . A CTC atingiu valores próximos a 41 meq 100  $\text{g}^{-1}$ . De acordo com os resultados de caracterização, avaliou-se a aplicação da amostra na adsorção de amônio contido em dejetos líquidos suínos (DLS). Assim, conforme um planejamento fatorial  $2^3$  com triplicata no ponto central, conclui-se que 2 g de amostra de palygorskita é capaz de adsorver 63,3% de amônio contido em efluente de amônio sintético, N-amoniacoal, em sistema de batelada, quando a concentração da solução é de 20  $\text{mg L}^{-1}$ , o pH é próximo de 4 e o tempo de condicionamento de 24 h.

Palavras-chave: argilomineral; N-amoniacoal; dejetos líquidos de suínos (DLS).

## ABSTRACT

CERQUEDA, Marcelle Lemos Amorim de. **Characterization, ore dressing and application of palygorskite as an ammonium adsorbent in aqueous medium**. 2022. 145 f. Tese (Doutorado em Geociências) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

The purpose of this research was the characterization, processing and application of a new mineral occurrence of palygorskite in the region of Guadalupe-PI/Brazil. The sample was submitted to processing steps such as milling and wet magnetic separation, in addition to different granulometric classifications, it was characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR), X-ray fluorescence spectrometry (XRF), particle size distribution by light scattering, scanning electron microscopy (SEM), determination of cation Exchange capacity (CEC), thermogravimetric and thermogravimetric analysis (TG-DTG), surface charge measurements by Zeta potential and determination of surface area (BET) and pore volume (BJH). According to the results, the sample consists of palygorskite with kaolinite, quartz and goethite as impurities, the presence of iron in the sample can occur by isomorphic substitution given its presence after processing. It was determined that the processed sample has 90% of the particles smaller than 70  $\mu\text{m}$ , preserving its fibrous habit. This sample has thermal stability up to approximately 400°C, a negative surface charge in the pH range between 2.2 and 13.59 and a surface area of approximately 142.07  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . CEC reached values close to 41  $\text{meq} \text{100 g}^{-1}$ . According to the characterization results, the application of the sample in the adsorption of ammonium contained in liquid swine (DLS) slurry was evaluated. Thus, according to a  $2^3$  factorial design with replicate at the central point, it is concluded that 2 g of palygorskite sample is capable of adsorbing 63.3% of ammonium contained in synthetic ammonium effluent, N-ammonia, in a batch system, when the concentration of the solution is 20  $\text{mg L}^{-1}$ , the pH is close to 4 and the conditioning time is 24 h.

Keywords: clay mineral; N-ammoniacal; liquid swine manure (LSM).

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Unidades estruturais básicas tetraédricas e octaédricas dos argilominerais.....	18
Figura 2 – Modelos de empacotamento de esferas e poliédricos para as folhas octaédricas e tetraédricas.....	19
Figura 3 – Ciclo dos Argilominerais e ambientes geológicos.....	21
Figura 4 – Bloco diagrama da origem dos argilominerais detríticos e autigênicos.....	25
Figura 5 – Controles primários na composição das assembleias dos argilominerais.....	26
Figura 6 – Argilominerais neoformados em bacias de plataforma rasa na margem passiva, bacias de riftes continentais e bacias continentais “sag”.....	28
Figura 7 – Perfil representativo proposto para a formação dos depósitos de palygorskita e saponita em ambientes sedimentares continentais.....	31
Figura 8 – Localização geográfica do município de Guadalupe, Piauí, Brasil.....	33
Figura 9 – Estrutura do tipo 2:1 da palygorskita.....	34
Figura 10 – Estrutura da palygorskita.....	35
Figura 11 – Cenário brasileiro de produção e exportação de carne suína.....	38
Figura 12 – Abate por suínos e exportações nacionais ano-base 2021.....	39
Figura 13 – Manejo dos dejetos líquidos de suínos.....	41
Figura 14 – Diagrama de distribuição da fração ( $\alpha$ ) da amônia ( $\text{NH}_3$ ) e do amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) em função do pH, construído a partir das Equações de equilíbrio da amônia, a temperatura de 25oC.....	45
Figura 15 – Ciclo do Nitrogênio de acordo com as transformações do nitrogênio proveniente de resíduos agrícolas e de adubos no sistema solo.....	

	45
Figura 16 – Estimativas de emissões de N <sub>2</sub> O de 1990 até 2016.....	49
Figura 17 – Transformações do N que ocorrem nos dejetos suínos.....	50
Figura 18 – Exemplo da construção de um gráfico de Isoterma de adsorção mostrando a relação qe versus Ce em mg L <sup>-1</sup> .....	55
Figura 19 – Diagrama de blocos das etapas efetuadas nas alíquotas identificadas por PA.....	63
Figura 20 – Etapas de preparo e beneficiamento das alíquotas PA.....	64
Figura 21 – Classificação granulométrica a úmido, separação magnética a úmido e filtragem.....	65
Figura 22 – Diagrama de blocos das etapas efetuadas nas amostras PB.....	66
Figura 23 – Beneficiamento para a obtenção das amostras PB.....	66
Figura 24 – Preparação das amostras para as análises de caracterização mineralógica.....	67
Figura 25 – Quarteador Rotativo de Finos (10 alíquotas).....	68
Figura 26 – Etapas realizadas para a análise por DRX.....	69
Figura 27 – Etapas efetuadas para a análise de fluorescência de Raios X.....	71
Figura 28 – Etapas realizadas na análise de distribuição granulométrica.....	72
Figura 29 – Etapas efetuadas na análise por MEV.....	73
Figura 30 – Análise da Capacidade de Troca Catiônica (CTC) do ROM beneficiado.....	75
Figura 31 – Equipamento Zetasizer Nano ZS para a obtenção dos valores do potencial Zeta conforme o pH.....	76
Figura 32 – Soluções de N-NH <sub>3</sub> preparadas (20, 30, 40 mg L <sup>-1</sup> ) que foram utilizadas nos ensaios de adsorção.....	81
Figura 33 – Ajustes do pH das soluções que foram utilizadas nos ensaios de adsorção.....	82
Figura 34 – Ensaios de Adsorção do N-NH <sub>3</sub> efetuadas no Shaker.....	83

Figura 35 – Preparação das amostras após os ensaios de adsorção.....	84
Figura 36 – Concentrações preparadas para efetuar a leitura no espectrofotômetro UV-VIS.....	86
Figura 37 – Difrátogramas obtidos das amostras PA normalizados conforme PA<20 µm n-mag.....	89
Figura 38 – Difrátograma da amostra PB<45 µm.....	90
Figura 39 – Espectros no infravermelho por transformada de Fourier das amostras PA.....	95
Figura 40 – Curvas da distribuição de tamanho de partículas.....	104
Figura 41 – Curva de distribuição granulométrica da amostra PB<45 µm.....	105
Figura 42 – Imagens obtidas por MEV da palygorskita (em 3 µm).....	106
Figura 43 – Resultados obtidos pela análise TG-DTG.....	110
Figura 44 – Curva do Potencial Zeta para a PA<20 µm n-mag.....	112
Figura 45 – Curvas de calibração efetuadas no UV-VIS para posteriormente efetuar a quantificação do nitrogênio amoniacal.....	115
Figura 46 – Infravermelho por transformada de Fourier do ensaio 1 descrito na Tabela 29.....	117
Figura 47 – Comparação entre os valores da porcentagem de adsorção medidos experimentalmente (■) e calculados (○) pela Equação 2.....	121

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Classificação dos Argilominerais.....	20
Tabela 2 –	Nomes comuns para os argilominerais, origem, principais constituintes e observações.....	23
Tabela 3 –	Características comuns à gênese de alguns argilominerais.....	27
Tabela 4 –	Ocorrências mundiais de palygorskita.....	30
Tabela 5 –	Propriedades da palygorskita.....	35
Tabela 6 –	Produção diária de dejetos, de acordo com a categoria dos suínos, sistema de manejo e necessidade de estrutura de estocagem por animal por mês.....	40
Tabela 7 –	Comparativo de algumas tecnologias de manejo ou tratamento, avaliadas ou desenvolvidas no Brasil, para dejetos de suínos.....	42
Tabela 8 –	Quantificação do N-amoniaco (mg L <sup>-1</sup> ) e pH especificados na literatura.....	47
Tabela 9 –	Valores máximos permitidos de nitrogênio amoniacal e pH conforme a classe da água e finalidade.....	51
Tabela 10 –	Características dos processos típicos de adsorção.....	53
Tabela 11 –	Limites de detecção (LD) para nitrogênio amoniacal em diferentes métodos.....	59
Tabela 12 –	Valores das variáveis estudadas no planejamento de experimentos 23 com ponto central.....	79
Tabela 13 –	Condições experimentais dos ensaios de adsorção, baseados no planejamento de experimentos 23, com ponto central.....	80
Tabela 14 –	Balanço de Massa das amostras PA.....	87
Tabela 15 –	Balanço de massa obtido para as amostras PB.....	88
Tabela 16 –	Composição mineralógica das amostras da Região de Guadalupe e da Fm. Alcântara.....	91
Tabela 17 –	Pesquisas relacionadas às ocorrências nacionais de palygorskita.....	93

Tabela 18 –	Origem e paragênese de algumas ocorrências/jazidas de palygorskita no mundo.....	94
Tabela 19 –	Números de ondas, bandas de atribuição e valores disponíveis nas referências bibliográficas.....	96
Tabela 20 –	Composição química em percentual dos óxidos do ROM beneficiado, PA>45 µm, PA>20 µm, PA<20 µm n-mag e PB<45 µm.....	97
Tabela 21 –	Percentuais dos principais óxidos de amostras provenientes de Guadalupe e Fm. Alcântara.....	99
Tabela 22 –	Percentuais dos principais óxidos de amostras mundiais de jazidas/ocorrências de palygorskita.....	102
Tabela 23 –	Relação entre o número de titulações, volume utilizado e o tempo de reação para a amostra ROM beneficiado.....	107
Tabela 24 –	Relação entre o número de titulações, volume titulado (mL) e tempo da reação (min) até a viragem da amostra PA<20 µm n-mag.....	108
Tabela 25 –	Capacidade de troca catiônica de amostras contendo palygorskita provenientes da região de Guadalupe.....	109
Tabela 26 –	Resultados obtidos por TG/DTG de amostras provenientes de jazidas de palygorskita de Guadalupe.....	111
Tabela 27 –	Resultados obtidos por potencial Zeta para amostras de jazidas de palygorskita de Guadalupe.....	113
Tabela 28 –	Características texturais obtidas para as amostras ROM, PA>45 µm, PA>20 µm e PA>20 µm n-mag.....	113
Tabela 29 –	Quantificação da concentração inicial (branco) e da concentração final obtidas após a adsorção de N-amoniaco pela palygorskita.....	116
Tabela 30 –	Número de ondas e as atribuições das bandas no FTIR do ensaio 01 descrito na Tabela 29.....	118
Tabela 31 –	Valores da porcentagem de adsorção (A) obtidos nos ensaios baseados no planejamento de experimentos 23, com ponto central.....	119
Tabela 32 –	Parâmetros estimados (efeito) dos valores experimentais da porcentagem de adsorção.....	120
Tabela 33 –	Dados comparativos que utilizaram a palygorskita como adsorvente	

de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .....	123
---------------------------------------	-----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1/n	Constante relacionada à heterogeneidade da superfície
ABPA	Associação Brasileira de Proteína Animal
AIPEA	<i>Association Internationale pour L'Étude dès Argile</i>
Asae	Associação Brasileira de Proteína Animal
ATP	Adenosina trifosfato
BET	Brunauer, Emmett e Teller
C/N	Relação carbono/nitrogênio
BJH	Barrett, Joyner, Halenda
C <sub>o</sub>	Concentração inicial
C <sub>i</sub>	Concentração inicial
C <sub>f</sub>	Concentração final
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
COAM	Coordenação de Análises Minerais
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COPM	Coordenação de Processos Minerais
CRC	Chemistry Education Research and Practice
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
DLS	Dejetos líquidos de suínos

DNA	Ácido desoxirribonucléico
DQO	Demanda química de oxigênio
TG-DTG	Análise termogravimétrica e termodiferencial
EDS	Energia dispersiva
ETDS	Estação Compacta de Tratamento de Dejetos de Suínos
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EDGAR	<i>Emissions Database for Global Atmospheric Research</i>
FAO	<i>Food and Agriculture Organization</i>
FBN	Fixação biológica do nitrogênio
FRX	Fluorescência de Raios X
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier
GEE	Gases do Efeito estufa
<i>GHGI</i>	<i>Global Database of Nacional Inventory</i>
IAM	Índice do Azul de Metileno
IMA	Instituto de Macromoléculas
INMETRO	Instituto de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
$K_1$	Constante de adsorção
$K_2$	Constante de dessorção
$K_F$	Constante de capacidade de adsorção de Freundlich
kg	Quilo
$K_L$	Constante de interação adsorvato/adsorvente

LAA	Laboratório de Argilas Aplicadas
mag	Magnética
MCTIC	Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações E Comunicações
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MN	Macherey-Nagel
n-mag	Não-magnética
N-não reativo	Nitrogênio não reativo
NPK	Nitrogênio, fósforo e potássio
N-reativo	Nitrogênio reativo
NT	Nitrogênio total
NTK	Nitrogênio Total Kjeldahl
PA	Identificação da amostra de palygorskita após o beneficiamento e classificação granulométrica
P.A.	Identificação “para análise”
PB	Identificação da amostra de palygorskita de trabalho
PCC	Perda por calcinação
pH	Potencial de Hidrogênio
PZC	Ponto de carga zero
$q_e$	Capacidade de adsorção do adsorvente
$q_{max}$	Capacidade máxima de adsorção
RDNA	Redução dissimilatória de nitrato a amônio

RNA	Ácido ribonucleico
SCT	Setor de Caracterização Mineralógica
SPAC	Sistema de produção de animais confinados
<i>ROM</i>	<i>Run of mine</i>
<i>ROM</i> <sub>beneficado</sub>	<i>ROM</i> obtido após o beneficiamento
Tg ano	Teragrama por ano
T.S.	Total de sólidos
TV	Total de Voláteis
UV-VIS	Ultravioleta Visível
ZS	Zetasizer Nano

## LISTA DE SÍMBOLOS

>	Maior
<	Menor
%	Percentual
$\mu$	Micrômetro
$\theta$	Fração da superfície coberta
a	Coeficientes estimados
A	Adsorção do íon amônio
Al	Alumínio
B	Boro
°C	Graus Celsius
Ca	Cálcio
Cd	Cádmio
Cl	Cloro
Cr	Cromo
Cu	Cobre
cm	Centímetros
eq	Equivalente
Fe	Ferro
g	Gramas
h	Hora

Hg	Mercúrio
H	Hidrogênio
K	Potássio
$K_b$	Constante de dissociação de basicidade
$K_w$	Constante de dissociação da água
L	Litro
m	Massa
M	Molar
$m^3$	Metros cúbicos
mg	Miligramas
Mg	Magnésio
min	Minuto
Mn	Manganês
mm	Milímetros
Mo	Molibdênio
mol	mol
nm	Nanômetro
N	Nitrogênio
N-NH <sub>3</sub>	Nitrogênio Amoniacal
Na	Sódio
Ni	Níquel
O	Oxigênio
P	Fósforo

p	Peso
Pb	Chumbo
q <sub>max</sub>	Capacidade máxima de adsorção
S	Enxofre
Si	Silício
Ti	Titânio
Ton	Toneladas
V	Vanádio
v	Volume
X <sub>i</sub>	Concentração de N-NH <sub>3</sub> , pH e tempo de adsorção.

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	14
1	<b>OBJETIVOS</b> .....	17
2	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	18
2.1	<b>Argilominerais</b> .....	18
2.2	<b>Gênese dos argilominerais</b> .....	21
2.3	<b>A descoberta da palygorskita, gênese dos argilominerais fibrosos e ocorrências nacionais</b> .....	27
2.4	<b>Características da palygorskita e algumas das suas aplicações</b> .....	34
2.5	<b>Algumas características das ocorrências brasileiras de palygorskita e suas aplicações</b> .....	36
2.6	<b>Produção nacional de suínos e a sua relação com o mercado mundial</b> .....	37
2.7	<b>Manejo e Composição dos Dejetos Líquidos de Suínos</b> .....	39
2.8	<b>O Ciclo do Nitrogênio e a distribuição das espécies NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b> .....	43
2.9	<b>Impactos ambientais da emissão de N-amoniaco em DLS: limites permitidos de N-amoniaco por classificação das águas</b> .....	48
2.10	<b>Conceito de Adsorção e Equações de Isotermas de Adsorção</b> .....	52
2.10.1	<u>Equação de Langmuir</u> .....	56
2.10.2	<u>Equação de Freundlich</u> .....	57
2.11	<b>Métodos de Quantificação do Nitrogênio Amoniacal</b> .....	58
2.12	<b>Adsorção do N-amoniaco utilizando as zeólitas e trabalhos recentes aplicando-se a palygorskita</b> .....	59
2.13	<b>Importância sobre a adsorção do amônio em dejetos líquidos de suínos</b> .....	61
3	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	62

3.1	Preparação e Beneficiamento das amostras .....	62
3.2	<b>Caracterização Mineralógica .....</b>	<b>67</b>
3.2.1	<b>Difratometria de raios X.....</b>	<b>68</b>
3.2.2	<b>Espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier.....</b>	<b>69</b>
3.2.3	<b>Espectrometria de fluorescência de raios X .....</b>	<b>70</b>
3.2.4	<b>Distribuição granulométrica.....</b>	<b>71</b>
3.2.5	<b>Microscopia eletrônica de varredura .....</b>	<b>72</b>
3.2.6	<b>Determinação da capacidade de troca catiônica .....</b>	<b>73</b>
3.2.7	<b>Análise Termogravimétrica e Termodiferencia.....</b>	<b>75</b>
3.2.8	<b>Medidas de carga superficial (potencial Zeta) .....</b>	<b>76</b>
3.2.9	<b>Análise Textural (BET e BJH) .....</b>	<b>77</b>
3.3	<b>Cálculo da Capacidade Máxima de Adsorção da Palygorskita.....</b>	<b>77</b>
3.4	<b>Planejamento Experimental e Ensaio de Adsorção.....</b>	<b>78</b>
3.5	<b>Quantificação do Nitrogênio Amoniacal.....</b>	<b>84</b>
4	<b>RESULTADOS.....</b>	<b>87</b>
4.1	<b>Beneficiamento e caracterização mineralógica.....</b>	<b>87</b>
4.1.1	<b>Difratometria de Raios X.....</b>	<b>88</b>
4.1.2	<b>Espectros no infravermelho por transformada de Fourier.....</b>	<b>95</b>
4.1.3	<b>Espectrometria de fluorescência de raios X.....</b>	<b>97</b>
4.1.4	<b>Distribuição granulométrica.....</b>	<b>104</b>
4.1.5	<b>Microscopia eletrônica de varredura.....</b>	<b>105</b>
4.1.6	<b>Análise da capacidade de troca catiônica.....</b>	<b>107</b>
4.1.7	<b>Análise termogravimétrica (TG/DTG) .....</b>	<b>110</b>

4.1.8	<b>Medidas de carga superficial (potencial Zeta)</b> .....	111
4.1.9	<b>Análise Textural</b> .....	113
4.2	<b>Resultados dos Ensaios de Adsorção</b> .....	114
	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	125
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	127

## INTRODUÇÃO

A expansão nacional suinícola iniciou-se em meados de 1970 através da implementação do sistema de produção de animais confinados (SPAC) aumentando o número de animais por área (BONITO, 2015). Os dados apresentados no Relatório Anual da Associação Brasileira de Proteína Animal (ABPA), ano-base 2021, mostraram que a produção brasileira foi de 4,701 milhões de toneladas, a produção nacional de carne suína teve um acréscimo, nos últimos 11 anos, de 1,464 milhões de toneladas (ABPA, 2022).

No *ranking* mundial de produção suinícola, o Brasil ocupa a quarta posição com 4.701 mil de toneladas, sendo os três maiores produtores a China com 48.850 mil toneladas, a União Européia (UE-28) com 23.680 mil toneladas e os Estados Unidos com 12.568 mil toneladas. Os quatro maiores exportadores de carne suína são representados pela União Européia (UE-28) com 5.050 mil toneladas, Estados Unidos com 3.215 mil toneladas, Canadá com 1.480 mil toneladas e o Brasil com 1.137 mil toneladas (ABPA, 2022).

O sistema de produção por confinamento de animais (SPCA) permite ganhos de escala e produtividade, sendo adotado o manejo dos dejetos para a retirada da granja, através de lavagens sucessivas das baias, transformando-os em dejetos líquidos de suínos (DLS), que posteriormente são retirados através de um sistema canalizado e acondicionados em lagoas anaeróbias (DARDORA et al., 1998; PERDOMO et al., 2001; KUNZ; PALHARES, 2004; XU et al., 2019).

O principal tipo de manejo do DLS, após ser submetido às lagoas anaeróbias, são através das fertirrigações no solo devido a sua composição abundante dos macronutrientes nitrogênio, fósforo e potássio (NPK), com proporções médias em N:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:K<sub>2</sub>O em 1,9:1,6:1,0, tais compostos são essenciais para o crescimento dos vegetais, sendo uma alternativa de baixo custo em substituição aos fertilizantes inorgânicos (PERDOMO et al., 2001; VIEIRA, 2017; GATIBONI; NICOLOSO, 2019).

A fertirrigação excessiva de DLS poderá ultrapassar a demanda que será captada pelas culturas nos solos e, assim, exceder a capacidade de nitrificação/desnitrificação efetuadas pelas bactérias, ocasionando a lixiviação de

$\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$ , sendo o último em maior frequência por ser a forma nitrogenada mais oxidada e com menor preferência de ser sintetizada pelos microorganismos e vegetais (CARMO, 2011; VIERA, 2017; CADONÁ et al., 2018).

O nitrogênio amoniacal é um dos principais constituintes presentes nas lagoas anaeróbias e caracteriza-se por apresentar a forma ionizada amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) e o gás amônia ( $\text{NH}_3$ ), o equilíbrio entre essas espécies dependerá das características físicas e químicas dos corpos d'água, elevações do pH ou da temperatura (PERDOMO et al., 2001; CAMPOS et al., 2010).

A remoção do amônio contido em efluentes reais e sintéticos de dejetos líquidos de suínos e em leiras de compostagem é efetuada aplicando as zeólitas, principalmente, a clinoptilolita como adsorvente. A utilização do argilomineral palygorskita em substituição às zeólitas, mostra-se uma alternativa interessante no que tange a redução dos custos de tais processos, visto que, zeólitas precisam ser sintetizadas, como por exemplo utilizando-se as cinzas de carvão (KITHOME et al., 1998; SARDÁ, 2006; HIGARASHI et al., 2008; ZHANG et al., 2012; STELLATO et al., 2014; GIACOMINI et al., 2014; CHEN et al., 2014; PRADO et al., 2018; LI et al., 2019; SUN et al., 2020).

A palygorskita é um argilomineral do tipo 2:1, apresentando uma folha octaédrica compartilhada com duas folhas tetraédricas, com fórmula química  $(\text{Mg,Al})_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , o seu arranjo estrutural propicia a formação de microcanais e microporos resultando em uma alta superfície específica (125 a 210  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) com excelente capacidade de sorção, suas propriedades físico-químicas e características relacionadas à área de superfície, porosidade, desidratação, fases de alta temperatura e centros ativos de sorção, atribuem ao argilomineral diversas aplicações industriais e ambientais que são classificadas em sortivas, reológicas e catalíticas (MURRAY, 2007; ÁLVAREZ et al., 2011; ZHUANG et al., 2017; SIMÕES et al., 2017; HE et al., 2019; OTUNOLA, OLOLADE, 2020).

As ocorrências brasileiras da palygorskita são encontradas na Formação Alcântara, bacia de São Luís e os principais depósitos relacionados às Formações Poti, Piauí e Pedra de Fogo na bacia do Parnaíba, geograficamente localizados no município de Guadalupe, Piauí. Os corpos estão distribuídos em uma área de aproximadamente, 70  $\text{km}^2$ , com mais de 500 m de comprimento e espessuras de até 17 m (REZENDE, 1997; RODRIGUES; ANGÉLICA, 2014).

O presente estudo propõe a caracterização e o beneficiamento de uma nova ocorrência de palygosrkita, proveniente da região de Guadalupe, bem como avaliar a capacidade adsortiva dessa amostra para N-amoniacal presente em DLS.

## 1 OBJETIVOS

### Objetivos Gerais

O propósito desta pesquisa foi caracterizar e beneficiar uma amostra de palygorskita, de uma nova ocorrência mineral, proveniente da região de Guadalupe/PI-Brasile avaliar a sua aplicação na adsorção de íons amônio contidos em efluentes aquosos sintéticos.

### Objetivos Específicos

Esta pesquisa foi desenvolvida em três fases, descritas a seguir:

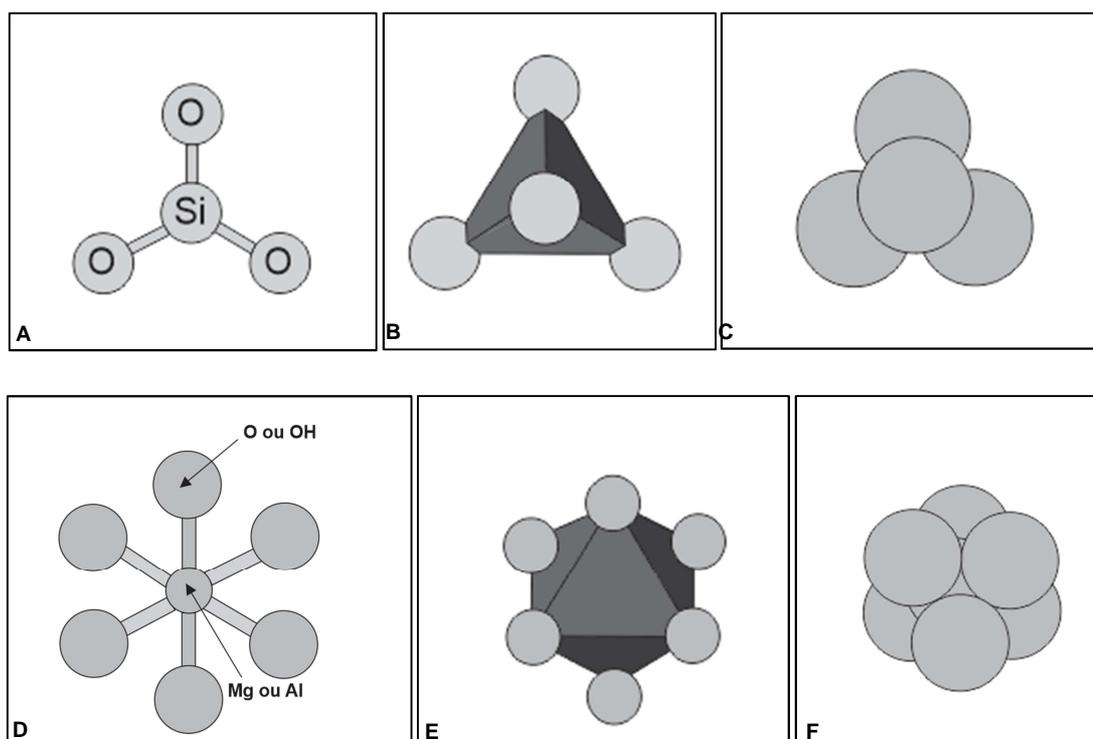
- a) Avaliar as etapas de beneficiamento na remoção de impurezas contidas na palygorskita de Guadalupe/Piauí.
- b) Determinar as características que permitem a aplicação industrial da amostra.
- c) Avaliar a capacidade adsortiva da palygorskita na remoção do amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) em efluentes sintéticos.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Argilominerais

Argilominerais são silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, possuindo um arranjo em camadas (filossilicatos) formados através do agrupamento de unidades estruturais básicas compostas por tetraedros de silício e oxigênio [Figuras 1(A), (B), (C)] e octaedros de alumínio ou de magnésio e de hidroxilas ou de oxigênio [Figuras 1(D), (E), (F)]. Nos tetraedros, o Si pode ser substituído isomorficamente por  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  e nos octaedros podem ocorrer substituições isomórficas do  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  (GUGGENHEIM, MARTIN, 1995; MURRAY, 2007).

Figura 1 – Unidades estruturais básicas tetraédricas e octaédricas dos argilominerais

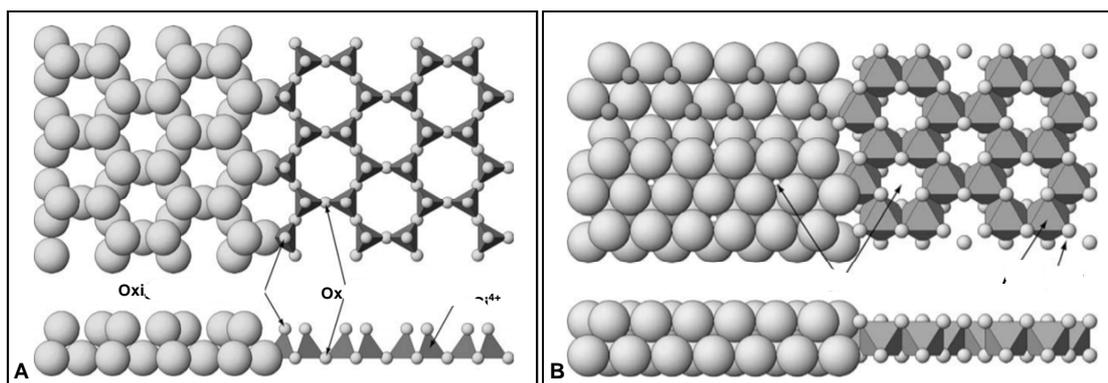


Legenda: Unidade Tetraédrica: (A) Modelo de esferas e bastões, (B) Modelo poliédrico e (C) Empacotamento de esferas. Unidade Octaédrica: (D) Modelo de esferas e bastões, (E) Modelo poliédrico e (F) Empacotamento de esferas.

Fonte: Modificado de Schulze (2005).

A estrutura lamelar dos argilominerais, conforme a *Association Internationale pour L'Étude des Argile* (AIPEA), é representada pela ligação dos tetraedros, formando uma folha tetraédrica, Figura 2A e a ligação dos octaedros formando uma folha octaédrica, Figura 2B, o agrupamento dessas folhas, formam as camadas, sendo a camada 1:1 composta por uma folha octaédrica e uma tetraédrica e a camada 2:1 composta por uma folha octaédrica central entre duas folhas tetraédricas o “material intercamada” geralmente podem consistir em cátions, cátions hidratados, material orgânico, octaedros de hidróxido e/ou hidróxido de folhas octaédricas (GUGGENHEIM et al., 2006; BERGAYA, LAGALY, 2013).

Figura 2 – Modelos de empacotamento de esferas e poliédricos para as folhas octaédricas e tetraédricas.



Legenda: (A) Modelo de empacotamento de esferas e poliédrico para a folha tetraédrica (T) e (B) Modelo de empacotamento de esferas e poliédrico para a folha octaédrica.

Fonte: Modificado de Schulze (2005).

A composição das folhas octaédricas e tetraédricas, o arranjo e a variabilidade do material intercamada são responsáveis por diferenças nas propriedades físicas e químicas dos argilominerais permitindo que esses sejam classificados em grupos conforme especificado na Tabela 1 (MURRAY, 2007; HOWARD, LEKSE, 2018).

Tabela 1 – Classificação dos argilominerais e algumas das suas características

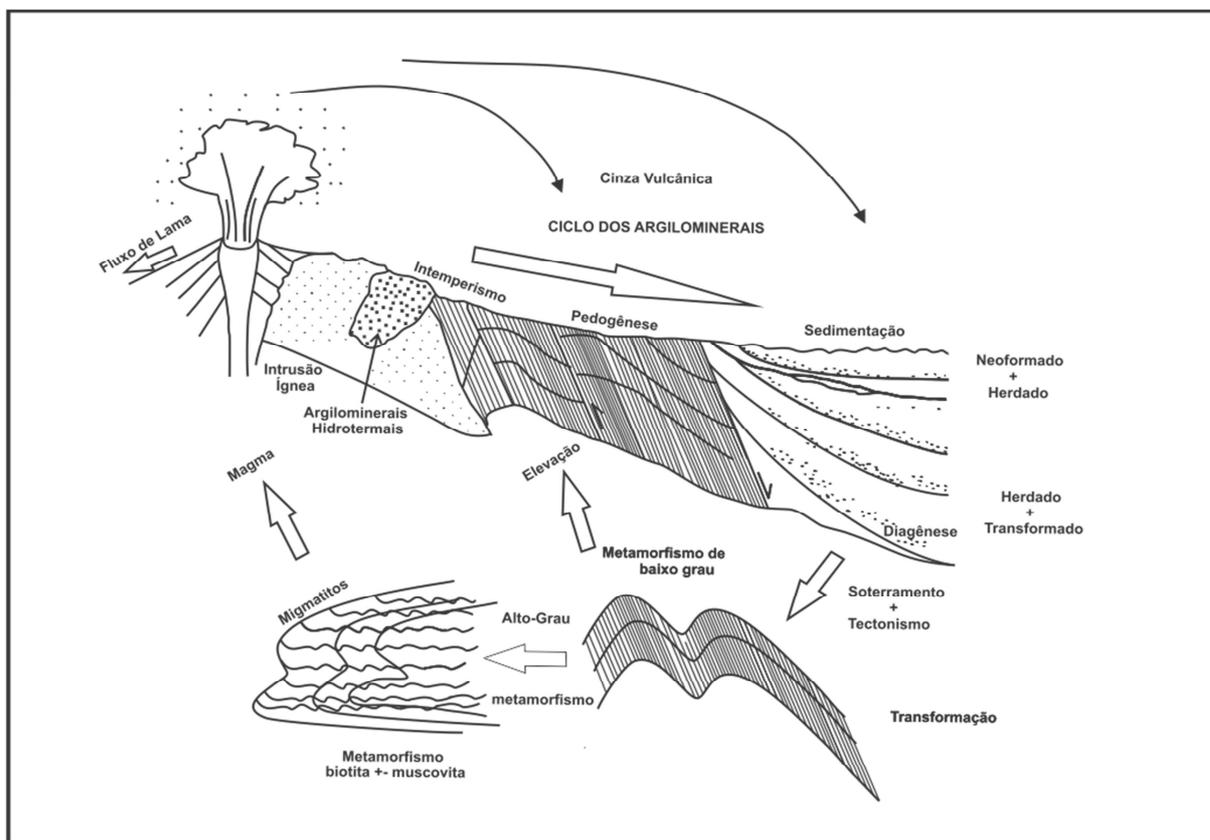
Classificação dos Argilominerais		
<p>A. Dois tipos de camadas (estruturas em folhas compostas por uma folha de tetraedro de sílica e uma folha com octaedros de alumínio).</p> <p>B. Tipo de três camadas (estrutura em folhas compostas por duas camadas de tetraedros de sílica e uma camada dioctaédrica central ou trioctaédrica)</p> <p>C. Tipos regulares de camadas mistas (ordenada por empilhamento de camadas alternadas de diferentes tipos)</p> <p>D. Tipo de Estruturas em Cadeia (ligações tipo da hornblenda contendo ligações de tetraedros de sílica ligados com grupos octaedrais de oxigênio e hidroxilas contendo átomos de Al e Mg)</p>	<p>1. Equidimensional</p> <p><b>Grupo da Caulinita</b> Caulinita, dickita, nacrita</p> <p>1. Estrutura expansiva</p> <p>a. Equidimensional</p> <p><b>Grupo da Esmectita</b> Montmorillonita sódica, montmorillonita cálcica e beidellita Vermiculita</p> <p>b. Alongado Esmectita, Nontronita, saponita, hectorita</p> <p><b>Grupo da Clorita</b></p> <p>Sepiolita Palygorskita (Atapulgita)</p>	<p>2. Alongado</p> <p>Halloysita</p> <p>2. Estrutura não-expansiva</p> <p><b>Grupo da Illita</b></p>

Fonte: Modificado de Murray (2007).

## 2.2 Gênese dos argilominerais

Os argilominerais ocorrem em ambientes geológicos distintos associados a crostas e solos intemperizados, sedimentos continentais e marinhos, depósitos vulcânicos, campos geotérmicos, rochas alteradas por atividades tectônicas e em rochas de baixo grau metamórfico. Merriman (2005) *apud* Galán e Ferrell (2013), a Figura 3, delineou o ciclo dos argilominerais envolvendo seis processos associados à dinâmica interna e externa do planeta, sendo: (i) associado à cristalização da solução, equivalente a autigênese ou neoformação; (ii) substituição por argilominerais; (iii) intemperismo dos minerais e rochas silicáticas, (iv) intemperismo de outros argilominerais (v) diagênese, reconstituição e troca de íons e (vi) alteração hidrotermal de minerais e de rochas (GALÁN, FERRELL, 2013; ZHOU, KEELING; 2013).

Figura 3 – Ciclo dos Argilominerais e ambientes geológicos.



Fonte: Modificado de Galán e Ferrell (2013).

A origem detrítica é predominante no processo de geração dos argilominerais sendo a autigênese correspondente a cerca de 10% através da alteração da crosta oceânica basáltica ou alteração hidrotermal gerando minerais ricos em Fe e/ou Mg, incluindo várias espécies de esmectitas (nontronita, saponita), micas (celadonita), cloritas e argilominerais fibrosos como a palygorskita e a sepiolita. É comum na literatura termos associados aos argilominerais como “ball clay”, “bentonitas” dentre outros, Tabela 2, podendo apresentar uma associação com um ou mais argilominerais (FAGEL, 2007; GALÁN, FERRELL, 2013; BERGAYA, LAGALY, 2013).

Tabela 2 - Nomes comuns para os argilominerais, origem, principais constituintes e observações.

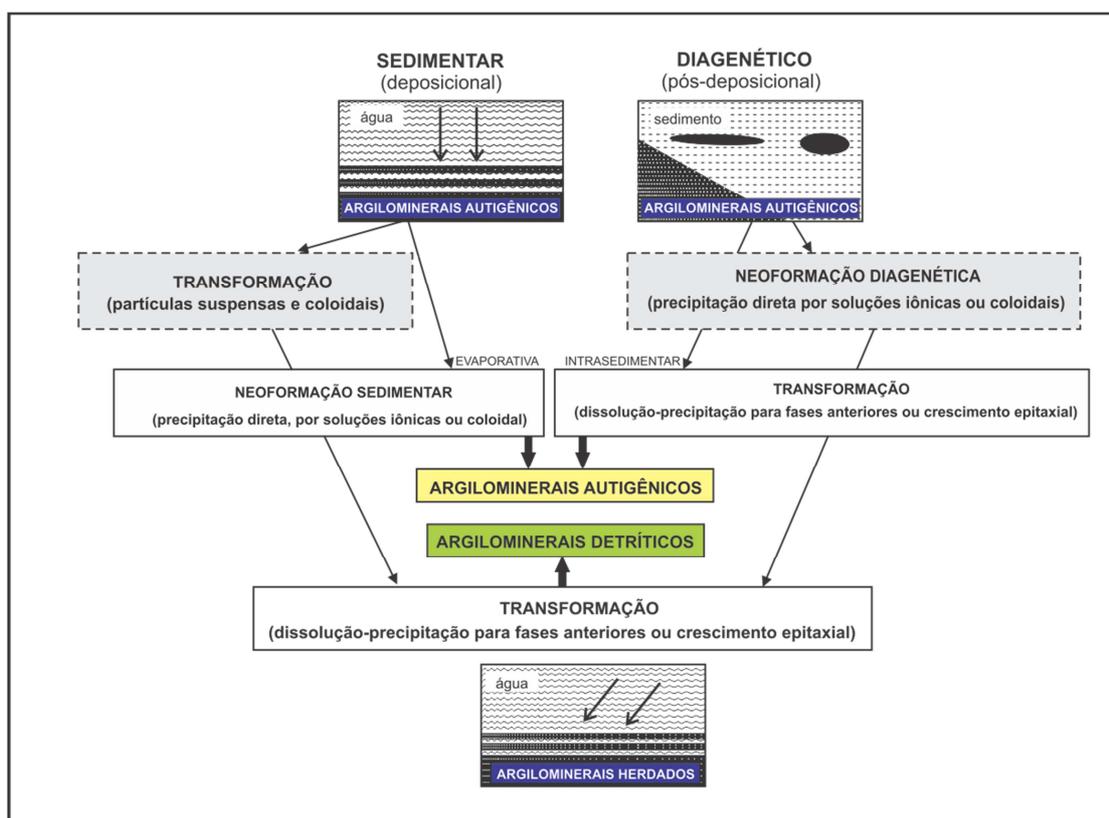
Nomes comuns para os argilominerais	Origem	Principais argilominerais constituintes	Observações
<i>Ball clay</i>	Sedimentar	Caulinita	Alta plasticidade, queima branca
Bentonita	Alteração de rocha vulcânica ou autigênica	Montmorillonita	
<i>Bleaching earth</i>	Bentonita ativada por ácido	Montmorillonita decomposta	
Argila comum	Sedimentar ou por intemperismo	Várias, frequentemente illita/esmectita em camadas mistas	Uso geral para cerâmicas excluindo porcelanas
<i>China Clay</i>	Hidrotermal	Caulinita	Caulins plásticos de Cornwall
<i>Fire Clay</i>	Sedimentar	Caulinita	Plásticas, alta refração
<i>Flint clay</i>	Sedimentar com subsequente diagênese	Caulinita	Não-plásticas, usada para refratários
<i>Terra fuller</i>	Sedimentar, residual ou hidrotermal	Montmorillonita, algumas vezes palygorskita, sepiolita	
Caulim primário	Residual ou por alteração hidrotermal	Caulinita	
Caulim secundário	Sedimentar autigênica	Caulinita	
Argila refratária	Sedimentar autigênica	Caulinita	Com baixos níveis de Fe, álcalis e cátions álcali-terrosos para

Laponita	Na maioria das vezes montmorillonita	refratários Termos supérfluos para argilominerais usados para nanocompósitos
----------	---	---

Fonte: Modificado de Bergaya e Lagaly, 2013.

A autigênese relaciona-se a processos de neoformação e transformação, o primeiro relaciona-se a cristalização de uma nova estrutura mineral a partir de íons simples ou complexos, no qual não há herança de uma estrutura mineral pré-existente. Já a transformação é a formação de um novo mineral no qual parte ou toda a estrutura pré-existente é herdada. No ambiente sedimentar a transformação relaciona-se principalmente à diagênese, enquanto a neoformação pode levar a ambientes singenéticos (deposicionais) e diagenéticos. A Figura 4 representa um bloco diagrama da origem dos argilominerais autigênicos e a sua relação com os argilominerais detríticos em ambientes sedimentares ediagenéticos (POZO, CALVO, 2018).

Figura 4 – Bloco diagrama da origem dos argilominerais detríticos e autigênicos.

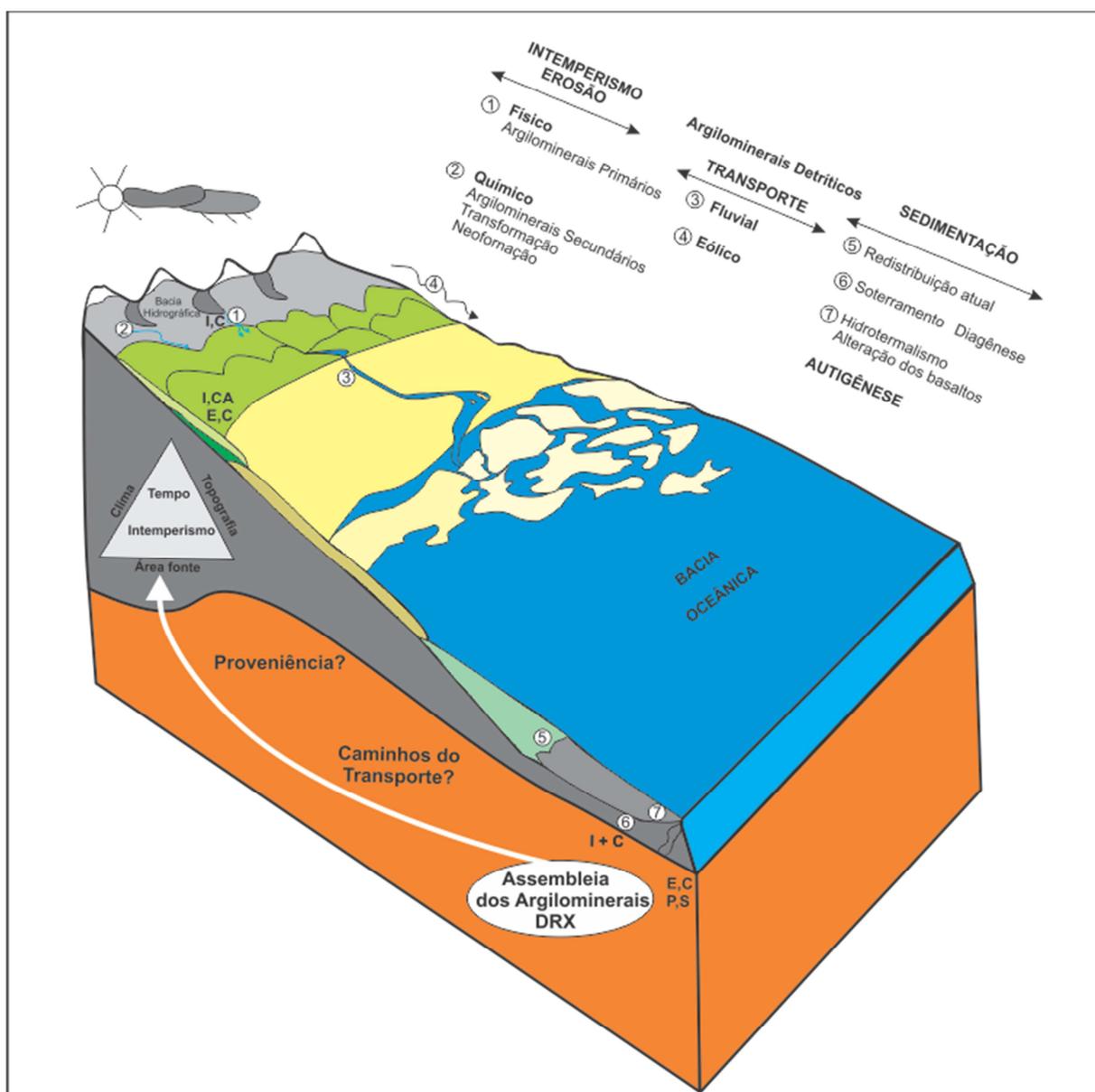


Fonte: Modificado de Pozo e Calvo, 2018.

Nos sedimentos marinhos, os argilominerais podem ser utilizados para decifrar mudanças climáticas na área fonte, na intensidade do agente de transporte e nas correntes oceânicas que dispersam o aporte terrígeno. A Figura 5 mostra os controles primários na composição de assembleias de argilominerais geralmente

identificados através da difratometria de raios Xe a Tabela 3 especificam características definidas por Galán (2006) *apud* Galán e Ferrell (2013) para a gênese de alguns argilominerais (FAGEL, 2007; GALÁN, FERRELL, 2013).

Figura 5 – Controles primários na composição das assembleias dos argilominerais.



Legenda: I: Illita, C: clorita, E: esmectita, CA: caulinita, C: clorita, P: palygorskita e S: sepiolita.

Fonte: Fagel, 2007.

Tabela 3 - Características comuns à gênese de alguns argilominerais.

Argilomineral	Gênese
Illita	Herdada de rochas e de outros materiais, onde se formaram condições de pressão e de temperatura diferentes das existentes na superfície da Terra.
Esmectita	Pode se formar nos solos quando os seguintes fatores se reúnem: rochas ricas em base, má drenagem, topografia baixa, pH alto, alta atividade de sílica e abundância de cátions básicos.
Vermiculita	Forma-se pelo intemperismo de micas, principalmente, a partir da biotita ou muscovita pela liberação do $K^+$ na intercamada e a oxidação de $Fe^{3+}$ . A decomposição da hidroxila da intercamada nas folhas da clorita é outra forma de obter a vermiculita.
Clorita	É um argilomineral herdado comum em solos e crostas intempéricas que se transforma facilmente em clorita-vermiculita e vermiculita. A clorita também pode ser formada pedogenicamente pela intercalação de óxidos de Al hidróxidos em esmectita pré-existente, vermiculita ou interestratificada por minerais expansivos.
Caulinita	Pode ser neoformada, transformada, ou herdada em solos. Chuvas abundantes e boas condições de drenagem são propícias à sua formação.
Halloysita	Ocorre frequentemente como um mineral neoformado em crostas intempéricas desenvolvidas em rochas vulcânicas ácidas.
Palygorskita e Sepiolita	Argilominerais fibrosos que ocorrem em solos e paleossolos sendo geralmente neoformados.

Fonte: Galán; Ferrell, 2013.

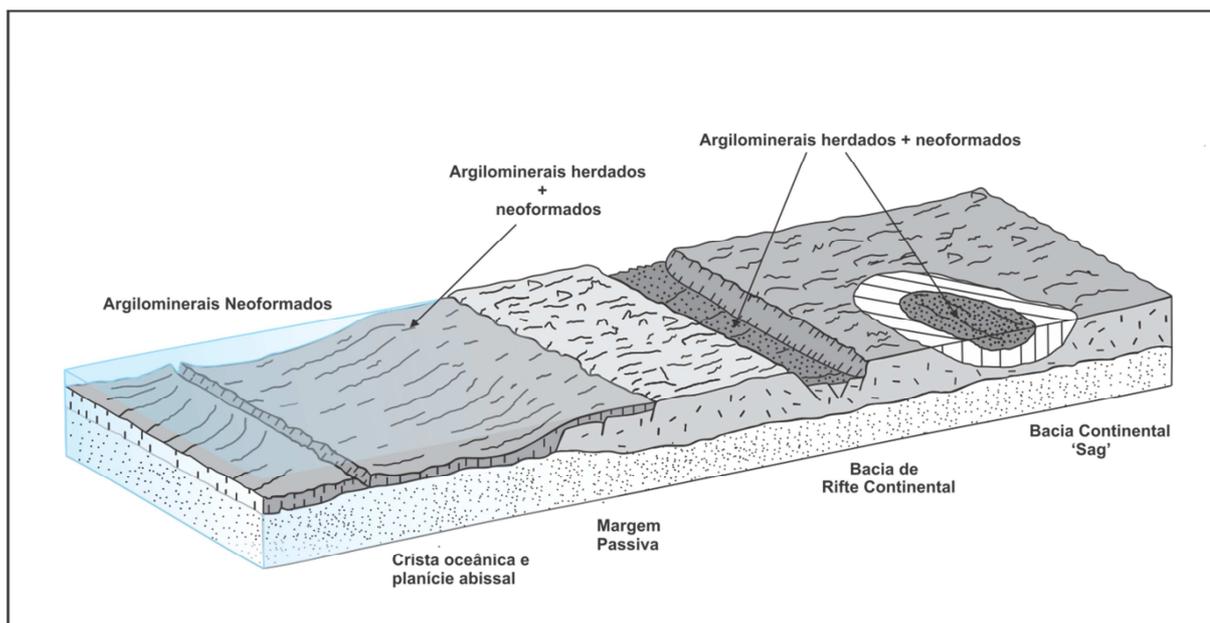
### 2.3 A descoberta da palygorskita, gênese dos argilominerais fibrosos e ocorrências nacionais.

A palygorskita foi descoberta em 1862 por Ssaftschenkov na “Série Palygorsk”, nos Montes Urais (Rússia), surgindo assim, o nome do argilomineral. Posteriormente, Lapparantem 1935, encontrou um argilomineral com características similares a palygorskita, porém, achando-se tratar de um novo argilomineral propôs o nome atapulgite devido ao local que foi encontrado, em Attapulgu, estado da Georgia nos Estados Unidos. Através das análises das imagens obtidas por

microscopia eletrônica de varredura, verificou-se tratar do mesmo argilomineral. Atualmente a AIPEA adotou o nome palygorskita (COIMBRA, 1991; MURRAY et al., 2011).

O grupo da palygorskita-sepiolita inclui os minerais palygorskita, sepiolita, falcondoita, kalifersita, loughlinita, raita, tuperssuatsiaita e yofortierita (GALÁN, SINGER, 2011). A palygorskita e a sepiolita são argilominerais fibrosos, caracterizados por uma composição de silicatos de magnésio hidratados, com substituições isomórficas parciais do magnésio por alumínio e/ou ferro, apresentando uma estrutura cristalina semelhante à dos anfibólios. Ocorre gradação no quimismo entre estes dois argilominerais, havendo, na sepiolita maior substituição de  $Al^{3+}$  por  $Mg^{2+}$  na camada octaédrica. A gênese da palygorskita e da sepiolita está associada a três ambientes geotectônicos diferentes (Figura 6): (i) em mares e lagos epicontinentais e interiores como sedimentos químicos ou pela reconstituição de argilominerais sedimentares anteriores; (ii) no oceano aberto em associação com bacias de ante-arco e nas cristas oceânicas por alteração hidrotermal de vidros basálticos, sedimentos vulcanoclásticos ou argilominerais existentes e (iii) em solos calcários por cristalização direta (COIMBRA, 1991; MERRIMAN, 2005 *apud* GALÁN, POZO, 2011).

Figura 6 – Argilominerais neoformados em bacias de plataforma rasa na margem passiva, bacias de riftes continentais e bacias continentais “sag”.



Fonte: Alterado de Galán; Pozo, 2011.

A palygorskita e a sepiolita podem formar-se através de processos autigênicos e diagenéticos, sendo as condições evaporíticas provocando a neoformação sedimentar (precipitação) da sepiolita enquanto que a diagênese de sedimentos de grãos finos é frequentemente relacionada à formação da palygorskita através da transformação de argilominerais contendo Al, sob exposição subaerial, paleossolos de argilominerais Mg ou depósitos retrabalhados, a Tabela4 mostra as principais ocorrências de palygorskita no mundo (GALÁN, POZO, 2011).

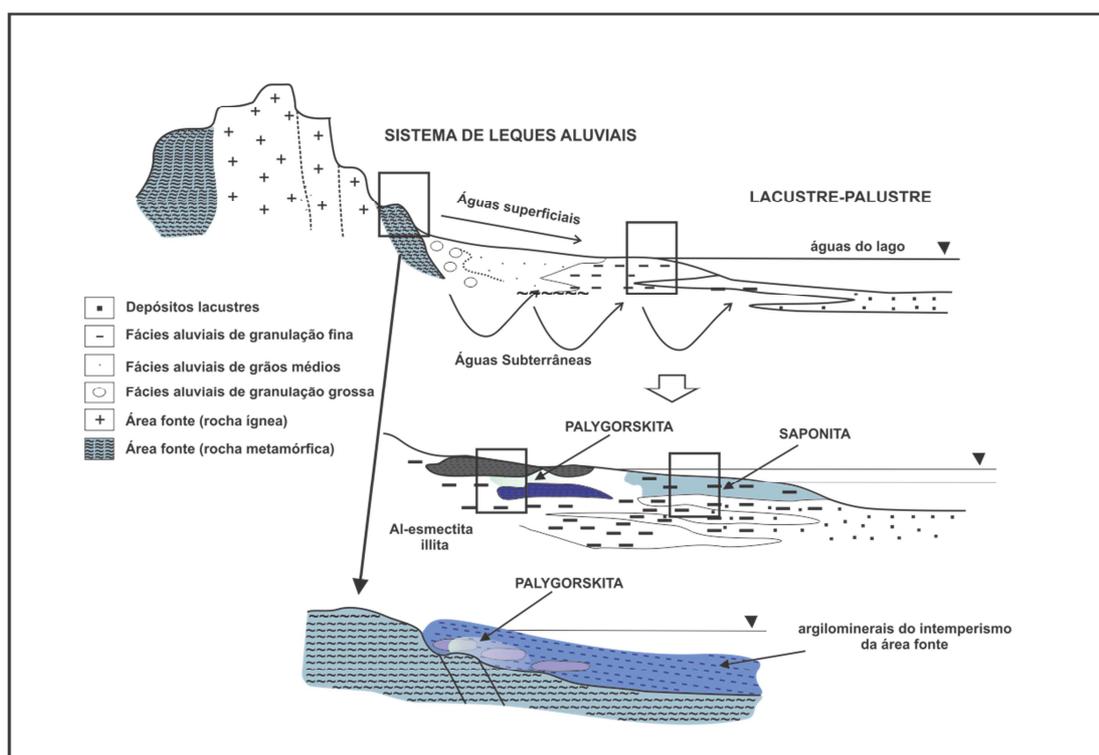
Tabela 4 - Ocorrências mundiais de palygorskita.

Depósito (País, Idade)	Argilomineral fibroso (Espessura)	Assembléia das litofácies	Associação Mineralógica	Ambiente	Origem
Bercimuel (Espanha) Mioceno	Palygorskita 1-1,5m Duas camadas	Silte, Argila, Calcrete	Paygorskita (illita, caulinita, quartzo, esmetita, camadas mistas)	aluvial	Diagenético (dissolução-precipitação), Al-esmetita.
Torrejón El Rubio (Espanha) Paleógeno	Palygorskita 0,5-4 m Uma camada	Marga, arcósio, cascalho	Palygorskita (illita, sepiolita, clorita, dolomita, saponita, quartzo e feldspato)	Lacustre-paluste (perfil de alteração)	Diagenético (dissolução- precipitação), clorita
Andhra Pradesh (Índia) Paleógeno	Palygorskita 0,5-3 m	Limonita, chert, marga, arenito	Palygorskita (?)	lacustre	Diagenético (dissolução- precipitação), illita
Lago Nerramyne (Austrália)	Palygorskita 4-9 m Palygorskita até 2 m	Argila, dolomita	Palygorskita (?) Palygorskita (illita, esmetita, dolomita)	Lacustre lacustre	Não definido
Paleocanal Garford (Austrália) Mioceno	Palygorskita 3-6 m	Argila, cinza basáltica	Palygorskita (esmetita > quartzo ≥ sepiolita, mica, dolomita)	Lacustre-fluvial (perfil de alteração)	Diagenético (cinza basáltica e basalto)
Cuanshan (China) Mioceno	Palygorskita 10-18 m	Argila, areia	Palygorskita(?)	lacustre	Diagenético (areais saponíticas, rochas ultramáficas).

Fonte: Modificado de Galán e Pozo, 2011.

A alteração de rochas como basaltos, gabros, peridotitos, rochas metamórficas (ardósias e serpentinitos), minerais como dolomita e magnesita podem ser fontes de Mg, Si e Al, podendo percorrer distâncias variáveis e posteriormente acumular-se em bacias. Tais processos são correlacionáveis as fácies de leques aluviais, longos períodos de exposição subaérea típicos desse ambiente favorecendo a formação da palygorskita e produzindo a precipitação da calcita. Nas áreas próximas ao lago, em particular nas camadas de lama onde a água tende a ser mais alcalina, a transformação de esmectita aluminosa em saponita seriam predominantes ao invés de formar a palygorskita, a Figura 7, mostra um perfil representativo para a formação da palygorskita e da saponita (POZO, CALVO, 2018).

Figura 7 – Perfil representativo proposto para a formação dos depósitos de palygorskita e saponita em ambientes sedimentares continentais.



Fonte: Pozo; Gálan, 2015 *apud* Pozo; Calvo, 2018.

As ocorrências nacionais de palygorskita e sepiolita foram caracterizadas em quatro grupos conforme a sua respectiva gênese, sendo o Grupo 1 identificado pela paragénese palygorskita-esmectita; o Grupo 2 paragénese sepiolita; o Grupo 3 associado a deposição em sabkha litorâneo e o Grupo 4 relacionado a deposição em sabkha continental (COIMBRA, 1991; REZENDE, 1997).

O Grupo 1 está associado ao hidrotermalismo em rochas básicas (vulcânicas e hipoabissais), cujo argilomineral encontra-se preenchendo grandes cavidades de um derrame de basalto vesicular, apresentando também os minerais calcedônia, esmectita, calcita e montmorillonita ferrífera (nontronita) (COIMBRA, 1991).

O Grupo 2 apresenta a ocorrência da sepiolita associada ao preenchimento de fraturas de rochas magnesianas, como por exemplo Boggiani et al. (1985) *apud* Coimbra (1991) que identificaram esse argilomineral preenchendo fraturas de espessuras centimétricas em camadas de dolomito intercaladas com folhelhos e silexitos da Formação Irati (Perminano da Bacia do Paraná).

O Grupo 3 caracteriza-se pela presença da palygorskita em sabkha litorâneo, subdivido em dois subgrupos, o primeiro associa-se a planícies de maré, relacionados aos calcários formados por breves incursões marinhas registrados nas formações Poti, Piauí e Pedra de Fogo da bacia sedimentar do Parnaíba. O segundo subgrupo identifica-se pela ocorrência da palygorskita em ambiente evaporítico, presente na Formação Motuca, sendo a palygorskita e a esmectita consideradas como neoformadas em ambiente alcalino rico em Mg e Si, cuja presença de Al nas soluções favoreceram as paragêneses esmectita e palygorskita-esmectita (COIMBRA, 1991).

O Grupo 4 possui ocorrências de palygorskita e sepiolita em sabkha continental, subdivido em dois subgrupos. O subgrupo 1 contém a palygorskita em calcretes (bajada), presentes na Formação Caatinga (Cenozóico-Estado da Bahia) associado a esmectita e illita. O subgrupo 2 apresenta uma paragênese sepiolita-palygorskita em ambiente de *playa lake* no Grupo Bauru (COIMBRA, 1991).

A divisão em quatro grupos das ocorrências nacionais de palygorskita e sepiolita especificada por Coimbra (1991) permitem uma regionalização de ambientes geológicos que contém esses argilominerais, a palygorskita também ocorre em níveis pelíticos da Formação Alcântara na bacia de São Luis-Grajaú, destaca-se que as principais jazidas da palygorskita estão localizados na região de Guadalupe, estado do Piauí identificada pelo Subgrupo 1 do Grupo 3 (REZENDE 1997; AMORIM, ANGÉLICA, 2011).

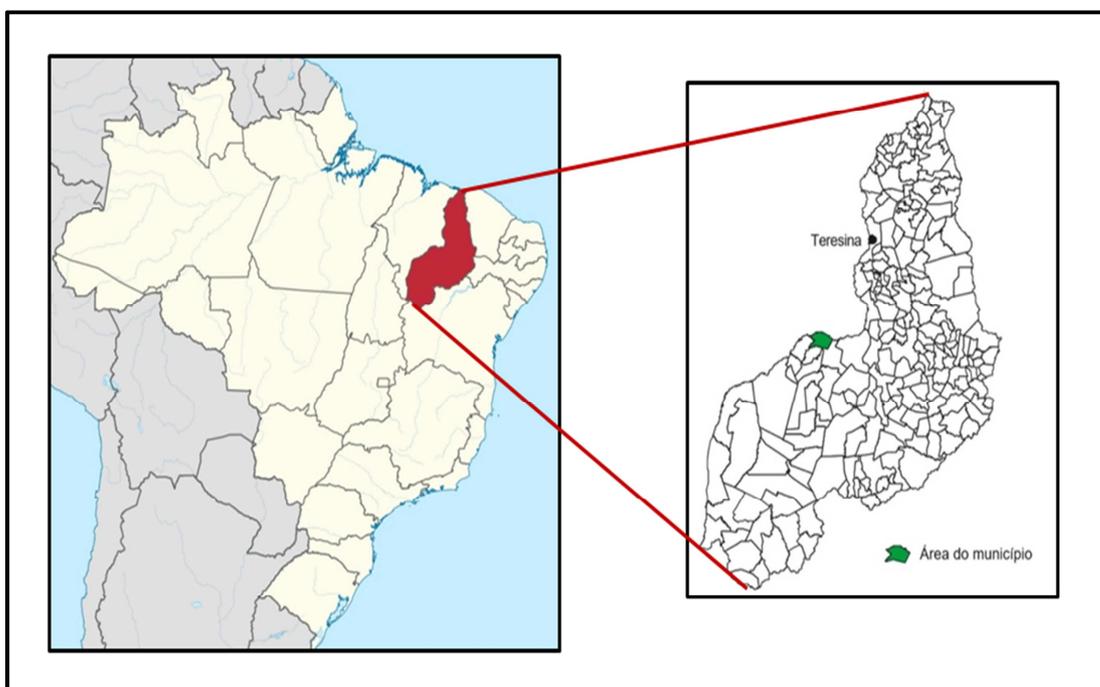
A palygorskita na região de Guadalupe ocorre em uma área de cerca de 700 km<sup>2</sup>, em corpos que alcançam mais de 500 metros de comprimento e espessuras da ordem de, até 17 metros situando-se em torno da cota de 200 metros, sendo a zona

mineralizada individualizada em três fácies distintas denominadas São Pedro, Terra Branca e Cemitério (REZENDE, 1997).

A fácies São Pedro caracteriza-se pelo minério do tipo maciço, com coloração esbranquiçada, cinza ou esverdeada, nas localidades de São Pedro, Canabrava e Grotão do Angico, a palygorskita encontra-se associada à caulinita, esmectita, illita, clorita, grãos de quartzo, nódulos e concreções de sílex, dentritos e películas de manganês e, mais raramente, dolomita. A fácies Terra Branca ocorre apenas na localidade homônima e diferencia-se da São Pedro, pela presença de calcita, em proporções de 60% e pelo registro fossilífero (gastrópodes e algas clorofíceas). A fácies Cemitério possui uma mineralogia similar as outras duas fácies encontrando-se na região de Boa Vista (REZENDE, 1997).

A pesquisa está sendo realizada com uma amostra proveniente de uma jazida de palygorskita na região de Guadalupe (PI), a Figura 8 mostra a localização geográfica do município.

Figura 8 - Localização geográfica do município de Guadalupe, Piauí, Brasil.

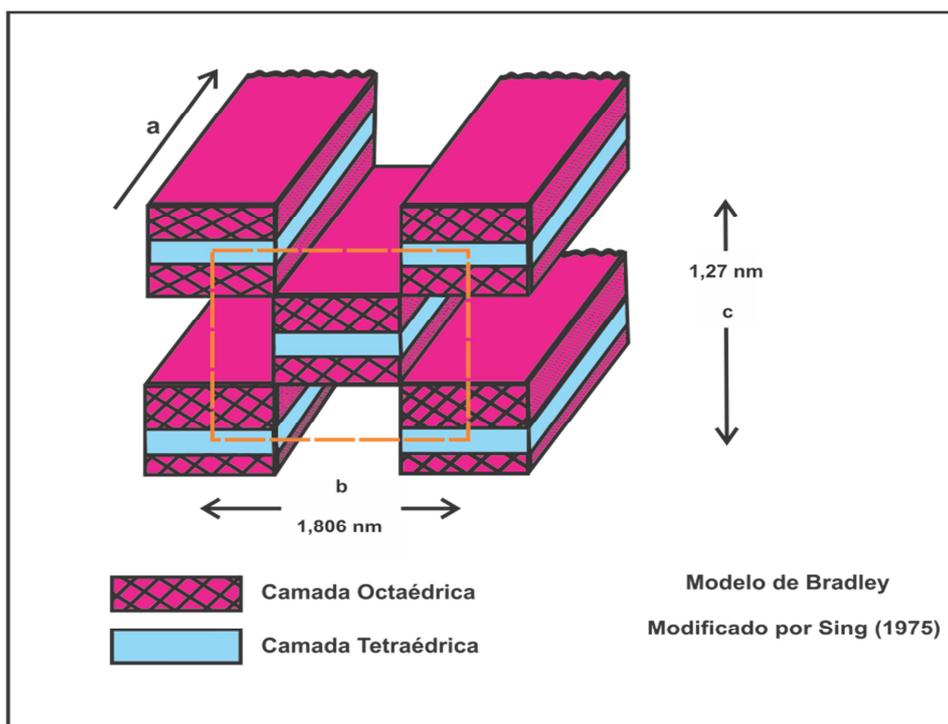


Fonte: Modificado de Aguiar et al., 2004.

## 2.4 Características da palygorskita e algumas das suas aplicações

A palygorskita é um argilomineral não planar, de morfologia fibrosa, do tipo 2:1. Apresenta folhas octaédricas contínuas em apenas uma dimensão (formando fitas assemelhadas à estrutura em cadeias dos piroxênios e afilbólios) e folhas tetraédricas também divididas em forma de fita por inversão, com os oxigênios apicais apontando alternadamente para cima e para baixo, em fitas adjacentes, mas ainda ligadas. Essa configuração gera uma estrutura porosa cujos canais contêm cátions trocáveis e moléculas de água conforme descrito por Oliveira (2004) e Murray (2007). A Figura 9 mostra a estrutura do tipo 2:1 do argilomineral.

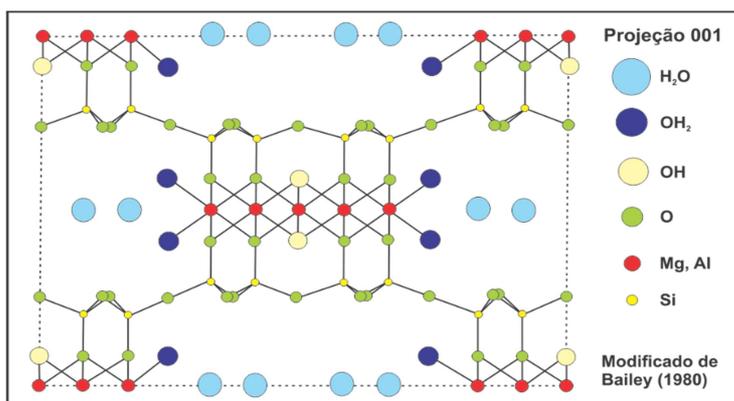
Figura 9 - Estrutura do tipo 2:1 da palygorskita.



Fonte: Modelo de Bradley modificado por Sing, 1975.

A fórmula química da palygorskita é representada por  $(\text{Mg,Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , onde o alumínio e o magnésio encontram-se em proporções iguais e sua estrutura pode apresentar substituições isomórficas parciais do magnésio por alumínio e/ou ferro (RODRIGUES et al., 2014). A Figura 10 mostra a estrutura da palygorskita.

Figura 10 - Estrutura da palygorskita.



Fonte: USDS, 2001.

A palygorskita é considerada uma argila especial devido ao seu hábito fibroso que lhe atribui propriedades físico-químicas únicas e características importantes relacionadas à área de superfície, porosidade, desidratação, fases de alta temperatura e centros ativos de sorção. As suas aplicações industriais podem ser classificadas em sortivas, reológicas e catalíticas. A Tabela 5 descreve as propriedades da palygorskita (ÁLVAREZ et al., 2011).

Tabela 5 - Propriedades da palygorskita.

Propriedades da Palygorskita	
Forma da Partícula	Canais/agulhas
Comprimento (µm)	0,2-2,0
Largura (Å)	100-300
Espessura (Å)	50-100
Dimensão dos canais (Å)	3,7x6,4
Área Superficial BET N <sub>2</sub> (m <sup>2</sup> /g)	150
Gravidade específica (g/cm <sup>3</sup> )	2,0-2,3
Capacidade de troca catiônica (meq/100 g)	Maior que 25
Ponto de fusão (°C)	1.550
Viscosidade Brookfield (Viscosidade dinâmica) em uma suspensão de 6% em água a 5 r.p.m. (cP)	10.000-50.000

Fonte: Modificado de Álvarez et al., 2011.

A palygorskita pode ser utilizada em *pet litter* (cama de gato), adsorventes industriais, fluidos de perfuração de poços, alimentação animal, cosméticos, fármacos, clarificação de óleos (vegetal e animal), nanocompósitos, dentre outros (ÁLVAREZ et al., 2011; OTUNOLA; OLOLADE, 2020).

## **2.5 Algumas características das ocorrências brasileiras de palygorskita e suas aplicações.**

A caracterização mineralógica de quatro amostras provenientes de jazidas de palygorskita localizadas na região de Guadalupe, denominadas Fazenda São Pedro, Grotão do Angico, Fazenda Boa Vista (Cemitério) e Fazenda Terra Branca mostraram que o argilomineral apresenta potencialidade para ser utilizado como fluido de perfuração de poços de petróleo e clarificante de óleos vegetais e minerais (LUZ et al., 1998).

A ativação ácida de amostras contendo palygorskita provenientes da região de Guadalupe através da aspersão com ácido sulfúrico mostrou-se uma alternativa economicamente viável para a posterior aplicação do argilomineral como clarificante de óleo vegetal e mineral (BERTOLINO et al., 2011; GIMENES; BERTOLINO, 2012).

A utilização de uma amostra proveniente da Formação Alcântara da bacia de São Luis-Grajaú, MA, cuja composição mineralógica predominante consiste em palygorskita e dolomita, como adsorvente de fósforo a partir de soluções preparadas com fosfato de potássio monobásico ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) diluído em cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) a 0,01M obteve-se uma eficiência de adsorção de 91,49% no período de 24h (RODRIGUES et al., 2014).

A magnetização de uma amostra contendo palygorskita doada pela empresa Colorminas-Colorífico e Mineração S.A. proveniente de uma jazida em Guadalupe, Piauí, mostrou percentuais de remoção de azul de metileno em águas residuais contaminadas em até 90% e cerca de 3 min (MIDDEA et al., 2015).

Amostras com palygorskita doadas pela empresa Coimbra Mineradora LTDA, extraída de uma jazida de Guadalupe, Piauí, foram organofilizadas utilizando os sais quaternários de amônio Cetremida (brometo de cetiltrimetil amônio, CTAB) e

Genamim (cetil trimetil cloreto de amônio, CTAC). Posteriormente foi preparado o compósito polianilina/paly(álcoolvinílico)/palygorskita) sendo constatada a potencialização das características físico-químicas e elétricas do compósito que é utilizado na indústria microeletrônica (OLIVEIRA et al., 2015).

A pelotização de uma amostra proveniente da Mina Cardoso (jazida de palygorskita), no Piauí, foi submetida a uma coluna de leito fixo para remoção de íons  $Hg^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ . Os resultados indicaram que a energia livre de Gibbs para os processos de adsorção dos íons  $Hg^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  apresentaram valores de  $\Delta G = -15,64$  e  $-22,35$  kJ/mol, respectivamente, indicando a espontaneidade de ambos os processos adsorptivos (FURLANETTO et al., 2018).

A organofilização de uma amostra apresentando palygorskita utilizando o sal quaternário de amônio CTAB mostrou-se eficiente. Posteriormente, realizou-se ensaios de adsorção em batelada para remoção do glifosato sendo verificado percentuais de remoção de até 86,3% (RODRIGUES et al., 2018).

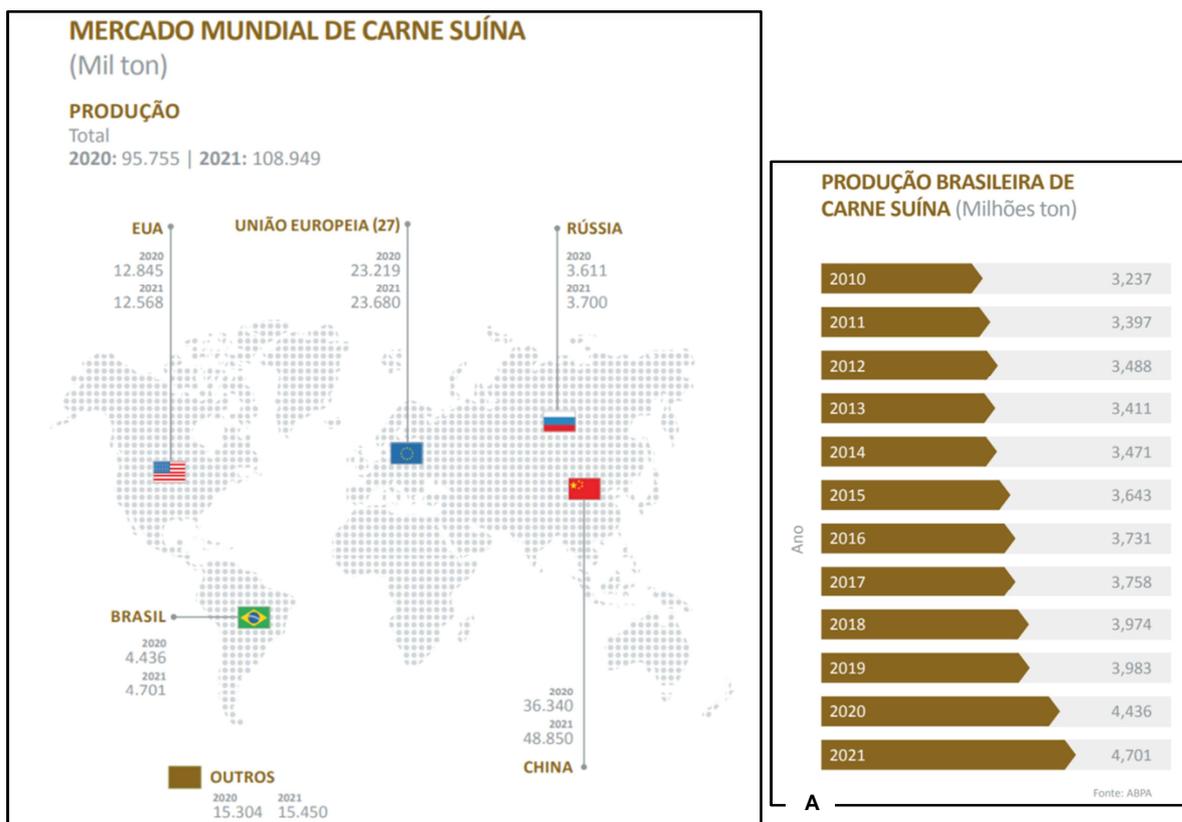
A utilização de uma amostra proveniente da Mina São Pedro, uma jazida de palygorskita, localizada no município de Guadalupe, Piauí, como aditivo para fluídos de perfuração de poços mostrou que o comportamento reológico do fluído foi potencializado (SANTANA et al., 2020).

Uma amostra coletada na Mina Cardoso, jazida de palygorskita, foi utilizada em ensaios de adsorção em batelada para a remoção dos elementos potencialmente tóxicos  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  mostrando percentuais de adsorção de até 90,74% e 99,52%, respectivamente (SIMÕES, 2017).

## **2.6 Produção nacional de suínos e a sua relação com o mercado mundial**

Os dados emitidos em 2022 no Relatório Anual da Associação Brasileira de Proteína Animal (ABPA), ano-base 2021, mostraram que a produção brasileira de carne suína está em crescente expansão sendo de 3.237 milhões de toneladas no ano de 2010 a 4,701 milhões de toneladas no ano de 2021, Figura 11 (A), o Brasil ocupa a quarta posição no ranking mundial de produção conforme mostrado na Figura 11 (B).

Figura 11 - Cenário brasileiro de produção e exportação de carne suína.

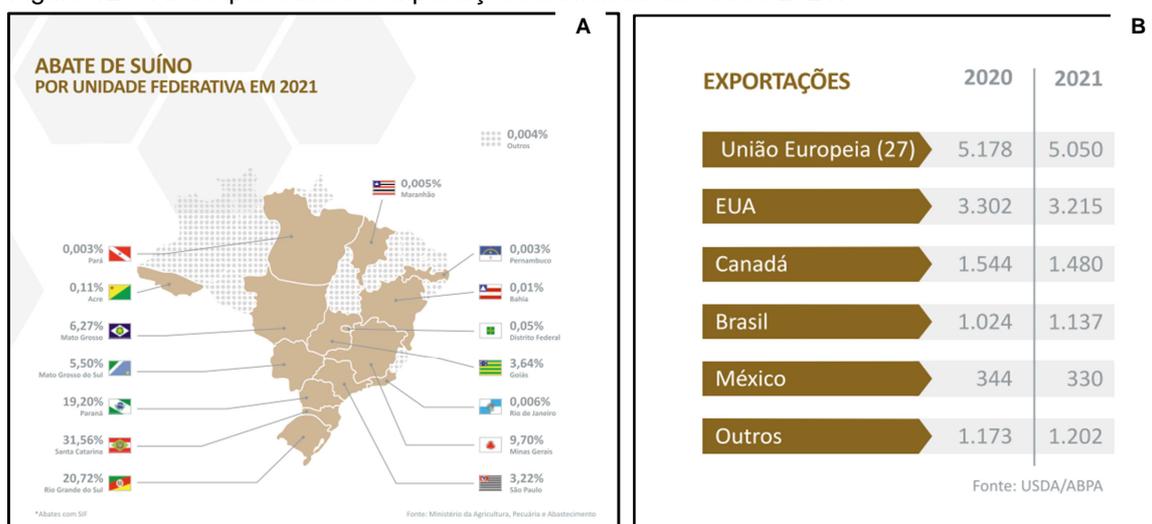


Legenda: (A) Produção Mundial de Carne Suína em mil toneladas entre os anos de 2010 e 2011 e (B) Produção Brasileira de Carne Suína em milhões de toneladas entre os anos de 2010 a 2021.

Fonte: ABPA (2022).

A produção suinícola nacional é dominante na Região Sul, Figura 12 (A), sendo Santa Catarina com 31,56%, Paraná com 19,20% e Rio Grande do Sul, com 20,72%. A Figura 12 (D) ilustra a exportação com 1137 mil toneladas de carne suína no ano de 2021.

Figura 12 – Abate por suínos e exportações nacionais ano-base 2021.



Fonte: ABPA, 2022.

## 2.7 Manejo e Composição dos Dejetos Líquidos de Suínos

O aumento da produção nacional suinícola está relacionado principalmente à criação por sistema de produção de animais confinados (SPAC) aumentando a produtividade por área que, conseqüentemente, também aumenta o volume dos dejetos. O principal manejo dos dejetos suínos nesse sistema de produção é na forma líquida que são retirados da granja através de um sistema canalizado e armazenados em lagoas anaeróbicas para, posteriormente, serem fertirrigados no solo (DARDORA et al., 1998; PERDOMO et al., 2001; KUNZ, PALHARES, 2004; BONITO, 2015).

Os dejetos líquidos de suínos ou liquame (DLS) são compostos por dejeções (fezes e urina), água desperdiçada pelos bebedouros e de higienização, resíduos de ração, pelos e poeira decorrentes do processo criatório. O esterco é constituído pelas fezes do animal que normalmente possui forma pastosa ou sólida. As concentrações dos compostos químicos são variáveis associadas a diferentes

fatores, como o tipo de edificação da granja, características zootécnicas (tamanho, sexo, raça e atividade), fatores ambientais (temperatura e umidade) e dietéticos (digestibilidade, conteúdo de fibra e proteína (KONZEI, 1983; DARDORA et al., 1998; PERDOMO et al., 2001; KUNZ, PALHARES, 2004; BONITO, 2015). A Tabela 6 mostra a produção diária de dejetos conforme o tipo de manejo da granja.

Tabela 6 - Produção diária de dejetos, de acordo com a categoria dos suínos, sistema de manejo e necessidade de estrutura de estocagem por animal por mês.

Categoria de Animais	Esterco (kg/dia)	Esterco +urina (kg/dia)	Dejetos Líquidos (Litros/dia)	Estrutura de estocagem m <sup>3</sup> /animal/mês	
				Esterco+urina	Dejetos líquidos
5-100 Kg	2,30	4,90	7,00	0,16	0,25
Porca: Reposição, pré-cobrição, cobrição e gestante	3,60	11,00	16,00	0,34	0,48
Porca em lactação com leitões	6,40	18,00	27,00	0,52	0,81
Macho	3,00	6,00	9,00	0,18	0,28
Leitão na creche	0,35	0,95	1,40	0,04	0,05
Média	2,35	5,80	8,60	0,17	0,27

Fonte: Committee of National Pork Producers Council (1971), Konzen (1980), Konzen & Barbosa (1979) Sancevero et al. (1979), Loehr (1974), Tietjen (1966) *apud* Konzen (1983).

A fertirrigação no solo dos dejetos líquidos de suínos mostra-se como uma alternativa para o descarte desse poluente devido a sua composição abundante dos macronutrientes nitrogênio, fósforo e potássio (NPK), essenciais para o crescimento dos vegetais e por ser uma alternativa de baixo custo em comparação à utilização dos fertilizantes inorgânicos (PERDOMO et al., 2001).

Tarso (2007) mostra o manejo dos dejetos líquidos de suínos em duas granjas, a primeira produz aproximadamente 21.250 litros/dia de dejetos líquidos suínos (ou chorume) e a segunda produz cerca de 17.000 litros/dia. O manejo dos dejetos, em ambas as granjas é sob a forma líquida com posterior fertirrigação no

solo conforme a Figura 13 (D), diferenciando-se através do armazenamento do dejetos, sendo que em uma granja utiliza-se um sistema de separação de sólidos contendo um depósito de contenção (Figura 13 (A)) e Ecco filtro (Figura 13 (B)) e a segunda utiliza uma lagoa de decantação (Figura 13 (C)).

Figura 13 - Manejo dos dejetos líquidos de suínos.



Legenda: (A) Depósito de contenção, (B) Ecco Filtro, (C) Lagoa de decantação e (D) Fertirrigação no solo.

Fonte: Tarso , 2017.

As tecnologias que podem ser aplicadas para o manejo dos dejetos de suínos são diversas, a Tabela 7, extraída de Kunz et al. (2005), mostra o tipo de manejo, suas vantagens e desvantagens e as referências bibliográficas utilizadas pelos autores.

Tabela 7 - Comparativo de algumas tecnologias de manejo ou tratamento, avaliadas ou desenvolvidas no Brasil, para dejetos de suínos.

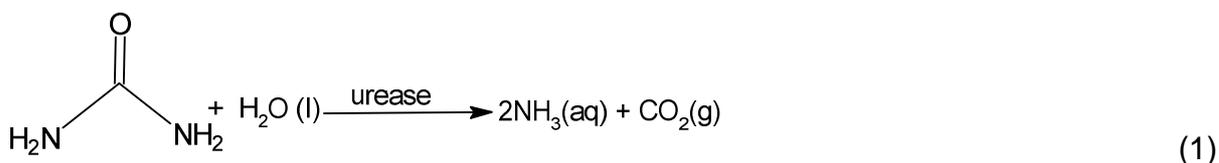
Tecnologia	Vantagens	Desvantagens	Referência
Esterqueira/bioesterqueira	Baixo custo, facilidade de operação	Odor, baixa estabilização do dejetos, necessidade de área para aplicação	Gosmann (1997)
Separador de sólidos (peneiras)	Rapidez, móvel e compacto, fração sólida com menos umidade	Alto consumo de energia elétrica, preço relativamente alto, eficiência de separação	Veiga (1999)
Decantador de palhetas	Facilidade de operação, baixo custo, alta eficiência de separação	Lento, gera grande volume de lodo com umidade alta	Perdomo (2001)
Biodigestores	Reduz o odor, agrega valor ao dejetos pela produção de fertilizante e biogás	Suscetível a mudanças de manejo, como uso de antibióticos e desinfetantes	Giroto (1989); Palhares et al. (2003)
Sistema de lagoas em série UFSC/Embrapa	Grande eficiência, custo relativamente baixo	Problemas com odor, tempo de residência muito alto	Medri (1997); Costa et al. (1997)
Lagoas de alta taxa e aerada	Aumenta a remoção de nutrientes	Aumenta o tempo de tratamento e a área ocupada pelo sistema	Silva (1996); Belli Filho et al. (2001); Oliveira (2002)
Compostagem	Redução de odor e de insetos, agrega valor (fertilizante)	Exige manejo adequado (umidade, aeração, temperatura)	Tumelero (1998); Nunes (2003)
Sistema de cama sobreposta	Idem compostagem, redução de consumo de água para higienização, conforto animal	Manejo do sistema para eliminar riscos sanitários	Oliveira et al. (2001b); Goulart (1997); Corrêa (1998)

Fonte: Extraído de Kunz et al., 2005.

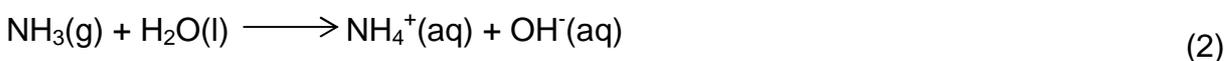
## 2.8 O Ciclo do Nitrogênio e a distribuição das espécies $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$

O ciclo biogeoquímico do nitrogênio é dependente das reações de oxirredução, através dos processos físicos, químicos e biológicos. A classificação de Galloway et al. (2004) *apud* Vieira (2017) identifica os compostos nitrogenados como N-não reativo, que é a forma gasosa  $\text{N}_2$  e o N-reactivo (Nr) que incluem as formas oxidadas inorgânicas, como o óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) e os compostos orgânicos como uréia, aminas, proteínas e ácidos nucleicos. O nitrogênio é um elemento que apresenta valências estáveis e existe em muitos estados de oxidação, sendo a forma mais reduzida, facilmente assimilada pelos organismos, representada pelo  $\text{NH}_4^+$  e a forma mais oxidada, que possui maior dificuldade de assimilação pelos organismos e facilmente lixiviado do solo, o  $\text{NO}_3^-$ .

A volatilização da amônia ( $\text{NH}_3$ ) pode ocorrer no solo através da adição de fertilizantes nitrogenados, inorgânicos e orgânicos, como o DLS, que aumentam a quantidade de uréia disponível no solo, essa reação é conhecida por hidrólise da uréia sendo efetuada pela enzima urease produzindo amônia e  $\text{CO}_2$  conforme a Equação 1 (VIEIRA, 2017).



A principal forma de armazenamento dos dejetos líquidos de suínos antes da fertirrigação no solo é através das lagoas de estabilização anaeróbicas que concentram o cátion amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), o equilíbrio entre o amônio e a amônia dependem das características físicas e químicas dos corpos d'água, elevações do pH ou da temperatura que deslocam o equilíbrio químico no sentido da amônia. A amonificação (dissociação da amônia) em soluções aquosas pode ser representada pela Equação 2 conforme Reis e Mendonça (2009) e Campos et al. (2010).



O valor da constante de dissociação ( $k_b$ ) a  $25^\circ\text{C}$  é igual a  $1,774 \times 10^{-5}$  e essa constante pode ser escrita pela Equação 3 (CAMPOS et al., 2010).

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad (3)$$

Sendo  $K_b$  a constante de dissociação de basicidade,  $\text{NH}_4^+$  é a concentração do íon amônio,  $\text{OH}^-$  a concentração do íon hidroxila e  $\text{NH}_3$  é a concentração do gás amônia. Rearranjando a Equação 3 é possível obter a fração de cada componente representado nas Equações 4 e 5 (CAMPOS et al., 2010).

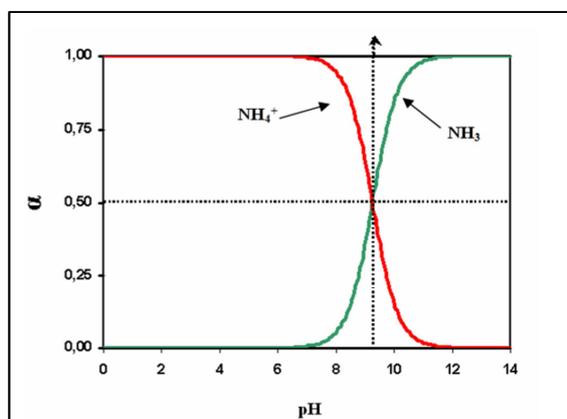
$$\alpha_{\text{NH}_4^+} = \frac{K_b \times [\text{H}^+]}{K_b + [\text{H}^+] + K_w} \quad (4)$$

$$\alpha_{\text{NH}_3} = \frac{K_w}{K_b + [\text{H}^+] + K_w} \quad (5)$$

Onde  $\alpha_{\text{NH}_4^+}$  é a fração do íon amônio,  $\alpha_{\text{NH}_3}$  é a fração do gás amônia,  $K_b$  é a constante de basicidade,  $\text{H}^+$  é a concentração do íon hidrogênio e  $K_w$  é a constante de dissociação da água.

De acordo com as duas últimas Equações (4 e 5) é possível obter o diagrama da Figura 14, isto é, a distribuição das espécies  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  em função do pH, a amônia livre é passível de volatilização, ao passo que a amônia ionizada não pode ser removida por volatilização. Com a elevação do pH, o equilíbrio da reação (Equação 2) se desloca para a esquerda, favorecendo a maior presença de  $\text{NH}_3$ . No pH em torno da neutralidade, praticamente todo o nitrogênio amoniacal encontra-se na forma de  $\text{NH}_4^+$ , enquanto no pH em torno de 9,2, cerca de 50% do nitrogênio amoniacal está na forma de  $\text{NH}_3$  e 50% na forma de  $\text{NH}_4^+$ . Em pH superior a 11, praticamente todo o nitrogênio amoniacal está na forma livre.

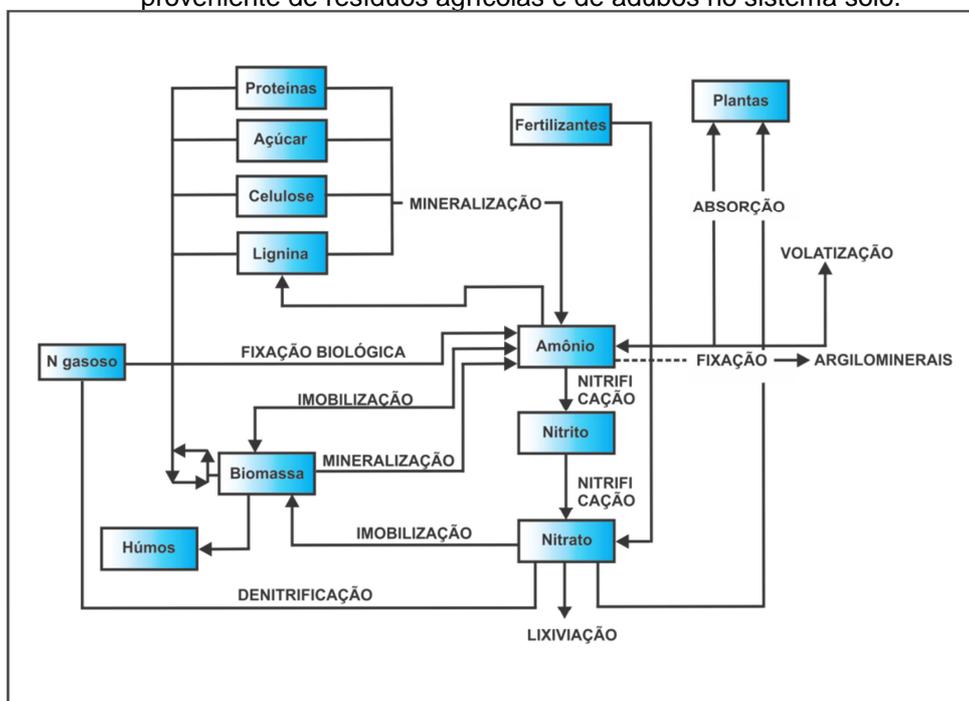
Figura 14 - Diagrama de distribuição da fração ( $\alpha$ ) da amônia ( $\text{NH}_3$ ) e do amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) em função do pH, construído a partir das Equações de equilíbrio da amônia, a temperatura de  $25^\circ\text{C}$ .



Fonte: Extraído de Campos et al., 2010.

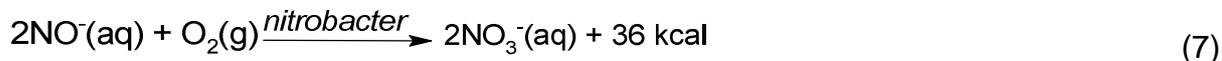
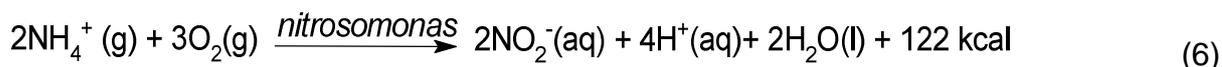
A Figura 15 mostra um diagrama de blocos das transformações do nitrogênio proveniente de resíduos agrícolas e de adubos no sistema solo.

Figura 15 - Ciclo do Nitrogênio de acordo com as transformações do nitrogênio proveniente de resíduos agrícolas e de adubos no sistema solo.



Fonte: AGROLINK, 2020.

As aplicações dos dejetos líquidos de suínos propiciam as reações de nitrificação no solo, que é um processo de natureza estritamente biológica, descoberto por Winogradsky entre 1889-1890, com o isolamento de “bactérias nitrificadoras” sendo definido como a oxidação do amônio a nitrato por microorganismos que podem ser quimiolitotróficos ou quimiorganotróficos. Os primeiros são os principais responsáveis pela nitrificação em solos, sendo os únicos ligados à nitrificação em ambientes naturais, são bactérias da família Nitrobacteriaceae que são capazes de retirar a energia necessária para o seu crescimento através da oxidação do nitrogênio amoniacal. A nitrificação ocorre em duas etapas: nitritação e nitratação. A nitritação é a transformação do amônio em nitrito efetuado pelas bactérias do gênero *Nitrosomonas*, conforme a Equação 6 e a nitratação é a transformação do nitrito a nitrato realizado pelas bactérias do gênero *Nitrobacter* representado na Equação 7 (VICTORIA et al., 1992).



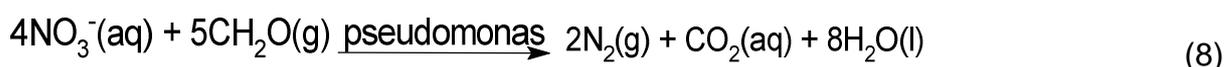
O amônio se transforma facilmente em amônia ( $\text{NH}_3$ ) que é um gás volátil, sendo os percentuais de perda de N por volatilização dependentes das características do dejetos e do ambiente, podendo ser superior a 90% do N mineral quando a fertirrigação acontece no solo seco e em dias quentes, os principais fatores que afetam a nitrificação do solo são a aeração, a temperatura, a umidade, a calagem, os fertilizantes e a relação carbono/nitrogênio (VICTORIA et al., 1992; MENEZES et al., 2007).

O aumento da aeração no solo eleva a taxa de nitrificação, a temperatura ideal está entre a faixa de 26 e 32°C, cessando acima de 51°C, a umidade além de estar indiretamente associada com a aeração do solo, também exerce influência direta na nitrificação, que pode ser retardada por condições extremas de umidade, quer reduzidas, quer saturadas. A calagem que é a adubação com cal ou compostos similares é uma técnica que estimula a nitrificação no solo deixando-o em um pH ideal, na faixa de 6 a 7.

A relação carbono/nitrogênio (C/N) influencia as transformações do nitrogênio, quantidades elevadas causam a imobilização do nitrogênio mineral cessando a

nitrificação por falta de substrato podendo causar a deficiência do nitrogênio para os vegetais superiores (VICTORIA et al., 1992).

A desnitrificação no solo, Equação 8, é efetuada pelas bactérias do gênero *Pseudomonas* que realizam a redução do  $\text{NO}_3^-$  ou do  $\text{NO}_2^-$ , sequencialmente, a  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{N}_2$ , utilizando o carbono orgânico como doador de elétrons. Esse processo é importante para retirar o nitrato do solo, que é a principal forma nitrogenada que movimenta-se verticalmente nos perfis podendo ser lixiviada, contaminando as águas subterrâneas (infiltração) e fluviais, acarretando o processo de eutrofização, que caracteriza-se pelo acúmulo de matéria orgânica em decomposição devido ao crescimento desordenado de plantas aquáticas por excesso de nutrientes como os fosfatos e nitratos (PINHEIRO et al., 2013; RODRIGUES et al., 2017).



A proposta dessa pesquisa tem por escopo a avaliação da capacidade adsortiva do amônio em efluentes sintéticos tomando como referência os valores obtidos nos efluentes reais de DLS. A Tabela 8 ilustra, de acordo com a literatura, a quantificação do nitrogênio amoniacal presente em efluentes reais de DLS.

Tabela 8 - Quantificação do N-amoniacal ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e pH especificados na literatura.

Referências	N-amoniacal ( $\text{mg L}^{-1}$ )	pH
Konzen (1983); Duarte et al. (1992); Sevrin-Reyssac et al. (1995) apud Bavaresco (1998)	1420	7,46
Konzen (1983); Duarte et al. (1992); Sevrin-Reyssac et al. (1995) apud Bavaresco (1998)	3400	-
Fisher et al. (1983) apud Souza et al. (2009)	2238	-
Gotardo et al. (2017)	1483,3	-
Gotardo et al. (2017)	1804,64	-
Gotardo et al. (2017)	1062,56	-

Fonte: A Autora, 2022.

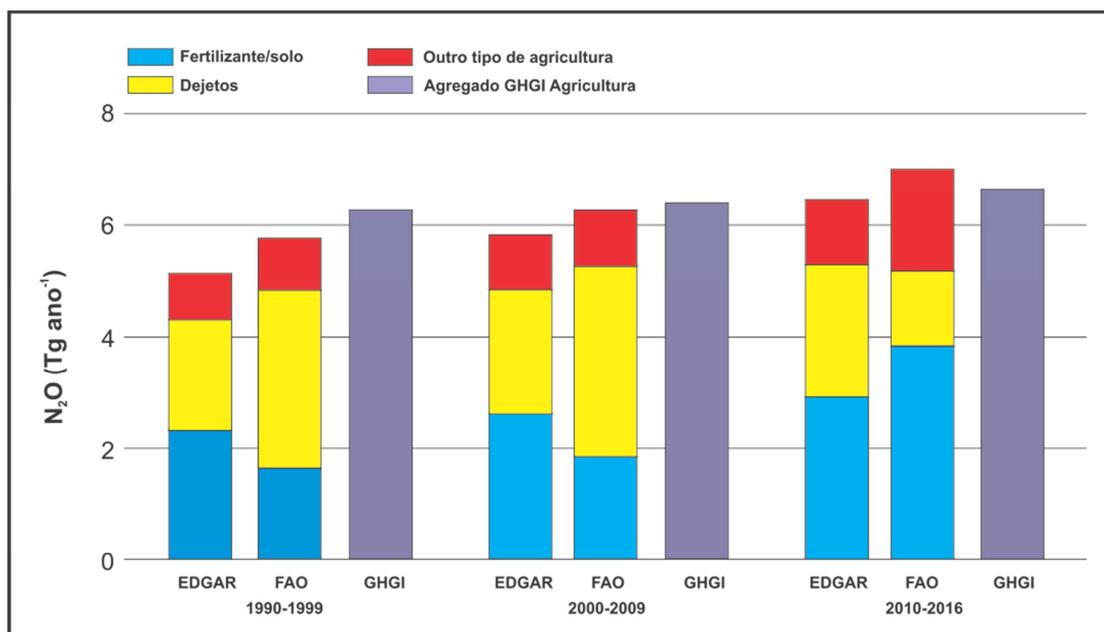
## 2.9 Impactos ambientais da emissão de N-amoniaco em DLS: limites permitidos de N-amoniaco por classificação das águas.

Os gases do efeito estufa (GEE) emitidos em atividades agropecuárias são o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ) e óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ). A amônia ( $\text{NH}_3$ ) não é considerada um GEE embora tenha influência indireta no aumento do efeito estufa e é indicada como uma precursora das emissões de GEE para a atmosfera, dada à influência exercida no balanço de massa do nitrogênio (SOMMER et al., 2006; OLIVEIRA et al., 2011; JÚNIOR et al., 2017).

A suinocultura é responsável por cerca de 9% das emissões totais dos GEE, a emissão de  $\text{NH}_3$  está estimada em torno de 15% do total produzido pelo setor pecuário que contribui com 39% das emissões totais de  $\text{NH}_3$  para a atmosfera (PHILIPPE et al., 2011; GERBER et al., 2013).

Os processos de denitrificação e nitrificação são responsáveis por mais de 80% do total das emissões globais de  $\text{N}_2\text{O}$  incluindo solos naturais, agricultura e oceanos, sendo o restante vindo de fontes não biológicas como queima de biomassa e combustíveis fósseis. Estima-se que a emissão para a atmosfera de  $\text{NH}_3$  aumente, em teragrama de nitrogênio por ano, de 65 Tg N ano<sup>-1</sup> em 2008 para 93 Tg N ano<sup>-1</sup> em 2100 assumindo uma elevação global na temperatura da superfície em 5°C (FOWLER et al., 2015). A Figura 16 mostra um gráfico com as mudanças globais atmosféricas de  $\text{N}_2\text{O}$  com base nos dados da *Emissions Database for Global Atmospheric Research* (EDGAR), *Food and Agriculture Organization* (FAO) e *Global Database of National Inventory* (GHGI).

Figura 16 – Estimativas de emissões de N<sub>2</sub>O de 1990 até 2016.



Legenda: Emissions Database for Global Atmospheric Research (EDGAR), Food and Agriculture Organization (FAO) e Global Database of National Inventory (GHGI).

Fonte: Modificado de ARTAXO et al., 2020.

A liberação do NH<sub>3</sub> no chorume animal em atividades suinícolas está associada através processos: mineralização do N orgânico; assimilação do nitrogênio (N) pela matéria orgânica e processos relacionados a nitrificação e a denitrificação (PHILIPPE et al., 2011). A Figura 17 mostra as transformações do nitrogênio nos dejetos líquidos de suínos e suas emissões para a atmosfera.



Tabela 9 - Valores máximos permitidos de nitrogênio amoniacal e pH conforme a classe da água e finalidade.

Classe da Água	Utilização do Recurso Hídrico	Valor Máximo Permitido de N-Amoniacal Total e pH
Águas Doces: Classe 1	Abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado; proteção das comunidades aquáticas, recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho), irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película e a proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas	3,70 mg L <sup>-1</sup> para pH ≤ 7,5 2,00 mg L <sup>-1</sup> para 7,5 < pH ≤ 8,0 1,00 mg L <sup>-1</sup> para 8,0 < pH ≤ 8,5 0,50 mg L <sup>-1</sup> para pH > 8,5
Águas Doces: Classe 3	Abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado; irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; pesca amadora; recreação de contato secundário e a dessedentação de animais.	13,30 mg L <sup>-1</sup> para pH ≤ 7,5 5,60 mg L <sup>-1</sup> para 7,5 < pH ≤ 8,0 2,20 mg L <sup>-1</sup> para 8,0 < pH ≤ 8,5 1,00 mg L <sup>-1</sup> para pH > 8,5
Águas Salinas: Classe 1	Recreação de contato primário, proteção das comunidades aquáticas, aquicultura e a atividade de pesca.	0,40 mg L <sup>-1</sup>
Águas Salinas: Classe 2	Pesca amadora e a recreação de contato secundário.	0,70 mg L <sup>-1</sup>
Águas Salobras: Classe 1	Recreação de contato primário, proteção das comunidades aquáticas, aquicultura, atividade de pesca, abastecimento para consumo humano após tratamento convencional ou avanço, irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película, irrigação de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto.	0,40 mg L <sup>-1</sup>
Águas Salobras: Classe 2	Pesca amadora e a recreação de contato secundário	0,70 mg L <sup>-1</sup>

Fonte: Modificado da Resolução CONAMA 357/2005.

A utilização da palygorskita como adsorvente do amônio (nitrogênio amoniacal) deverá estar em consonância com os limites máximos permitidos de nitrogênio amoniacal total conforme a classe da água definido pelo CONAMA.

## 2.10 Conceito de Adsorção e Equações de Isotermas de Adsorção

A adsorção é um processo de transferência de massa na qual alguns sólidos, denominados adsorventes ou adsorbentes, apresentam a capacidade de concentrar na sua superfície substâncias, conhecidas como adsorvato ou adsorbato, presentes em fluídos líquidos ou gasosos (VIDAL et al., 2014).

Os processos de separação por adsorção baseiam-se nos mecanismos estérico, de equilíbrio e cinético. O mecanismo estérico define que os poros do material adsorvente possuam dimensões características, as quais permitam que determinadas moléculas possam entrar excluindo as demais. Os mecanismos de equilíbrio têm-se as habilidades dos diferentes sólidos para acomodar diferentes espécies de adsorvatos que são adsorvidos, preferencialmente, a outros compostos. E, por fim, o mecanismo cinético que se baseia nas diferentes difusividades das diversas espécies nos poros adsorventes (VIDAL et al., 2014).

Nas interfaces entre o adsorvente e o adsorvato, as forças moleculares são compensadas em todas as direções e são anuladas quando as moléculas se fixam nessa superfície. A fisissorção é caracterizada pela interação dessas forças, geralmente forças eletrostáticas, como as forças de Coulomb, as interações dipolo-dipolo (moléculas polares), forças de van der Waals (partículas neutras) e as ligações de hidrogênio. Já a quimissorção envolve a formação de ligações químicas entre o adsorvato e o adsorvente, caracterizando-se por energias de ligação mais elevadas, uma maior especificidade entre os compostos adsorvidos, a formação em uma monocamada no adsorvato e menor reversibilidade (DOMINGUES, 2005).

A Tabela 10 sumariza as características de adsorção química e física de acordo com Nix (2019).

Tabela 10 - Características dos processos típicos de adsorção

Características Típicas dos Processos de adsorção		
	Quimissorção	Fississorção
Especificidade dos materiais (variação entre substratos de diferentes composições químicas) Especificidade cristalográfica (variação entre diferentes planos de superfície do mesmo cristal).	Variação substancial entre os materiais  Variações marcadas entre cristais planares	Ligeira dependência da composição do adsorvente  Praticamente independente da geometria atômica da superfície.
Faixa de temperatura (sobre a qual a adsorção ocorre)	Praticamente ilimitado (mas uma determinada molécula pode efetivamente absorver apenas em uma faixa pequena de temperatura)	Perto ou abaixo do ponto de condensação do gás (por exemplo, Xe<100K, CO <sub>2</sub> <200K
Entalpia de Adsorção	Ampla faixa (relacionada à força de ligação química) tipicamente entre 40 e 800 kJ mol <sup>-1</sup>	Relacionada a fatores como massa molecular e polaridade – tipicamente entre 5e 40 kJ mol <sup>-1</sup> (semelhante ao calor de liquefação)
Natureza da Adsorção	Muitas vezes dissociativa. Pode ser irreversível	Não dissociativa.
Nível de Saturação	Limitada a uma monocamada	Possibilidade de captação de múltiplas camadas
Cinética da Adsorção	Muito variável, geralmente é um processo com ativação	Rápida, já que é um processo não ativado

Fonte: Modificado de NIX, 2019.

A maioria dos fenômenos de adsorção resulta em uma combinação entre os tipos de forças presentes na adsorção física e química, tornando-se difícil distinguir a quimissorção e a fississorção, a capacidade de adsorção é controlada conforme os parâmetros especificados (DOMINGUES, 2005).

A adsorção é um fenômeno de superfície, logo, torna-se necessário saber a área superficial do adsorvente, sendo assim a extensão de adsorção é proporcional à área superficial específica (superfície total ativa por unidade de massa de adsorvente). As características e as propriedades do adsorvato influenciam na adsorção, quanto menor a solubilidade melhor a adsorção. O tamanho da molécula do adsorvato irá influenciar a velocidade de adsorção e a relação da polaridade entre o adsorvato e o adsorvente (DOMINGUES, 2005).

As características e as propriedades do adsorvente influenciam na capacidade e na velocidade da adsorção. O comportamento cinético do adsorvente torna-se conhecido através da sua caracterização textural, normalmente envolvendo

propriedades físicas como a área específica, porosidade, volume específico de poros e distribuição do tamanho de poros (DOMINGUES, 2005).

Jimenez, Bosco e Carvalho (2004) citados por Vidal et al. (2014) descrevem que um aumento na temperatura eleva a energia cinética, a mobilidade das espécies do adsorvato e ao aumento da taxa de difusão intrapartícula do adsorvato. Khattri e Singh (1999) conforme citado por Vidal et al. (2014) descrevem que o aumento na temperatura também afeta a solubilidade e o potencial químico do adsorvato e, conforme Dogan; Alkan; Demirbas (2006) *apud* Vidal et al. (2014) um aumento da temperatura poderá provocar uma desobstrução de poros no interior da estrutura do adsorvente permitindo a penetração de moléculas maiores do adsorvato quando necessário.

O pH afeta a adsorção à medida em que determina o grau de ionização de compostos ácidos ou básicos. O efeito do pH pode ser mais ou menos intenso conforme o adsorvente, uma vez que as cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da sua superfície. Conforme Apeel, MA, Ruel (2003) *apud* Vidal et al. (2014), um índice conveniente da tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH, é o valor do mesmo requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula, o chamado ponto de carga zero (PZC). Para valores de pH inferiores ao PZC, a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida; e para valores de pH superiores ao PZC, a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida. As cargas do adsorvato e do adsorvente devem ser opostas para que haja uma maior interação eletrostática entre ambos.

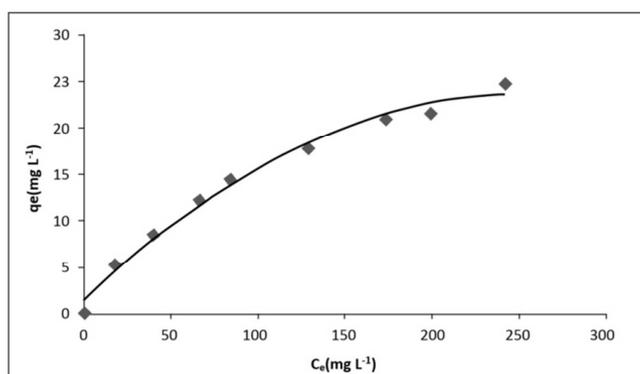
O adsorvato que possui diferentes compostos apresentará uma redução na adsorção conduzindo a uma saturação mais rápida do material adsorvente (DOMINGUES, 2005).

O equilíbrio de adsorção é de fundamental importância para a compreensão da relação adsorvente-adsorvato, o processo é iniciado quando uma determinada quantidade de um sólido (adsorvente ou adsorbente) entra em contato com um dado volume de líquido contendo um soluto adsorvível (adsorvato ou adsorbato), a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado, ocorrendo à movimentação das moléculas ou dos íons no meio aquoso até a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida ( $C_e$  em  $\text{mg L}^{-1}$ ) permaneça constante, nesta

etapa, o sistema atingiu o estado de equilíbrio sendo possível determinar a capacidade de adsorção do adsorvente ( $q_e$  em  $\text{mg L}^{-1}$ ) (MELO et al., 2014).

O gráfico da Figura 18 mostra a isoterma (temperatura constante) de adsorção da concentração do soluto na fase líquida ( $C_e$ ) *versus* a capacidade de adsorção do adsorvente ( $q_e$ ).

Figura 18 - Exemplo da construção de um gráfico de Isoterma de adsorção mostrando a relação  $q_e$  versus  $C_e$  em  $\text{mg L}^{-1}$ .



Fonte: Extraído de Melo et al. (2014).

A isoterma de adsorção será obtida através da adição de uma determinada massa de adsorvente em um determinado volume ( $V$ ) de uma série de soluções com concentrações iniciais ( $C_0$ ) diferentes e conhecidas (MELO et al., 2014).

Quando o equilíbrio de adsorção é atingido, tem-se a concentração final de soluto na solução em equilíbrio ( $C_e$ , em gramas ou mols por litro de solução) e a capacidade de adsorção do adsorvente ( $q$ , em massa ou mols de adsorvato, por unidade de massa de adsorvente). Posteriormente, poderá ser construído um gráfico de  $q$  versus  $C_e$ , sendo necessário saber os valores das variáveis  $C_e$  e  $q$ , o primeiro será adquirido após o equilíbrio ser atingido, separando-se o adsorvente da solução através de um filtro membrana e/ou papel filtro e/ou centrifugação e posterior análise desse material para determinar a solução sobrenadante e a concentração residual de adsorvato ( $C_e$ ) através de técnicas analíticas em consonância com a natureza do adsorvato (MELO et al., 2014).

Os valores de  $q$  serão obtidos através de um balanço de massa, na qual a quantidade de adsorvato no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorvato removido da solução, ou em termos matemáticos, sendo as unidades padronizadas

conforme o critério a ser utilizado no processo adsorptivo, calculado utilizando a Equação 9 (MELO et al., 2014):

$$q = \frac{(C_0 - C_e)v}{m} \quad (9)$$

As variáveis na equação são definidas como  $q$  sendo a capacidade de adsorção,  $C_0$  é a concentração inicial do adsorvato,  $C_e$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio,  $v$  é o volume da solução e  $m$  representa a massa do adsorvente (MELO et al., 2014).

As isotermas de adsorção, por serem dados de obtenção experimentais, deverão ser ajustadas utilizando-se as equações de isotermas de adsorção sendo os modelos mais utilizados o de Langmuir e de Freundlich devido ao fato de se prever a capacidade máxima de adsorção do material (modelo de Langmuir) e a capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais e apresentar dois valores, também facilita a utilização dessas equações (MELO et al., 2014).

### 2.10.1 Equação de Langmuir

O modelo da equação de Langmuir leva em consideração a existência de um número definido de sítios, sendo esses com energia equivalente e que as moléculas adsorvidas não interagem uma com as outras, a adsorção ocorre então em uma monocamada e cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida. A Equação 10 apresenta a equação de Langmuir (1916) (MELO et al., 2014).

$$q = \frac{q_{\max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (10)$$

As variáveis da equação de Langmuir são definidas como  $q$  sendo a quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_{\max}$  é a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_L$  é a constante de interação adsorvato/adsorvente ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Conforme Melo et al. (2014) o conceito de equilíbrio caracteriza-se pela igualdade da velocidade em que as moléculas ou íons são adsorvidos/dessorvidos na superfície do adsorvente. Então se a velocidade de adsorção é proporcional à concentração de adsorvato no líquido ( $C_e$ ) e para a fração da área da superfície do adsorvente que está vazia ( $1-\theta$ ), sendo  $\theta$  definido por Sohn e Kim (2005) *apud* Almeida et al. (2014) como a fração da superfície coberta, conforme descrito na Equação 11.

$$\text{taxa de adsorção} = k_1 C_e (1 - \theta) \quad (11)$$

Sendo  $K_1$  definido como a constante de adsorção.

Considerando que todos os sítios da superfície do adsorvente possuem a mesma energia e que a cobertura da superfície se dá de forma mono (molecular ou elementar), somente é possível a formação de uma monocamada, então a taxa de adsorção é proporcional a  $(1-\theta)$ , logo, a total cobertura (adsorção) estará completa quando  $\theta = 1$ . A partir desses critérios, é possível definir a taxa de dessorção, considerando que o sistema está em equilíbrio, conforme a Equação 12.

$$\text{taxa de dessorção} = k_2 \theta \quad (12)$$

Sendo  $k_2$ : a constante para a dessorção.

Se a adsorção e a dessorção são proporcionais, pode-se igualar essas duas taxas de adsorção considerando  $K_L$  como uma constante calculada entre a razão da taxa de adsorção com a taxa de dessorção, sendo possível alcançar a equação de Langmuir especificada acima.

### 2.10.2 Equação de Freundlich

O modelo da Isoterma de Freundlich, conforme descrito por Ciola (1981) e Mckay (1996) citado por Almeida et al. (2014), descreve que o modelo da Isoterma

de Freundlich equaciona a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas que pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamadas. Esse modelo considera o sólido heterogêneo e aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção que possuem diferentes energias adsorptivas, sendo a equação de Freundlich representada na Equação 13.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (13)$$

As variáveis dessa equação não linear são definidas como  $q_e$  que é a quantidade de soluto adsorvido ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $C_e$  é a concentração de equilíbrio em solução ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $1/n$  que é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície;  $K_F$  sendo a constante de capacidade de adsorção de Freundlich.

## 2.11 Métodos de Quantificação do Nitrogênio Amoniacal

A quantificação do nitrogênio amoniacal pode ser realizada segundo as metodologias apresentadas por Stieg et al. (1997) e aprovado pelo *Standard Methods Committee* sendo estas: Método Titulométrico (4500-NH<sub>3</sub> C), dois métodos utilizando eletrodo íon seletivo de amônia (4500-NH<sub>3</sub> D e 4500-NH<sub>3</sub> E), dois métodos do fenato, sendo estes o Método do Fenato (4500-NH<sub>3</sub> F) e o Método Automatizado do Fenato (4500-NH<sub>3</sub> G), a Análise de Injeção de Fluxo (4500-NH<sub>3</sub> H) e também o método Espectrofotométrico com reagente de Nessler que por utilizar mercúrio na quantificação, não é mais utilizado com tanta frequência.

O método de eletrodo íon seletivo de amônia é aplicado na faixa de concentração de 0,03 a 1400  $\text{mg NH}_3\text{-N L}^{-1}$ , o método manual do fenato é aplicável à água doce e à água do mar com limite de detecção de 0,6  $\text{mg de NH}_3\text{-N L}^{-1}$  e o método automatizado de fenato é aplicável na faixa de 0,02 a 2,0  $\text{mg de NH}_3\text{-N L}^{-1}$ .

A quantificação do nitrogênio amoniacal pode ser realizada através da cromatografia iônica conforme a norma ASTM D 6919-09 *Standard Test Method for Determination of Dissolved Alkali and Alkaline Earth Cations and Ammonium in Water and Wastewater by Ion Chromatography*. A Tabela 11 extraída de Furtado

(2012) mostram os limites de detecção para a cromatografia iônica e para os métodos titulométrico e colorimétrico.

Tabela 11- Limites de detecção (LD) para nitrogênio amoniacal em diferentes métodos.

Método	LD (mg.L <sup>-1</sup> em N)	Fonte
Cromatografia iônica	0,015	ASTM D 6919-09
Colorimétrico	0,020	NBR 10560-1988
Titulométrico	>5,00	NBR 10560-1988

Fonte: Extraído de Furtado, 2012.

Para o presente projeto, devida à necessidade de quantificação do N-NH<sub>3</sub>, foi selecionado o Método do Fenato (4500-NH<sub>3</sub> F).

A determinação da amônia pelo método do Fenato ou Espectrofotométrico com reagente indofenol tem como princípio a formação de um composto intensamente azul (indofenol), produto da reação da amônia com hipoclorito e fenol catalizados pelo nitroprussiato de sódio. O indofenol formado é medido por espectrofotometria de adsorção molecular na faixa do visível a 640 nm conforme Stieg et al. (1997) aprovadopelo *Standard Methodos for the Examination of Water and Wastewater Method 4500-NH<sub>3</sub>-F*.

## 2.12 Adsorção do N-amoniacal utilizando as zeólitas e trabalhos recentes aplicando-se a palygorskita.

A adsorção do N-amoniacal, constituinte principal da maioria dos dejetos e esgotos, torna-se uma importante ferramenta para a remediação de áreas contaminadas, mitigando os impactos causados no solo, na água e no ar como por exemplo, a volatilização da amônia, lixiviação do amônio e do nitrato e a eutrofização (PANTANO et al., 2019; BARCELLOS et al., 2019; BERRETA-BLANCO, CARRASCO-LETELIER, 2020).

Na literatura é comum encontrarmos trabalhos cuja adsorção do amônio em efluentes sintéticos e reais utilizam em sua maioria as zeólitas (clinoptilolita) como

adsorvente (KITHOME et al., 1998; SARDÁ, 2006; HIGARASHI et al., 2008; STELLATO et al., 2014).

A utilização de zeólitas (clinoptilolita) como adsorvente de efluentes sintéticos contendo  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl}$ , em diferentes tempos de reação e em faixas de pH 4, 5, 6 e 7 mostraram que os melhores resultados foram obtidos em pH 7 em um tempo estimado de 120 min conforme as análises realizadas por Kithome et al. (1998).

As análises efetuadas em diferentes vazões de efluentes sintéticos e reais de dejetos líquidos de suínos para a adsorção do N-amoniaco, provenientes de uma Estação de Tratamento de Dejetos Suínos da Embrapa (Concórdia/SC), utilizando um reator de adsorção contendo zeólitas comerciais (watercel ZN 3080), mostraram que a diminuição da vazão do efluente melhoram a eficiência de remoção do nitrogênio (SARDÁ, 2006).

Os ensaios de adsorção realizados em efluentes reais provenientes da Estação Compacta de Tratamento de Dejetos Suínos (ETDS) da Embrapa Suínos e Aves, utilizando como adsorvente do amônio uma zeólita natural (clinoptilolita-mordenita), em faixas granulométricas de 0,6-1,3 mm e 3,0-8,0 mm, mostraram que o decréscimo no tamanho das partículas melhora a eficiência da adsorção e, também, que a remoção de  $\text{N-NH}_4^+$  é menor para as amostras reais devido às quantidades consideráveis de  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , que são responsáveis pela redução na eficiência de troca de cátions  $\text{N-NH}_4^+$  pela zeólita (HIGARASHI et al., 2008).

As análises efetuadas em quatro amostras de zeólitas sintetizadas a partir das cinzas de carvão em efluentes sintéticos produzidos a partir de soluções utilizando o sal cloreto de amônio mostraram eficiência de remoção do  $\text{N-NH}_3$  em 22, 31 e 35% (STELLATO et al., 2014).

A utilização do argilomineral palygorskita como adsorvente do amônio mostrou-se como um substitutivo interessante por apresentar menor custo de aquisição em comparação às zeólitas (ZHANG et al., 2012; CHEN et al., 2014; WANG et al., 2014; SUN et al., 2020).

A aplicação de uma mistura contendo palygorskita e vermiculita em efluentes sintéticos preparados com cloreto de amônio e ácido húmico apresentaram percentuais de eficiência de remoção em torno de 80 a 90% (ZHANG et al., 2012).

A utilização da palygorskita transformada através da ativação por aquecimento, modificação ácida e por  $\text{NaCl}$  apresentaram percentuais de remoção

em torno de 22 a 41% a partir de efluentes sintéticos preparados através de soluções com o sal  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (CHEN et al., 2014).

A minimização da intervenção antrópica negativa causada pela elevação das formas nitrogenadas no meio ambiente devido à utilização dos fertilizantes, pode-se ter como uma ferramenta relevante à produção de um nanocompósito contendo palygorskita. Tal nanocompósito, apresenta características multifuncionais como o reaproveitamento agrônômico e um fertilizante de amônio de liberação lenta (MSAF). Os resultados obtidos nesse trabalho não só mostraram que o nanocompósito obteve uma alta eficiência de remoção do amônio em uma ampla faixa de pH de 4,0-8,0 como também exibiu uma excelente propriedade de liberação lenta (WANG et al., 2014).

A utilização de uma mistura contendo palygorskita e bentonita em efluentes sintéticos produzidos por  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  sendo representativos dos constituintes principais de esgotos domésticos localizados no distrito de Yangpu, Shanghai, China mostraram uma taxa de remoção de até 80,6% (SUN et al., 2020).

### **2.13 Importância sobre a adsorção do amônio em dejetos líquidos de suínos**

As pesquisas desenvolvidas atualmente no Brasil na área de manejo dos efluentes da suinocultura são incapazes de tratar o resíduo final de forma adequada até que este possa ser lançado em cursos d'água sem causar impacto ambiental (OLIVEIRA, 2001).

A excessiva aplicação de dejetos líquidos de suínos (fertilização) no solo, principal forma de manejo (descarte), podem ultrapassar a capacidade de nitrificação/desnitrificação efetuadas pelas bactérias, ocasionando a lixiviação do  $\text{NH}_4^+$  e o  $\text{NO}_3^-$ , sendo o último em maior frequência por ser a forma nitrogenada mais oxidada e com menor preferência de ser sintetizada pelos microorganismos e vegetais (CARMO, 2011; CADONÁ et al., 2018).

A reprodução dos efluentes sintéticos, tomando-se como valores de referência os efluentes reais torna-se uma importante ferramenta para se ter variáveis controláveis em laboratório bem como analisar a relação obtida entre adsorvente e adsorvato (SARDÁ, 2006; CHEN et al., 2014; SUN et al., 2020).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia do presente trabalho foi utilizada conforme as técnicas discutidas e indicadas por Luz et al. (2004) para o tratamento de minérios. Desse modo, efetuou-se a preparação e o beneficiamento mineral de uma amostra bruta, *Run of Mine (ROM)*, de palygorskita doada pela Empresa BUNTECH – Tecnologia em Insumos LTDA, identificadas por Atapulgita, Furo C-54/E, Tipo 4, obtendo-se alíquotas que posteriormente foram submetidas a caracterização mineralógica.

O beneficiamento e a caracterização mineralógica das amostras foram predominantemente efetuados no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM-MCTI), excetuando-se a análise Termogravimétrica e Termodiferencial que foi realizada no Instituto de Macromoléculas (IMA-UFRJ), a espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier que foi realizada no Instituto de Química (UFRJ) e as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras PA que foram adquiridas no Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO).

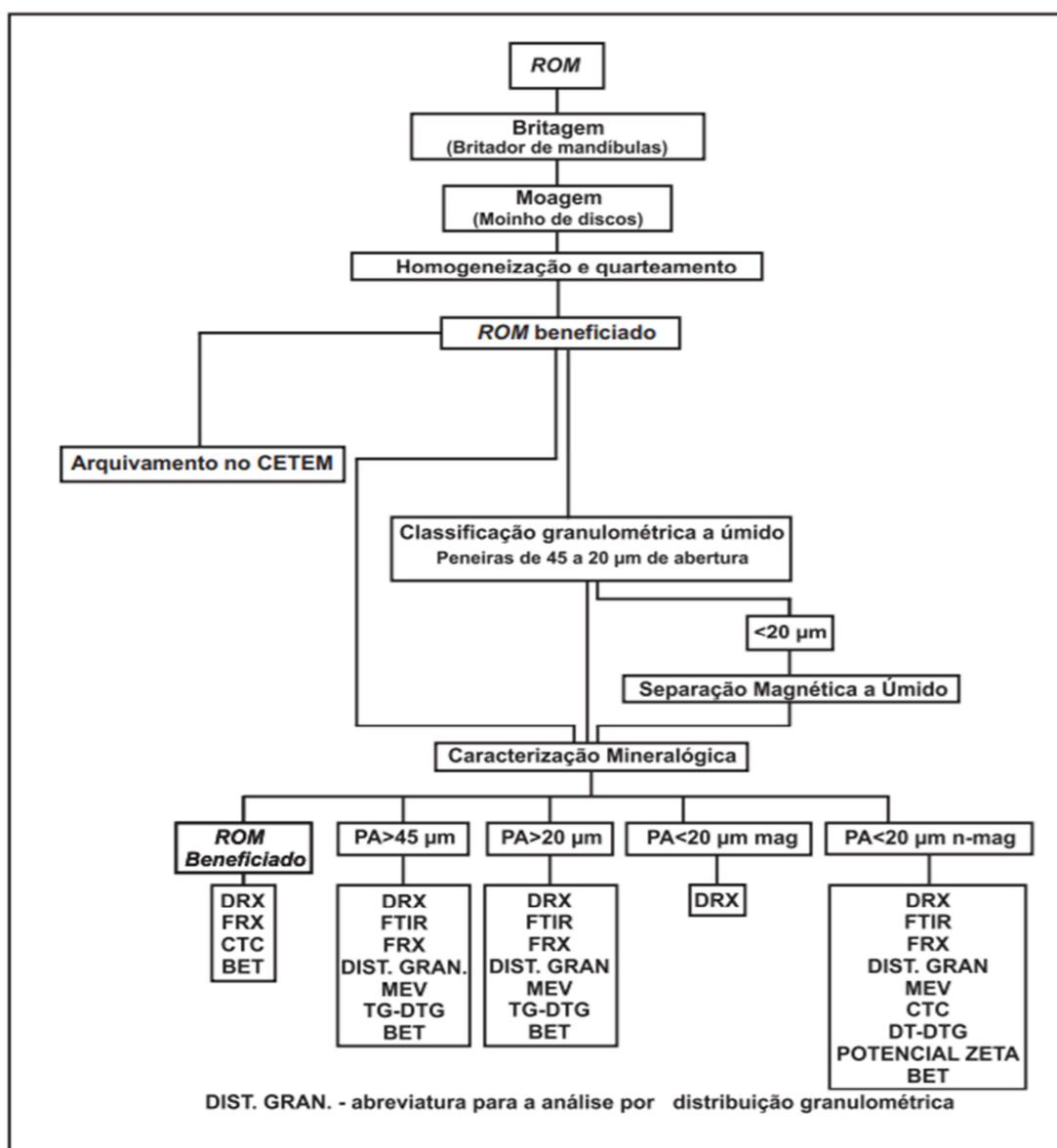
#### 3.1 Preparação e Beneficiamento das amostras

O beneficiamento e a caracterização mineralógica de amostras contendo palygorskita são fundamentais no que tange a análise do mineral de interesse e a presença de possíveis contaminantes, a partir de tais parâmetros determina-se a sua aplicação (LUZ et al., 2004; SAMPAIO et al., 2007). Amostras possuindo palygorskita provenientes da região de Guadalupe revelaram-se excelentes sorventes conforme discutido por Rodrigues et al., 2014; Novo et al., 2016; Simões, 2017.

No presente trabalho, foi analisada uma amostra bruta *Run of Mine (ROM)* coletada numa jazida de palygorskita da Região de Guadalupe, sendo então realizadas duas etapas de beneficiamento e posteriormente a caracterização mineralógica, conforme descrito.

A primeira etapa de beneficiamento, produzindo as alíquotas identificadas por ROM beneficiado e PA, teve por intuito conhecer as características da amostra e a sua aplicabilidade como adsorvente. A partir da análise desses resultados, como será discutido no item Resultados da tese, constatou-se a necessidade de se efetuar uma nova etapa de beneficiamento, a partir da retirada de duas alíquotas do ROM beneficiado, sendo identificadas aqui no trabalho como PB. O diagrama da Figura 19 mostram as etapas efetuadas na amostra ROM, obtendo-se as alíquotas ROM beneficiado e PA.

Figura 19 - Diagrama de blocos das etapas efetuadas nas alíquotas identificadas por PA.



A amostra bruta, *Run of Mine (ROM)* foi pesada em balança digital, obtendo-se 9,016 kg, duas amostras de mão, com 944 g, foram selecionadas e arquivadas no CETEM-MCTI para preservar a representatividade da amostra bruta, *ROM*, na coleta *in situ* na jazida.

O *ROM* foi acondicionado em bandeja metálica e submetido à secagem em estufa a uma temperatura de 40°C pelo período de 24 horas, com posterior pesagem em balança digital obtendo-se 8,200 kg, sendo esta diferença de peso associada à perda de umidade da amostra bruta.

A amostra foi submetida à cominuição (desagregação mecânica) utilizando o britador de mandíbulas de alta frequência (Modelo ESSA 185020) com, aproximadamente, 0,4 mm de abertura e moagem no moinho de discos (Modelo *STURTEVANT SAMPLE GRINDER/STURTEVANT MILL CO.*). Em seguida, realizou-se uma pilha cônica e, posteriormente, uma pilha prismática para a homogeneização e o quarteamento em alíquotas com, aproximadamente, 500 g, totalizando um número de 19, que foram arquivadas no CETEM-MCTI, as Figuras 20 (A), (B), (C) e (D) ilustram as etapas efetuadas.

Figura 20 - Etapas de preparo e beneficiamento das alíquotas PA.



Legenda: (A) *ROM*, (B) Britador de Mandíbulas, (C) Moinho de Discos, (D) Homogeneização e quarteamento da amostra.

Fonte: A autora, 2022.

Uma das alíquotas obtidas do *ROM* beneficiado foi selecionada para a classificação granulométrica a úmido, que tem por objetivo separar o mineral de

interesse dos seus contaminantes. Para tal, utilizou-se um peneirador vibratório com, aproximadamente, 684,5 r.p.m, e peneiras de aberturas de 45 e 20  $\mu\text{m}$ , obtendo-se as alíquotas  $\text{PA}>45 \mu\text{m}$ ,  $\text{PA}>20 \mu\text{m}$  e  $\text{PA}<20 \mu\text{m}$ , sendo a última, submetida ao separador magnético a úmido de alta intensidade BOXMAG Rapid (Modelo Boxmag Rapid Limited), com campo de alta intensidade, da ordem de 15 kGauss, separando uma alíquota magnética ( $\text{PA}<20 \mu\text{m mag}$ ) e uma alíquota não magnética ( $\text{PA}<20 \mu\text{m n-mag}$ ).

Todas as alíquotas obtidas foram filtradas em filtro prensa (5 bar), Modelo Caliguer CPF 606, com posterior secagem em estufa a, aproximadamente, 40°C e pesagem em balança semianalítica obtendo-se o balanço de massa. As Figuras 21 (A), (B) e (C) mostram as etapas de classificação granulométrica, desseparação magnética, ambas a úmido e posteriormente a filtragem no filtro prensa.

Figura 21 - Classificação granulométrica a úmido, separação magnética a úmido e filtragem.



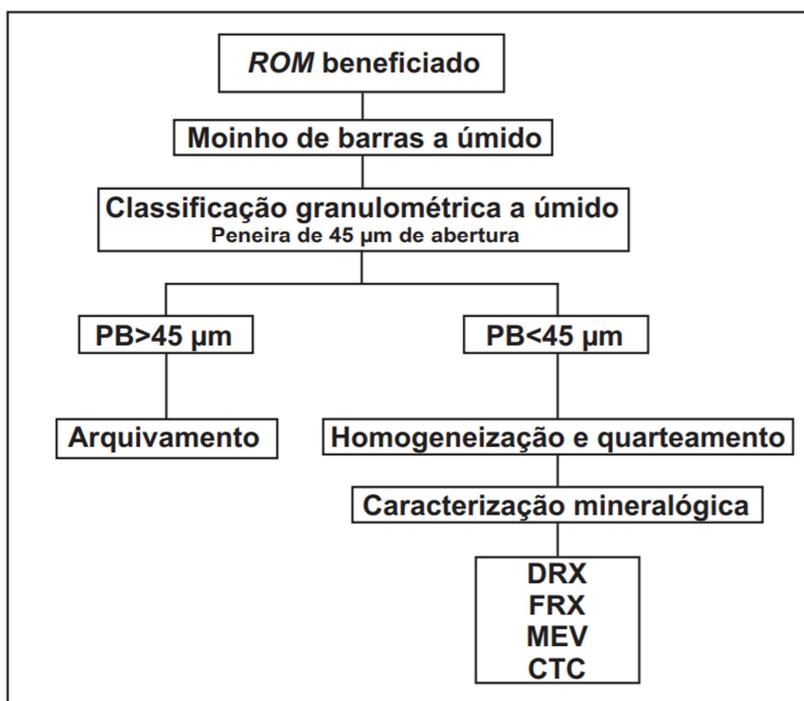
Legenda: (A) peneirador vibratório, (B) separador magnético BOXMAG Rapid e (C) Filtro Prensa.

Fonte: A autora, 2022.

A segunda etapa de beneficiamento foi realizada a partir da retirada de duas alíquotas da amostra *ROM* beneficiado e constou da moagem a úmido em moinho de barras, seguida de classificação granulométrica a úmido utilizando uma peneira

de 45  $\mu\text{m}$  (Figura 22). A fração passante na peneira, identificada por PB<45  $\mu\text{m}$  foi à alíquota utilizada no ensaio de adsorção.

Figura 22 - Diagrama de blocos das etapas efetuadas nas amostras PB.



Fonte: A autora, 2022.

O ROM beneficiado foi moído a úmido num moinho de barras de aço inoxidável, contendo 10 barras de 20 mm de diâmetro, operando a 108 r.p.m., na proporção 1:1,5 amostra:água, durante o período de 1 hora. Após a moagem a amostra foi classificada a úmido com peneira de abertura de 45  $\mu\text{m}$  e identificadas como PB. As Figuras 23 (A) e (B) mostram o beneficiamento efetuado para a obtenção da amostra PB.

Figura 23 - Beneficiamento para a obtenção das amostras PB.



Legenda: (A) Moinho de barras a úmido utilizado na moagem da palygorskita (B) Moinho de barras submetido à unidade motora.

Fonte: A autora, 2022.

A classificação granulométrica em peneira com abertura de 45  $\mu\text{m}$ , filtragem em filtro prensa e secagem em estufa seguiram a mesma metodologia e equipamentos utilizados para a amostra PA.

### 3.2 Caracterização Mineralógica

As alíquotas obtidas ROM beneficiado, PA>45  $\mu\text{m}$ , PA>20  $\mu\text{m}$  e PA<20  $\mu\text{m}$  n-mag foram preparadas para a caracterização mineralógica, através da moagem no moinho de discos (Modelo *Retschrs* 200) por 30 segundos a 700 r.p.m., peneiramento em peneira de abertura de 106  $\mu\text{m}$ , com o auxílio de um pincel, sendo a fração retida na peneira submetida à maceração manual utilizando o gral e o pistilo de ágata em circuito fechado. Posteriormente efetuou-se o quarteamento no quarteador mecânico de modelo *Rotary Micro Riffer* de oito alíquotas com aproximadamente 10 gramas.

As alíquotas ROM beneficiado e PA<20  $\mu\text{m}$  mag foram submetidas à pulverização manual utilizando o gral e o pistilo de ágata em circuito fechado com a peneira de abertura de 106  $\mu\text{m}$  com o auxílio do pincel. As Figuras 24 (A), (B) e (C) mostram a preparação das amostras para as análises de caracterização mineralógica.

Figura 24 - Preparação das amostras para as análises de caracterização mineralógica.



Legenda:(A) Moinho de discos, (B) Peneiramento em peneira de abertura de 106  $\mu\text{m}$  e maceração manual com o *gral* e o pistilo de ágata e (C) Quarteamento no quarteador mecânico modelo *Rotary Micro Riffer*.

Fonte: A autora, 2022.

A preparação das amostras PB seguiram o mesmo procedimento aplicado para as amostra PA, diferenciando-se apenas que a amostra PB<45  $\mu\text{m}$ , por apresentar maior quantidade, foi inicialmente submetida ao quarteador rotativo de finos (Modelo QRF-2) para 10 alíquotas, com aproximadamente 10 g, Figura 25, acondicionadas em sacos plásticos e arquivadas no CETEM. Posteriormente, foi selecionada uma dessas alíquotas, que foi submetida ao quarteador mecânico modelo *Rotary Micro Riffer* para a obtenção de, aproximadamente, 3 g para serem enviadas às análises de caracterização mineralógica.

Figura 25 - Quarteador Rotativo de Finos (10 alíquotas).



Fonte: A autora, 2022.

### 3.2.1 Difratometria de raios X

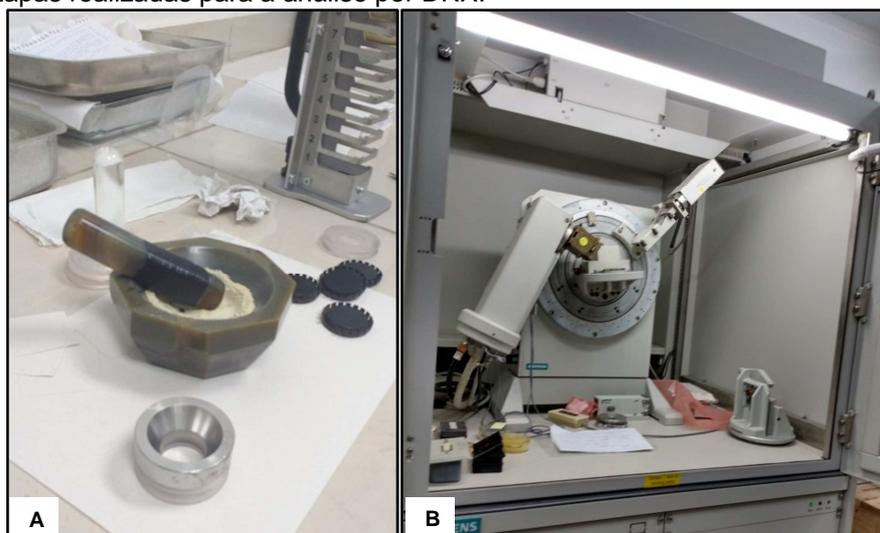
A difratometria de raios X (DRX) é uma técnica utilizada desde a década de 1930 para a caracterização mineralógica dos argilominerais e de outros constituintes cristalinos presentes nas frações granulométricas mais finas dos solos, como silte e argila, a sua aplicação permite avaliar o tamanho do cristal, efetuar estimativas do grau de substituição isomórfica e a identificação qualitativa e quantificação dos minerais presentes na amostra (TEIXEIRA et al., 2017).

As alíquotas ROM beneficiado, PA>45  $\mu\text{m}$ , PA>20  $\mu\text{m}$ , PA<20  $\mu\text{m}$  mag e PA<20  $\mu\text{m}$  n-mag e PB<45  $\mu\text{m}$  foram preparadas através da desagregação

mecânica utilizando gral e pistilo de ágata. Posteriormente foram acondicionadas em um amostrador, com auxílio de um gabarito e submetidas ao equipamento Bruker-D8 Endeavor, com a obtenção dos difratogramas através do método do pó, nas seguintes condições de operação: radiação  $\text{CoK}\alpha$  (40 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de  $0,02^\circ$  ( $2\theta$ ) por passo, com tempo de contagem de 0,5 segundos por passo e coletados de  $4$  a  $80^\circ$  ( $2\theta$ ), com detector sensível à posição LynxEye.

As interpretações qualitativas dos espectros obtidos foram realizadas utilizando o banco de dados PDF02 (ICDD, 2006) em *software* BrukerDiffracPlus. As análises foram efetuadas no Laboratório do Setor de Caracterização Tecnológica (SCT) do CETEM, a Figura 26(A) mostra a preparação das amostras e a Figura 26 (B) mostra o difratômetro utilizado.

Figura 26 - Etapas realizadas para a análise por DRX.



Legenda: (A) Preparação das Amostras e (B) Difratômetro Bruker-D8 Endeavor.

Fonte: A autora, 2022.

### 3.2.2 Espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica que utiliza a radiação eletromagnética para a análise da estrutura química dos compostos inorgânicos ou grupos funcionais de uma

substância orgânica, a leitura é efetuada através da transmissão, adsorção ou reflexão de energia radiante que incide na amostra (SOUZA et al., 2014).

A radiação espectral no infravermelho com transformada de Fourier compreende a radiação com número de onda no intervalo de aproximadamente 12.800 a  $10\text{ cm}^{-1}$ , a partir da excitação por uma fonte de energia, a amostra que está submetida a esta energia, pode emitir ou absorver radiação em um determinado comprimento de onda, obtendo-se assim informações sobre a estrutura, o comprimento das ligações químicas, dentre outros (SANTOS, 2010).

As amostras PA>45  $\mu\text{m}$ , PA>20  $\mu\text{m}$  e PA<20  $\mu\text{m}$  n-mag foram caracterizadas por FTIR no Laboratório de Instrumentos e Pesquisas do Instituto de Química da UFRJ (IQ-UFRJ). As alíquotas PA>45  $\mu\text{m}$ , PA>20  $\mu\text{m}$  e PA<20  $\mu\text{m}$  n-mag foram preparadas para a análise por FTIR através da homogeneização e formação de uma pastilha, com o auxílio de gral e pistilo de ágata, utilizando brometo de potássio (KBr) como aglomerante e posteriormente submetidas ao equipamento Nicolet 6700 obtendo-se os espectros através de sucessivos 16 scans, com resolução de 4000 a  $400\text{cm}^{-1}$ , velocidade óptica de 0,6329 e o detector DTGS KBr.

### 3.2.3 Espectrometria de fluorescência de raios X

A análise por fluorescência de raios X (FRX) é um método qualitativo e quantitativo multielementar baseado na medida das intensidades dos raios X (números de raios X detectados por unidade de tempo) emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando excitada por partículas como elétrons, prótons ou íons produzidos em aceleradores de partículas ou ondas eletromagnéticas. Os resultados são expressos em porcentagem de massa de óxidos normalizados em 100% e obtem-se a perda por calcinação (PCC) (JÚNIOR, 2007).

As amostras ROM beneficiado, PA>45  $\mu\text{m}$ , PA>20  $\mu\text{m}$ , PA<20  $\mu\text{m}$  n-mag e PB<45  $\mu\text{m}$  foram analisadas no Laboratório de Fluorescência de Raios X do SCT do CETEM. Inicialmente foi realizada a determinação da perda por calcinação (PPC) com pesagem de, aproximadamente, 0,2000 g da amostra em um cadinho e posteriormente submetidas ao forno mufla com temperatura de  $1000^{\circ}\text{C}$  por 16 h.

Posteriormente as amostras foram preparadas para a análise química por FRX, pesou-se aproximadamente 5 g de cada amostra em um pesa filtro, sendo submetidas à estufa a 105°C, após o esfriamento efetuou-se a desagregação utilizando gral e pistilo de ágata e preparação das pastilhas na proporção 1:0,3 de amostra e de ácido bórico ( $H_3BO_3$ )(MERCK/P.A.) como aglomerante, submetidas à prensagem em uma prensa automática (Modelo VANEOX) nas condições de molde de 20 mm, com pressão de 20 toneladas e durante 30 segundos e submetidas ao espectrômetro por fluorescência de raios X, (WDS-1), modelo AXIOS MAX (Panalytical).

Os teores apresentados, expressos em percentuais, é a média das três leituras sendo determinados por análise semiquantitativa (*standardless*). As Figuras 27(A), (B) e (C) mostram as etapas realizadas para as análises por FRX das alíquotas ROM beneficiado, PA>45 µm, PA>20 µm e PA<20µm n-mag e PB<45 µm.

Figura 27 - Etapas efetuadas para a análise de fluorescência de Raios X.



Legenda: (A) Forno mufla, (B) prensa automática VANEOX e (C) Espectrômetro de Fluorescência de Raios X, AxiosMax (Panalytical).

Fonte: A autora, 2022.

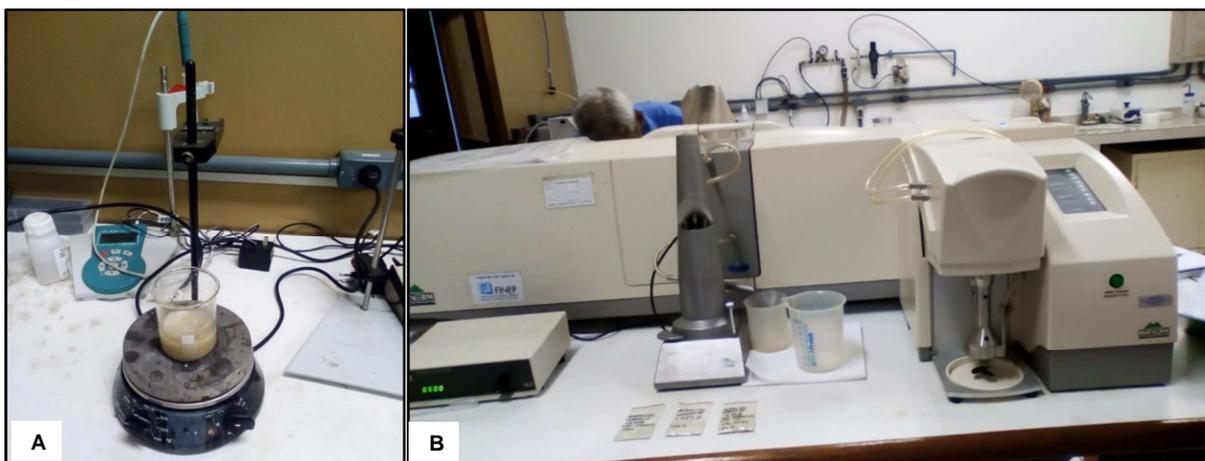
### 3.2.4 Distribuição granulométrica

A análise da distribuição granulométrica utiliza a técnica de espalhamento de luz laser de baixo ângulo (*LALLS-Low Angle Laser Light Scattering*), consistindo na

medição de ângulos de difração do raio laser, que são relacionados ao diâmetro da partícula, podendo ser aplicadas em diversos meios como o ar, as suspensões, as emulsões e os aerossóis. Os dados são obtidos através de uma tabela e uma curva de distribuição granulométrica acumulada, cujos valores característicos podem ser definidos em  $D(v,0,1)$  é igual ao valor do tamanho da partícula abaixo do qual se situam 10% do volume da amostra,  $D(v,0,5)$  é igual ao valor do tamanho de partícula abaixo do qual se situam 50% do volume da amostra, geralmente considerado como tamanho médio das partículas da amostra e  $D(v,0,9)$  é igual ao valor do tamanho de partícula abaixo do qual se situam 90% do volume da amostra (SAMPAIO et al., 2007).

As alíquotas  $PA > 45 \mu\text{m}$ ,  $PA > 20 \mu\text{m}$  e  $PA < 20 \mu\text{m}$  n-mag e  $PB < 45 \mu\text{m}$  foram analisadas no equipamento Mastersize 2000, da Malvern, utilizando água deionizada como dispersante, a Figura 28 (A) mostra a dispersão da amostra, realizada numa placa de agitação (Marca Fisaton), com o auxílio de um agitador magnético e a Figura 28 (B) mostra o equipamento Malvern.

Figura 28 - Etapas realizadas na análise de distribuição granulométrica.



Legenda: (A) Preparação da dispersão das amostras e (B) Equipamento Mastersize 2000 da Malvern.

Fonte: A autora, 2022.

### 3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma análise que fornece informações sobre as características microestruturais de objetos sólidos por

apresentar alta resolução, com valores da ordem de 2 a 5 nm, com a obtenção de imagens com aparência tridimensional resultado direto da profundidade de campo, também é possível identificar os constituintes químicos através da energia dispersiva (DEDAVID et al.,2007).

As alíquotas PA>45  $\mu\text{m}$ , PA>20  $\mu\text{m}$  e PA<20  $\mu\text{m}$  n-mag foram levadas ao Instituto de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO), sendo as amostras recobertas por carbono e efetuadas as aquisições das imagens no microscópio eletrônico de varredura de marca FEI SEM Quanta 200i.

Uma alíquota da amostra PB<45  $\mu\text{m}$  foi submetida ao pré-tratamento através da metalização em prata no equipamento SCD 005 da Bal-Tec e posteriormente submetida ao microscópio eletrônico de varredura modelo TM3030Plus da Hitachi, conforme a Figura 29 (A) e (B).

Figura 29 – Etapas efetuadas na análise por MEV.



Legenda: (A) Metalização em prata e (B) Microscópio eletrônico de varredura (TM3030Plus).

Fonte: A autora, 2022.

### 3.2.6 Determinação da capacidade de troca catiônica

A determinação da capacidade de troca catiônica foi efetuada conforme a norma da *American Society for Testing and Materials* ASTM C837-09, 2009 que utiliza como titulante o azul de metileno sendo o titulado uma solução contendo a amostra em pH ácido até a viragem do indicador, identificado pela formação do halo azulado ao redor da borda da mancha (gota) do azul de metileno pingada no papel

filtro, indicando que houve a troca catiônica entre o cátion orgânico do azul de metileno e os cátions inorgânicos do argilomineral, geralmente  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ .

O valor da Capacidade de Troca Catiônica (CTC em  $\text{meq } 100 \text{ g}^{-1}$ ) é calculado através do índice do azul de metileno (IAM), utilizando a concentração do azul de metileno e o volume final titulado conforme a Equação 14.

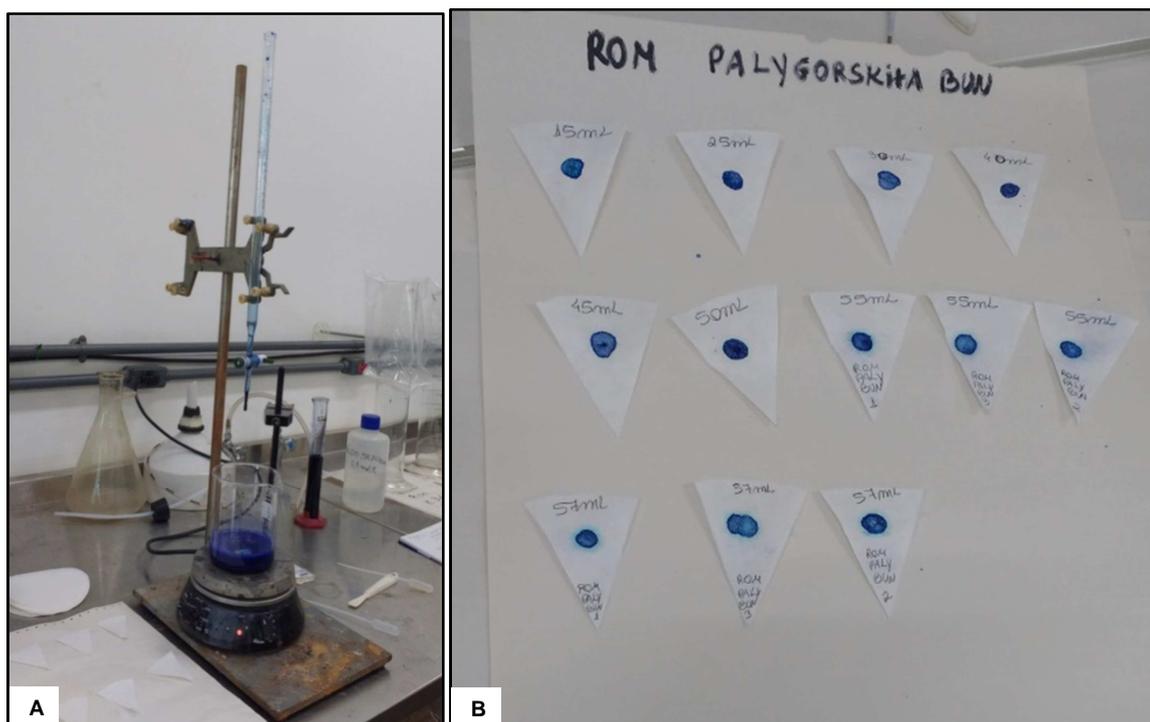
$$\text{IAM} = \frac{\text{Concentração do azul de metileno} \times V_f \times 100}{2} \quad (14)$$

A análise foi realizada nas amostras identificadas por ROM beneficiado e na PA<20 $\mu\text{m}$  n-mag. Pesou-se 1,9999 g do ROM beneficiado em balança analítica após ser retirado da estufa a 40°C, por um período de 24 h, sendo transferido para um béquer de 500 mL adicionando-se água deionizada e um agitador magnético que foi acondicionado em uma placa de agitação (Marca Fisaton). Posteriormente efetuou-se o ajuste do pH da solução entre 3 e 4 utilizando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 0,1  $\text{mol L}^{-1}$ , medido através da tira de pH da marca pH-fix-0-14 Macherey-Nagel (MN).

O azul de metileno P.A. ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{SN}_3\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) foi pesado em balança analítica utilizando um béquer de 60 mL obtendo-se 0,3199 g que foi transferido para uma proveta de 100 mL avolumado com água deionizada e a solução foi homogeneizada com o auxílio de um bastão de vidro, a concentração da solução foi de 0,0999 M. Posteriormente, o titulante foi acondicionado em uma bureta de 25 mL e iniciou-se a titulação construindo uma tabela com a relação entre o volume titulado (em mililitros) e o tempo de reação (em minutos), seguido do teste da mancha no papel filtro, utilizando uma pipeta descartável, até a viragem do indicador (formação do halo azulado ao redor da mancha) e, então, o cálculo da CTC.

A determinação da capacidade de troca catiônica da amostra PA<20  $\mu\text{m}$  n-mag seguiu o mesmo procedimento utilizado para o ROM beneficiado utilizando-se 0,3195 g de azul de metileno que foram titulados em 2,0012 g de amostra. As Figuras 30 (A) e (B) mostram os procedimentos que foram realizados para a determinação da CTC.

Figura 30 - Análise da Capacidade de Troca Catiônica (CTC) do ROM beneficiado.



Legenda: (A) Titulação utilizando azul de metileno e (B) Teste da mancha no papel filtro do azul de metileno.

Fonte: A autora, 2022.

A mesma metodologia foi aplicada para a determinação da capacidade de troca catiônica da amostra PB<45  $\mu\text{m}$  utilizando-se 2,000g de amostra e 0,3195 g de azul de metileno.

### 3.2.7 Análise Termogravimétrica e Termodiferencial

A análise termogravimétrica e a sua diferencial (TG-DTG) visam interpretar as termodecomposições através das curvas termogravimétricas com o objetivo de analisar a perda mássica e a variação da estabilidade térmica do material (IONASHIRO, 2004).

As amostras PA>45  $\mu\text{m}$ , PA>20  $\mu\text{m}$  e PA<20  $\mu\text{m}$  n-mag foram analisadas no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA-UFRJ) sendo submetidas a uma rampa de aquecimento de 10°C/min, na faixa de 22 a 700°C, utilizando o equipamento modelo TA/SDT650.

### 3.2.8 Medidas de carga superficial (potencial Zeta)

O potencial Zeta é uma análise aplicada para medir a carga superficial dos minerais dispersos em soluções aquosas, utilizando diferentes valores de pH e medindo-se a velocidade de migração eletroforética através da aplicação de uma diferença de potencial elétrico. Os dados obtidos mostram a relação em mV do potencial Zeta (potencial eletrocinético) e o pH (ALKAN et al., 2005; SAMPAIO et al., 2007).

A amostra PA<20  $\mu\text{m}$  n-mag foi selecionada para a análise sendo utilizado o equipamento Zetasizer Nano ZS, da Malvern, no laboratório da Coordenação de Processos Minerais (COPM) do CETEM-MCTI.

Efetou-se a limpeza do equipamento com água ultrapura (Milli-Q) e passagem de ar, a análise foi realizada em soluções aquosas utilizando água ultrapura (Milli-Q) e 10 mL de KCl a  $10^{-3}\text{M}$  (eletrólito), o pH foi ajustado com soluções de HCl e KOH, em faixa de pH de 1 a 12. Posteriormente utilizou-se um titulador potenciométrico acoplado ao sistema para a construção de cada curva. A curva básica foi efetuada com 0,04577 g de amostra e KOH 0,5 e 0,1 M e 0,1M de HCl e a curva ácida foi realizada com 0,05208 g de amostra e HCl 0,5 e 0,1 M e KOH 0,1M. A Figura 31 mostra o equipamento utilizado na análise do potencial Zeta.

Figura 31 – Equipamento Zetasizer Nano ZS para a obtenção dos valores do potencial Zeta conforme o pH.



Fonte: A autora, 2022.

### 3.2.9 Análise Textural (BET e BJH)

A determinação da área superficial é uma análise que utiliza a adsorção de um gás, geralmente o nitrogênio e equações provenientes do processo de adsorção em monocamada, usando a equação BET (Brunauer, Emmett e Teller). O volume e o tamanho dos poros podem ser determinados quando ocorre o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com o decréscimo da pressão, o método matemático denominado BJH, em homenagem aos criadores Barret, Joyner e Halenda, pode ser aplicado tanto para a adsorção como para a dessorção da isoterma, desde que o decréscimo da pressão se inicie do ponto onde os poros sejam considerados totalmente preenchidos, normalmente a uma pressão igual a 95% da saturação (TEIXEIRA et al., 2001).

Aproximadamente 400 mg de cada amostra, identificadas por ROM beneficiado, PA>45  $\mu\text{m}$ , PA>20  $\mu\text{m}$  e PA<20  $\mu\text{m}$  n-mag foi caracterizada. Para tanto, efetuou-se o pré-tratamento através da secagem a 1000°C, sob vácuo de  $1 \times 10^{-6}$  mmHg, durante 24 h, para a eliminação da água fisissorvida. Posteriormente efetuou-se a análise através da fisissorção de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) a -196°C (77 K), no Equipamento MicroActive for TriStar II Plus Version 2.03 da Micromeritics®, obtiveram-se as isotermas que foram calculadas pelo método BET e a distribuição de tamanho de poros, obtida através da isoterma de dessorção de  $\text{N}_2$  utilizando o método B.J.H.

O primeiro ensaio de adsorção foi realizado conforme o cálculo obtido da capacidade máxima de adsorção da palygorskita. Tal cálculo, considera os valores da massa da amostra, o volume que será utilizado do efluente, a concentração da solução de N-NH<sub>3</sub>, a massa molar do adsorvato (amônio) e o valor obtido da CTC da amostra (SIMÕES, 2017).

### 3.3 **Cálculo da Capacidade Máxima de Adsorção da Palygorskita**

O cálculo da capacidade máxima de adsorção da palygorskita tem como finalidade verificar quais as concentrações do adsorvato, o volume do efluente

sintético e a massa da amostra serão necessários para que a adsorção seja eficiente.

O cálculo considerou os valores da CTC da amostra que foi utilizada no ensaio de adsorção, a PB<45  $\mu\text{m}$ , com 32,50 meq  $100\text{ g}^{-1}$ , mantendo-se a massa constante de adsorvente (palygorskita), 40 mL do efluente sintético, com concentração em 290  $\text{mg L}^{-1}$  de N-NH<sub>3</sub> (massa molar do amônio 17,031  $\text{g mol}^{-1}$ ), sendo possível obter o valor da capacidade máxima de adsorção, conforme os cálculos discriminados abaixo (SIMÕES, 2017).

A CTC PB<45  $\mu\text{m}$  = 32,50 meq  $100\text{ g}^{-1}$ ; considerando para 2 g de amostra obtém-se 0,65 meq.

Volume de efluente sintético = 40 mL do efluente sintético

Concentração do efluente sintético = 290  $\text{mg L}^{-1}$

Massa de amônio em 40 mL de solução = 11,6 mg

Considerando que o adsorvato é o amônio, tem-se que 1 meq tem 17,031 mg. Assim em 11,6 mg (amônio em solução) terá 0,68 meq.

Com base nos valores obtidos, o preparo de uma solução de N-NH<sub>3</sub> com concentração de 290  $\text{mg L}^{-1}$ , utilizando 40 mL do efluente sintético, resultou em 0,68 meq estando próximo do valor de 0,65 meq da capacidade máxima de adsorção da palygorskita em 2 gramas de amostra. Dessa forma, uma solução foi preparada e a quantificação foi realizada por meio do método do Fenato utilizando o espectrofotômetro no ultravioleta e visível (UV/VIS).

### 3.4 Planejamento Experimental e Ensaio de Adsorção

A efetuação dos ensaios de adsorção constou, inicialmente, da elaboração do planejamento experimental, da seleção do método do Fenato, para a quantificação do N-amoniaco no efluente sintético por meio do UV/VIS e da utilização da espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para verificar se houve adsorção do amônio utilizando a palygorskita como adsorvente.

A seleção das concentrações que foram utilizadas para o efluente sintético, o pH, o volume do adsorvato, a massa do adsorvente e o tempo do ensaio foram

embasadas em trabalhos que utilizaram a palygorskita como adsorvente (LV et al., 2013; CHEN et al., 2014; ALSHAMERI et al., 2018; SUN et al., 2020; GIANNI et al., 2021; FAN et al., 2021).

Desse modo, a massa de palygorskita foi fixada em 2,00 gramas, o volume de efluente sintético de cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) nas três concentrações escolhidas (20, 30 e 40  $\text{mg L}^{-1}$ ) foi de 40 mL, o pH da solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  foi ajustado para 2, 3 e 4. Já o tempo do ensaio variou de 24 a 72 h.

Diante do exposto, para avaliar a influência da concentração de  $\text{N-NH}_3$ , do tempo de adsorção e do pH no processo de adsorção, utilizou-se um planejamento de experimentos  $2^3$ , com ponto central. Três réplicas foram realizadas no ponto central com a finalidade de estimar o erro experimental. A Tabela 12, ilustra os valores das variáveis estudadas.

Tabela 12 - Valores das variáveis estudadas no planejamento de experimentos  $2^3$  com ponto central.

Variáveis	Sigla	-1	0	1
pH	pH	2	3	4
Tempo de adsorção (h)	t	24	48	72
Concentração de $\text{N-NH}_3$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	C	20	30	40

Fonte: A autora, 2022.

A Tabela 13 apresenta as condições experimentais dos ensaios de adsorção.

Tabela 13 - Condições experimentais dos ensaios de adsorção, baseados no planejamento de experimentos  $2^3$ , com ponto central.

Amostra	C	t	pH
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9*	0	0	0
10*	0	0	0
11*	0	0	0

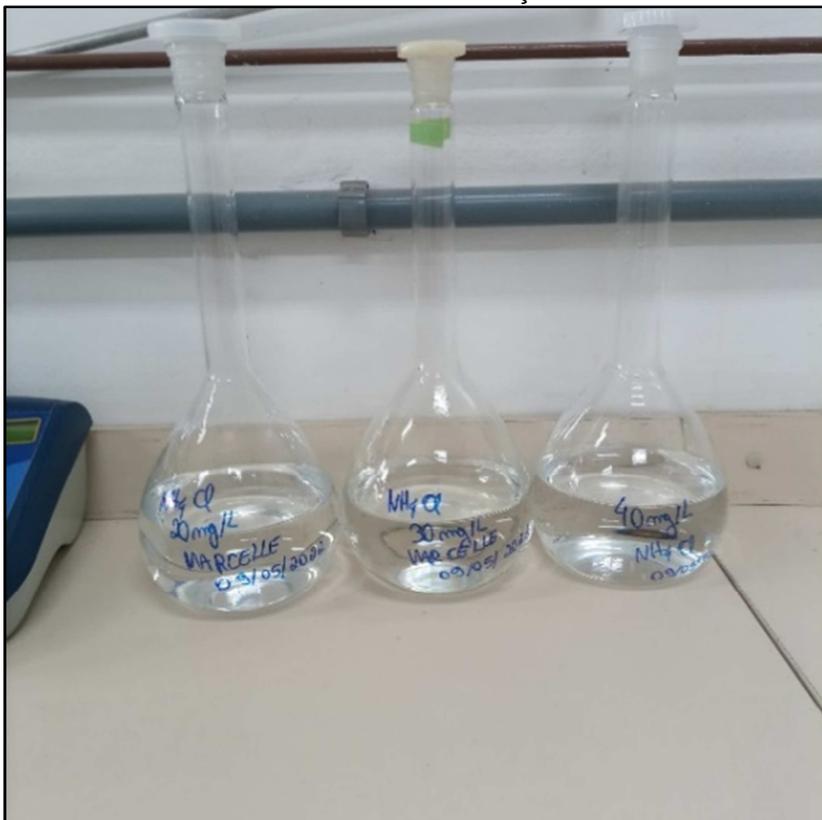
Fonte: A Autora (2022).

O tratamento dos dados experimentais foi realizado por meio da regressão baseada na metodologia já existente de análise de planejamento de experimentos com ponto central (BOX *et al.*, 1978). Os valores obtidos da porcentagem de adsorção (A) pela palygorskita foram ajustados por uma equação polinomial de primeira ordem (Equação 15). As variáveis independentes ( $X_i$ ) foram: pH do meio (pH), tempo de adsorção (t) e a concentração de N-NH<sub>3</sub> (C). Os coeficientes estimados são representados pela letra *a*. Na equação,  $a_i$  é o coeficiente linear relacionado à variável *i* (pH, tempo e concentração de N-NH<sub>3</sub>),  $a_{ij}$  é o coeficiente relacionado à interação entre as variáveis *i* e *j*.

$$A = a_0 + \sum_i^4 a_i X_i + \sum_{i < j}^4 a_{ij} X_i X_j \quad (15)$$

A Figura 32 ilustra uma fotografia das soluções de N-NH<sub>3</sub> preparadas e que foram utilizadas nos ensaios de adsorção.

Figura 32 – Soluções de  $\text{N-NH}_3$  preparadas ( $20, 30, 40 \text{ mg L}^{-1}$ ) que foram utilizadas nos ensaios de adsorção.



Legenda: Balões volumétricos das soluções de  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $30 \text{ mg L}^{-1}$  e  $40 \text{ mg L}^{-1}$  durante a retirada das alíquotas para adição ao tubo Falcon.

Fonte: A autora, 2022.

As soluções foram acondicionadas em bécheres distintos e efetuadas as aferições no pHmetro Digimed DM-22, Figura 33 e posterior ajustes de pH com a adição das soluções de NaOH a  $0,1 \text{ M}$  e HCl a  $0,1 \text{ M}$ , ambas as soluções também foram preparadas com água ultrapura.

Figura 33 – Ajustes do pH das soluções que foram utilizadas nos ensaios de adsorção.



Fonte: A autora, 2022.

Após o ajuste de pH das soluções, utilizou-se uma pipeta eletrônica (marca Eppendorf), retirando-se 40 mL do efluente sintético que foram acondicionados nos tubos Falcon, posteriormente foram colocadas nos dois *shakers* (Marconi Ma 420), Figura 34, em 2500 r.p.m. e o tempo utilizado em conformidade aos definidos no planejamento experimental.

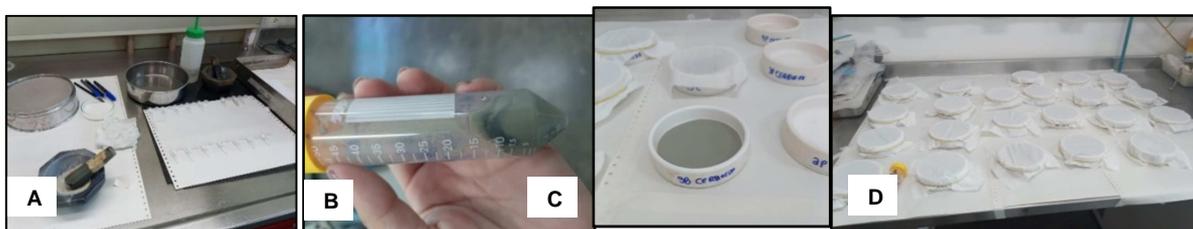
Figura 34 – Ensaios de Adsorção do N-NH<sub>3</sub> efetuadas no *Shaker*.



Fonte: A autora, 2022.

Após os ensaios, as amostras foram submetidas a centrífuga 5810R Eppendorf com 6 amostradores durante 15 minutos, a 3500 r.p.m., os sobrenadantes foram retirados e entregues ao Coordenação de Análises Minerais (COAM) para efetuar a quantificação do N-NH<sub>3</sub>. As amostras de palygorskita foram retiradas do tubo Falcon com o auxílio de um pissete contendo água ultrapura, acondicionadas em placas de cerâmica porosa para a secagem a temperatura ambiente. Após a secagem, as amostras foram retiradas da placa cerâmica com o auxílio de um pincel, pulverizadas em gral e pistilo de ágata e posteriormente colocadas em microtubos, até 2 gramas, tipo Eppendorf e guardadas no dessecador de vidro conforme mostrado na Figura 35.

Figura 35 – Preparação das amostras após os ensaios de adsorção.



Legenda: (A) Amostra contendo palygorskita após a retirada do sobrenadante (efluente sintético), (B) Amostra retirada do tubo Falcon utilizando água ultrapura, (C) Amostras submetidas à secagem e (D) Preparo das amostras para colocar no microtubo.

Fonte: A autor, 2020.

### 3.5 Quantificação do Nitrogênio Amoniacal

A seleção da metodologia para a quantificação do nitrogênio amoniacal avaliou a reprodutibilidade do método, tais como, a disponibilidade e a facilidade de utilização dos equipamentos, o preparo dos reagentes, o tempo de execução e o limite de detecção. A quantificação do N-amoniacal foi realizada pela equipe do COAM.

Conforme descrito por Stieg et al. (1997) e aprovado pelo *Standard Methods Committee*, a quantificação do nitrogênio amoniacal foi realizado utilizando o Método do Fenato (4500-NH<sub>3</sub> F). As curvas de calibração e a quantificação do N-NH<sub>3</sub> foram realizadas na COAM no CETEM/MCTI que consta com a infraestrutura e os equipamentos necessários. No espectrofotômetro UV-VIS disponível, verificou-se que o limite de detecção é até 1 mg L<sup>-1</sup>.

As curvas de calibração do equipamento foram realizadas utilizando-se dois padrões de N-NH<sub>3</sub> com concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup>, sendo um preparado pela equipe do COAM e o segundo adquirido pela empresa Specsol.

A preparação da solução padrão de 1000 mg L<sup>-1</sup> de N-NH<sub>3</sub> realizada pelo COAM, foi preparada através da pesagem em balança analítica de 0,31746 g de cloreto de amônio (NH<sub>4</sub>Cl) e avolumada em balão volumétrico de 1000 mL.

As soluções intermediárias de N-NH<sub>3</sub> e as soluções de fenol, nitroprussiato de sódio e citrato de sódio foram realizadas pela equipe do COAM para posterior leitura no espectrofotômetro UV-VIS.

A solução de 100 mg L<sup>-1</sup> de N-NH<sub>3</sub> foi preparada através da retirada de uma alíquota de 5 mL da solução padrão e avolumada com água ultrapura em balão volumétrico de 50 mL. A solução intermediária de 10 mg L<sup>-1</sup> de N-NH<sub>3</sub> foi preparada através de uma alíquota de 0,5 mL da solução de 1000 mg L<sup>-1</sup> e avolumado com água ultrapura em balão de 50 mL.

A solução de 1 mg L<sup>-1</sup> de N-NH<sub>3</sub> foi preparada através da retirada de uma alíquota de 0,5 mL da solução de 100 mg L<sup>-1</sup> ou 5 mL da solução de 10 mg L<sup>-1</sup> e avolumada em balão volumétrico de 50 mL.

A solução de fenol (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH) (≥ 89% v/v) foi preparada através do aquecimento do frasco do Fenol, utilizando um béquer com água e uma chapa de aquecimento metálico, acondicionados na capela até que fosse possível a retirada da alíquota de 22 mL com o auxílio de uma pipeta, sendo transferido para um balão volumétrico de 100 mL e avolumado com uma solução de álcool etílico P.A. 1 mol L<sup>-1</sup>, posteriormente o frasco foi coberto com folha de alumínio e conservado na geladeira.

A solução de citrato de sódio foi realizada através da pesagem de 213 g de citrato de sódio em um bécher de vidro e 10,8 g de hidróxido de sódio em um bécher de plástico. Posteriormente adicionou-se água ultrapura em ambos os bécheres, misturados e diluídos para 1000 mL, essa solução foi acondicionada em um frasco âmbar e conservada em geladeira.

A solução de nitroprussiato de sódio [(Na<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>5</sub>NO.2H<sub>2</sub>O)] 1% foi preparada através da pesagem de 1,0 g de nitroprussiato de sódio, em um bécher de 250 mL, adicionando-se 100 mL de água ultrapura com proveta de 100 mL, homogeneizando até dissolução total do sal e transferência para um frasco de vidro âmbar.

As misturas foram preparadas no momento que foram preparadas as curvas de calibração e medição do N-NH<sub>3</sub> no efluente sintético. A primeira mistura consiste na adição de 1 parte da solução de fenol preparada anteriormente e 1 parte da solução de nitroprussiato.

A segunda mistura é oxidante sendo efetuada a mistura de 3,6 partes da solução de citrato de sódio e 1 parte da solução de hipoclorito de sódio comercial (5 a 6%).

A Figura 36 (A) mostra a coloração azulada das concentrações após 1h e 30 min, quanto maior forte a coloração maior a concentração de N-NH<sub>3</sub>. A Figura 36 (B) mostra o espectrofotômetro UV-VIS da Marca Genesys 150 Thermo Scientific, com ajuste do comprimento de onda em 640 nm para efetuar a leitura das amostras.

Figura 36 – Concentrações preparadas para efetuar a leitura no espectrofotômetro UV-VIS.



Legenda: (A) Concentrações efetuadas em balões de 10 mL e (B) Espectrofotômetro UV-VIS.

Fonte: A autora, 2022.

## 4 RESULTADOS

### 4.1 Beneficiamento e caracterização mineralógica

As etapas de beneficiamento efetuadas com as amostras *ROM* resultaram em alíquotas cujas identificações foram discriminadas conforme o intervalo granulométrico compreendido e se foram submetidas à separação magnética. A Tabela 14 mostra o balanço de massa (%) das alíquotas obtidas.

Tabela 14 - Balanço de Massa das amostras PA.

Amostras	Porcentagens obtidas (%)
PA>45 $\mu\text{m}$	65,96
PA>20 $\mu\text{m}$	6,82
PA<20 $\mu\text{m}$ mag	0,56
PA<20 $\mu\text{m}$ n-mag	8,61

\*Perda de processo de 18,06%

Fonte: A autora, 2022.

O balanço de massa, calculado para as alíquotas PA, mostrou um baixo aproveitamento para as frações com menor intervalo granulométrico. Devido a esse fator, com o intuito de concentrar a amostra, optou-se por realizar uma segunda etapa de beneficiamento (Figura 20) cujo propósito foi o de aumentar o percentual mássico da amostra em menor granulometria, onde se concentra a palygorskita, e eliminar as suas impurezas.

Assim, coletou-se duas alíquotas da amostra *ROM* beneficiado que foram moídas a úmido em moinho de barras e submetidas à classificação granulométrica a úmido, utilizando uma peneira de 45  $\mu\text{m}$  sendo a fração passante a que foi utilizada nos ensaios de adsorção.

A amostra obtida após o segundo beneficiamento foi identificada por PB<45  $\mu\text{m}$  e foi utilizada nos ensaios de adsorção. A Tabela 15 especifica a efetividade do segundo beneficiamento mostrando um percentual de aproveitamento de 89,72%.

Tabela 15 - Balanço de massa obtido para as amostras PB.

Amostras	Porcentagens obtidas (%)
PB>45 $\mu\text{m}$	1,53
PB<45 $\mu\text{m}$	89,72

Perda de processo de 8,57%

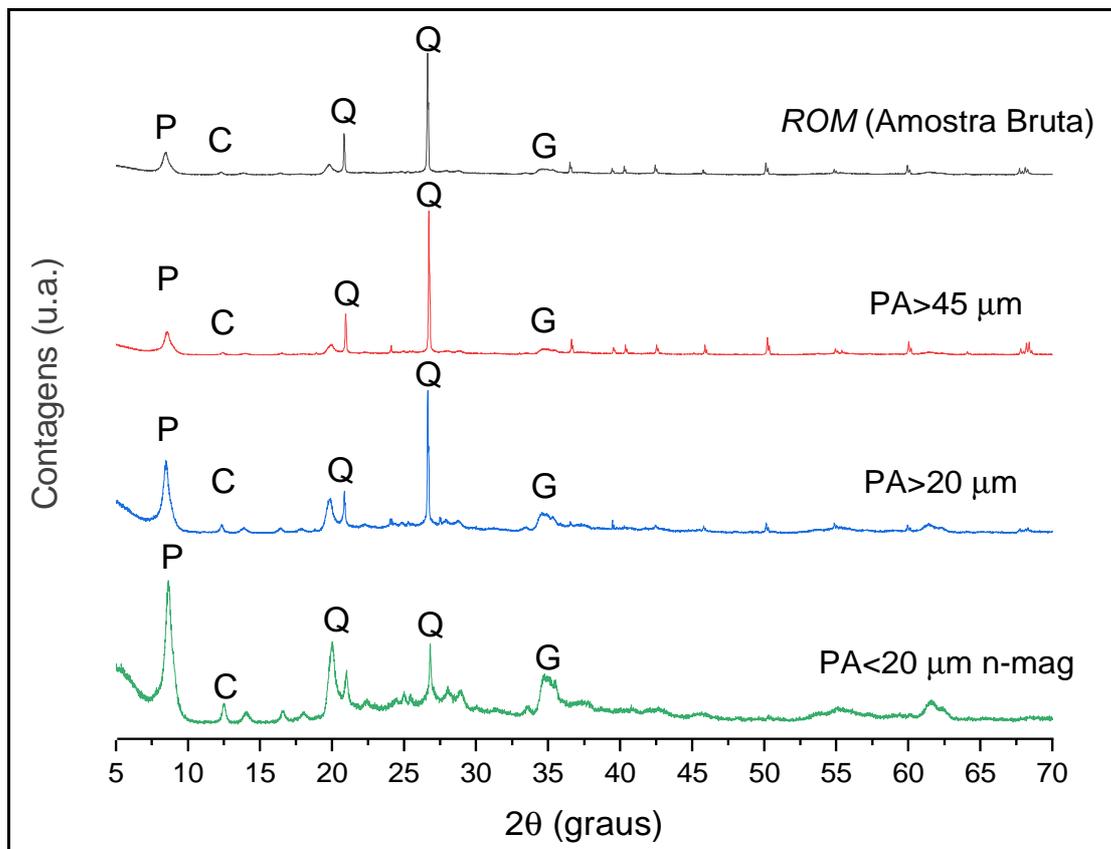
Fonte: A Autora, 2022.

#### 4.1.1 Difratometria de Raios X

A primeira caracterização mineralógica, identificada aqui no trabalho pelas amostras PA, que são provenientes de uma jazida de palygorskita da região de Guadalupe, teve como objetivo identificar os minerais presentes na amostra. A Figura 37 mostra os difratogramas obtidos das alíquotas identificadas por ROM beneficiado, PA>45  $\mu\text{m}$ , PA>20  $\mu\text{m}$ , e PA<20  $\mu\text{m}$  n-mag sendo os minerais constituintes caracterizados por palygorskita, caulinita, goethita e quartzo.

A aplicação no estudo da redução do intervalo granulométrico e a separação magnética da amostra estão em conformidade com métodos disponíveis na literatura para tratamento de minérios cuja efetuação de tais etapas reduzem o teor de contaminantes, concentrando o mineral de interesse (SAMPAIO et al., 2007; RODRIGUES, 2016). As análises dos resultados obtidos a partir dessas ferramentas mostram as condições que poderão ser aceitáveis, dentro das características da palygorskita, para ser utilizada como adsorvente.

Figura 37 - Difratogramas obtidos das amostras PA normalizados conforme PA<20 µm n-mag.



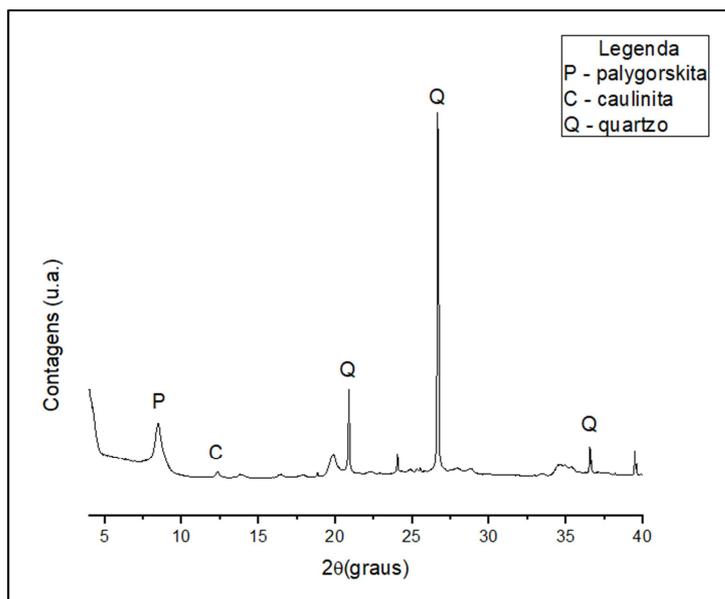
Legenda: P – palygorskita, C – caulinita, Q – quartzo e G – goethita.

Fonte: A autora, 2022.

A Figura 38 mostra o difratograma obtido para a amostra que foi utilizada nos ensaios de adsorção, identificada por PB< 45 µm, sendo verificado que a nova etapa de beneficiamento (moinho de barras a úmido e posterior classificação granulométrica) preservou as características dos minerais, principalmente, a palygorskita que será aplicada como adsorvente.

O difratograma obtido para a alíquota PB< 45 µm, Figura 38, que foi submetida a uma nova etapa de beneficiamento (moinho de barras a úmido e posterior classificação granulométrica), não transformou a amostra em amorfa, sendo possível identificar os minerais palygorskita, caulinita e quartzo sendo o primeiro o de maior importância por ser o mineral de interesse cujas características adsorventes foram empregadas no estudo.

Figura 38 - Difratoograma da amostra PB&lt;45 µm.



Fonte: A autora, 2022.

Os difratogramas, Figuras 37 e 38, mostraram a composição mineralógica da amostra sendo representada por palygorskita em  $9,77^\circ(2\theta)$ , caulinita em  $14,33^\circ(2\theta)$ , quartzo  $25,00^\circ(2\theta)$  e goethita  $31,05^\circ(2\theta)$ .

Após os resultados obtidos do DRX para a amostra proveniente de uma jazida de palygorskita da região de Guadalupe, efetuou-se um comparativo com amostras provenientes da mesma localidade, Tabela 20, excetuando-se a Referência H cuja origem é a Fm Alcântara, da bacia de São Luis-Grajaú (MA). A identificação consta do nome da jazida e quando esta não foi especificada no trabalho descreveu-se, apenas, a informação que é proveniente da região de Guadalupe, Referências E, F, G e M.

Tabela 16– Composição mineralógica das amostras da Região de Guadalupe e da Fm. Alcântara.

Origem da Amostra	Composição Mineralógica	Referência
Terra Branca	Palygorskita, caulinita, quartzo e calcita	A
Boa Vista	Palygorskita, caulinita, quartzo e calcita	B
Grotão do Angico	Palygorskita, caulinita, quartzo e calcita	C
São Pedro	Palygorskita, caulinita, quartzo e calcita.	D
Guadalupe	Palygorskita, caulinita e quartzo	E
Guadalupe	Palygorskita, caulinita e quartzo	F
Guadalupe	Palygorskita, quartzo	G
Fm Alcântara	Palygorskita, quartzo, illita, clorita, dolomita e feldspato	H
Mina Cardoso	Palygorskita, caulinita, quartzo e goethita	I
Mina Angico	Palygorskita, caulinita, quartzo	J
Mina Cardoso	Palygorskita, caulinita, quartzo	K
Mina Coimbra	Palygorskita, caulinita e quartzo	L
Guadalupe	Palygorskita, caulinita, quartzo e goethita	M
Mina Cardoso	Palygorskita, caulinita, quartzo e goethita	N
Boa Vista	Palygorskita, caulinita, quartzo e diásporo	O

Angico	Palygorskita, caulinita, quartzo e goethita	P
Cardoso	Palygorskita, caulininita, quartzo, goethita e montmorillonita.	Q
Mina São Pedro	Palygorskita, quartzo	R
Guadalupe	Palygorskita, caulinita, goethita e quartzo	S

---

Fonte: A autora, 2022.

A Tabela 17 ilustra as pesquisas realizadas com as amostras de palygorskita da região de Guadalupe, excetuando-se a referência identificada por H que é pertinente a uma ocorrência de palygorskita na Fm Alcântara, conforme supracitado.

Tabela 17 – Pesquisas relacionadas às ocorrências nacionais de palygorskita.

Ordem da referência	Origem da Amostra	Referência
A	Terra Branca	Luz et al. (1988)
B	Boa Vista	Luz et al. (1988)
C	Grotão do Angico	Luz et al. (1988)
D	São Pedro	Luz et al. (1988)
E	Guadalupe	Bertolino et al. (2011)
F	Guadalupe	Bertolino et al. (2011)
G	Guadalupe	Xavier et al. (2012)
H	Fm Alcântara	Rodrigues; Angélica (2014)
I	Mina Cardoso	Novo et al. (2016)
J	Mina Angico	Brandão; Bertolino (2016)
K	Mina Cardoso	Brandão; Bertolino (2016)
L	Mina Coimbra	Brandão; Bertolino (2016)
M	Guadalupe	Simões et al. (2017)
N	Mina Cardoso	Furlanetto (2018)
O	Boa Vista	Assis et al. (2019)
P	Angico	Assis et al. (2019)
Q	Cardoso	Assis et al. (2019)
R	Mina São Pedro	Santanna et al. (2020)
S	Guadalupe	Amostra do presente trabalho.

Fonte: A autora, 2022.

A Tabela 18 especificam pesquisas realizadas entre 2013 e 2019 com amostras palygorskitas, assim como, a composição mineralógica e a sua localidade. Observa-se que a composição mineralógica é semelhante às jazidas de palygorskita nacionais presente no município de Guadalupe, conforme apresentado.

A palygorskita proveniente da região de Guadalupe apresenta como característica ter contaminantes como o quartzo e a goethita, sendo para tal necessários processos que permitam a redução do intervalo granulométrico, bem como, a separação magnética. Essas duas etapas são especificadas em alguns estudos utilizando a palygorskita de Guadalupe (LUZ et al., 1988; XAVIER et al., 2012; ASSIS et.al, 2019; SANTANNA et al., 2020).

Tabela 18 - Origem e paragênese de algumas ocorrências/jazidas de palygorskita no mundo.

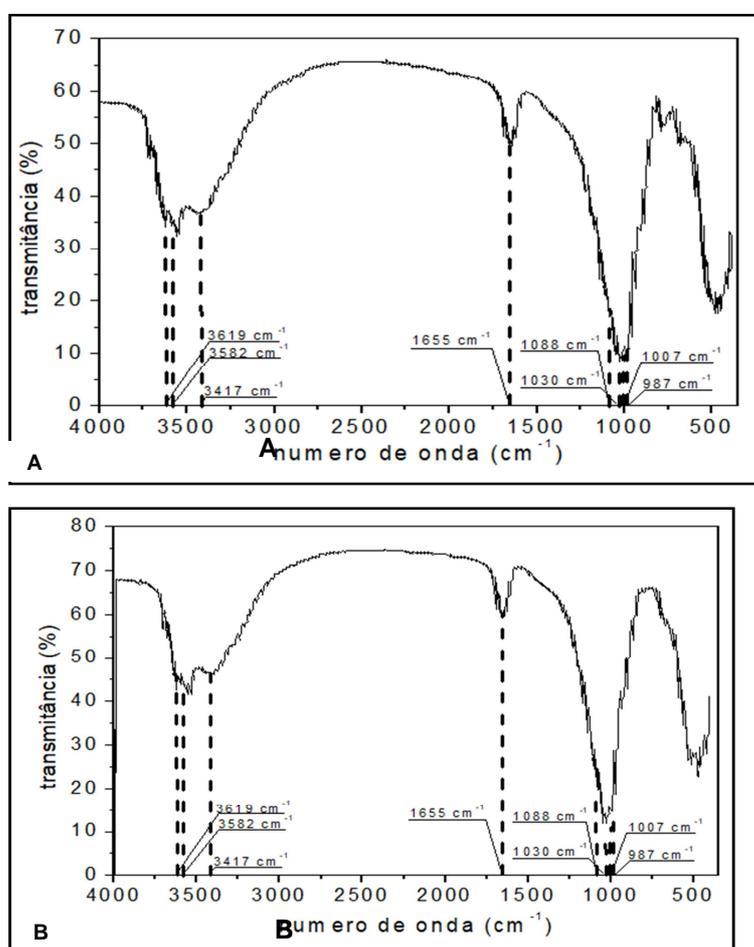
Origem	Composição Mineralógica	Referência
SP –Cidade Mingguang, China	Palygorskita, quartzo, dolomita	Liu et al. (2013)
HP – Dalong Mountain, Cidade de Hefei, China	Palygorskita, quartzo, dolomita	Liu et al. (2013)
Mina Guanshan (Província de Anhui, China)	Palygorskita, quartzo, dolomita	Zhu et al. (2016)
Gansu (Província da China)	Palygorskita, quartzo, dolomita	He et al. (2018)
Mina Sênégál (Senegal)	Palygorskita, quartzo e dolomita, montmorillonita	Gueye et al. (2017)
Mina ZhegBeiShan, Cidade Lize, Província de Gansu, China	Palygorskita, quartzo, clorita, feldspato e muscovita	Zhang et al. (2018)
Mina Mingguang, Cidade de Anhui, China	Palygorskita, quartzo e dolomita	Wang et al. (2019)
Guadalupe, Piauí, Brasil	Palygorskita, caulinita, quartzo e goethita	Amostra do presente trabalho.

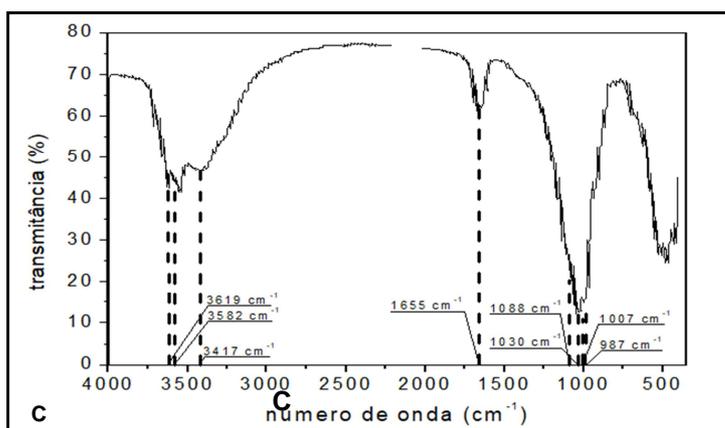
Fonte: A autora, 2022.

#### 4.1.2 Espectros no infravermelho por transformada de Fourier

Os espectros obtidos no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para as amostras PA>45  $\mu\text{m}$ , PA>20  $\mu\text{m}$  e PA<20  $\mu\text{m}$  n-mag são discriminados nas Figuras 39 (A), (B) e (C) e a Tabela 23 mostra a correlação dos valores dos números de ondas obtidos na análise conforme especificado na literatura.

Figura 39–Espectros no infravermelho por transformada de Fourier das amostras PA.





Legenda: (A) PA>45  $\mu\text{m}$ , (B) PA>20  $\mu\text{m}$  e (C) PA<20  $\mu\text{m}$  n-mag.

Fonte: A autora, 2022.

Tabela 19 - Números de ondas, bandas de atribuição e valores disponíveis nas referências bibliográficas.

N de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Bandas de atribuição	Referência
3619	Estiramento OH e Deformação axial simétrica da ligação Al-OH-Al	Blanco et al. (1998)
3582	Estiramento Al-Fe <sup>3+</sup> -OH Estiramento Al-Mg-OH	Suárez e García-Romero (2006)
3417	Estiramento de água internamente adsorvida Fe-Mg-OH ou Al-Mg-OH	Suárez e Garcia-Romero (2006)
1655	Deformação da água internamente adsorvida	Mendelovic e Portillo (1976)
1088	Estiramento Si-OH	Cheng et al. (2011) <i>apud</i> Xavier et al. (2012)
1030	Estiramento Si-O-Si	Lu et al. (2015)
1007	Vibração Si-O	Saikia et al. (2003) <i>apud</i> Sakizci et al. (2011)
987	Deformação Si-OH	Cai et al. (2007) <i>apud</i> Xavier et al. (2012).

Fonte: A autora, 2022.

De acordo com a atribuição das bandas observa-se que a banda em 3.582  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a deformação axial simétrica da água dos canais coordenada a cátions ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) e a água adsorvida na palygorskita (Suarez e García-Romero,2006). Já a banda em 3.619  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída a deformação axial simétrica da ligação Mg-OH e da ligação Al-OH-Al, respectivamente (Blanco et al.,1998). As bandas em 1.655 e 3.417  $\text{cm}^{-1}$  são características da água adsorvida na palygorskita

(Suarez e García-Romero, 2006). As bandas  $1.030$  e  $1.007\text{ cm}^{-1}$  são referentes a deformação axial assimétrica da ligação Si-O-Si (Lu et al., 2015 e Saikia et al. (2003) apud Sakizci et al.,2011).

A atribuição das bandas reitera as informações obtidas por meio da DRX, no qual determinou a presença dos minerais quartzo e goethita que compõem a impureza da amostra. Além de indicar que o ferro, pode estar associado a palygorskita por meio de substituição isomórfica.

#### 4.1.3 Espectrometria de fluorescência de raios X

Os resultados obtidos através da análise de fluorescência de raios X (FRX) das amostras ROM beneficiado, PA>45  $\mu\text{m}$ , PA>20  $\mu\text{m}$ , PA<20  $\mu\text{m}$  n-mag e PB<45  $\mu\text{m}$  são representados através do percentual (%p/p) dos elementos convertidos em óxidos conforme ilustrado na Tabela 20, sendo estes característicos dos minerais palygorskita, caulinita, quartzo e goethita. A composição química obtida através do FRX está em consonância com os resultados obtidos por DRX.

Tabela 20 - Composição química em percentual dos óxidos do ROM beneficiado, PA>45  $\mu\text{m}$ , PA>20  $\mu\text{m}$ , PA<20  $\mu\text{m}$  n-mag e PB<45  $\mu\text{m}$ .

	% p/p									
Amostras	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	PPC	Total
ROM beneficiado	15,30	54,80	5,20	6,70	0,17	0,14	2,40	0,64	14,60	99,00
PA>45 $\mu\text{m}$	14,40	60,400	5,00	5,60	0,18	0,12	2,30	0,58	11,40	99,00
PA>20 $\mu\text{m}$	16,40	51,50	5,50	7,10	0,25	0,12	2,40	0,70	16,00	99,00
PA<20 $\mu\text{m}$ n-mag	16,40	49,50	5,40	7,20	0,33	0,12	2,40	0,60	18,10	100,00
PB<45 $\mu\text{m}$	14,20	59,60	4,80	6,20	0,17	0,11	2,00	0,52	12,20	100,00

Legenda: \*PPC perda por calcinação.

Fonte: A autora, 2022.

Os resultados obtidos indicam que a amostra de palygorskita proveniente da região de Guadalupe apresenta uma composição rica em SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, os cátions

$\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  podem estar presentes na camada octaédrica do argilomineral e apresentar-se sob a forma de impurezas nos canais (como atribuído às bandas no FTIR) ou na forma de óxidos. O  $\text{Ti}^{4+}$  também está associado a impurezas, o CaO pode indicar a presença de carbonatos e, também, está presente na composição do argilomineral e o  $\text{K}^+$  é um cátion de compensação da rede cristalina da palygorskita (SUÁREZ; GARCÍA-ROMERO, 2006).

A redução do intervalo granulométrico e a separação magnética possibilitam a redução dos contaminantes e, conseqüentemente, o aumento do mineral de interesse (palygorskita). As etapas da redução do intervalo granulométrico e a separação magnética efetuada na primeira etapa de beneficiamento da amostra reduziram os contaminantes, conseqüentemente, aumentando o mineral de interesse. A comparação entre o DRX normalizados conforme a amostra mais pura, a PA<20  $\mu\text{m}$  n-mag e os resultados do FRX, indicam essa característica. Porém, observou-se no FRX um aumento do percentual de ferro, o que pode ser justificado pelas prováveis substituições isomórficas que podem ocorrer na estrutura da palygorskita, caracterizando essa amostra como levemente ferruginosa (SUÁREZ; GARCÍA-ROMERO, 2006).

A Tabela 21 mostra os resultados obtidos no FRX para diferentes jazidas nacionais de palygorskita, verificando-se que tais percentuais são similares aos encontrados na amostra analisada no presente trabalho. As jazidas são provenientes da região de Guadalupe, relacionadas à Bacia do Parnaíba, excetuando-se a da Formação Alcântara que relaciona-se a Bacia de São Luis-Grajaú.

Tabela 21 - Percentuais dos principais óxidos de amostras provenientes de Guadalupe e Fm. Alcântara.

Local	IG ( $\mu\text{m}$ )	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	DO <sup>4</sup>	PPC <sup>5</sup>	Ref. <sup>6</sup>
Guadalupe	ROM < 106 SSM <sup>3</sup>	63,67	11,48	8,28	3,27	1,40	11,90	Xavier et al. (2012)
Fm Alcântara	ROM < 106 SSM <sup>3</sup>	48,87	14,70	5,21	6,53	8,34	16,35	Rodrigues; Angélica (2014)
Cardoso	ROM < 106 SSM <sup>3</sup>	56,20	16,40	4,40	6,50	3,26	12,70	Brandão; Bertolino (2016)
Angico	ROM < 106 SSM <sup>3</sup>	60,60	11,60	6,50	5,90	2,23	12,20	Brandão; Bertolino (2016)
Guadalupe	ROM < 106 SSM <sup>3</sup>	56,20	16,40	4,40	6,50	-	12,70	Novo et al. (2016)
Guadalupe	ROM < 106 SSM <sup>3</sup>	56,20	16,40	4,40	6,50	-	12,70	Novo et al. (2016)
Guadalupe	ROM < 106 SSM <sup>3</sup>	56,20	16,40	4,40	6,50	2,79	12,70	Simões et al. (2017)
Cardoso	ROM < 106 SSM <sup>3</sup>	60,40	15,80	4,08	7,14	12,04	7,95	Furlanetto (2018)
São Pedro	ROM < 106 SSM <sup>3</sup>	63,37	13,45	7,37	11,32	4,03	0,10	Santana et al (2020)
Guadalupe	ROM < 106 SSM <sup>3</sup>	54,80	15,30	5,20	6,70	3,18	14,60	Amostra do presente trabalho
Guadalupe	< 74 SSM <sup>3</sup>	68,80	12,10	2,02	5,95	3,65	5,61	Bertolino et al. (2011)
Guadalupe	< 74 SSM <sup>3</sup>	60,80	13,50	3,86	5,95	4,78	7,44	Bertolino et al. (2011)
Guadalupe	< 45 SSM <sup>3</sup>	58,00	15,80	4,20	7,60	-	10,40	Novo et al. (2016)
Guadalupe	< 45 SSM <sup>3</sup>	58,00	15,80	4,20	7,60	2,85	10,40	Simões et al. (2017)
Guadalupe	< 45 SSM <sup>3</sup>	59,60	14,20	4,80	6,20	2,80	12,20	Amostra do presente trabalho
Cardoso	< 45 CSM <sup>2</sup>	54,70	15,15	5,69	8,41	13,65	9,94	Furlanetto (2018)
Guadalupe	>20 CSM <sup>2</sup>	54,30	15,40	4,10	7,00	-	15,60	Novo et al. (2016)
Guadalupe	>20 CSM <sup>2</sup>	54,30	15,40	4,10	7,00	2,58	15,60	Simões et al. (2017)
Guadalupe	>20 SSM <sup>2</sup>	51,50	16,40	5,50	7,10	3,18	16,00	Amostra do presente trabalho
Cardoso	< 20 $\mu\text{m}$ CSM <sup>2</sup>	50,50	15,50	4,50	7,10	3,52	18,60	Brandão; Bertolino (2016)

Angico	< 20 CSM <sup>2</sup>	56,50	12,60	6,90	5,50	2,31	15,70	Brandão; Bertolino (2016)
Guadalupe	<20 CSM <sup>2</sup>	50,50	15,50	4,50	7,10	-	18,60	Novo et al. (2016)
Guadalupe	< 20 CSM <sup>2</sup>	50,50	15,50	4,50	7,10	2,82	18,60	Simões et al. (2017)
Boa Vista	< 20 CSM <sup>2</sup>	53,80	14,20	5,70	6,80	3,04	16,30	Assis et al. (2019)
Angico	< 20 CSM <sup>2</sup>	56,50	12,60	6,90	5,50	2,41	15,70	Assis et al. (2019)
Cardoso	< 20 CSM <sup>2</sup>	53,60	16,60	3,40	9,20	2,73	14,40	Assis et al. (2019)
Mina Velha	< 20 CSM <sup>2</sup>	53,50	13,50	5,40	7,00	2,78	17,80	Assis et al. (2019)
Guadalupe	< 20 CSM <sup>2</sup>	49,50	16,40	5,40	7,20	3,12	18,10	Amostra do presente trabalho

Os códigos enumerados significam: IG<sup>1</sup> intervalo granulométrico da amostra, CSM<sup>2</sup> amostra foi submetida à separação magnética, SSM<sup>3</sup> amostra que não foi submetida à separação magnética, DO<sup>4</sup> somatório dos demais óxidos da amostra, PPC<sup>5</sup> perda por calcinação, Ref<sup>6</sup> referências

Fonte: A Autora, 2022.

As ocorrências nacionais de palygorskita concentram-se na região de Guadalupe, mundialmente, países como Estados Unidos, China e Senegal já exploram esse argilomineral e utilizam para diversos fins (LIU et al., 2013; SYLLA, 2016; WANG et al., 2019).

A Tabela 22 mostra os principais percentuais de óxidos de amostras brutas *ROM* especificando o país onde está localizada a jazida. Os percentuais são similares aos encontrados no presente trabalho e de outras amostras provenientes da região de Guadalupe. A Tabela também possui a especificação se a amostra foi submetida ao não a separação magnética, além das referências bibliográficas da pesquisa.

Tabela 22 - Percentuais dos principais óxidos de amostras mundiais de jazidas/ocorrências de palygorskita.

País	IG <sup>1</sup> , CSM <sup>2</sup> , SSM <sup>3</sup>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	DO <sup>4</sup>	PPC <sup>5</sup>	Ref <sup>6</sup> .
Senegal	ROM < 106 µm SSM <sup>3</sup>	57,20	6,91	16,90	7,80	11,04	20,70	Gueye et al. (2017)
Senegal	ROM < 106 µm SSM <sup>3</sup>	46,70	3,67	9,16	8,20	6,40	16,81	Sylla (2015) <i>apud</i> Gueye et al. (2017)
Senegal	ROM < 106 µm SSM <sup>3</sup>	45,70	8,20	12,80	2,40	13,80	Nãohá	Diop et al (2006) <i>apud</i> Gueye et al. (2017)
Senegal	ROM < 106 µm SSM	57,00	13,00	14,40	2,00	2,20	11,40	Diop et al., 2006 <i>apud</i> Gueye et al. (2017)
USA	ROM < 106 µm SSM <sup>3</sup>	59,53	11,58	9,63	3,47	3,40	Nãohá	World Health Organisation, (1997) <i>apud</i> Gueye et al. (2017)
Oman	ROM < 106 µm SSM <sup>3</sup>	53,28	14,20	3,62	4,93	0,20	Nãohá	Al Futaisi et al (2005) <i>apud</i> Gueye et al. (2017)
Noruega	ROM < 106 µm SSM <sup>3</sup>	56,30	12,58	9,66	0,43	0,19	Nãohá	Antun (1956) <i>apud</i> Gueye et al. (2017)
China	SP <sup>7</sup> ROM < 106 µm SSM <sup>3</sup>	55,88	8,10	8,59	3,95	3,08	18,70	Liu et al. (2013)
China	HP <sup>8</sup> ROM < 106 µm SSM <sup>3</sup>	65,02	12,67	6,01	0,40	0,06	15,50	Liu et al. (2013)

China	ROM< 106 µm SSM <sup>3</sup>	56,96	13,99	9,21	9,51	7,13	Não há	Wang et al. (2019)
Guadalupe	ROM< 106 µm SSM <sup>3</sup>	54,80	15,30	5,20	6,70	2,71	14,60	Amostra do presente trabalho

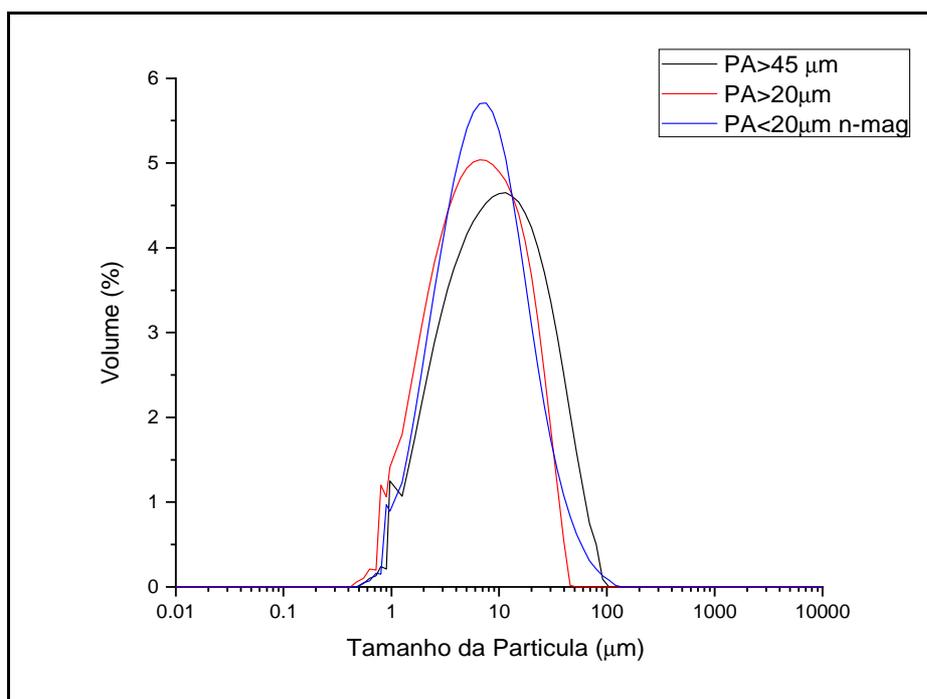
Os códigos enumerados significam: IG<sup>1</sup> intervalo granulométrico da amostra, CSM<sup>2</sup> amostra foi submetida à separação magnética, SSM<sup>3</sup> amostra que não foi submetida à separação magnética, DO<sup>4</sup> somatório dos demais óxidos da amostra, PPC<sup>5</sup> perda por calcinação, Ref<sup>6</sup> referências, SP<sup>7</sup> – palygorskita de origem sedimentar e HP<sup>8</sup> – palygorskita de origem hidrotermal.

Fonte: A autora, 2022.

#### 4.1.4 Distribuição granulométrica

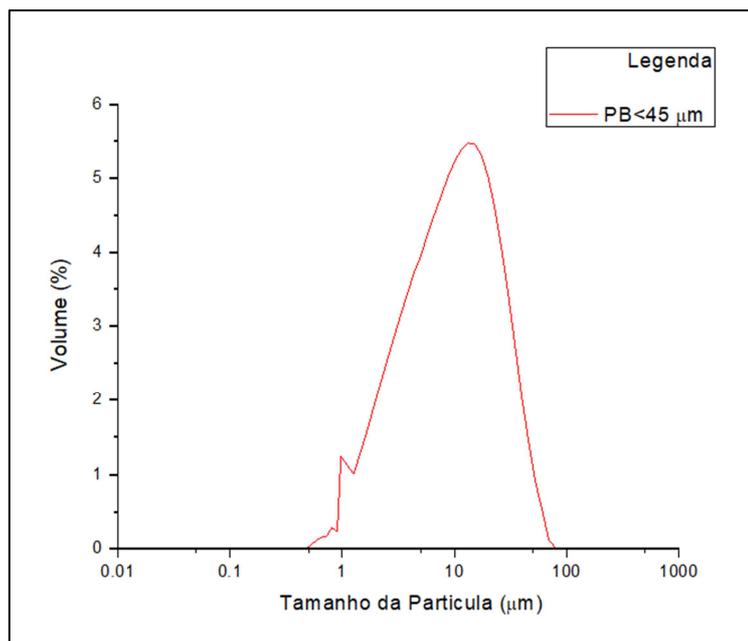
Os resultados obtidos após a distribuição granulométrica por espalhamento de luz para as amostras PA>45  $\mu\text{m}$ , PA>20  $\mu\text{m}$  e PA<20  $\mu\text{m}$  n-mag mostraram que 10% do volume das partículas possui tamanho inferior a 0,8  $\mu\text{m}$ , 50% das partículas apresentam tamanho em 10  $\mu\text{m}$  e 90% das partículas contém tamanho em até 70  $\mu\text{m}$ . As etapas de beneficiamento não modificaram a distribuição em volume de partícula dos minerais presentes na amostra. A Figura 40 mostra as curvas da distribuição granulométrica das amostras.

Figura 40 - Curvas da distribuição de tamanho de partículas.



Fonte: A autora, 2022.

A distribuição granulométrica efetuada para a amostra PB<45  $\mu\text{m}$  indica que 10% do volume das partículas possui tamanho abaixo 0,8  $\mu\text{m}$ , 50% das partículas possuem tamanho próximo a 10  $\mu\text{m}$  sendo os resultados coerentes com os valores obtidos para as amostras identificadas por PA, a Figura 41 mostra a curva de distribuição granulométrica para a amostra PB<45  $\mu\text{m}$ .

Figura 41 - Curva de distribuição granulométrica da amostra PB<45  $\mu\text{m}$ .

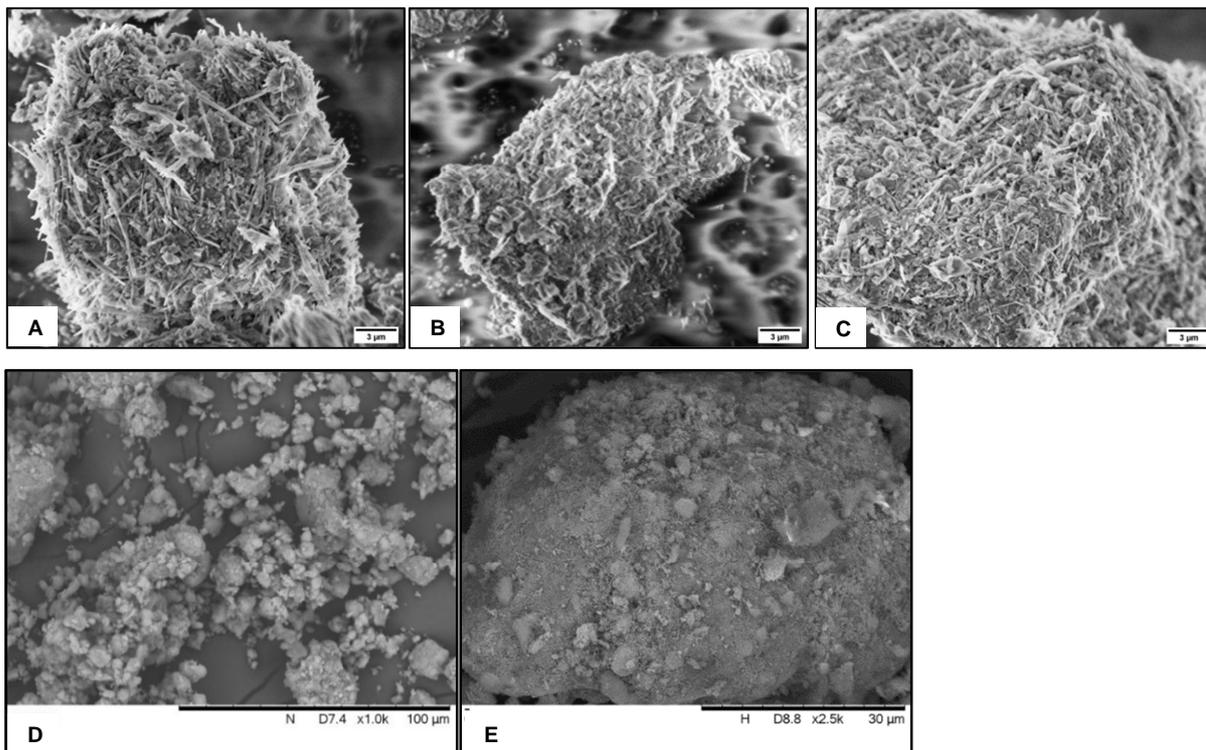
Fonte: A autora, 2022.

Os resultados são similares aos obtidos por Middea et al. (2015) que analisou através dessa técnica uma amostra de palygorskita da região de Guadalupe, abaixo de 20  $\mu\text{m}$ , cujos resultados mostram que aproximadamente 50% das partículas apresentam tamanho próximo a 10  $\mu\text{m}$ .

#### 4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens obtidas através da microscopia eletrônica de varredura para as amostras PA>45  $\mu\text{m}$ , PA>20  $\mu\text{m}$ , PA<20  $\mu\text{m}$  n-mag e PB<45  $\mu\text{m}$ , conforme ilustrado nas Figuras 42 (A), (B), (C), (D) e (E) mostram que o hábito fibroso da palygorskita foi preservado após as etapas de beneficiamento.

Figura 42 - Imagens obtidas por MEV da palygorskita (em 3  $\mu\text{m}$ ).



Legenda: Imagens em 3  $\mu\text{m}$ : (A) PA>45  $\mu\text{m}$ , (B) PA>20  $\mu\text{m}$ , (C) PA<20 $\mu\text{m}$  n-mag, (D) PB<45  $\mu\text{m}$  em 100  $\mu\text{m}$  e (E) PB<45  $\mu\text{m}$  em 30  $\mu\text{m}$ .

Fonte: A autora, 2022.

A preservação do hábito fibroso do argilomineral após o beneficiamento é a principal característica observada quando as amostras são submetidas ao MEV, sendo verificado que em amostras de jazidas de palygorskita da região de Guadalupe e em outros locais no mundo como nas províncias de chinesas Gansu, Jiangsu e na Mina Guanshan, na Província Anhui, também localizada na China (ZHU et al., 2016; SIMÕES, 2018; RODRIGUES, 2018; HE et al., 2018; ZUO et al., 2019).

Assim, a metodologia de beneficiamento proposta nesta pesquisa preservou o hábito fibroso e o tamanho da partícula do argilomineral conforme mostra-se na imagem obtida através da microscopia eletrônica por varredura.

#### 4.1.6 Análise da capacidade de troca catiônica

Os resultados referentes a capacidade de troca catiônica (CTC) para o ROM beneficiado e a PA<20  $\mu\text{m}$  n-mag mostraram que a classificação granulométrica a úmido e a separação magnética a úmido reduziram os contaminantes (quartzo, goethita e caulinita) aumentando a concentração do mineral de interesse (palygorskita). Essa característica foi observada na amostra com menor intervalo granulométrico e que foi submetida a separação magnética, a alíquota PA<20  $\mu\text{m}$  n-mag, cuja CTC foi maior.

A Tabela 23 mostra a relação entre os números de titulações, o volume (em mL) e o tempo (em minutos) para o ROM beneficiado sendo posteriormente efetuado o cálculo da CTC. Obteve-se o valor da CTC em 28,50 meq 100 g<sup>-1</sup> para o ROM beneficiado.

Tabela 23 - Relação entre o número de titulações, volume utilizado e o tempo de reação para a amostra ROM beneficiado.

Titulação de Azul de Metileno da Amostra de ROM beneficiado		
Titulação	Volume (mL)	Tempo (min)
1 <sup>a</sup>	15,00	15
2 <sup>a</sup>	10,00	10
3 <sup>a</sup>	5,00	5
4 <sup>a</sup>	10,00	10
5 <sup>a</sup>	5,00	5
6 <sup>a</sup>	5,00	5
7 <sup>a</sup>	5,00	5
8 <sup>a</sup> (Viragem)	2,00	5
<b>Vf = 57,00 mL</b>		

Fonte: A autora, 2022.

A Tabela 24 mostra a relação entre os números de titulações, o volume (em mL) e o tempo (em minutos) para a amostra PA<20  $\mu\text{m}$  n-mag, posteriormente, obteve-se o valor de CTC de 41,00 meq 100 g<sup>-1</sup>.

Tabela 24 - Relação entre o número de titulações, volume titulado (mL) e tempo da reação (min) até a viragem da amostra PA<20 µm n-mag.

Titulação de Azul de Metileno da Amostra PA<20 µm n-mag		
Titulação	Volume (mL)	Tempo (min)
1 <sup>a</sup>	30,00	10
2 <sup>a</sup>	10,00	10
3 <sup>a</sup>	15,00	10
4 <sup>a</sup>	10,00	10
5 <sup>a</sup>	5,00	10
6 <sup>a</sup>	10,00	10
7 <sup>a</sup> (Viragem)	20,00	5
Vf = 82,00 mL		

Fonte: A autora, 2022.

A determinação da capacidade de troca catiônica da amostra PB<45 µm resultou em um valor de CTC de 32,50 meq 100 g<sup>-1</sup> sendo coerente com os valores de 28,50 meq 100 g<sup>-1</sup> do ROM beneficiado e de 41,00 meq 100 g<sup>-1</sup> para a PA<20 µm n-mag, concluindo que essas amostras de trabalho estão aptas para serem utilizadas nos ensaios de adsorção.

Os resultados obtidos de CTC são similares aos valores encontrados para amostras diversas coletadas em jazidas de palygorskita da região de Guadalupe e corroboram com as análises efetuadas por DRX e por MEV nas quais observam-se o hábito fibroso da palygorskita preservado após as etapas de beneficiamento.

A Tabela 25 especifica os valores de CTC para amostras provenientes de jazidas de palygorskita na região de Guadalupe, destaca-se que, similar aos resultados obtidos na tese, quanto menor o intervalo granulométrico e à separação magnética, mais efetivo torna-se a concentração do mineral de interesse.

Tabela 25 - Capacidade de troca catiônica de amostras contendo palygorskita provenientes da região de Guadalupe.

Origem da Amostra	IG <sup>1</sup> ( $\mu\text{m}$ )	CTC (meq 100 g <sup>-1</sup> )	Referência
Angico	ROM < 106 SSM <sup>3</sup>	15,50	Brandão; Bertolino (2016)
Coimbra	ROM < 106 SSM <sup>3</sup>	19,00	Brandão; Bertolino (2016)
Cardoso	ROM < 106 SSM <sup>3</sup>	18,50	Brandão; Bertolino (2016)
Cardoso	ROM < 106 SSM <sup>3</sup>	19,00	Furlanetto (2018)
Guadalupe	ROM < 106 SSM <sup>3</sup>	28,50	Amostra do presente trabalho
Guadalupe	< 77 SSM <sup>3</sup>	40,00	Xavier et al. (2012)
Angico	< 20 CSM <sup>2</sup>	24,00	Brandão; Bertolino (2016)
Cardoso	< 20 CSM <sup>2</sup>	35,50	Brandão; Bertolino (2016)
Coimbra	< 20 CSM <sup>2</sup>	31,00	Brandão; Bertolino (2016)
Guadalupe	< 20 CSM <sup>2</sup>	35,50	Simões et al. (2017)
Angico	< 20 CSM <sup>2</sup>	24,40	Assis et al. (2019)
Boa Vista	< 20 CSM <sup>2</sup>	24,00	Assis et al. (2019)
Cardoso	< 20 CSM <sup>2</sup>	31,00	Assis et al. (2019)
Mina Velha	< 20 CSM <sup>2</sup>	41,00	Assis et al. (2019)
Cardoso	< 20 CSM <sup>2</sup>	31,00	Furlanetto (2018)
Guadalupe	< 20 CSM <sup>2</sup>	41,00	Amostra do presente trabalho

Nota: Os códigos enumerados significam: IG<sup>1</sup> intervalo granulométrico da amostra, CSM<sup>2</sup> amostra foi submetida à separação magnética, SSM<sup>3</sup> amostra que não foi submetida à separação magnética.

Fonte: A autora (2022).

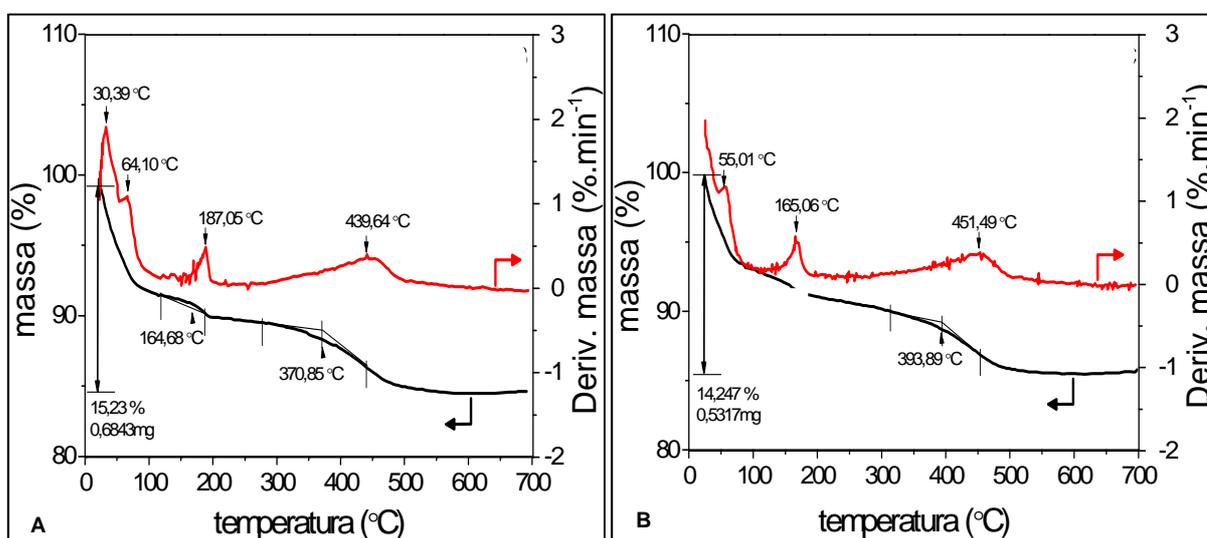
#### 4.1.7 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

As amostras PA>45  $\mu\text{m}$  e PA<20  $\mu\text{m}$  n-mag foram submetidas à análise termogravimétrica (TG/DTG) conforme mostrado nas Figuras 43 (A) e (B).

Os resultados obtidos pela termogravimetria e a sua diferencial mostraram três eventos denominados D1, D2 e D3, respectivamente. O evento D1 relaciona-se a perda da água fisicamente adsorvida em torno de 58°C, o evento D2 está associado a água internamente adsorvida em torno de 174°C e o evento D3 caracteriza-se pela desidroxilação da água estrutural em torno de 442°C. As perdas mássicas são representadas em 15,23% para a PA>45  $\mu\text{m}$  e 14,247% para PA<20  $\mu\text{m}$  n-mag, conforme indicado nas Figuras 43 (A), (B) e (C).

Ressalta-se que os eventos descritos estão em consonância aos estiramentos OH e de água fisicamente adsorvida caracterizados também por meio do FTIR e subsidiam a caracterização dessa palygorskita.

Figura 43 - Resultados obtidos pela análise TG-DTG.



Legenda: (A) PA>45  $\mu\text{m}$  e (B) PA<20 $\mu\text{m}$  n-mag.

Fonte: A autora, 2022.

Os resultados obtidos por TG/DTG, Tabela 26, são correlacionáveis a outras amostras provenientes de jazidas de palygorskita na região de Guadalupe, conforme indicado.

Tabela 26 - Resultados obtidos por TG/DTG de amostras provenientes de jazidas de palygorskita de Guadalupe.

Local	IG <sup>1</sup> ( $\mu$ m)	Umidade/ Massa	Internamente adsorvida/Massa	Estrutural/ Massa	Ref <sup>4</sup>
Cardoso	ROM < 106 SSM <sup>3</sup>	~25°C	~250°C	~400°C	Brandão; Bertolino, 2016
Cardoso	< 20 CSM <sup>2</sup>	~25°C	~250°C	~400°C	Brandão; Bertolino, 2016
Angico	ROM <106 SSM <sup>3</sup>	~25°	~250°	~400°	Brandão; Bertolino, 2016
Angico	< 20 CSM <sup>2</sup>	~25°C	~250°	~400°	Brandão; Bertolino, 2016
Guadalupe	< 20 CSM <sup>2</sup>	~74°C/7,21%	~212°C/0,92%	~487°C/ 4,92%	Simões et al. (2017)
Cardoso	< 20 CSM <sup>2</sup>	~50 a 120°C/9,77%	~200 a 300°C/0,67%	>400°C/ 3,49%	Furlanetto (2018)

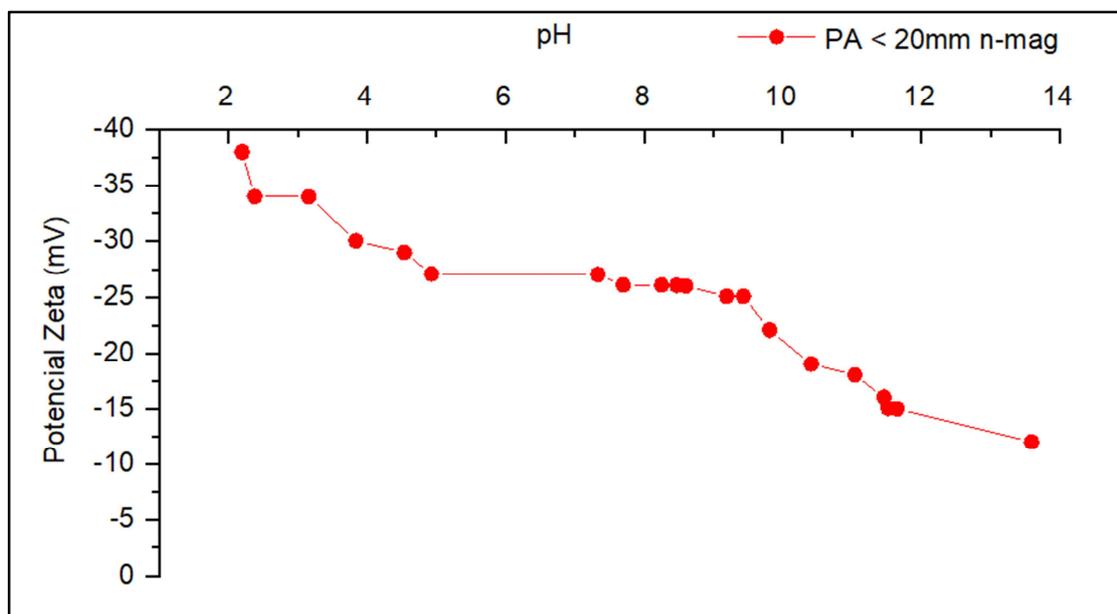
Legenda: Os códigos enumerados significam: IG<sup>1</sup> intervalo granulométrico da amostra, CSM<sup>2</sup> amostra foi submetida à separação magnética, SSM<sup>3</sup> amostra que não foi submetida à separação magnética e Ref<sup>4</sup> referência bibliográfica.

Fonte: A autora, 2022.

#### 4.1.8 Medidas de carga superficial (potencial Zeta)

A carga superficial da amostra PA<20  $\mu$ m n-mag pode ser observada por meio da curva do potencial Zeta (mV) conforme a variação do pH (2 a 14), Figura 44. De acordo com os resultados, observa-se que apalygorskita apresenta uma carga superficial negativa em uma faixa de pH compreendida entre 2 à 14.

Figura 44 - Curva do Potencial Zeta para a PA&lt;20 µm n-mag.



Fonte: A autora, 2022.

Argilominerais tendem a apresentar carga superficial negativa e isso decorre em função das substituições isomórficas por cátions de menor valência, como na palygorskita ( $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$ ) o que gera uma deficiência de cargas positivas e excesso de cargas negativas (SARTORI et al., 2011). A partir de pH 10 observa-se uma queda nos valores de potencial Zeta, isso ocorre devido ao aumento da ionização dos grupos silanol (Si-OH) e aluminol (Al-OH) na superfície da palygorskita e devido a adsorção de uma quantidade de íons livres em solução (CUI et al., 2020).

A Tabela 27 mostram os resultados obtidos da análise das cargas superficiais por meio do potencial Zeta para amostras distintas de palygorskita da região de Guadalupe sendo possível verificar que a carga superficial do argilomineral é negativa em uma faixa de pH mínima de 1,5 e máxima de 12. Tais resultados obtidos, em comparação a amostra contendo palygorskita utilizada no estudo, mostra que a carga superficial do argilomineral está em conformidade com outras ocorrências diversas analisadas.

Tabela 27 - Resultados obtidos por potencial Zeta para amostras de jazidas de palygorskita de Guadalupe.

Origem	IG <sup>1</sup> (µm)	Faixa de pH	Referência
Guadalupe	< 20 CSM	2,00 a 12,00	Novo et al. (2016)
Guadalupe	< 20 CSM	1,50 a 11,00	Simões et al. (2017)
Mina Velha	< 20 CSM	1,50 a 12,00	Rodrigues (2018)

Os códigos enumerados significam: IG<sup>1</sup> intervalo granulométrico da amostra e CSM<sup>2</sup> amostra foi submetida à separação magnética.

Fonte: A autora, 2022.

#### 4.1.9 Análise Textural

Os resultados obtidos através do método BET, Tabela 28, permitiram identificar as propriedades texturais, tais como a área superficial, o diâmetro médio dos poros e o volume médio dos poros das amostras ROM beneficiado, PA>45 µm, PA>20 µm e PA<20 µm n-mag.

Tabela 28 - Características texturais obtidas para as amostras ROM, PA>45 µm, PA>20 µm e PA>20 µm n-mag.

Amostras	Área Superficial	BJH Adsorção	BJH Dessorção	BJH Dessorção**
	(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Diâmetro Médio do Poro (Å)		(cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
ROM beneficiado	97,44	52,05	51,33	0,10
PA>45 µm	84,19	51,93	51,28	0,08
PA>20 µm	133,62	51,41	51,69	0,12
PA<20 µm n-mag	142,08	52,77	52,77	***

\*Área superficial (BET)

\*\*Volume cumulativo de poros com diâmetro entre 17,000 e 3.000,000

\*\*\*Não foi possível obter a dessorção da amostra Paly<20 µm n-mag.

Fonte: A autora, 2022.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 32 observa-se que as etapas de beneficiamento e a classificação granulométrica aumentaram a área superficial da amostra de palygorskita. No entanto, o diâmetro médio dos poros foram, praticamente, os mesmos após o beneficiamento. Esses resultados reforçam

aqueles obtidos por meio da DRX e do MEV que indicam que após o beneficiamento as amostras preservam e o seu hábito.

Os resultados de BET estão em consonância com os obtidos por Furlanetto e Bertolino (2015), Rodrigues, 2018.

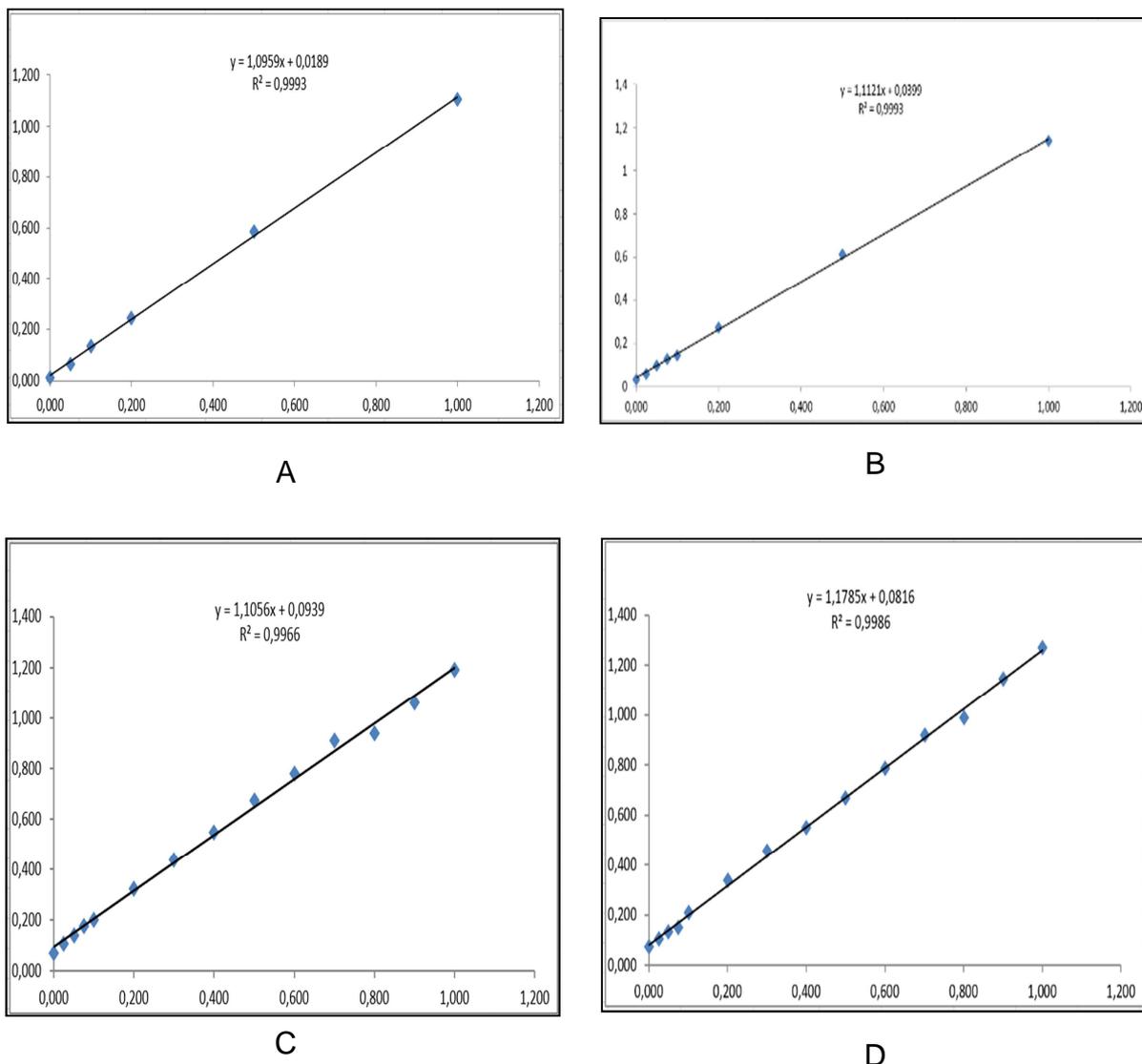
De acordo com a análise dos resultados observa-se que a amostra PA<20  $\mu\text{m}$  n-mag é a amostra mais pura, concentra o maior percentual de palygorskita, observado nos teores dos elementos que a compõe convertidos em óxidos na FRX, isto é,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$  de 49,50, 16,40 e 5,40% m/m, respectivamente.

Já a amostra PB<45  $\mu\text{m}$  que foi obtida após a segunda moagem da amostra ROM beneficiado (em moinho de barras a úmido), a uma classificação granulométrica abaixo de 45  $\mu\text{m}$  e não submetida a separação magnética a úmido, apresentou um percentual mássico de recuperação de 89,72%. Além da manutenção do seu hábito fibroso. Os teores dos principais elementos convertidos em óxidos para  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$  foi de 59,60, 14,20 e 4,80% m/m, respectivamente, e a sua CTC de 32,5 meq 100  $\text{g}^{-1}$ .

## 4.2 Resultados dos Ensaio de Adsorção

A quantificação do nitrogênio amoniacal nos efluentes sintéticos foi realizada através da aplicabilidade do Método do Fenato (4500-NH<sub>3</sub> F), com o uso do espectrofotômetro UV-VIS, com limite de detecção em até 1 mg L<sup>-1</sup>. Assim, a calibração do equipamento foi realizada com o uso de padrões e os resultados podem ser observados por meio das Figuras 45(A), (B), (C) e (D).

Figura 45 – Curvas de calibração efetuadas no UV-VIS para posteriormente efetuar a quantificação do nitrogênio amoniacal.



Legenda: (A) 1ª Curva, (B) 2ª Curva, (C) 3ª Curva e (D) 4ª Curva.

Fonte: A Autora (2022).

Os valores das concentrações de N-NH<sub>3</sub> com melhores ajustes para a primeira curva são de 0,050; 0,100; 0,200 e 1,000 mg L<sup>-1</sup>; para a segunda curva são 0,025; 0,050, 0,075 e 1,000 mg L<sup>-1</sup>, para a terceira curva os valores da concentração são de 0,025; 0,050; 0,075, 0,100 e 1,000 mg L<sup>-1</sup> e para a quarta curva os valores de concentração são de 0,025; 0,050; 0,075 e 0,100 e 1,000 mg L<sup>-1</sup>.

Os valores das curvas de calibração obtidos mostram quais serão as melhores concentrações que foram utilizadas para a quantificação do nitrogênio

amoniacal. No entanto, com base nos valores de CTC para a amostra PB<45  $\mu\text{m}$  (32,50 meq 100  $\text{g}^{-1}$ ) e utilizando 2 gramas dessa amostra nos ensaios adsorptivos, a capacidade máxima de adsorção teórica seria atingida quando a concentração do efluente sintético de amônio fosse de 290  $\text{mg L}^{-1}$  (Quadro 1). Assim, os primeiros ensaios de adsorção foram realizados com um planejamento de experimentos no qual a concentração de amônio variou entre 200 e 400  $\text{mg L}^{-1}$ .

Os resultados obtidos foram discrepantes em relação as concentrações dos efluentes sintéticos e não apresentaram reprodutibilidade. Esse fato está relacionado ao limite de detecção do equipamento, no qual para a realização das leituras era necessária uma série de diluições que promoviam um erro em relação as concentrações analisadas. Alguns resultados desse planejamento podem ser observados na Tabela 29.

Tabela 29 – Quantificação da concentração inicial (branco) e da concentração final obtidas após a adsorção de N-amoniacal pela palygorskita.

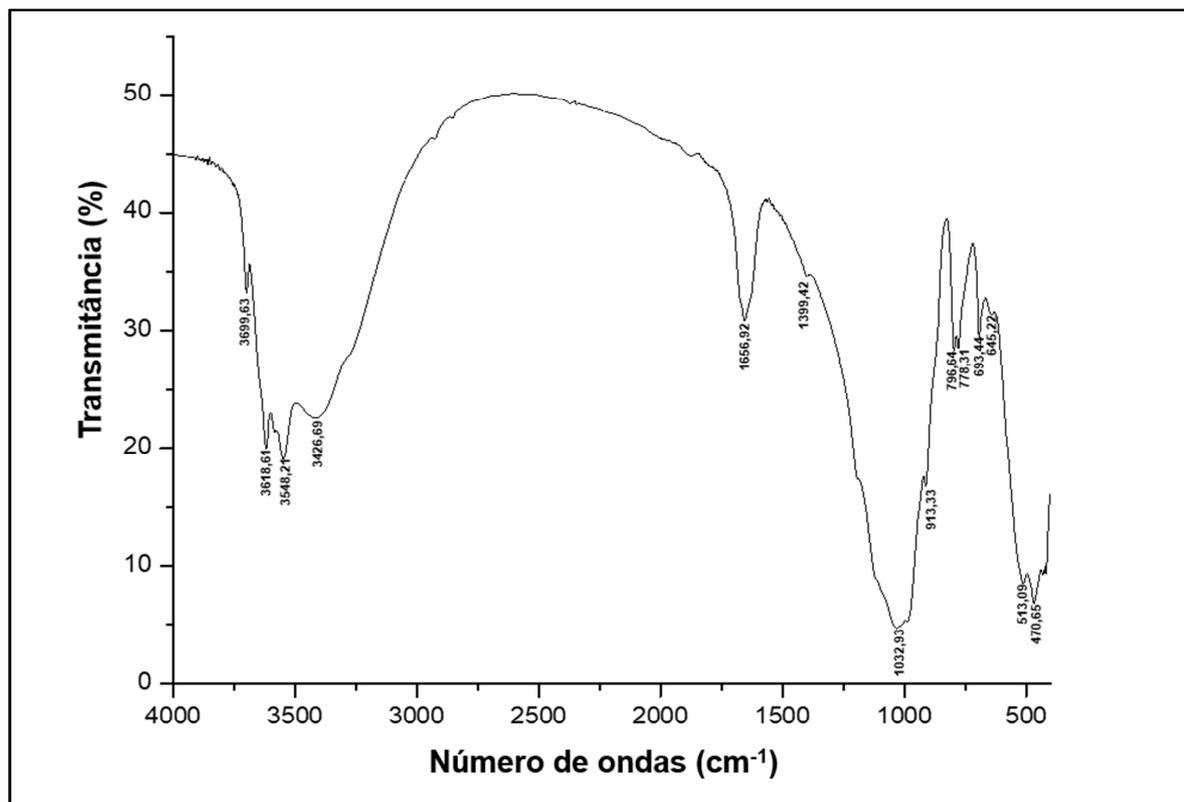
Identificação dos ensaios	Concentração do efluente ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Tempo de adsorção (h)	pH	Concentração Branco ( $\text{mg L}^{-1}$ ) (quantificada pelo método)	Concentração Final ( $\text{mg L}^{-1}$ ) (quantificada pelo método)
1	200	1	2	278	479
1(duplicata)	200	1	2	278	240
2	400	2	2	274	266
2(duplicata)	400	2	2	274	258
5	200	1	4	232	301
5(duplicata)	200	1	4	232	311
6	400	2	4	421	353
6 (duplicata)	400	2	4	421	313

Fonte: A autora, 2022.

A análise dos resultados da Tabela 29 confirmam a falta de reprodutibilidade quer para o tempo de adsorção, o pH utilizado e a concentração do efluente sintético. Observa-se que, por exemplo, para os ensaios 1 e a sua duplicata a concentração do branco variou em relação a concentração inicial e a concentração final, isto é, quantificada após o processo adsorptivo foi o dobro da concentração inicial.

Apesar dos resultados não terem reprodutibilidade, mas visando avaliar se ocorreu alguma interação entre o adsorvato e o adsorvente medidas de FTIR foram realizadas e o espectro é apresentado na Figura 46.

Figura 46 – Infravermelho por transformada de Fourier do ensaio 1 descrito na Tabela 29.



Fonte: A autora, 2022.

Na Tabela 30 estão apresentados os números de ondas, as especificações sobre o que cada um representa bem como as referências bibliográficas que foram utilizadas para identificá-las.

Tabela 30 – Número de ondas e as atribuições das bandas no FTIR do ensaio 01 descrito na Tabela 29.

Número de ondas (cm <sup>-1</sup> )	Bandas de atribuição	Referência
3698,66-3697,7-3699,63	Vibração da ligação OH	Alshameri et al. (2017)
3617,65-3618,81-3619,58-3620,54-3627,29	Vibração da ligação OH	Fan et al. (2021)
3581,93-3581,96-3583,89-3584,86-3585,82-3582,93-3584,04	Estiramento na ligação Al-Fe <sup>3+</sup> -OH Estiramento na ligação Al-Mg-OH	Suárez e García-Romero (2006)
3547,24-3548,21-3549,17-3551,10	Vibração na ligação OH (característico da palygorskita)	Fan et al. (2021)
3411,26-3412,22-3419,94-3419,94-3423,80-3422,83-3425,72-3426,69-3431,51	Estiramento na ligação Fe-Mg-OH ou Al-Mg-OH presente na água internamente adsorvida	Fan et al. (2021)
1634,74-1636,67-1642,46-1645,35-1652,10-1654,03-1655,96-1656,92-1655,96	Deformação da água adsorvida	Zazoua et al. (2013)
1422,56-1431,24 -1399,42-1400,38-1401,34-1402,31-1403,31-1404,24	Deformação do NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Alshameri et al. (2017); Wang et al. (2014)
1031,96-1031,93-1032,93	Estiramento Si-O-Si	Lu et al. (2015)
913,33-914,30	Vibrações na ligação Si-O	Zazoua et al. (2013)
795,67-796,64-797,60-779,28-779,29-779,31	Impurezas do quartzo	Zazoua et al. (2013)
692,47-693,44-694,44	Vibração na ligação Si-O	Fan et al. (2021)
640,39-643,29-644,26-644,26-645,22-646,18	Atribuído as vibrações nas ligações Al-O e Si-O	Eren (2008)
509,23-510,19-511,16-512,12-513,09-514,05 - 459,08	Vibrações no Al-O-Si e Si-O-Si	Eren (2008)
467,76-468,72-469,69-470,65-471,62	Vibrações no Al-O-Si e Si-O-Si	Eren (2008)
431,11-424,36-425,32-426,29-429,28-435,93-438,82	Vibração na ligação Si-O	Alshameri et al. (2017)

Fonte: A autora, 2022.

Os resultados obtidos no FTIR do primeiro ensaio de adsorção mostraram os espectros característicos da palygorskita apresentando-se em  $3413\text{ cm}^{-1}$ ,  $3556\text{ cm}^{-1}$  e  $3612\text{ cm}^{-1}$  sendo causado por diferentes tipos de vibrações dos hidróxidos presentes na estrutura do argilomineral (FAN et al., 2021).

Segundo Zazoua et al. (2013); Wang et al. (2014) e Alshameri et al. (2017) as bandas características do  $\text{NH}_4^+$  podem ser observadas entre  $1433,24$  e  $1399,42\text{ cm}^{-1}$ . Uma banda em  $1399,42\text{ cm}^{-1}$  foi identificada, assim pode-se inferir que no ensaio realizado o grupo  $\text{NH}_4^+$  entrou em contato com a amostra de palygorskita.

Diante do exposto, a fim de avaliar a influência da concentração de  $\text{N-NH}_3$ , do tempo de adsorção e do pH no processo de adsorção, utilizou-se um planejamento de experimentos  $2^3$ , com ponto central. Para tanto, variou-se a concentração do efluente entre  $20$  e  $40\text{ mg L}^{-1}$ , tempo de adsorção entre  $24$  e  $72\text{ h}$  e pH entre  $2$  e  $4$  conforme apresentado na Tabela 12.

A Tabela 31 apresenta os valores da porcentagem de adsorção obtida nos ensaios baseados no planejamento de experimentos  $2^3$  com ponto central.

Tabela 31 - Valores da porcentagem de adsorção (A) obtidos nos ensaios baseados no planejamento de experimentos  $2^3$ , com ponto central.

Amostra	C	t	pH	A
1	-1	-1	-1	$30,87 \pm 0,10$
2	1	-1	-1	$22,16 \pm 0,10$
3	-1	1	-1	$35,44 \pm 0,10$
4	1	1	-1	$25,03 \pm 0,10$
5	-1	-1	1	$63,28 \pm 0,10$
6	1	-1	1	$44,62 \pm 0,10$
7	-1	1	1	$61,31 \pm 0,10$
8	1	1	1	$49,63 \pm 0,10$
9*	0	0	0	$51,29 \pm 0,10$
10*	0	0	0	$51,16 \pm 0,10$
11*	0	0	0	$51,29 \pm 0,10$

Fonte: A autora, 2022.

A Tabela 32 ilustra os parâmetros da Equação para a porcentagem de adsorção (Equação 15) que foram obtidos a partir da regressão linear. Testes de significância (*Student's tests*) foram utilizados para avaliar a significância dos parâmetros. Quando a significância do parâmetro foi menor que 5%, os efeitos dos parâmetros foram removidos da Equação 1. Ressalta-se que o coeficiente de correlação de regressão linear foi calculado após a remoção de efeitos não significativos.

Tabela 32 - Parâmetros estimados (efeito) dos valores experimentais da porcentagem de adsorção.

Parâmetros	Valores
$a_0$	44,19 ± 0,021
$a_c$	-6,18 ± 0,025
$a_t$	1,31 ± 0,025
$a_{pH}$	13,17 ± 0,025
$a_{c,t}$	0,66 ± 0,025
$a_{c,pH}$	-1,40 ± 0,025
$a_{t,pH}$	-0,55 ± 0,025
$R^2$	0,8894

Fonte: A autora, 2022.

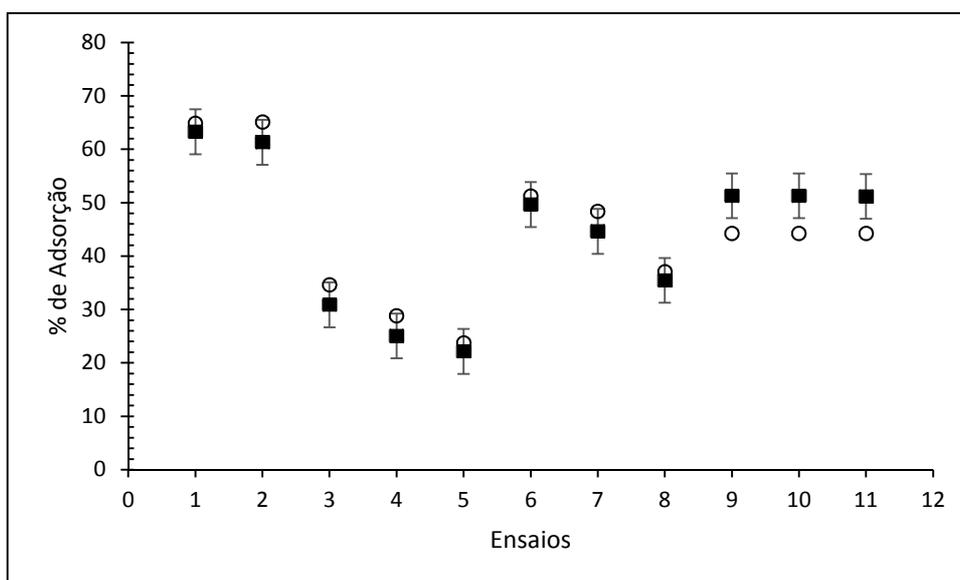
A Equação 16 mostra como a porcentagem de adsorção depende dos resultados experimentais. Observa-se que o tempo de adsorção, o pH e a concentração inicial de N-NH<sub>3</sub> são as variáveis que afetam a porcentagem de adsorção na faixa de condições experimentais analisadas no planejamento experimental (Tabela 12). A análise da Equação 16 indica que o valor máximo da porcentagem de adsorção será obtido quando o pH for 4 e a concentração inicial de N-NH<sub>3</sub> for igual a 20 mg L<sup>-1</sup>, já o tempo foi a variável que menos influenciou tendo resultados satisfatórios em 24 e 72 h.

$$A = (44,19 \pm 0,021) + (-6,18 \pm 0,025) \cdot x_c + (1,31 \pm 0,025) \cdot x_t + (13,17 \pm 0,025) \cdot x_{pH} + (0,66 \pm 0,025) \cdot x_c \cdot x_t + (-1,40 \pm 0,025) \cdot x_c \cdot x_{pH} + (-0,55 \pm 0,025) \cdot x_t \cdot x_{pH} \quad (16)$$

A Figura 48 ilustra os valores da porcentagem de adsorção obtidos experimentalmente e calculados pela Equação 16. Verifica-se que os valores calculados e obtidos experimentalmente estão muito próximos. Este resultado indica que o modelo, Equação 16, é adequado para estimar a porcentagem de adsorção.

É importante mencionar que, nas condições experimentais do ponto central (ensaios 9, 10 e 11) da Figura 47 os valores de adsorção calculados são menores dos que os valores obtidos experimentalmente e nos ensaios 1 ao 8 observou-se que os valores da porcentagem de adsorção calculado são maiores do que os valores obtidos experimentalmente. Essa mudança de comportamento é um forte indício da existência de curvatura (comportamento não linear) na porcentagem de adsorção.

Figura 47 - Comparação entre os valores da porcentagem de adsorção medidos experimentalmente (■) e calculados (○) pela Equação 2.



Fonte: A autora, 2022.

Na literatura são raros os trabalhos em que utilizam a playgorskita como adsorvente de amônio, sendo mais comum a aplicação de zeólitas para tal finalidade. No entanto, visando critérios comparativos aos resultados obtidos no presente estudo, a Tabela 38 mostram trabalhos que utilizaram a palygorskita como adsorvente, considerando parâmetros importantes no processo adsortivo como a

massa do adsorvente, o tempo de adsorção, o pH, e a seleção do método de quantificação do nitrogênio amoniacal e o ajuste da isoterma obtida.

Os melhores resultados do processo adsortivo ocorreu nos experimentos nos quais o valor de pH foi o maior estudado, isto é, valores próximos a 4. Essa característica foi observada por outros autores que utilizaram argilominerais como adsorvente de amônio, cujos valores de pH mais baixos (ácidos) aumentam a quantidade de prótons, aumentando a competitividade e reduzindo a capacidade adsortiva para o cátion estudado. Comparativamente, em pH na faixa entre 7 e 10 a capacidade adsortiva também diminui, neste caso, devido a transformação do  $\text{NH}_4^+$  em  $\text{NH}_3$  que é volátil a temperatura ambiente (ALSHAMERI et al., 2017; ZHANG, 2012; SUN et al., 2020).

Isotermas de adsorção são fundamentais para a análise dos parâmetros envolvidos num processo adsortivo. Por meio dessas isotermas podem ser definidos o tipo de adsorção, a capacidade máxima de adsorção, bem como, se a ocorrência deste processo é favorável ou não. No entanto, para avaliar a quantidade de  $\text{NH}_4^+$  adsorvida pela amostra PB<45  $\mu\text{m}$  em relação a concentração da solução de N-amoniacal seria necessária a variação da concentração até que, após o processo adsortivo, atingisse uma concentração de equilíbrio e isso não foi possível realizar, uma vez que, o que restringiu o método de quantificação foi o limite de detecção do UV/VIS. Assim, os resultados poderiam não estar de acordo com os obtidos conforme os apresentados na Tabela 33 e discutido anteriormente.

Tabela 33 - Dados comparativos que utilizaram a palygorskita como adsorvente de  $\text{NH}_4^+$ .

Massa do adsorvente	Concentração do adsorvato	Tempo (em min)	pH	Quantificação do N-amoniacal	Ajuste da Isotherma	Melhores Resultados (Remoção)	Referência Bibliográfica
0,1 g	10 a 300 $\text{mg L}^{-1}$	3 a 720	7	Nessler	Freundlich	Até 41% de remoção	Chen et al. (2014)
5 mg	1 a 100 $\text{mg L}^{-1}$	180	2 a 12	Nessler	Freundlich	8,33±0,12 pH 7 1 $\text{g L}^{-1}$ de adsorvente; $\text{NH}_4\text{Cl}$ 5 $\text{mg L}^{-1}$ , tempo 180 min	Sun et al. (2020)
0,1 a 0,5 g	10 a 1500 $\text{mg L}^{-1}$	0 a 120	2 a 10	Nessler	Langmuir	Capacidade máxima de adsorção em 0,3g / 25 mL e pH 7	Alshameri et al. (2018)
0,5 g	10, a 12,0 $\text{g L}^{-1}$	3 a 150	3 a 8	Nessler	Não possui	Equilíbrio de adsorção: em pH 3 a 7, remoções em 67,3% a 80,6%.	Sun et al. (2020)
0,1 a 0,5 g	5 a 100 $\text{mg L}^{-1}$	5 a 240	2,4,6,8 e 10	Nessler	Freundlich	pH acima de 2 até 4. Maior quantidade de adsorvente. Percentual até 70%.	Fan et al. (2021)

2,0 g	20 a 40 mg L <sup>-1</sup>	1440 a 4320	2 a 4	Fenato	Freundlich	Melhor percentual de remoção obtida, 63,3% em 20 mg L <sup>-1</sup> , 1440 min	Trabalho presente.
-------	----------------------------	-------------	-------	--------	------------	--	--------------------

Fonte: A autora, 2022.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

A amostra bruta, *Run of Mine (ROM)*, proveniente de uma jazida de palygorskita da região de Guadalupe (PI) foi beneficiada e submetida à caracterização mineralógica. Os resultados obtidos permitiram a análise comparativa com as amostras provenientes da mesma região e de outras ocorrências mundiais.

A amostra é composta por palygorskita, caulinita, quartzo e goethita. De acordo com os teores dos elementos convertidos em óxidos determinados por meio FRX foi possível constatar que as etapas de beneficiamento são importantes para que o mineral de interesse fosse purificado por meio da remoção de suas principais impurezas, isto é, quartzo e goethita. No entanto o teor de ferro determinado, após a separação magnética, indicou que o mesmo pode estar associado a uma substituição isomórfica. E o aumento no valor da CTC e da área superficial.

A distribuição de tamanho de partícula por meio da técnica de espalhamento de luz indicou que a amostra beneficiada apresenta 90% das partículas com tamanho de até 70  $\mu\text{m}$ . Conforme o esperado, as etapas de beneficiamento aumentaram a área superficial da amostra, mas não variaram o volume de poros e o seu hábito fibroso foi preservado.

A CTC determinada para a amostra PB<45  $\mu\text{m}$  foi de 32,50 meq 100  $\text{g}^{-1}$ , indicando que essa amostra pode ser utilizada em processos adsorptivos.

A seleção do Método do Fenato (4500-NH<sub>3</sub> F) mostrou-se aplicável para a quantificação do nitrogênio amoniacal para ser reproduzido em laboratório, sendo o seu limite de detecção em até 1  $\text{mg L}^{-1}$  de N-NH<sub>3</sub>, conforme obtido nas curvas de calibração.

Os resultados dos ensaios de adsorção, segundo o planejamento de experimentos, mostrou que nas condições em que concentração do efluente sintético de N-amoniacal foi de 20  $\text{mg L}^{-1}$ , o ajuste de pH foi 4, e o período de adsorção foi de 24 h, foi possível adsorver 63,30%. Este resultado valida a condição do experimento e indica que a palygorskita proveniente da região de Guadalupe possui potencial para ser aplicada como adsorvente do amônio (cátion representado na espécie do nitrogênio amoniacal).

O argilomineral apresenta-se então como um substitutivo as zeólitas, que atualmente são utilizadas para adsorção do nitrogênio amoniacal, sendo uma alternativa para a remediação de áreas contaminadas por dejetos líquidos de suínos, cujo aumento da produção está em crescente expansão nacional.

## **PRODUTOS OBTIDOS ATRAVÉS DO PROJETO**

O projeto gerou, além da presente tese, os seguintes produtos:

- a) Apresentação em pôster/painel e publicação nos anais da V Reunião Anual sobre argilas aplicadas em 2019.
- b) Apresentação em pôster/ painel na SBQ Rio em 2019.
- c) Contribuição no artigo científico na Journal of Aerospace Technology and Management em 2020.
- d) Apresentação em pôster/painel no ENTMME em 2022.
- e) Publicação de artigo científico na Revista de Geociências da UNESP em 2022.

## REFERÊNCIAS

Agrolink: Ciclo do Nitrogênio. Disponível em:  
<<https://www.agrolink.com.br/upload/fertilizantes/imagens/nitrog%C3%AAnio2.jpg>>

Acesso em: 01 jun 2019.

AGUIAR, R.B; GOMES, J.R.C. Projeto Cadastro de Fontes de Abastecimento por Água Subterrânea. Diagnóstico do município de Guadalupe. Estado do Piauí. CPRM. mar. 2004. 19p.

ALKAN, M.; TEKIN, G.; NAMLI, H. *FTIR and zeta potencial measurements of sepiolite treated with some organosilanes*. Microporous and Mesoporous Materials.n. 84. Science Direct.Elsevier.2005. 9p.

ALSHAMERI, A.; HE, H.; ZHU, J.; XI, Y.; ZHU, R.; MA, L.; TAO, Q. *Adsorption of ammonium by diferente natural clay minerals: Characterization, Kinetics and adsorption isotherms*. Applied Clay Science. 2017. 11p.

ÁLVAREZ, A.; SANTARÉN, J.; ESTEBAN-CUBILLO, A.; APARICIO, P. *Current Industrial Applications of Palygorskite and Sepiolite*.Chapter 12. v. 3. Clay Science. Elsevier. 2011.18p.

American Society of Agricultural Engineers (ASAE). *The Society for engineering in agricultural, food, and biological systems 2950*. Standart. ASAE D. 384. 2. Manure Production and Characteristics. Niles. St. Joseph. USA. mar. 2005. 20p.

AMORIM, K.B.; ANGÉLICA, R.S. Mineralogia e geoquímica da ocorrência de palygorskita de Alcântara, bacia de São Luís-Grajaú, Maranhão. *Cerâmica*. v.57. 2011. 483-490p.

ANTUNES, A.S. *Volumetria Ácido-Base*. Relatório de Estágio para obtenção do Grau de Mestre em Ensino de Física e Química no 3º Ciclo do Ensino Básico e no Ensino Secundário. Universidade da Beira Interior. Covilhão. out. 2013. 103 p.

ARTAXO, P.; NOBLET-DOCUNDRÉ, N.; HOUGHTON, R.; HOUSE, J.; KITAJIMA, K.; LENNARD, C.; POPP, A.; SIRIN, A.; SUKUMAR R.; VERCHOT L. *Land-climate*

*interactions*. Chapter 2 in: Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate Change and Land. 2020.131-247p.

Associação Brasileira de Proteína Animal (ABPA). *Relatório Anual 2022*. Brasil. 2022. 144p.

ASTM C 837: *Standard Test Method for Methylene Blue Index of Clay*. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia. 2009.

BARCELLOS, D.; QUEIROZ, H.M.; NÓBREGA, G.N. *Phosphorus enriched effluents increase eutrophication risks for mangrove systems in northeastern Brazil*. Marine Pollution Bulletin. v.14. 2019. 58-63p.

BARROS, F.M.; MARTINEZ, M.A.; NEVES, J.C.L.; MATOS, A.T.; SILVA, D.D. *Características químicas do solo influenciadas pela adição de água residuária da suinocultura*. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental (Suplemento). Campina Grande. Pb. 2005. 5p.

BAVARESCO, A.S. *Lagoas de Agupés no Tratamento Terciário de Dejetos de Suínos*. jun. 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998. 93p.

BERETTA-BLANCO, A.; CARRASCO-LETELIER, L. Relevant factors in the eutrophication of the Uruguay River and the Río Negro. *Science of the Total Environment*. 2020. 31p.

BERGAYA, F.; LAGALY, G.; *General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science*. Chapter 1. In: *Developments in Clay Science*. v. 5A. 2013. 1-19p.

BERTOLINO, L.C.; ALMEIDA, S.L.M.; LUZ, A.B.; ANDRADE, M.C. *Estudo da ativação ácida da atapulgita do Piauí para Clarificação de óleos*. XXIV ENTMME. Salvador-Ba. 2011. 7p.

BERTOLINO, L.C.; FURLANETTO, R.P.; BRANDÃO, V.C. *Caracterização Mineralógica e Tecnológica da Palygorskita da Região de Guadalupe-PI Visando a sua Aplicação na Indústria de Fármacos*. IV Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste. 10-13. abril. 2016. João Pessoa. PB. 10p.

BLANCO, C.; HERRERO, J.; MENDIOROZ, S.; PAJARES, J.A. *Infrared studies of surface acidity and reversible folding in palygorskite*. Clay and Clay Minerals. v.36.n 4.1988. 364-368p.

BONITO, M.A.B Determinação dos Fatores de Emissão do Amoníaco e Gases do Efeito Estufa em Salas de Gestação Suína. Estudo de Caso para uma Unidade de Produ o de Desmamados na Região de Concórdia, Santa Catarina, Brasil. Disserta o. Instituto Superior Técnico. Lisboa. No. 2015. 91p.

BOX, G.E.P.; HUNTER, W.G.; HUNTER, J.S. *Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis, and model building*. John Wiley, New York, 1978.

BRANDÃO, V.S.; BERTOLINO, L.C. *Desenvolvimento de metodologias de processamento de caulim e palygorskita para aplica es industriais*. V Jornada de Capacita o Institucional. PCI/CETEM. 2016.7p.

BRANDÃO, V.S.; BERTOLINO, L.C. *Modifica o de argilominerais visando aplica es industriais e ambientais*. VI Jornada do Programa de Capacita o Institucional. PCI/CETEM. 21 set. 2017. 112-118p.

BRAZACA, S. *Determina o de Nitrogênio*. Laboratório de Análise de Alimentos e Nutri o. Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutri o. ESALQ. USP. 2016. 12p.

CABRAL, J.R.; FREITAS, P.S.L.; REZENDE, R.; MUNIZ, A.S.; BERTONHA, A. *Impacto da água residuária de suinocultura no solo e na produ o de capim-elefante*. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental. Campina Grande. Pb. v.15. n.8. 2011. 823-831p.

CADONÁ, E. A.; LOURENZI, C.R.; SOUZA, E.L.; CARVALHO RAMPINELLI, C.E.; SANTOS, M. L.; SETE, P.B.; SOARES, C.R.F.S. *Contamina o por Nitrogênio e Fósforo de  guas Destinadas ao Consumo Humano em Região com Intensa Atividade Suin cola*. São Paulo. UNESP. Geociências. v. 37, n. 4. 2018. 883-891p.

CAMPOS, D.C.; LEITE, V.D.; LOPES, W.S.; RAMOS, P.C.A. *Stripping de amônia de lixiviado de aterro sanitário em reatores de fluxo pistonado*. Tecno-Lógica. Revista do Departamento de Química e Física e do Departamento de Engenharia, Arquitetura e

Ciências Agrárias e do Mestrado em Tecnologia Ambiental. Santa Cruz do Sul. v.14. n.2. jul-dez. 2010. 52-60p.

CARMO, L.M.S. *Lixiviação de Nitrogênio da Aplicação Superficial de dejetos líquidos de suínos*. Faculdade de Engenharia Ambiental (FESURV). Universidade de Rio Verde. 2011. 21p.

CHEN, L.; ZHENG, T.; ZHANG, J.; LIU, J.; ZHENG, X. *Effective control of modified palygorskite to  $NH_4^+$ -N release from sediment*. *Environmental Technology*. v.35. n.1. 2014. 60-69p.

COIMBRA, A.M. *Sistematização Crítica da Obra*. Concurso para obtenção de título de Livre-Docente (Departamento de Paleontologia e Estratigrafia), Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo. 1991. 55p.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução nº 357 de 17 de março de 2005, publicada no Diário Oficial da União, nº 053 de 18 de março de 2005. 58-63p.

COSTA, R.H.R; MEDRI, W.; PERDOMO, C.C. *High-rate pond for treatment of piggery wastes*. *Water Science and Technology*. IWA Publishing 2000. v. 42. n. 10-11. 357-362p.

CUI, J.; ZHANG, Z.; HAN, F. Effects of pH on the gel properties of montmorillonite, palygorskite and montmorillonite-palygorskite composite clay. *Applied Clay Science*, v. 190, p. 105543, 2020.

DARDORA, V.; PERDOMO, C.C.; TUMELERO, I.V. Manejo de Dejetos de Suínos. Boletim Informativo de Pesquisa – Embrapa Suínos e Aves e Extensão – EMATER. BIPERS nº 11. Ano 7. Concórdia. mar. 1998. 32p.

DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. *Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. Centro de Microscopia e Microanálises do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento. IDEA. PUCRS. Porto Alegre. 2007. 60p.

Diário Oficial do Município do Rio de Janeiro. *Decreto Rio nº 47246*. 12 mar. 2020. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=390648>>. Acesso em 21 ago. 2020

DOMINGUES, V. M. F. *Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas*. 2005. 224 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto. 2005. Disponível em <<https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/12811/2/Texto%20integral.pdf>>. Acesso em: 01 de mai.2019.

EMBRAPA Suínos e Aves. FÁVERO, J.A. (Coord). *Produção Suínos 1*. ISSN 1678-8850 Versão eletrônica julho/2013. Disponível em <<http://www.cnpsa.embrapa.br/SP/suinos/protecao.html>>. Acesso em: 01 jun de 2019.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. OLIVEIRA, P.A.V. (Coord). Manual de manejo e utilização dos dejetos de suínos. Concórdia: EMBRAPA-CNPSA. (EMBRAPA-CNPS, 4. Documentos, 27). 1. Suino-dejeto-utilização. 2. Adubação orgânica. 3. Poluição. 4. Suíno-dejeto-manejo. I. Título. II. Série.1993.188p.

EREN, E. *Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey*. Journal of Hazardous Materials v. 159. 2008. 235-244 p.

FAGEL, N. Clay Minerals, Deep Circulation and Climate.ChapterFour.Marine Geology. v.1. 2007. Elsevier. 139-184p.

FAN, T.; WANG, M.; WANG, X.; CHEN, Y.; WANG, S.; ZHAN, H.; CHEN,X.; LU,A.; ZHA,S. *Experimental Study of the Adsorption of Nitrogen and Phosphorus by Natural Clay Minerals*. Research Article. Adsorption Science & Technology. v. 2021. 14p.

FILHO, D.B.F.; JÚNIOR, J.A.S. *Desvendandoos Mistérios do Coeficiente de Correlação de Pearson (r)*. Revista Política Hoje. v.18.n.1. 2009. 115-146p.

FOWLER, D.; STEADMAN, C.E.; STEEVENSON, D.; COYLE, M. REES, R.M.; SKIBA, U.M.; SUTTON, M.A.; CAPE, J.N.; DORE, A.J.; VIENO, M.; SIMPSON, D.; ZAEHLE, S.; STOCKER, B.D.; RINALDI, M.; FACHINI, M.C.; FLECHARD, C.R.; NEMITZ, E.; TWIGG, M.; ERISMAN, J.W. BUTTERBACH-BAHL, K.; GALLOWAY, J.N. *Effects of global change during the 21st century on the nitrogen cycle*. AtmosphericChemistryandPhysics. v. 15. 2015. 13849-13893p.

FURLANETTO, R.P. Estudo de Adsorção de Mercúrio em Palygorskita Pelotizada da Região de Guadalupe-PI/Brasil. Trabalho de Conclusão de Curso. Instituto de Química. 2018. 62p.

FURLANETTO, R.P. Estudo de Adsorção de Mercúrio em Palygorskita Pelotizada da Região de Guadalupe-PI/Brasil. Trabalho de Conclusão de Curso. Instituto de Química. 2018. 62p.

FURLANETTO, R.P.; BERTOLINO, L.C. *Caracterização Mineralógica e Beneficiamento da Palygorskita da Região de Guadalupe-PI visando sua aplicação na indústria de fármacos*. XXIII Jornada de Iniciação Científica- CETEM. 2015. 5p.

FURLANETTO, R.P.; BRANDÃO, V.S.; BERTOLINO, L.C. *Adsorção de íons  $Hg^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  pela palygorskita pelotizada de Guadalupe-PI/Brasil*. XXVI Jornada de Iniciação Científica e II Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação. 2018. 5p.

GALÁN, E.; FERRELL, R. Chapter 3. Genesis of Clay Minerals. Clay Science. v.5A. 2013. 83-126p.

GALÁN, E.; POZO, M. Palygorskite and Sepiolite Deposits in Continental Environments. Description, Genetic, Patterns and Sedimentary Settings. Chapter 6. Developments in Palygorskite-Sepiolite Research. A New Outlook on these nanomaterials. Clay Science. 1 ed. 2011. 125-175p.

GALVANI, F.; GAERTNER, E. *Adequação da Metodologia Kjeldahl para determinação de Nitrogênio Total e Proteína Bruta*. Circular Técnica 63. EMBRAPA. Corumbá. MS. maio. 2006. 9p.

GATIBONI, L.C.; NICOLOSO, R.S. (2019). Uso de dejetos animais como fertilizante: impactos ambientais e a experiência de Santa Catarina. In: Produção Animal e Recursos Hídricos: Tecnologias para manejo de resíduos e uso eficiente dos insumos. PALHARES, J.C. (editor técnico). EMBRAPA. 79-97p.

GERBER, P.J.; STEINFELD, H.; HENDERSON, B.; MOTTET, A.; OPIO, C.; DIJKMAN, J.; FALCUCCI, A.; TEMPIO, G. *Tackling climate change through livestock – A global assesment of emissions and mitigation opportunities*. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). 2013. 116p.

GIACOMINI, D.A.; AITA, C.; PUJOL, S.B.; GIACOMINI, S. J.; DONEDA, A.; CANTÚ, R.R.; DESSBEDELL, A.; LUDTKE, R.C.; SILVEIRA, C.A. Mitigação das emissões de amônia por zeólitas naturais durante a compostagem de dejetos suínos. *Pesquisa agropecuária brasileira*. v. 49. n. 7. Brasília. Jul. 2014. 521-530 p.

GIMENES, V.P.; BERTOLINO, L.C. *Ativação ácida da Atapulgita de Guadalupe (PI) para clarificação de óleos*. XX Jornada de Iniciação Científica – CETEM. 2012. 4p.

GOTARDO, R.; PINHEIRO, A.; AGUIDA, L.M.; KAUFMANN, V. *Evolução e Magnitude das Concentrações de Cátions, Ânions e Carbono no Dejeito Líquido de Suínos em Fase de Terminação*. *Revista em Agronegócio e Meio Ambiente*. V.10. n.3. Maringá. PR. 849-871p.

GUERCHON, J. *pH de Soluções Aquosas*. 7p. Disponível em <[http://web.ccead.puc-rio.br/condigital/mvsl/museu%20virtual/visualizacoes/pH%20de%20solucoes%20de%20sais/pdf\\_vis/Vis\\_ph\\_de\\_solucoes\\_de\\_sais.pdf](http://web.ccead.puc-rio.br/condigital/mvsl/museu%20virtual/visualizacoes/pH%20de%20solucoes%20de%20sais/pdf_vis/Vis_ph_de_solucoes_de_sais.pdf)>. Acessoem: 06 jun 2019.

GUEYE, R.S.; DAVY, C.A.; CAZAUX, F.; NDIAYE, A.; DIOP, M.B.; SKOCZYLAS, F.; WELE, A. *Mineralogical and physic-chemical characterization of Mbodienepalygorskite for pharmaceutical applications*. *Journal of African Earth Sciences*. v. 135. 2017. 186-203 p.

GUGGENHEIM, S.; ADAMS, J.M.; BAIN, D.C.; BERGAYA, F.; BRIGATTI, M.F.; DRITS, V.A.; FORMOSO, M.L.L.; GALÁN, E.; KOGURE, T.; STANJEK, H. *Summary of Recommendations of Nomenclature Committes Relevant to Clay Mineralogy: Report of the Association Internationale pour L'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006*. *Clays and Clays Minerals*, v.54. n.6. 2006. 761-772 p.

GUGGENHEIM, S.; MARTIN, R.T. *Definition of Clay and Clay Mineral: Joint Report of AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committes*. *Clay and Clay Minerals*. v. 43. n. 2. 1995. 255-256p.

HE, D.; HUANG, H.; XU, W.; QIN, F. LIU, S. Adsorption properties and mechanism of purified palygorskite on metthylene blue. *Arabian Journal of Geosciences*. v. 11. 2019. 657-658 p.

HE, D.; HUANG, H.; XU, W.; QIN, F.; LIU, S. *Adsorption properties and mechanism of purified palygorskite on methylene blue*. *ArabianJournalofGeosciences*. v. 11. 2018. 658 (1-13) p.

HERMES, L.V. *Avaliação da Degradabilidade de Dejetos Suínos em Compostagem Convencional e Acelerada*. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) - Universidade do Vale do Taquari. UNIVATES. Lajeado.jun. 2019. 83p.

HIGARASCHI, M.M. *Utilização de Colunas de Leito Fixo com Adsorventes Naturais para a Remoção de Amônia de Efluentes da Suinocultura*. HOLOS Environment. v.12. n.1. 2012. 11p.

HIGARASHI, M.M.; KUNZ, A.; MATTEI, R.M. *Aplicação de Adsorção para Remover Amônia de Efluentes Suinícolas Pré-Tratados*. Química Nova. v. 31 n.5. 2008. 4p.

HOMEM, B.G.C.; ALMEIDA NETO, O.B.; CONDÉ, M.S.; SILVA, M.D.; FERREIRA, I.M. *Efeito do uso prolongado de água residuária da suinocultura sobre as propriedades químicas e físicas de um Latossolo Vermelho-Amarelo*. Científica. v.42. n.3. Jaboticabal. 2014. 299-309 p.

HOWARD, B.H.; LEKSE, J.W. *Clay Mineralogy*. Chapter 4 in: Greenhouse Gases and Clay Minerals, Green Energy and Technology. Book series. 2018. V.(Eds). Springer. 55-75p.

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). *Climate Change and Land*, 2019. 43 p.

IONASHIRO, M. *Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial /Calorimetria Exploratória Diferencial*. Giz Editorial. São Paulo. 2004.82p.

ITO, M.; GUIMARÃES, D.; AMARAL, G. Impactos ambientais da suinocultura: desafios e oportunidades. Agroindústria. BNDES Setorial. v. 44. 2016. 125-156p.

INTERNATIONAL UNION PURE APPLIED CHEMISTRY. Handbook, Columbus. v. 54, 1982. p. 2201.

JÚNIOR, G.G.; SILVA, A.B.; FLORENTINO, L.A.; MANTOVANI, J.R.; APARECIDO, L.E.O. *Inventário de Gases de Efeito Estufa na Agricultura*. Capítulo 14. em: Tecnologias em Agricultura Sustentável. 2017.v.1. 325-343p.

KITHOME, M.; PAUL, J.W.; LAVKULICH, L.M.; BOMKE, A.A. KineticsofAmmoniumAdsorptionandDesorptionbythe Natural ZeoliteClinoptilolite. SoilSci. Soc. Am.J. 62.1998. 7p.

KONZEN, E.A. *Manejo e Utilização dos Dejetos de Suínos*. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Suínos e Aves. CNPSA.1983. 32p.

KUNZ, A.; HIGARASHI, M.M.; OLIVEIRA, P.A. Tecnologias de manejo e tratamento de dejetos de suínos estudadas no Brasil. *Cadernos de Ciência & Tecnologia*. v. 22. n. 3. Brasília. set-dez. 2005. 651-665p.

KUNZ, A.; PALHARES, J.C.P. *A importância do correto procedimento de amostragem para avaliação das características dos dejetos de suínos*. Comunicado Técnico, 362. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. EMBRAPA.Concórdia-SC. jul. 2004. 4p.

LI, J.; ZHENG, Y.; FENG, X.; LV, C.; LIU, X.; ZHAO, Y.; CHEN, L. *Adsorption removal of Ni (II) and phenol from aqueous solution by modified attapulgite and its composite hydrogel*. *Environmental Technology*. 2019. 15p.

LIU, H.; CHEN, T.; CHANG, D.; CHEN, D.; QING, C.; XIE, J.; FROST, R.L. *The difference of thermal stability between Fe-substituted palygorskite and Al-rich palygorskite*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. v. 111. 2013. 409-415 p.

LU, J.; Zhou W.; Chen J.; Jin Y.; Walters K.B.; Ding S. Pickering emulsions stabilized by palygorskite particles grafted with ph-responsive polymer brushes. *The Royal Society of Chemistry*. v.5. 2015. 9416-9424 p.

LUZ, A.B.; ALMEIDA, S.L.M.; RAMOS, L.T.S. *Estudos Tecnológicos para Aproveitamento da Atapulgita de Guadalupe-PI*. (Série Tecnologia Mineral, nº 42) Seção Beneficiamento nº 27). DNPM. Brasília. 1988. 49p.

LUZ, A.B.; ALMEIDA, S.L.M. *Atapulgita e Sepiolita*. In: LUZ, A.B.; LINS, F.F. (Eds.). *Rochas e Minerais Industriais: usos e especificações*. 1ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral. 2005. 201-215p.

LUZ, A.B.; SAMPAIO, J.A.; ALMEIDA, S.L.M. *Tratamento de Minérios*. 4ª ed. rev. amp. CETEM-MCT. Rio de Janeiro. 2004. 867p.

MAPA, SDA, CGA. *Determinação de Nitrogênio Total em Leite e derivados lácteos pelo método de Micro-Kjedahl*. Método de Ensaio MET POA/11/02/01. Laboratório

Nacional Agropecuário. LANAGRO/RS. Laboratório de Produtos de Origem Animal.emissão 28.nov. 2013. 8p.

MATSUOKA, M.; CARON, C.; ROSA, J.R.P.; SCHALLEMBERGER, J.B.; GOMES, C.N.; ROS, C.O. *Impacto da Aplicação de Dejetos Líquidos de Suínos na Qualidade de Solos no Oeste Catarinense*. Revista Gestão e Sustentabilidade Ambiental. v.8. n.1.jan-mar. 2019. 540-562p.

MELO, D.Q.; LIMA, A.C.A.; BARROS, A.L.; VIDAL, C.B. Equilíbrio de Adsorção.In: NASCIMENTO, R.F.; LIMA, A.C.A.; VIDAL, C.B.; MELO, D.Q. RAULINO, G.S.C. *Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais*. Ceará: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2014. 24-60p.

MENDELOVIC, E.; PORTILLO, D.C. *Organic Derivates of Attapulgite-I.Infrared Spectroscopy and X-Ray Diffraction Studies*.Clays and Clays Minerals.v.24.1976. 177-182p.

MENEZES, J.F.S.; PRONER, S.C.P.; BENITES, V.M.; SILVA, G.P.; KONZEN, E.A.; DUTRA, R.A. *Estimativa da composição química de dejetos líquidos de suínos da região de Rio Verde-GO em função da densidade*. EMBRAPA. Boletim Técnico, a.IV. nº5. Universidade de Rio Verde. Rio Verde GO. nov. 2007. 28p.

MIDDEA, A.; FERNANDES, T.L.A.P.; NEUMANN, R.; GOMES, O.F.M.G.; SPINELLI, L.S. *Evaluation of Fe (III) adsorption on topalygorskite surfaces*. Applied Surface Science. Elsevier. v. 282. 1 oct 2013. 253-258p.

MIDDEA, A.; SPINELLI, L.S.; SOUZA JUNIOR, F.G.; NEUMANN, R.; GOMES, O.F.M., FERNANDES, T.L.A.P.; LIMA, L.C.; BARTHEM, V.M.T.S.; CARVALHO, F.V. *Synthesis and characterization of magnetic palygorskite nanoparticles and their application on methylene blue remotion from water*. Applied Surface Science.v.346. 2015. 232-239p.

Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações. Diário Oficial da União. *Portaria nº 2.858, de 8 de julho de 2020*. Disponível em < <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-n-2.858-de-8-de-julho-de-2020-266119795>> Acesso em: 21 ago. 2020.

Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações. Diário Oficial da União. Portaria nº 3032 de 31 de julho de 2020. Disponível em <<https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-n-3.032-de-31-de-julho-de-2020-270710959>> Acesso em: 21 ag. 2020.

MURRAY, H. H. *Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*. Clay Science. 2.Elsevier. First Edition. Oxford. Amsterdam. UK. 1st edition 2007. 189p.

MURRAY, H.H.; POZO, M.; GALÁN, E. *An Introduction to Palygorskite and Sepiolite Deposits - Location, Geology and Uses*.Chapter 4. In: Palygorskite- Sepiolite Research. Clay Science. v.3. 85-99 p.

NIX, R. *How do Molecules Bond to Surfaces?* Disponível em: <[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Supplemental\\_Modules\\_\(Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\)/Surface\\_Science/2%3A\\_Adsorption\\_of\\_Molecules\\_on\\_Surfaces/2.2%3A\\_How\\_do\\_Molecules\\_Bond\\_to\\_Surfaces%3F](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Surface_Science/2%3A_Adsorption_of_Molecules_on_Surfaces/2.2%3A_How_do_Molecules_Bond_to_Surfaces%3F)>Acesso em: 31 mai 2019.

NOVO, B.L.; BERTOLINO, L.C.; SIMÕES, K.M. *Beneficiamento e caracterização tecnológica da palygorskita do Piauí para aplicação como adsorvedor de metais pesados*. XXIV Jornada de Iniciação Científica. CETEM. 2016.46-50p.

NOVO, B.L.; BERTOLINO, L.C.; SIMÕES, K.M.A. *Estudo Termodinâmico de Adsorção e Dessorção de Chumbo e Cádmio em Efluentes Sintéticos Utilizando a Palygorskita como Adsorvente*. XXV Jornada de Iniciação Científica e I Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação. 2017. 5p.

OLIVEIRA, C.H. *Caracterização Tecnológica de Atapulgitas do Piauí*. XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Florianópolis. jun. 2004. v. 1. 45-56p.

OLIVEIRA, P. A. V. *Produção e manejo de dejetos de suínos*. 2004. Disponível em: <[http://www.cnpsa.embrapa.br/pnma/pdf\\_doc/8-PauloArmando\\_Producao.pdf](http://www.cnpsa.embrapa.br/pnma/pdf_doc/8-PauloArmando_Producao.pdf)>. Acesso em: 04 jun 2019. 19p.

OLIVEIRA, P.P.A.; PEDROSO, A.F.; ALMEIDA, R.G.; FURLAN. S.; BARIONI, L.G.; BERNDT, A.; OLIVEIRA, P.A.; HIGARASHI, M.; MORAES.S.; MORTANO, L.

PEREIRA, L.G.R.; VISOLI, M.; FASIABEM, M.C.R.; FERNANDES, A.H.B. *Emissão de Gases nas Atividades Pecuárias*. II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuária e Agroindustriais – IISIGERA. 14-15 mar. 2011. 69-76p.

OLIVEIRA, W. *Uso de água residuária da suinocultura em pastagens da Brachiária Decumbens e Grama Estrela Cynodom Plesctostachyum*. Dissertação (Mestrado em Agronomia. Área de concentração: Irrigação e Drenagem). Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Universidade de São Paulo. Piracicaba. 2006.105p.

OTUNOLA, B.O.; OLOLADE, O.O. *A review on the application of caly minerals as heavy metal adsorbents for remediation purposes*. Environmental Technology & Innovation. V. 18.mai 2020. 100692. 14p.

PANTANO, G.; SOUZA, T.C.R.; PEREIRA-FILHO, E.R.; FADINI, P.S.; MOZETO, A.A. *Remediation of Eutrophic Aquatic Ecosystems: Evaluation of Phosphorus Adsorption by Sawdust*. Integrated Environmental Assessment and Management. v.0. n.0. 1-12p.

PERDOMO, C.C.; LIMA, G.J.M.M.; NONES, K. *Produção de Suínos e Meio Ambiente*. 9º Seminário Nacional de Desenvolvimento da Suinocultura. Gramado. 25-27 abr. 2001. 17p.

PHILIPPE, F.; CABARAUX, J.; NICKS, B. *Ammonia emissions from pig houses: Influencing factors and mitigation techniques*. Agriculture, Ecosystems and Environment. v. 141. 2011. 245-260p.

POZO, M.; CALVO, J.P. *Na Overview of Authigenic Magnesian Clays*. Review Minerals. V.8. 2018. 520. 1-22 p.

PRADO, P.F.; NASCIMENTO, M.; YOKOYAMA, L. *O uso de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na adsorção de manganês*. XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química. 23-26 set. 2018. 4p.

REIS, J. A. T.; MENDONÇA, A.S. *Análise técnica dos novos padrões brasileiros para amônia em efluentes e corpos d'água*. Engenharia Sanitária e Ambiental. v. 14. n.3. jul-set 2009.10p.

REIS, V.M.; TEIXEIRA, K.R.S. *Fixação Biológica de Nitrogênio-Estado da Arte*. Capítulo 6. Miolo\_Biota.pmd. 2006. 30p.

REZENDE, N.G.A.M. *Argilas nobres e zeólitas na Bacia do Parnaíba*. Informe de Recursos Minerais. Série diversos. nº2. Ministério de Minas e Energia. Secretaria de Minas e Metalurgia. Companhia de Pesquisa e Recursos Minerais. Belém. CPRM. Relatório final de projeto. 1997. 59p.

RODRIGUES, G.M.A.; NEVES, R.F.; ANGÉLICA, R.S. *Beneficiamento de uma argila tipo palygorskita da bacia de S. Luis-Grajaú, região de Alcântara, MA, e sua utilização como adsorvente de fósforo*. Cerâmica 60. 2014. 117-126 p.

RODRIGUES, R.S. *Grau de Liberação de Diferentes Tipos de Minério e Ferro das Minas de Alegria (Mariana-MG) e sua influência nas Etapas de Cominuição e Concentração*. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia. Universidade Federal de Minas Gerais. 2016. 275 p.

RODRIGUES, P.V. *Aplicação de palygorskita na adsorção de glifosato em efluente aquoso*. Trabalho de Conclusão de Curso. Instituto de Química. 2018. 76p.

RODRIGUES, P.V.; BERTOLINO, L.C.; SILVA, F.A.N.G. *Adsorção de glifosato em palygorskitaorganofilizada*. XXVI Jornada de Iniciação Científica e II Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação. 2018. 138-142 p.

RODRIGUES, R.A.R.; MELLO, W.Z.; CONCEIÇÃO, M.C.G.; SOUZA, P.A.; SILVA, J.J.N. *Dinâmica do Nitrogênio em Sistemas Agrícolas e Florestais Tropicais e seu Impacto na Mudança de Química*. Revista Virtual de Química. v. 9. n. 5. 2017. 19p.

RODRIGUES, V.P.; BERTOLINO, L.C.; BRANDÃO, V.S. *Organofilização de palygorskita para a adsorção de glifosato em efluente aquoso*. XXV Jornada de Iniciação Científica e I Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação. 2017. 5p.

S. JÚNIOR, A.. *Análise Quantitativa do Material Particulado na Região de Campinas Através das Técnicas de Microfluorescência de Raios X e Reflexão Total Usando Radiação Síncroton*. Tese. Universidade Estadual de Campinas. UNICAMP. Pós-Graduação – Área de Concentração: Recursos Hídricos da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. 2007. 283p.

SAKIZCI M.; ALVER B.E.; YORUKOGULLARI E. *Thermal and SO<sub>2</sub> adsorption properties of some clays from Turkey*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. v.103. 435-441 p.

SAMPAIO, J.A.; FRANÇA, S.C.; BRAGA, P.F.A. *Tratamento de Minérios: Práticas Laboratoriais*. CETEM-MCT. Rio de Janeiro. 2007. 570p.

SANTANA, V.C.; SILVA, S.L.; CASTRO DANTAS, T.N. *Investigation on the use of palygorskite as viscosity enhancer in salted water-based muds: Effect of concentration of palygorskite and salt*. *Clay Minerals*. v.55.n.1.2020.48-52p.

SANTOS, A.S. *Aplicação da parafina e do óleo de linhaça como hidrofobizantes da vermiculita, para remoção de derivados de óleo diesel presentes em água produzida sintética*. Dissertação. (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. RN. out. 2010. 122p.

SARDÁ, L.G. *A Utilização da Zeólita da Remoção de Nutrientes do Efluente de Dejetos Suínos*. Curso de Agronomia. Centro de Ciências Agrárias. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2006. 40p.

SARTORI, R.A.; MORAIS, L.C.; CONSOLIN-FILHO N.; MARQUES D.D. *Adsorção do corante azul de metileno em partículas de argilominerais: Análise dos tamanhos das partículas*. *Química Nova*. V.34. n.4. 2011. 584-588p.

SCHULZE, D.G. *Clay Minerals*. *Clay Minerals*. 2005. Elsevier. 246-254 p.

SECRETARIA-GERAL DA PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA. IMPRENSA NACIONAL. *Lei nº 13.979, de 6 de fevereiro de 2020*. Publicada no Diário Oficial da União. Seção 1. Página 1. Disponível em: <<https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/lei-n-13.979-de-6-de-fevereiro-de-2020-242078735>>. Acesso em: 21 ago. 2020

SEGALLA, S. *Remoção de Metais Pesados de Água Residuária da Suinocultura com o uso de farinha de osso em coluna de leito fixo*. Trabalho de Conclusão de Curso. (Curso de Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão. 2014. 42 p.

SILVA, F. L. *Lagoas de Estabilização de Dejetos Suínos: Avaliação da Eficiência de um sistema empregando parâmetros físico-químicos e biológicos*. Dissertação

(Mestrado em Medicina Veterinária) – Escola de Veterinária, área de concentração Medicina Veterinária Preventiva, mar.2003. 54 p.

SILVA, F.C.M. *Tratamento dos Dejetos Suínos Utilizando Lagoa de Alta Taxa de Degradação em Batelada*. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1996. 119p.

SIMÕES, K.M. *Caracterização Tecnológica e Beneficiamento da Palygorskita do Piauí para Aplicação como Adsorvedor de Chumbo e Cádmio em Efluentes*. Dissertação. Programa de Pós-graduação em Química. Instituto de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2017.102p.

SIMÕES, K.M.A.; NOVO, B.L.; FELIX, A.A.S.; AFONSO, J.C.; BERTOLINO, L.C.; SILVA, F.A.N.G. *Ore Dressing and Technological Characterization of Palygorskite from Piauí/Brazil for Application as Adsorbent of Heavy Metals*. The Minerals, Metals & Materials Series book series. 2017. 261-267p.

SOMMER, S.G.; ZHANG, G.Q.; BANNINK, A.; CHADWICK, D.; MISSELBROOK, T.; HARRISON, R.; HUTCHINGS, N.J.; MENZI, H.; MONTENY, G.J.; NI, J.Q.; OENEMA, O.; WEBB, J. *Algorithms Determining Ammonia Emission from Buildings Housing Cattle and Pigs and from Manure Stores*. Advances in Agronomy. v. 89. 2006. 261-335p.

SOUZA, A.K.R. LIMA, D.M.V.; OLIVEIRA, S.L.A. *Técnica FTIR e suas aplicações em amostras orgânicas*. Encontro de Ensino, Pesquisa e Extensão, 8º ENEPE. UFGD. 5º EPEX UEMS. 2014. 5p.

SOUZA, C.F.; CARVALHO, C.C.S.; CAMPOS, J.A.; MATOS, A.T.; FERREIRA, W.P.M. *Caracterização de dejetos de suínos em fase de terminação*. Revista Ceres. 56.2. 2009. 128-133p.

SOUZA, C.V. *Análise Ambiental e Energética do Tratamento de Dejetos Líquidos de Suínos*. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) – Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. Diamantina. 2009. 55p.

SOUZA, F.A.; CAMPOS, A.T.; SILVA, E.B.; GANDINI, A.M.; CORRÊA, J. M. *Redução do Potencial Poluidor de Dejetos de Suínos em Lagoas de Estabilização em Série*. Bioscience Journal. v.30. n.1. Uberlândia. jan-fev. 2014. 65-73p.

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER.4500-Norg NITROGEN (ORGANIC)\*#(1). American Public Health Association American Water Works Association, Water Environment Federation. 1999. 11p.

STELLATO, T.B.; SILVA, T.B.S.C.; VILLA, S.M.; MARQUES, J.R; FAUSTINO, M.G.; SILVA, D.B.; MONTEIRO, L.R.; IZIDORO, J.C.; COTRIM, M.E.B.; PIRES, M.A.F. *Avaliação da eficiência de remoção do íon amônio em uma solução sintética de NH<sub>4</sub>Cl utilizando zeólita de cinzas de carvão como adsorvente*. 14<sup>o</sup> Congresso de Saneamento e Abastecimento de Água. Rede de Saneamento e Abastecimento de Água (RESAG). Rede Metrológica do Estado de São Paulo (REMESP). ENQUALAB out. 2014. 4p.

STIEG, S.; FISHER, B.R.; MATHRE, O.B.; WRIGHT. Joint Task Group. 20th Edition (4500-NH<sub>3</sub>H).4500-NH<sub>3</sub> Nitrogen (Ammonia). Approved by Standard Methods Committee. 1997. 108-117p.

SUÁREZ, M.; GARCÍA-ROMERO, E. *FTIR spectroscopic study of palygorskite: Influence of the composition of the octahedral sheet*. Applied Clay Science. v.31.2006.154-163p.

SUN, S.; JI, G.; LV, Y.; LIU, H.; HU, T.; CHEN, Z.; XU, S. *Simultaneous recovery of ammonium and total phosphorus from toilet tail water by modified palygorskite-bentonite clay*. WaterEnvironmentResearch. 2020.37p.

SUSZEK, M.; SAMPAIO, S.C.; SANTOS, R.F.; NUNES, O.L.G.S.; GOMES, S.D.; MALLMANN, L.S. *Uso de água residuária da suinocultura na bioestabilização de resíduos verdes urbanos*. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental. v.9. 2005. Campina Grande. PB. 176-180p.

SUTITARNNONTR, P. *Determination of Gas Emission Characteristics from Animal Wastes Using a Multiplexed Portable FTIR-Surface Chamber System*, Utah State University, Logan, 2019. 188 p.

SUTITARNNONTR, P. Determination of Gas Emission Characteristics from Animal Wastes Using a Multiplexed Portable FTIR-Surface Chamber System, Utah State University, Logan, 2019. 188 p.

TARSO, P. Manejo dos dejetos na suinocultura: Dejetos na suinocultura e como manejar. Agroceres Multimix. 3 mar 2017. disponível em <<https://agroceresmultimix.com.br/blog/manejo-dos-dejetos-na-suinocultura/>> Acesso em: 01 jun 2019.

TEIXEIRA, G.V.; COUTINHO, F.M.B.; GOMES, A. S. *Principais Métodos de Caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno*. Química Nova. v.24. n.6 .São Paulo. nov-dec. 2001. 808-818p.

TEIXEIRA, P.A.; DONAGEMMA, G.K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W.G. *Manua de Métodos e Análise de Solo*. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Embrapa Solos. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. 3ª edição revista e ampliada. 2017. 22p.

UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO. Deliberação nº09/2020. Conselho Superior de Ensino, Pesquisa e Extensão. Processo nºSEI-26007/000544/2020. 18 jun 2020. 4p.

USGS Coastal and Marine Geology Program U.S. Geological Survey Open-File Report 01-041. A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction. Sepiolite and Palygorskite. Disponível em: <<https://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/clays/seppaly.htm>> Acesso em: 06 jun 2019.

VAZ, P.T.; REZENDE, N.G.A.M.; WANDERLEY FILHO, J.R.; TRAVASSOS, W. A. S. *Bacia do Parnaíba*. Boletim de Geociências da Petrobras: Rio de Janeiro. v. 15, n.2. maio-nov. 2007. 10p.

VICTORIA, R.L.; PICCOLO, M.C. & VARGAS, A.A.T. *O ciclo do nitrogênio*. In: CARDOSO, E.J.B.N.; TSAI, S.M. & NEVES, M.C.P. *Microbiologia do solo*. Campinas, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. 1992. 15p.

VIDAL, C.B.; LIMA, A.C.A.; RAULINO, G.S.C.; NASCIMENTO, R.F. *Princípios Básicos*. In: NASCIMENTO, R.F.; LIMA, A.C.A.; VIDAL, C.B.; MELO, D.Q. RAULINO,

G.S.C. *Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais*. Ceará: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2014. 9p.

VIEIRA, R.S. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. EMBRAPA MEIO AMBIENTE. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. *Ciclo do Nitrogênio em Sistemas Agrícolas*. 1ª ed. 2017. 163p.

WANG, W., DONG, W., TIAN, G.; SUN, L.; WANG, Q.; HUI, A.; MU, B.; WANG, A. *Highly efficient self-template synthesis of porous silica nanorods from natural palygorskite*. Powder Technology. v.354. 2019. 1-10p.

WANG, X.; LU, S.; GAO, C.; XU, X.; ZHANG, X.; BAI, X.; LIU, M.; WU, L. *Highly Efficient Adsorption of Ammonium onto Palygorskite Nanocomposite and Evaluation of its Recovery as a Multifunctional Slow-release Fertilizer*. Chemical Engineering Journal. 2014. 55p.

XAVIER, K.C.M.; FILHO SILVA, E.C.; SANTOS, M.S.F.; SANTOS, M.R.M.C.; LUZ, A.B. *Caracterização mineralógica, morfológica e de superfície da atapulgita de Guadalupe-PI*. Holos. ano 28.v.5.out.2012. 60-70p.

ZADINELO, I.V. *Eficiência de argilas esmectitas na adsorção da amônia de efluentes sintéticos e aquícolas e, sua aplicação sob a influência de diferentes temperaturas durante o cultivo de jundiá (Rhamdia quelen)*. Setor Palotina. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Aquicultura e Desenvolvimento Sustentável. Palotina. 2014. 82p.

ZAZOUA, A.; KAZANE, I.; KHEDIMALLAH, N.; DERNANE, C.; ERRACHID, A.; JAFFERZIC-RENAULT, N. *Evidence of ammonium ion-exchange properties of natural bentonite and application to ammonium detection*. Materials Science and Engineering C 33. 2013. 5048-5089 p.

ZHANG, X.; LV, G.; LIAO, L.; HE, M.; LI, Z.; WANG, M. *Removal of Low Concentrations of Ammonium and Humic Acid from Simulated Groundwater by Vermiculite/Palygorskite Mixture*. Water Environment Research. v. 84. n.8. 2012. 682-688p.

ZHANG, Z.F.; WANG, W.B.; MU, B.; WANG, A.Q. *Thiourea-induced change of structure and color brick-red palygorskite*. Clay and Clay Minerals.v.66. n.5. 2018. 403-414p.

ZHOU, C.H.; KEELING, J. *Fundamental and applied research on clay minerals: From climate and environment on a nanotechnology*. Applied Clay Science. v. 74. 2013. 3-9 p.

ZHU, Y.; CHEN, T.; LIU, H.; XU, B.; XIE, J. *Kinetics and thermodynamics of Eu (III) and U (VI) adsorption onto palygorskite*. Journal of Molecular Liquids. V. 219. 2016. 272-278 p.

ZHUANG, M.; SHAN, N.; WANG, Y.; CARO, D.; FLEMING, R.M.; WANG, L. *Different Characteristics of Greenhouse Gases and Ammonia Emissions from Conventional Stored Dairy Cattle and Swine Manure in China*. Science of the Total Environment, 2020. v. 722. jun. 35p.

ZUO, R.; JIN, S.; YANG,J.; WANG, J.; GUAN,X.; MENG, LI; TENG, Y.; CHEN, M. *Removal of strontium from aqueous solutions by sodium dodecyl sulfate-modified palygorskite*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. v. 321. 2019. 151-159 p.