

**CRISTIANE REGINA BUDZIAK FUKAMACHI**

**FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO LENTA DE NITROGÊNIO POR  
NITRAÇÃO DE TURFA E XISTO E POR INTERCALAÇÃO DE URÉIA EM  
ARGILOMINERAIS DO GRUPO DO CAULIM.**

Tese apresentada ao Programa de Pós –  
Graduação em Química – Área de Química  
Inorgânica, Departamento de Química, Setor de  
Ciências Exatas da Universidade Federal do  
Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich

Co-orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

**CURITIBA**

**2007**

Ao meu esposo Fábio, a quem sou muito grata, pela enorme paciência, companhia e amor.

Dedico.

## AGRADECIMENTOS

Foram muitos os que contribuíram para a realização desta tese, mas na impossibilidade de enumerar a todos, cito aqueles que contribuíram mais significativamente.

A Deus, por sempre me acompanhar...

Ao Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich, orientador deste trabalho, com o qual tive as bênçãos de ser orientada, cuja extraordinária competência e sabedoria ressaltaram-se, ainda mais, nessa ocasião. Mas, que agora peço *vênia*, pois além de dar vulto as qualidades profissionais que são notórias, perfez-se, fielmente, na figura do pai, que pelos longos oito anos, ensinou-me a trilhar meus caminhos, disse palavras de acalento, quando delas necessitava; compreendeu-me nos momentos de aflição e incerteza; corrigiu-me quando necessitava; que sempre esteve ao meu lado, respeitando-me, repreendendo-me, instruindo-me, zelando-me, enfim, sendo “pai”. A você professor, um Obrigada todo especial.

Ao Prof. Dr. Fernando Wypych, co-orientador, pela valiosa colaboração, por desprender de seu tempo valioso, somando com seus conhecimentos para este trabalho.

À prof. Dra. Regina Sandra Veiga Nascimento, pela gentileza em aceitar participar da Banca Examinadora.

Ao Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso, também pela gentileza em aceitar participar da Banca Examinadora.

Aos professores Gilberto Abate e Aldo Zarbin pelas interessantes e oportunas observações feitas sobre este trabalho, e pela participação na banca Examinadora.

À Universidade Federal do Paraná – Departamento de Química, pela acolhida.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudo.

A EMBRAPA/CPACT - Pelotas/RS, em especial ao Dr. Clênio Pilon, pelas análises de CHN do xisto.

A EMBRAPA /FLORESTA - Colombo/PR, em especial a Dra. Claudia M.B.F. Maia, pelas análises de absorção atômica e Kjeldahl.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica - UFPR.

A professora Iara Messerschmidt pela ajuda e pelos conselhos.

A Universidade Estadual do Centro Oeste – Departamento de Ciências, Departamento de Engenharia Florestal e Departamento de Engenharia Ambiental, pela acolhida e por disponibilizar horários livres para o término de minha tese.

As professoras Kátia Cylene Lombardi, Andréia Dias e Cristina da UNICENTRO, pela amizade e pelos momentos de descontração.

Aos amigos do Laboratório Labpam, Ademar, Arai, Betânia, Claudia, Elisete, Ingrid, Isis, Jaqueline, Jeniffer, Júlio, Regiane, Rodrigo, Sílvio, Solange e Tatiane pela ajuda e amizade.

Aos colegas do Departamento de Química.

Ao meu esposo Fábio, pelo amor, paciência, carinho, compreensão e pela companhia nos fins de semana no laboratório.

Aos meus sogros Floriza e João, pela ajuda, confiança e apoio.

Aos meus primos Dirce, Margarida e Paulo, pela acolhida, amizade, pois de seus lares também fizeram o meu.

Aos meus pais pelo incentivo, carinho e atenção.

Aos meus avós Estanislava (*in memoriam*) e Jan, por me acolherem, acreditarem, e por sempre terem me ajudado a continuar meus estudos.

Aos meus avós Francisca e Augusto, pelos conselhos e por acreditarem em mim.

À minha família, pois junto a eles restauro minhas forças, e encontro apoio e estímulo para prosseguir o meu caminho tendo a certeza de que nunca estarei sozinha.

## SUMÁRIO

|  |             |
|--|-------------|
| <b>SUMÁRIO</b> .....   | <b>iv</b>   |
| <b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....   | <b>vii</b>  |
| <b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....   | <b>viii</b> |
| <b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....   | <b>viii</b> |
| <b>LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES</b> .....   | <b>x</b>    |
| <b>RESUMO</b> .....  | <b>xii</b>  |
| <b>ABSTRACT</b> .....  | <b>xiv</b>  |
| <b>1. INTRODUÇÃO</b> .....   | <b>1</b>    |
| <b>1.2 ASPECTOS RELEVANTES</b> .....   | <b>3</b>    |
| 1.2.1 O Nutriente Nitrogênio e os Ácidos Nitro-húmicos.....  | 3           |
| 1.2.2 Fertilizantes de Liberação Lenta de nitrogênio.....  | 5           |
| 1.2.2 O Processo Nitração/Oxidação .....   | 7           |
| 1.2.3 Turfa .....  | 10          |
| 1.2.4 Xisto Betuminoso.....  | 11          |
| <b>1.3 Caracterizações de intercalações de uréia nas argilas do grupo do caulim: caulinita e haloisita</b> ..... | <b>16</b>   |
| 1.3.1 Argilominerais.....  | 16          |
| <b>1.4 PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DE DADOS</b> .....  | <b>21</b>   |
| 1.4.1 Planejamento Fatorial 2 <sup>3</sup> .....   | 22          |
| <b>1.5 Métodos Espectroscópicos</b> .....  | <b>24</b>   |
| 1.5.1 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).....  | 24          |
| 1.5.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....                                    | 25          |
| 1.5.3 Espectroscopia Eletrônica na região do Ultravioleta-Visível por Reflectância Difusa (DRUV-VIS)             | 26          |
| 1.5.4 Difração de raios – X.....   | 26          |
| <b>1.6 Análises de C, H, N, O e S</b> .....  | <b>27</b>   |
| <b>1.7 Análise por Kjeldahl</b> .....  | <b>28</b>   |
| <b>2 OBJETIVO</b> .....  | <b>28</b>   |
| <b>2.1 Geral</b> .....   | <b>28</b>   |
| <b>2.2 Específicos</b> .....   | <b>28</b>   |
| <b>3 PARTE EXPERIMENTAL</b> .....  | <b>29</b>   |
| <b>3.1 Amostras</b> .....  | <b>29</b>   |
| <b>3.2 Método de Extração de Substâncias Húmicas das turfas TPR e TSP</b> .....                                  | <b>29</b>   |
| <b>3.3 Planejamento Fatorial na Nitração/Oxidação da Turfa e do Xisto</b> .....                                  | <b>32</b>   |
| 3.3.1 Planejamento Fatorial 2 <sup>3</sup> .....   | 32          |
| <b>3.4 Métodos utilizados nos tratamentos de Nitração/Oxidação da turfa e do xisto retornado</b> .....           | <b>33</b>   |
| <b>3.5 Métodos físicos de Caracterização</b> .....   | <b>33</b>   |
| 3.5.1 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) .....   | 33          |
| 3.5.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Transmitância (FTIR).....                  | 34          |

|             |   |           |
|-------------|---|-----------|
| 3.5.3       | Espectroscopia no ultravioleta visível por reflectância difusa (DR UV-Vis).....   | 34        |
| <b>3.6</b>  | <b>Análise Elementar de C, H e N. ....</b>  | <b>34</b> |
| <b>3.7</b>  | <b>Análise por Kjeldahl.....</b>  | <b>34</b> |
| <b>3.8</b>  | <b>Difração de Raios-X de Pó (XRD).....</b>   | <b>35</b> |
| <b>3.9</b>  | <b>Fluorescência de Raio-X (FRX).....</b>   | <b>35</b> |
| <b>3.10</b> | <b>Análise de metais (Zn, Cu, Mn) por espectrofotometria de absorção atômica .....</b>  | <b>35</b> |
| <b>3.11</b> | <b>Espectroscopia Mössbauer.....</b>  | <b>36</b> |
| <b>3.12</b> | <b>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). ....</b>  | <b>36</b> |
| <b>3.13</b> | <b>Preparações e Caracterizações dos compostos de Uréia intercalada em Caulinita e Haloisita. ....</b>  | <b>36</b> |
| <b>4</b>    | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>   | <b>38</b> |
| <b>4.1</b>  | <b>ANÁLISE DAS TURFAS DE SÃO PAULO (TSP), DO PARANÁ (TPR) E DO XISTO RETORTADO (XR). ....</b>   | <b>38</b> |
| 4.1.1       | Fluorescência de raios-X (XRF).....   | 39        |
| 4.1.2       | Difração de Raios – X de Pó (XRD).....  | 40        |
| 4.1.3       | Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS).....   | 43        |
| 4.1.4       | Análise Gravimétrica (AG).....  | 43        |
| 4.1.5       | Análise de C, H, N.....   | 44        |
| 4.1.6       | Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Transmitância (FTIR).....   | 44        |
| 4.1.7       | Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).....   | 46        |
| <b>4.2</b>  | <b>ÁCIDOS HÚMICOS (AH) DAS TURFAS.....</b>  | <b>48</b> |
| 4.2.1       | Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Transmitância (FTIR) dos ácidos húmicos (AH) das turfas estudadas.....              | 48        |
| 4.2.2       | Espectroscopia no ultravioleta por reflectância difusa (DRUV-VIS) de amostras de ácidos húmicos (AH) de turfas.....                                 | 50        |
| 4.2.3       | Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) dos ácidos húmicos (AH) das turfas. 52   |           |
| <b>4.3</b>  | <b>ANÁLISE DA TURFA SP (TSP) e DO XISTO RETORTADO, NATURAIS E NITRADOS. ....</b>  | <b>55</b> |
| 4.3.1       | Análise elementar de C, H, N. ....  | 55        |
| 4.3.2       | Análise de nitrogênio total por Kjeldahl.....   | 57        |
| 4.3.3       | Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) por Transmitância da turfa de SP e do xisto retortado, e das suas nitrações..... | 58        |
| 4.3.4       | Espectroscopia no ultravioleta-visível por reflectância difusa (DRUV-VIS).....  | 60        |
| 4.3.5       | Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).....   | 61        |
| <b>5</b>    | <b>CONCLUSÕES PARCIAIS I. ....</b>  | <b>64</b> |
| <b>6</b>    | <b>CARACTERIZAÇÕES DE INTERCALAÇÕES DE URÉIA EM CAULINITA E HALOISITA.....</b>  | <b>66</b> |
| <b>6.1</b>  | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO DA CAULINITA INTERCALADA COM URÉIA. ....</b>  | <b>66</b> |
| 6.1.1       | Difração de Raios-X em pó (XRD). ....   | 66        |
| 6.1.2       | Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).....   | 67        |
| 6.1.3       | Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) por Transmitância. ....  | 69        |
| 6.1.4       | Espectroscopia no ultravioleta por reflectância difusa (DRUV-VIS).....  | 70        |
| 6.1.5       | ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE MÖSSBAUER.....  | 71        |
| 6.1.6       | Proposta de estrutura para o produto uréia-caulinita. ....  | 72        |
| <b>6.2</b>  | <b>DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA CAULINITA INTERCALADA COM URÉIA .....</b>  | <b>73</b> |
| 6.2.1       | Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) por Transmitância.....   | 73        |
| 6.2.2       | Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).....   | 75        |

|            |   |            |
|------------|---|------------|
| 6.2.3      | Difração de Raios-X em pó (XRD).....  | 79         |
| 6.2.4.     | Espectroscopia no Ultravioleta visível por reflectância difusa (DRUV-VIS).....  | 80         |
| 6.2.5.     | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET).....  | 81         |
| <b>6.3</b> | <b>CAULINITA INTERCALADA COM URÉIA APÓS TRATAMENTO DE LIXIVIAÇÃO EM BATELADA.....</b>   | <b>84</b>  |
| 6.3.1.     | Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) por Transmitância.....   | 84         |
| 6.3.2.     | Espectroscopia de Absorção no ultravioleta(DRUV-VIS).....   | 85         |
| 6.3.3      | Difração de Raios-X em pó (XRD).....  | 86         |
| 6.3.4.     | Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica.....   | 87         |
| <b>6.4</b> | <b>DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA HALOISITA INTERCALADA COM URÉIA. ....</b>  | <b>88</b>  |
| 6.4.1.     | Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) por Transmitância.....   | 89         |
| 6.4.2.     | Espectroscopia de Absorção no ultravioleta (DRUV-VIS).....  | 90         |
| 6.4.3      | Difração de Raios-X em pó (XRD) das amostras de haloisita intercalada com uréia sob tratamento térmico. 91  |            |
| 6.4.4.     | Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) das amostras de haloisita intercalada com uréia sob tratamento de aquecimento.....   | 92         |
| 6.4.5.     | Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....  | 94         |
| <b>6.5</b> | <b>REAÇÃO DA RESINA URÉIA-FORMALDEÍDO EM CAULINITA INTERCALADA COM URÉIA, E LIXIVIAÇÃO DO PRODUTO FORMADO.....</b>  | <b>96</b>  |
| 6.5.1.     | Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) por Transmitância da Resina Uréia-Formaldeído em Caulinita Intercalada com Uréia, e Lixiviação do Produto Formado..... | 96         |
| 6.5.2.     | Espectroscopia de Absorção no ultravioleta (DRUV-VIS) da Resina Uréia-Formaldeído em Caulinita Intercalada com Uréia, e Lixiviação do Produto Formado.....                                | 97         |
| 6.5.3.     | Difração de Raios-X em pó da Resina Uréia-Formaldeído em Caulinita Intercalada com Uréia, e Lixiviação do Produto Formado.....  | 98         |
| 6.5.4.     | Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) da Resina Uréia-Formaldeído em Caulinita Intercalada com Uréia, e Lixiviações do Produto Formado.....                        | 99         |
| <b>6.6</b> | <b>CONCLUSÕES PARCIAIS 2.....</b>   | <b>100</b> |
| <b>6.7</b> | <b>CONCLUSÕES FINAIS.....</b>   | <b>102</b> |
| <b>7</b>   | <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>  | <b>103</b> |
|            | <b>PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>  | <b>116</b> |

## ÍNDICE DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| TABELA 1: RESULTADOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL $2^3$ - FATORES .....  | 23 |
| TABELA 2: RESULTADOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL $2^3$ – NÍVEL SUPERIOR E INFERIOR .....  | 24 |
| TABELA 3: FATORES E NÍVEIS ESTUDADOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL $2^3$ .....  | 32 |
| TABELA 4: MATRIZ DE PLANEJAMENTO DOS ENSAIOS BASEADOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL $2^3$<br>.....  | 32 |
| TABELA 5. TEOR (%) DE ÓXIDOS OBTIDOS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X, PARA TSP, TPR, E<br>XISTO RETORTADO. ....   | 39 |
| TABELA 6. DETERMINAÇÃO DE Cu, Mn E Zn POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DA<br>TSP, TPR E DO XISTO. ....   | 43 |
| TABELA 7. PORCENTAGENS DE CINZAS E MATÉRIA ORGÂNICA EM BASE SECA DA TURFA DE SP, PR<br>E DO XISTO RETORTADO (XR). ....   | 44 |
| TABELA 8. ANÁLISES DE C, H, N DAS AMOSTRAS DAS TURFAS E DO XISTO RETORTADO, E SUAS<br>RAZÕES. ....   | 44 |
| TABELA 9. BANDAS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO OBSERVADAS NOS ESPECTROS DAS TURFAS E<br>DOS XISTOS. ....  | 45 |
| TABELA 10. VALORES DE $spin.g^{-1}$ E $g^*$ PARA AS AMOSTRAS DE TURFA DE SÃO PAULO (TSP), TURFA<br>DO PARANÁ (TPR) E DO XISTO RETORTADO (XR). ....   | 48 |
| TABELA 11. BANDAS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO OBSERVADAS NOS ESPECTROS DE ÁCIDOS<br>HÚMICOS DE TURFAS. ....   | 49 |
| TABELA 12. VALORES DE $Spin.g^{-1}$ E G (CORRIGIDO COM PADRÃO INTERNO DE WEAK PITCH<br>(MATERIAL ORGÂNICO ESCURO E DENSO DERIVADO DO PETRÓLEO) PARA AS AMOSTRAS DE<br>ÁCIDOS HÚMICOS DE TURFAS DO PARANÁ (AHTPR) E SÃO PAULO (AHTSP). ....   | 53 |
| TABELA 13. ANÁLISES DE C, H, N DAS AMOSTRAS DAS TURFAS NITRADAS E ORIGINAL E SUAS<br>RAZÕES, DESCONTANDO UMIDADE E CINZAS. ....  | 56 |
| TABELA 14. DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO TOTAL POR KJELDAHL, SEM DESCONTAR MATÉRIA<br>INORGÂNICA. ....  | 57 |
| TABELA 15. VALORES DE $spin.g^{-1}$ E g (CORRIGIDO COM PADRÃO INTERNO DE WEAK PITCH) PARA AS<br>AMOSTRAS DE TURFAS DE SÃO PAULO (TSP), E DO XISTO RETORTADO NITRADOS E NÃO NITRADOS.<br>.....  | 62 |
| TABELA 16. VALORES DE $g_{//}$ E $g_{\perp}$ DAS AMOSTRAS DAS CAULINITAS INTERCALADAS COM URÉIA E<br>AQUECIDAS. ....   | 78 |
| TABELA 17. VALORES DE $\Delta_{HPP}$ OBTIDOS DAS AMOSTRAS DE HALOISITA INTERCALADA COM URÉIA<br>(HALU7H) E SOB VARIAÇÃO DE TEMPERATURA (HALUT), ONDE T É A TEMPERATURA DO<br>AQUECIMENTO UTILIZADO (100, 125, 150, 160, 170 E 200 °C), DOS ESPECTROS DE EPR PELO<br>PROGRAMA WINEPR®. .... | 94 |



## ÍNDICE DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| FIGURA 1 FORMAÇÃO DE QUELATOS, COM ANÉIS DE CINCO MEMBROS, ESTÁVEIS COM ÍONS $Fe^{3+}$ (BENITE <i>et al.</i> 2002).....  | 3  |
| FIGURA 2. ESQUEMA DE REAÇÃO DE ÁCIDO NITROSO ( $HNO_2$ ) COM MATÉRIA ORGÂNICA DE SOLO SOB CONDIÇÕES ÁCIDAS PARA FORMAR O NITROSO-FENOL (THORN, <i>et al.</i> 2000). ....   | 7  |
| FIGURA 3 MECANISMO PROPOSTO PARA A REAÇÃO DE NITRAÇÃO ELETROFÍLICA AROMÁTICA (CARDOSO, <i>et al.</i> 2001). ....   | 8  |
| FIGURA 4 ESQUEMA DE ORIENTAÇÕES DA NITRAÇÃO EM ANÉIS AROMÁTICOS (ADAPTADO DE SOLOMONS, 1996).....  | 9  |
| FIGURA 5. FORMAÇÃO DO XISTO BETUMINOSO E DO PETRÓLEO NO MAR DO NORTE.....  | 13 |
| FIGURA 6. CONTINENTE NA ERA PANGEIA ( <a href="http://pt.wikipedia.org/wiki/Pangaea">http://pt.wikipedia.org/wiki/Pangaea</a> <acesso em maio de 2007>). ....  | 14 |
| FIGURA 7. DIAGRAMA DO PROCESSO DE PIRÓLISE DO XISTO. ....  | 15 |
| FIGURA 8. ESTRUTURA DA CAULINITA VISTA SEGUNDO OS EIXOS CRISTALINOS A, B E C.....  | 17 |
| FIGURA 9. FORMAÇÃO DE MINERAIS DE ARGILA 1:1 E DE GIBSITA ( $Al(OH)_3$ ) EM SOLOS TROPICAIS PELA AÇÃO DAS CHUVAS E MAIOR SOLUBILIDADE DO ÁCIDO SILÍCICO, ADAPTADO DE MCBRIDE, 1994.....  | 19 |
| FIGURA 10. INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA DOS EFEITOS EM UM PLANEJAMENTO $2^3$ ..... 22  | 22 |
| FIGURA 11. DIFRATOGRAMA DE RAIOS - X DA AMOSTRA TURFA DE SÃO PAULO (TSP).....  | 41 |
| FIGURA 12. DIFRATOGRAMA DE RAIOS - X DA AMOSTRA TURFA DO PARANÁ (TPR). ....  | 42 |
| FIGURA 13. DIFRATOGRAMA DE RAIOS - X DA AMOSTRA DE XISTO RETORTADO. ....   | 42 |
| FIGURA 14. ESPECTRO DE INFRAVERMELHO PARA AS AMOSTRAS DE TURFAS, TPR E TSP E DO XISTO (XR). ....   | 46 |
| FIGURA 15. ESPECTRO DE EPR DAS AMOSTRAS DE TURFA DE SÃO PAULO (TSP), TURFA DO PARANÁ (TPR) E XISTO RETORTADO (XR) EM CAMPO MAGNÉTICO DE 5000 G E TEMPERATURA AMBIENTE (~300 K). ....   | 47 |
| FIGURA 16. ESPECTRO DE INFRAVERMELHO POR TRANSMITÂNCIA DAS AMOSTRAS DE ÁCIDOS HÚMICOS DE TURFA DE SP (AHTSP) E PR (AHTPR). ....  | 50 |
| FIGURA 17. ESPECTRO DE ULTRAVIOLETA VISÍVEL POR REFLECTÂNCIA DIFUSA DOS ÁCIDOS HÚMICOS DAS TURFAS DO PARANÁ (AHTPR) E DE SÃO PAULO (AHTSP) E DAS TURFAS DO PARANÁ (TPR) E DE SÃO PAULO (TSP). ....                                     | 51 |
| FIGURA 18. ESPECTRO DE EPR DAS AMOSTRAS DE ÁCIDO HÚMICO DAS TURFAS DE SÃO PAULO (AHTSP) E DO PARANÁ (AHTPR) A 77 K. ....   | 52 |
| FIGURA 19. ESPECTRO DE EPR DAS AMOSTRAS DE ÁCIDO HÚMICO DE SÃO PAULO (AHTSP) E PARANÁ (AHTPR) EM TEMPERATURA AMBIENTE E A 50 G. REGIÃO DO RADICAL LIVRE ORGÂNICO. ....   | 54 |
| FIGURA 20. ESPECTRO DE EPR DAS AMOSTRAS DE ÁCIDO HÚMICO DE SÃO PAULO (AHTSP) E PARANÁ (AHTPR) EM TEMPERATURA AMBIENTE, EM 2000 G. ....   | 54 |
| FIGURA 21. ESPECTRO DE INFRAVERMELHO NORMALIZADOS DAS AMOSTRAS DE TURFAS NITRADAS E NÃO NITRADA DE SÃO PAULO. ....   | 58 |
| FIGURA 22. ESPECTRO DE INFRAVERMELHO NORMALIZADOS DAS AMOSTRAS DE XISTO RETORTADO NITRADOS E NÃO NITRADO. ....   | 60 |
| FIGURA 23. ESPECTRO DE EPR NORMALIZADOS DAS AMOSTRAS DE TURFAS NITRADAS E NÃO NITRADA A 5000 G E TEMPERATURA AMBIENTE. ....  | 61 |
| FIGURA 24. ESPECTRO DE EPR NORMALIZADO DAS AMOSTRAS DE XISTO NITRADAS E NÃO NITRADA A 5000 G E TEMPERATURA AMBIENTE. ....  | 63 |
| FIGURA 25. ESPECTRO DE EPR DAS AMOSTRAS DE XISTO NITRADAS E NÃO NITRADA A TEMPERATURA AMBIENTE E A 50 G. DETALHE DA REGIÃO DO RADICAL LIVRE ORGÂNICO.....  | 64 |
| FIGURA 26. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA URÉIA (A), CAULINITA PURA (B), COM 20 % DE URÉIA NO TEMPO DE REAÇÃO DE 5 (CKU5H) (C) E 7 HORAS (CKU7H) (D), E APÓS LAVAGEM COM ÁGUA (CKU7HLAV) (E). ....  | 67 |
| FIGURA 27. EPR NORMALIZADO DA CAULINITA PURA (A), COM 20 % DE URÉIA NO TEMPO DE REAÇÃO DE 5 HORAS (CKU5H) (B) E 7 HORAS (CKU7H) (C) E APÓS LAVAGEM COM ÁGUA (CKU7HLAV) (D). ....   | 68 |
| FIGURA 28. ESPECTROS DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DA CAULINITA PURA (A), E COM 20 % DE URÉIA NO TEMPO DE REAÇÃO DE 5 (CKU5H) (B) E 7 HORAS (CKU7H) (C), E APÓS LAVAGEM COM ÁGUA (CKU7HLAV) (D), E URÉIA PURA (E). .... | 69 |

|  |     |
|--|-----|
| FIGURA 29. ESPECTRO DE UV-VIS NO ESTADO SÓLIDO DA CAULINITA PURA (A); COM 20 % DE URÉIA NO TEMPO DE REAÇÃO DE 5 HORAS (CKU5H) (B) E 7 (C) HORAS (CKU7H); APÓS LAVAGEM COM ÁGUA (CKU7HLAV) (D). DESTAQUE: BANDA EM 680 nm.....  | 70  |
| FIGURA 30. ESPECTROS DE MÖSSBAUER DA AMOSTRA DE CAULINITA PURA (CAULINITA), CAULINITA MAIS URÉIA EM TEMPO DE REAÇÃO DE 5 HORAS (CKU5H). ....   | 71  |
| FIGURA 31. ESPECTROS DE MÖSSBAUER DA AMOSTRA DE CAULINITA MAIS URÉIA EM TEMPO DE REAÇÃO DE 7 HORAS (CKU7H), E DE 7 HORAS E LAVADA COM ÁGUA (CKU7HLAV).....   | 72  |
| FIGURA 32. PROPOSTA DE MODELO DE ESTRUTURA DE CAULINITA INTERCALADA COM URÉIA. VISÃO LATERAL DA LAMELA (FUKAMACHI <i>et al.</i> , 2007).....   | 73  |
| FIGURA 33. ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DA CAULINITA INTERCALADA COM URÉIA SOB VARIAÇÃO DE TEMPERATURA. ....  | 75  |
| FIGURA 34. EPR NORMALIZADO DAS AMOSTRAS DE CAULINITA PURA E CAULINITA INTERCALADA COM URÉIA COM VARIAÇÃO DE AQUECIMENTO DE 84 A 200 °C.....  | 77  |
| FIGURA 35. ESPECTRO EM SEGUNDA DERIVADA DAS AMOSTRAS DE CAULINITA COM VARIAÇÃO DE TEMPERATURA. ....  | 78  |
| FIGURA 36. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS – X DE PÓ DAS AMOSTRAS DE CAULINITA INTERCALADA COM URÉIA SOB VARIAÇÃO DE TEMPERATURA. ....  | 80  |
| FIGURA 37. ESPECTROS DE ULTRAVIOLETA-VISÍVEL POR REFLECTÂNCIA DIFUSA DAS AMOSTRAS DE CAULINITA INTERCALADA COM URÉIA SOB VARIAÇÃO DE TEMPERATURA. E NA REGIÃO DE 600 A 800 nm.....   | 81  |
| FIGURA 38. MICROGRAFIAS OBTIDAS ATRAVÉS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DA CAULINITA PURA (CAULINITA), CAULINITA INTERCALADA COM URÉIA (CKU7H), CAULINITA INTERCALADA COM URÉIA E AQUECIDA A 150 °C (CKU7H150) E CAULINITA INTERCALADA COM URÉIA E AQUECIDA A 200 °C (CKU7H200), AUMENTADAS EM 40, 80 E 120 MIL VEZES. .... | 83  |
| FIGURA 39. ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DA CAULINITA INTERCALADA COM URÉIA APÓS LIXIVIAÇÃO COM ÁGUA (CKU7HH2O), E SOLUÇÕES DE ÁCIDO CÍTRICO (CKU7HAC) E ÁCIDO CLORÍDRICO (CKU7HHCL).....  | 85  |
| FIGURA 40. ESPECTROS DE ULTRAVIOLETA-VISÍVEL DAS AMOSTRAS DE CAULINITA INTERCALADA COM URÉIA APÓS LIXIVIAÇÃO COM ÁGUA (CKU7HH2O), E SOLUÇÕES DE ÁCIDO CÍTRICO (CKU7HAC) E ÁCIDO CLORÍDRICO (CKU7HHCL).....   | 86  |
| FIGURA 41. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DE PÓ DA CAULINITA INTERCALADA COM URÉIA E APÓS LIXIVIAÇÃO COM ÁGUA (CKU7HH2O), E SOLUÇÕES DE ÁCIDO CÍTRICO (CKU7HAC) E ÁCIDO CLORÍDRICO (CKU7HHCL).....   | 87  |
| FIGURA 42. ESPECTRO DE EPR DA CAULINITA INTERCALADA COM URÉIA E LIXIVIADA COM ÁGUA (CKU7HH2O), E SOLUÇÕES DE ÁCIDO CÍTRICO (CKU7HAC) E ÁCIDO CLORÍDRICO (CKU7HHCL) ..  | 88  |
| FIGURA 43. - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DA HALOISITA INTERCALADA COM URÉIA SOB VARIAÇÃO DE TEMPERATURA. ....  | 90  |
| FIGURA 44. ESPECTRO DE UV-VIS DA HALOISITA INTERCALADA COM URÉIA SOB VARIAÇÃO DE TEMPERATURA. ....   | 91  |
| FIGURA 45. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DA HALOISITA INTERCALADA COM URÉIA SOB VARIAÇÃO DE TEMPERATURA. ....   | 92  |
| FIGURA 46. ESPECTROS NORMALIZADOS DE EPR DE AMOSTRAS DE HALOISITA INTERCALADA COM URÉIA E AQUECIDA DE 100 A 200 °C.....  | 93  |
| FIGURA 47. MICROGRAFIAS OBTIDAS ATRAVÉS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA HALOISITA PURA (HALOISITA), HALOISITA INTERCALADA COM URÉIA (HALUREIA), HALOISITA INTERCALADA COM URÉIA E AQUECIDA A 150 °C (HALU150) E HALOISITA INTERCALADA COM URÉIA E AQUECIDA A 200 °C (HALU200), AUMENTADAS EM 40, 80 E 120 MIL VEZES.....   | 95  |
| FIGURA 48 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DA CAULINITA ORIGINAL (CAULINITA) INTERCALADA COM URÉIA (CKU7H), RESINA URÉIA - FORMALDEÍDO (CKU7HF) E LIXIVIADA COM HCL (CKU7HFHCL), ÁCIDO CÍTRICO (CKU7HFACT) E ÁGUA (CKU7HFH2O). ....   | 97  |
| FIGURA 49 - ESPECTRO DE UV-VIS DA CAULINITA PURA (KAOLINITE) INTERCALADA COM URÉIA (CKU7H), RESINA URÉIA - FORMALDEÍDO (CKU7HF) E LIXIVIADA COM HCL (CKU7HFHCL), ÁCIDO CÍTRICO (CKU7HFACT) E ÁGUA (CKU7HFH2O). ....  | 98  |
| FIGURA 50 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DA CAULINITA ORIGINAL (KAOLINITE) INTERCALADA COM URÉIA (CKU7H), RESINA URÉIA - FORMALDEÍDO (CKU7HF) E LIXIVIADA COM HCL (CKU7HFHCL), ÁCIDO CÍTRICO (CKU7HFACT) E ÁGUA (CKU7HFH2O). ....  | 99  |
| FIGURA 51 - ESPECTROS NORMALIZADOS DE EPR DE AMOSTRAS DE CAULINITA ORIGINAL (CAULINITA) INTERCALADA COM URÉIA (CKU7H), RESINA URÉIA - FORMALDEÍDO (CKU7HF) E LIXIVIADA COM HCL (CKU7HFHCL), ÁCIDO CÍTRICO (CKU7HFACT) E ÁGUA (CKU7HFH2O). ....   | 100 |

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

- AF – Ácido Fúlvico.  
 AH – Ácido Húmico.  
 AHTPR - Ácido Húmico de Turfa do Paraná.  
 AHTSP – Ácido Húmico de Turfa de São Paulo.  
 CKU7H – Caulinita Intercalada com Uréia.  
 CKU7HACt - Caulinita Intercalada com Uréia e Lavada com Ácido Cítrico 0,1 mol L<sup>-1</sup>.  
 CKU7HH<sub>2</sub>O - Caulinita Intercalada com Uréia e Lavada com Água.  
 CKU7HHCl - Caulinita Intercalada com Uréia e Lavada com HCl 0,5mol L<sup>-1</sup>.  
 CKU7H100 – Caulinita Intercalada com Uréia e Aquecida a 100°C.  
 CKU7H125 – Caulinita Intercalada com Uréia e Aquecida a 125°C.  
 CKU7H150 – Caulinita Intercalada com Uréia e Aquecida a 150°C.  
 CKU7H160 - Caulinita Intercalada com Uréia e Aquecida a 160°C.  
 CKU7H170 – Caulinita Intercalada com Uréia e Aquecida a 170°C.  
 CKU7H200 - Caulinita Intercalada com Uréia e Aquecida a 200°C.  
 CKU7H84 - Caulinita Intercalada com Uréia e Aquecida a 84°C.  
 CKU7HF - Caulinita Intercalada com Uréia e Formaldeído.  
 CKU7HFAcT - Caulinita Intercalada com Uréia e Formaldeído, e Lavada com Ácido Cítrico 0,1 mol L<sup>-1</sup>.  
 CKU7HFH<sub>2</sub>O - Caulinita Intercalada com Uréia e Formaldeído, e Lavada com Água.  
 CKU7HFHCl - Caulinita Intercalada com Uréia e Formaldeído, e Lavada com HCl 0,5mol L<sup>-1</sup>.  
 FLLN – Fertilizante de Liberação Lenta de Nitrogênio.  
 HALU100 – Halosita Intercalada com Uréia em Aquecida a 100°C.  
 HALU125 – Halosita Intercalada com Uréia em Aquecida a 125°C.  
 HALU150 – Halosita Intercalada com Uréia em Aquecida a 150°C.  
 HALU160 – Halosita Intercalada com Uréia em Aquecida a 160°C.  
 HALU170 – Halosita Intercalada com Uréia em Aquecida a 170°C.  
 HALU200 - Halosita Intercalada com Uréia em Aquecida a 200°C.  
 HALURÉIA – Halosita Intercalada com Uréia em Reação Mecanoquímica de 7 h.  
 HALUAcT - Halosita Intercalada com Uréia e Lavada com Ácido Cítrico 0,1 mol L<sup>-1</sup>.  
 HALUH<sub>2</sub>O - Halosita Intercalada com Uréia e Lavada com Água.  
 HALUHCl - Halosita Intercalada com Uréia e Lavada com HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>.  
 HU – Humina.  
 MOS - Matéria Orgânica do Solo.  
 RLO – Radical Livre Orgânico.  
 SH – Substância Húmica.  
 SNH – Substância Nitro Húmica.  
 TN1 – Turfa de São Paulo Nitrada a Temperatura de 40°C, o Tempo de 6hs e Concentração de HNO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>.  
 TN2 – Turfa de São Paulo Nitrada a Temperatura de 60°C, o Tempo de 6hs e Concentração de HNO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>.  
 TN3 – Turfa de São Paulo Nitrada a Temperatura de 40°C, o Tempo de 12hs e Concentração de HNO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>.  
 TN4 – Turfa de São Paulo Nitrada a Temperatura de 60°C, o Tempo de 12hs e Concentração de HNO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>.  
 TN5 – Turfa de São Paulo Nitrada a Temperatura de 40°C, o Tempo de 6hs e Concentração de HNO<sub>3</sub> 6 mol L<sup>-1</sup>.

TN6 – Turfa de São Paulo Nitrada a Temperatura de 60°C, o Tempo de 6hs e Concentração de HNO<sub>3</sub> 6 mol L<sup>-1</sup>.

TN7 – Turfa de São Paulo Nitrada a Temperatura de 40°C, o Tempo de 12hs e Concentração de HNO<sub>3</sub> 6 mol L<sup>-1</sup>.

TN8 – Turfa de São Paulo Nitrada a Temperatura de 60°C, o Tempo de 12hs e Concentração de HNO<sub>3</sub> 6 mol L<sup>-1</sup>.

TN9 – Turfa de São Paulo Nitrada a Temperatura de 50°C, o Tempo de 9hs e Concentração de HNO<sub>3</sub> 3 mol L<sup>-1</sup>.

TPR – Turfa do Paraná.

TPRN – Turfa do Paraná Nitrada a Temperatura de 40°C, o Tempo de 6hs e Concentração de HNO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>.

TSP – Turfa de São Paulo.

XN1 – Xisto Retortado Nitrado a Temperatura de 40°C, o Tempo de 6hs e Concentração de HNO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>.

XN2 – Xisto Retortado Nitrado a Temperatura de 60°C, o Tempo de 6hs e Concentração de HNO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>.

XN3 – Xisto Retortado Nitrado a Temperatura de 40°C, o Tempo de 12hs e Concentração de HNO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>.

XN4 – Xisto Retortado Nitrado a Temperatura de 60°C, o Tempo de 12hs e Concentração de HNO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>.

XN5 – Xisto Retortado Nitrado a Temperatura de 40°C, o Tempo de 6hs e Concentração de HNO<sub>3</sub> 6 mol L<sup>-1</sup>.

XN6 – Xisto Retortado Nitrado a Temperatura de 60°C, o Tempo de 6hs e Concentração de HNO<sub>3</sub> 6 mol L<sup>-1</sup>.

XN7 – Xisto Retortado Nitrado a Temperatura de 40°C, o Tempo de 12hs e Concentração de HNO<sub>3</sub> 6 mol L<sup>-1</sup>.

XN8 – Xisto Retortado Nitrado a Temperatura de 60°C, o Tempo de 12hs e Concentração de HNO<sub>3</sub> 6 mol L<sup>-1</sup>.

XN9 – Xisto Retortado Nitrado a Temperatura de 50°C, o Tempo de 9hs e Concentração de HNO<sub>3</sub> 3 mol L<sup>-1</sup>.

XR – Xisto Retortado.

XRF – Fluorescência de raios – X.

FTIR – Infravermelho com transformada de Fourier.

EPR – Ressonância paramagnética eletrônica.

DRUV-VIS – Ultravioleta – Visível por reflectância difusa.

MET – Microscopia eletrônica de transmissão.

XRD – Difração de raios-X.

N – Nitrogênio.

AH – Ácido húmico

AF – Ácido fúlvico

## RESUMO

Os fertilizantes nitrogenados são os que apresentam as maiores perdas no solo, pela lixiviação de água de chuva ou de irrigação. Esta se dá principalmente na forma do íon  $\text{NO}_3^-$ , por sua fraca aderência às estruturas químicas do solo. Neste contexto, materiais menos solúveis em água, com o nitrogênio ligado quimicamente a estruturas de macromoléculas orgânicas, ou em compostos intercalados entre lamelas de argilominerais ou óxidos-hidróxidos metálicos lamelares, são importantes, dos pontos de vista econômico e ambiental. Estes materiais são conhecidos como fertilizantes de liberação lenta de nitrogênio. Na primeira parte desta tese preparou-se e caracterizou-se, macromoléculas orgânicas nitrogenadas, por nitratação/oxidação de turfa e do sub-produto da industrialização do xisto, conhecido no processo industrial como xisto retornado (XR). A turfa foi utilizada somente para efeitos comparativos, pois se pretende propor o uso industrial somente do material derivado do XR. Técnicas de caracterizações, de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ultravioleta - visível por refletância difusa (DRUV-Vis), Mössbauer, Fluorescência de Raios X (XRF), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de raios X de pó (XRD), foram utilizadas para caracterizar os produtos preparados. Inicialmente se estudaram as condições mais adequadas para a oxidação/nitratação de amostras de turfa e XR, por reação com ácido nítrico, em diferentes concentrações, temperaturas e tempos de reação, utilizando-se método de planejamento fatorial. Os melhores resultados obtidos com o XR levaram a produtos com quase o triplo do teor de nitrogênio, com relação ao produto original. Na segunda parte da tese estudou-se a intercalação de uréia, o fertilizante de nitrogênio mais utilizado na agricultura, porém muito sujeito a perda e contaminação ambiental, nas argilas do grupo do caulim, caulinita e haloisita. As intercalações foram feitas por reação mecanoquímica, tendo-se estudado a estabilidade dos produtos obtidos por degradação térmica, e por lixiviação com água e com soluções aquosas ácidas. Estudos de modificações e caracterizações da amostra que apresentou intercalação máxima (20 %, m/m), CKU7H, levaram à proposição do tipo de interações existente entre as moléculas de uréia intercaladas e a estrutura da caulinita: ligações hidrogênio entre átomos de H da estrutura da uréia ( $\text{H}_2\text{N}-$ ) e átomos de oxigênio da lamela ( $\text{O}-\text{Si}-$ ) por um lado, e entre oxigênio dos grupos  $-\text{C}=\text{O}$  das moléculas de

uréia e grupos HO-M (M = Fe, Al) da estrutura da caulinita, por outro lado. Utilizou-se íons  $\text{Fe}^{3+}$ , impureza comum na caulinita, como ponta de prova espectroscópica (EPR e DRUV-VIS) para desenvolver nova metodologia de estudo de intercalação de moléculas análogas à da uréia, com argilas do grupo do caulim, e outras estruturas minerais lamelares, que possuam o íon  $\text{Fe}^{3+}$  como impureza. Nos testes de lixiviação dos produtos de intercalação da uréia com caulinita e haloisita, foram utilizadas a água destilada como referência, soluções aquosas de HCl como ácido forte, e solução aquosa de ácido cítrico para mimetizar os ácidos orgânicos fracos do solo. Frente aos testes de lixiviação os materiais apresentaram-se como meta-estáveis, o que convém aos fertilizantes de liberação lenta. Dando prosseguimento ao trabalho desenvolveu-se metodologia de síntese de resina uréia – formaldeído entre as lamelas da caulinita. O material obtido foi caracterizado, e se apresentou mais estável quanto a testes de lixiviação do que os materiais com apenas a uréia intercalada.

## ABSTRACT

Nitrogen is the macronutrient of plants of higher probability of loss in the soil as a consequence of leachate by rain and irrigation water. This happens mainly in the form of  $\text{NO}_3^-$ , as a result of its weak attachment to the soil chemical structures. In this context, materials less soluble in water, with N chemically bonded to organic macromolecule structures, N compounds trapped into clay minerals or metallic oxyhydroxy lamella, are important from the economical and environmental point of view, for agricultural use. Those materials are known as N slow release fertilizers. In the first part of this work we prepared and characterized nitrogen bearing organic macromolecules, by nitration/oxidation of turf and of the oil shale industrialization byproduct, retorted shale (RS). Turf was utilized only for comparative effects, as we intend to propose only the material derived from the RS for industrial use. As means of characterization of the prepared materials, the spectroscopic techniques: electron paramagnetic resonance (EPR); Fourier transform infrared (FTIR); diffuse reflectance ultraviolet–visible (DRUV-VIS); Mossbauer; X-ray fluorescence (XRF), and transmission electronic microscopy (TEM) and powder X-ray diffraction (XRD), were utilized. Initially, more adequate conditions for the nitration/oxidation of turf samples and retorted shale, by reaction with nitric acid, at different concentrations, temperatures and reaction times were studied, also using method of factorial planning. The best results obtained with the RS samples leading to products with almost three times the N content, related to the original material. It was proposed, to Petrobras, to require a patent (product and process) for the obtained material. In the second part of the thesis the urea was studied as a trapped material between the lamella of clay minerals of the kaolin group, kaolinite and halloysite. The intercalation was made by mechanochemical reaction. We studied the resultant products stability by thermal degradation and by leachate using water and aqueous acidic solutions. Studies of the sample with the maximum content of intercalated urea (20 %, m/m), CKU7H, lead to a proposition of the type of chemical interaction that would exist between urea molecules and the kaolinite structure: hydrogen bonding between H atoms from the urea structure ( $\text{H}_2\text{N}-$ ) and oxygen atoms of the kaolinite lamella ( $\text{O}-\text{Si}$ ), in one side, and between oxygen atoms from groups  $-\text{C}=\text{O}$  of the urea molecules and  $\text{HO}-\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Al}$ ) groups from the kaolinite structure, in the other side. So,  $\text{Fe}^{3+}$  ions impurity of the kaolinite were used as spectroscopic probes (EPR e DRUV-VIS)

to develop a new methodology for the study of the urea and formamide analogue molecules intercalation with clay minerals of the kaolin group, and others lamellar mineral structures which present  $\text{Fe}^{3+}$  ions as impurity. In the lixiviation tests of the intercalated products of urea into kaolinite and halosite, water as reference and aqueous solutions of HCl, as a strong acid, and of citric acid, to simulate weak organic acids from soil, were used. In these tests the materials acted as meta-stables, which are good to be used as slow release fertilizers. Furthermore, a methodology for synthesis of the urea – formaldehyde polymer into the kaolinite lamellas was developed. The obtained material turned out to be more stable to the lixiviation tests than the one with only intercalated urea.



## 1. INTRODUÇÃO

Dentre os efeitos decorrentes da degradação do solo, são de particular importância e complexidade aqueles associados à matéria orgânica do solo (MOS), a principal responsável pela estrutura, sustentabilidade e produtividade do solo, embora seja um componente de menor proporção na vasta maioria dos solos. A MOS resulta da acumulação dos produtos da decomposição de plantas, e dos resíduos de animais, deteriorados parcialmente, e parcialmente também submetidos a novas etapas de síntese. A MOS pode ser dividida em material húmico e não húmico. O húmus é definido como a própria MOS. É esclarecedor dizer que há quem designe o húmus como material orgânico que foi transformado em estruturas relativamente estáveis por microrganismos do solo (BOHN et al., 1985). Nesta tese considera-se a primeira opção, mais comum na moderna ciência do solo, isto é, húmus é a própria matéria orgânica total do solo (MOS). O húmus é, quantitativamente, oriundo de forma predominante da decomposição das plantas. Como estas são originárias da fixação de macronutrientes como C, H, O, N, K, P, e micronutrientes, como diversos metais da primeira série de transição, no ciclo húmus → planta → húmus, se tem a reciclagem desses elementos químicos no ambiente. Para se estudar o húmus, este deve ser separado em material húmico (matéria orgânica do solo) e material não húmico (matéria inorgânica do solo).

O nitrogênio é o macronutriente das plantas cuja perda, no solo, é mais provável através de lixiviação. Esta se dá principalmente na forma de  $\text{NO}_3^-$ , por sua fraca aderência às estruturas químicas do solo (HARRISON et al., 2003). Neste contexto, materiais menos solúveis em água e mais ricos em nitrogênio, com este elemento ligado quimicamente (como em macromoléculas orgânicas), ou intercalado (como entre lamelas de argilominerais ou óxidos-hidróxidos lamelares), são importantes para uso na agricultura. Estes materiais são conhecidos como fertilizantes de liberação lenta de nitrogênio (FLLN). Quando aplicados apropriadamente, podem fornecer boa alternativa sobre fertilizantes convencionais, como meio de viabilização econômica e ambiental da produção agroflorestal (HARRISON et al., 2003).

A oxidação de turfas, de ácidos húmicos (AH) (matéria orgânica do solo insolúvel em pH ácido) de solos, ou de AH de lodos industriais, com ácido nítrico

( $\text{HNO}_3$ ), em diferentes concentrações, ou com misturas sulfonítricas, tem sido usada como um método conveniente para se obter produtos de oxidação/nitração parciais, conhecidos como substâncias nitro-húmicas (SNH). Estas substâncias podem ser utilizadas como fertilizantes orgânicos mais eficientes que as substâncias húmicas (SH) naturais (MOLINER et al., 1983a, 1983b; MANGRICH e VUGMAN, 1988, 1990; PEREIRA, 2004). As reações de oxidação/nitração produzem modificações nas várias funções nitrogenadas que existiam previamente no material húmico do solo, ou sedimento orgânico (MOLINER et al., 1983b; MANGRICH e VUGMAN, 1990).

São, principalmente, essas três ações sobre o material húmico original, nitração, oxidação (formação de grupos carboxílicos, queladores de íons metálicos micronutrientes de plantas, ou tóxicos) e modificação das funções nitrogenadas, que propiciam características especiais às macromoléculas resultantes, como FLLN. A maior eficiência das substâncias húmicas nitrogenadas, como fertilizantes orgânicos, é explicada como sendo consequência de possuírem a relação nitrogênio/carbono mais elevada, mais adequada para a necessária e paulatina mineralização, por microrganismos do solo, e, conforme dito acima, maiores teores de grupos carboxílicos, queladores de íons metálicos nutrientes de plantas (MANGRICH e VUGMAN, 1990; MERCÊ et al., 1996, 1998, 2005, 2006).

Para reforçar a função de queladora de metais dos meios de cultivo, em técnicas agrícolas modernas, materiais que contêm sideróforos, eficientes agentes de quelação de ferro, são inoculados nas sementes das plantas (BENITE et. al. 2002). Sideróforos, definidos como ligantes específicos de  $\text{Fe}^{3+}$ , chegando a apresentar constante de estabilidade,  $K = 10^{58}$ , são amplamente produzidos por espécies aeróbias, e facultativamente por espécies anaeróbias, onde eles desempenham a função de seqüestrar e transportar íons  $\text{Fe}^{3+}$  para a solução do solo, e de lá para os sistemas de absorção das plantas. São quelantes de baixas massas molares ( $400 - 2000 \text{ g mol}^{-1}$ ), excretados por microrganismos sob condições de deficiência de ferro. Na variedade de microrganismos conhecidos que sintetizam sideróforos estão incluídas várias bactérias entéricas, bactérias patogênicas de humanos, animais, fungos e de plantas; fungos, microrganismos do solo, espécies Gram - positivas e negativas, algas verdes e azuis (cianobactérias) e algas superiores, bactérias fixadoras de nitrogênio, certas espécies de plantas (fitosideróforos) e alguns tipos de leveduras (BENITE et. al. 2002).

Quase todos os quelantes identificados, pertencentes ao grupo dos sideróforos, contêm pelo menos um ácido hidroxâmico, um catecol e/ou um ácido  $\alpha$ -hidroxicarboxílico como sítios ligantes. Um aspecto comum entre estes sítios, é sua capacidade em formar anéis quelatos de cinco membros, muito estáveis com os íons  $\text{Fe}^{3+}$ , como mostrado nas equações a seguir (Fig. 1) (BENITE et al. 2002).

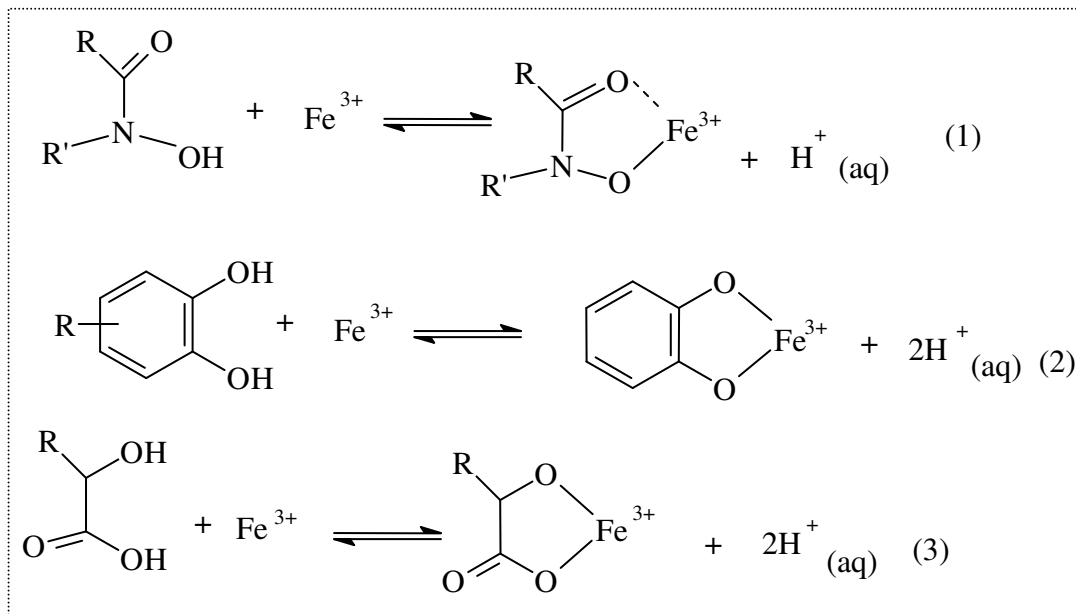


FIGURA 1 FORMAÇÃO DE QUELATOS, COM ANÉIS DE CINCO MEMBROS, ESTÁVEIS COM ÍONS  $\text{Fe}^{3+}$  (BENITE et al. 2002).

Além de regular a disponibilidade de íons metálicos nutrientes, há evidências experimentais que as substâncias húmicas promovem o crescimento das plantas, através do controle de microrganismos fitopatogênicos nos solos.

## 1.2 ASPECTOS RELEVANTES

### 1.2.1 O Nutriente Nitrogênio e os Ácidos Nitro-húmicos.

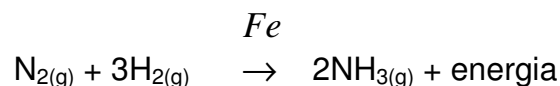
O nitrogênio é o nutriente exigido em maior quantidade pelas culturas. Nas florestas e outros ambientes naturais, o nitrogênio, assim como outros macronutrientes e micronutrientes, participa de um ciclo biogeoquímico que faz a sustentação da vida das espécies da flora e da fauna. Inicialmente, o suprimento de nitrogênio necessário para as culturas agrícolas era extraído de fontes naturais, na

forma de sais (nitrato de sódio do Chile), ou como amônio (gases de destilação do carvão mineral na produção de coque metalúrgico). Com o aumento da população, e conseqüente necessidade de mais alimentos, passou-se a estudar a possibilidade de usar outras fontes de nitrogênio. São muito conhecidos os estudos de “fixação” química e biológica do nitrogênio atmosférico, com a finalidade de se imitar a fixação do nitrogênio efetivada por algumas plantas (FRANCO e DÖBEREINER, 1994).

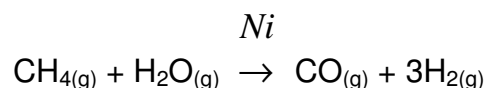
Além do C e do H, o N é o nutriente mais abundante na matéria viva, participando na composição de moléculas de ácidos nucleicos, proteínas e aminoaçúcares, entre outras. Entretanto, apesar de ser requerido em quantidades significativas pelos seres vivos, na natureza este elemento é encontrado em abundância como N<sub>2</sub>, uma forma quimicamente muito estável. Assim, sua pronta assimilação pela maioria dos seres vivos é limitada, requerendo transformações para uma forma combinada que facilite sua assimilação (FRANCO e DÖBEREINER, 1994). Uma das maneiras de se fixar o N<sub>2</sub> do ar é através do processo Haber de síntese da amônia cujas reações químicas são mostradas a seguir.

O **processo de Haber** (também conhecido como **Processo Haber-Bosch**) é uma reação entre nitrogênio e hidrogênio para produzir amoníaco (FRANCO e DÖBEREINER, 1994).

Esta reação é catalisada por ferro, sob condições drásticas (~ 200 atm de pressão e temperatura de 450 °C):



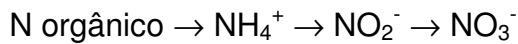
Para a produção da amônia, o nitrogênio é obtido do ar atmosférico, e o hidrogênio como resultado da reação entre a água e o gás natural, que é catalisada por níquel:



Nos solos e sedimentos, o nitrogênio natural existe predominantemente em formas orgânicas, ou intercalado em argilas, (LOMBARDI, et al. 2006), em enorme

variedade de compostos ou íons, que refletem a diversidade de compostos existentes em plantas e em microrganismos do solo. O húmus do solo apresenta, de uma maneira genérica, proteínas, aminoácidos livres, aminoaçúcares e outros compostos nitrogenados não identificados (VAN RAIJ, 1991).

O declínio do teor de nitrogênio do solo, com o passar dos anos de cultivo, tem importantes conseqüências práticas. Em cada ano, o suprimento é variável, dependendo de condições climáticas do momento, que podem afetar de forma inconstante a mineralização da matéria orgânica. O nitrogênio orgânico precisa sofrer transformações, ou mineralização, antes de se tornar disponível como nos íons amônio e nitrato, na seguinte seqüência:



### **1.2.2 Fertilizantes de Liberação Lenta de nitrogênio.**

Embora o íon amônio possa ser fornecido ao solo sob a forma de sais, muitas vezes a forma mais absorvida pelas plantas é o nitrato. Conforme dito anteriormente, o íon nitrato é muito móvel no solo, estando sujeito à lixiviação por águas de chuva ou de irrigação, podendo mesmo ascender no solo, em períodos secos, sob as formas dos óxidos de nitrogênio, após transformações químicas catalisadas pelos constituintes do solo. Neste contexto, é extremamente importante para a agricultura produzir FLLN, que são preparados como estruturas orgânicas nitrogenadas ou, sais de nitrogênio encapsulados em material semi-solúvel, ou pouco lixiviável em água. Desse modo evitam-se perdas deste elemento, queda de rentabilidade de produção, e possível contaminação do lençol freático, rios, lagos e mares (VAN RAIJ, 1991). OWENS et al., 1999, compararam a lixiviação de nitrogênio com duas formulações diferentes de fertilizantes nitrogenados em adubações de forrageiras. Concluíram que a perda de nitrato foi menor quando se utilizou o FLLN, metileno uréia,  $(\text{NH}_2\text{CONCH}_2)_n$ , do que quando da utilização de nitrato de amônio.

RAMIREZ et al., 1997, testaram lignina modificada (lignina derivada do processo kraft, funcionalizada com nitrogênio) como FLLN no cultivo de sorgo. Esta lignina modificada foi fonte satisfatória de nitrogênio, mostrando menor quantidade

de nitrato na água percolada (teste de lixiviação), do que quando o solo era fertilizado com sulfato de amônio.

Utilizando-se formulações específicas de fertilizantes para liberar nitrogênio em sincronia com o crescimento da planta é possível prover quantidades suficientes de nitrogênio em uma única aplicação, satisfazendo assim os requerimentos da planta e mantendo também baixas concentrações de nitrogênio mineral no solo durante toda a estação de crescimento (PEOPLES et al., 1995). Com este processo, muitas perdas gasosas poderão ser diminuídas devido ao substrato limitado. Conforme dito anteriormente, existem muitas formas de FLLN, dentre elas podem-se citar: a) fertilizantes encapsulados: fertilizantes solúveis em água que são revestidos por uma barreira difusora; como por exemplo, os revestidos com enxofre ou com resinas; b) mudança no tamanho físico dos fertilizantes granulados, com uso de grânulos bem maiores de uréia, usualmente chamados de supergrânulos de uréia. A combinação do maior tamanho da partícula com uma aplicação em profundidade do fertilizante diminui as perdas por lixiviação; c) modificações químicas: geralmente de compostos de nitrogênio orgânico, por exemplo, condensados de aldeídos com uréia que são muito menos solúveis em água que a uréia (PEOPLES et al., 1995).

O uso de fertilizantes de nitrogênio facilmente lixiviáveis na agricultura traz sérias conseqüências para a qualidade da água e mudanças climáticas. O rompimento dos ecossistemas por poluição de nitrogênio tem sido descrito recentemente como uma das ameaças principais ao ambiente. Diversos relatórios ligaram níveis crescentes de óxidos de nitrogênio antropogênico na atmosfera, incluindo  $N_2O$ , um dos principais gases do efeito estufa e um destruidor de  $O_3$  estratosférico, ao uso crescente desses fertilizantes. O uso de fertilizante é considerado a principal causa deste aumento, comparada com outras fontes de  $N_2O$  tais como queima de biomassa, combustão de combustível fóssil, desflorestamento e liberação natural do solo (PEOPLES et al., 1995).

Sabe-se que as substâncias húmicas reagem com nitrito,  $NO_2^-$ , sob condições naturais nos solos, sedimentos, e em águas naturais, para fixar este íon. Esta é mais uma importante função da MOS. Aparentemente é significativa a nitroação da matéria orgânica, podendo ocorrer em solos, uma nitrificação normal, em pontos onde o valor de pH é ligeiramente ácido, sem a acumulação de quantidades grandes de  $NO_2^-$  (THORN, et. al. 2000). Há assim, a possibilidade de que a nitroação do

material orgânico possa contribuir para a imobilização de nitrogênio em solos. Bremner, citado por THORN, et. al. 2000, propôs um esquema para a reação de nitrito com matéria orgânica de solo onde os grupos fenólicos são nitrozados sob condições ácidas, portanto a partir do ácido nitroso ( $\text{HNO}_2$ ), para formar os nitroso-fenóis, com tautomerização para monoximas de quinona. (Thorn, et. al. 2000), como mostrado na Figura 2 a seguir.

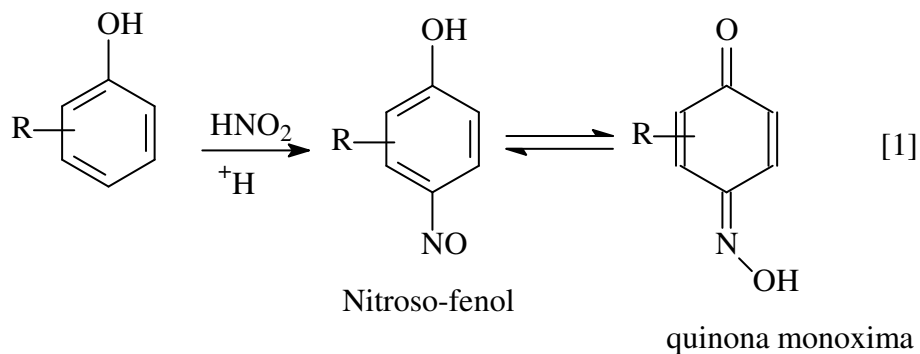


FIGURA 2. ESQUEMA DE REAÇÃO DE ÁCIDO NITROSO ( $\text{HNO}_2$ ) COM MATÉRIA ORGÂNICA DE SOLO SOB CONDIÇÕES ÁCIDAS PARA FORMAR O NITROSO-FENOL (THORN, et. al. 2000).

### 1.2.2 O Processo Nitração/Oxidação

Estudos de reações de nitração em geral são assuntos de muitas pesquisas em razão da utilidade e da complexidade das mesmas. Nitro derivados de compostos heterocíclicos de cinco membros, por exemplo, são de considerável interesse. Alguns, vistos a seguir, são biologicamente importantes como antiinflamatórios, vasodilatadores, ou para a síntese de antiparasíticos.

O mecanismo comumente aceito, para a nitração de compostos aromáticos é o de substituição eletrofílica, enquanto que para compostos alifáticos, o mecanismo mais comum é o de nitração via radicais livres (CARDOSO, et al. 2001). A nitração do anel aromático o desativa, dificultando novas nitrações no mesmo anel. A reação de nitração geralmente ocorre sem isomerização, o que permite identificar as proporções entre os isômeros *orto*, *meta* e *para* formados. Estes aspectos simplificam o estudo experimental desta reação (CARDOSO et al., 2001).

O método mais comum para a nitração aromática é através da reação entre um substrato aromático e o ácido nítrico em meio orgânico ou aquoso. Em qualquer

destes meios parece indiscutível a participação do íon nitrônio ( $\text{NO}_2^+$ ) como principal agente nitrante (Fig. 3).

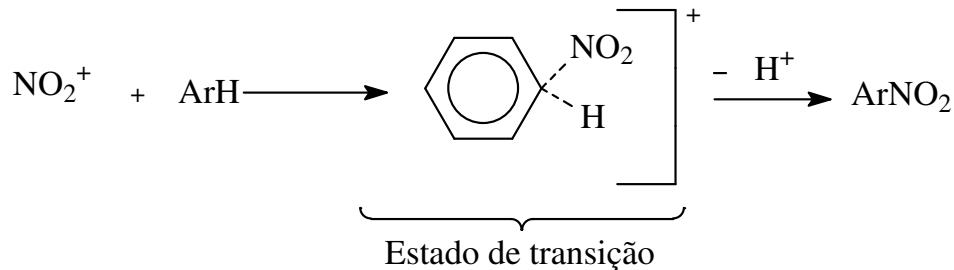


FIGURA 3 MECANISMO PROPOSTO PARA A REAÇÃO DE NITRAÇÃO ELETROFÍLICA AROMÁTICA (CARDOSO, et al. 2001).

O primeiro pesquisador a propor o cátion  $\text{NO}_2^+$  como agente nitrante foi Euler em 1903, muito embora a existência do íon  $\text{NO}_2^+$  tenha sido demonstrada de forma conclusiva apenas em 1946 (CARDOSO et al., 2001).

DICK et al., 2002, mostraram que a nitração de carvões e de AH (extraídos dos mesmos) elevou o teor de N de 16 para 48  $\text{mg.g}^{-1}$  reduzindo a relação C/N no material de 37 para 12, muito mais adequada, portanto, para a mineralização do material por microrganismos do solo.

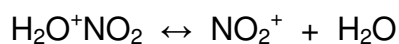
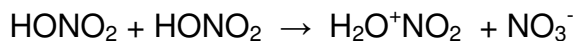
WON TALK KIM, em 1969, estudou a utilização de nitrohumatos de  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{NH}_4^+$ , como condicionadores de solos e como material para solubilizar fertilizantes de fósforo. Concluiu que o ácido nitro húmico mais efetivo foi preparado com  $\text{HNO}_3$  a 15 %. Nitrohumatos de amônio solubilizaram até 26% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  de um minério de apatita  $[(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl}))]$ , que continha 37 % em termos de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Resíduos da extração de azeite de oliva utilizados na produção de furfural são hidrolisados com adição de amônia para obtenção de um fertilizante húmico rico em nitrogênio, onde as amostras são previamente oxidadas com ácido nítrico. Nestas amostras oxidadas foram adicionados amônia em um reator dentro das seguintes condições experimentais: temperatura,  $T = 80 - 210^\circ\text{C}$ , razão sólido/líquido,  $S/L = 0.5-2.8 \text{ m/m}$  e tempo de reação,  $t = 1 - 4 \text{ h}$ . O planejamento dos experimentos foi feito por um método estatístico. O produto formado era constituído de 2 frações: uma solúvel em água, contendo a maior parte do nitrogênio (10 – 13 % em massa) e uma fração sólida contendo pouco nitrogênio (< 4 % em massa), provavelmente fixado durante a etapa da oxidação. A fração solúvel foi usada como um fertilizante húmico e o produto sólido como um condicionador do solo (RIERA, et. al., 1990).



A seguir são mostradas etapas do mecanismo de nitração de compostos aromáticos, com orientações *orto*, *para* e *meta* (Fig. 4):

Geração do íon nitrônio



Em alguns processos de nitração utiliza-se misturas sulfonítricas para que o ácido sulfúrico da mistura retenha água e libere o sal nitrato de nitrônio.

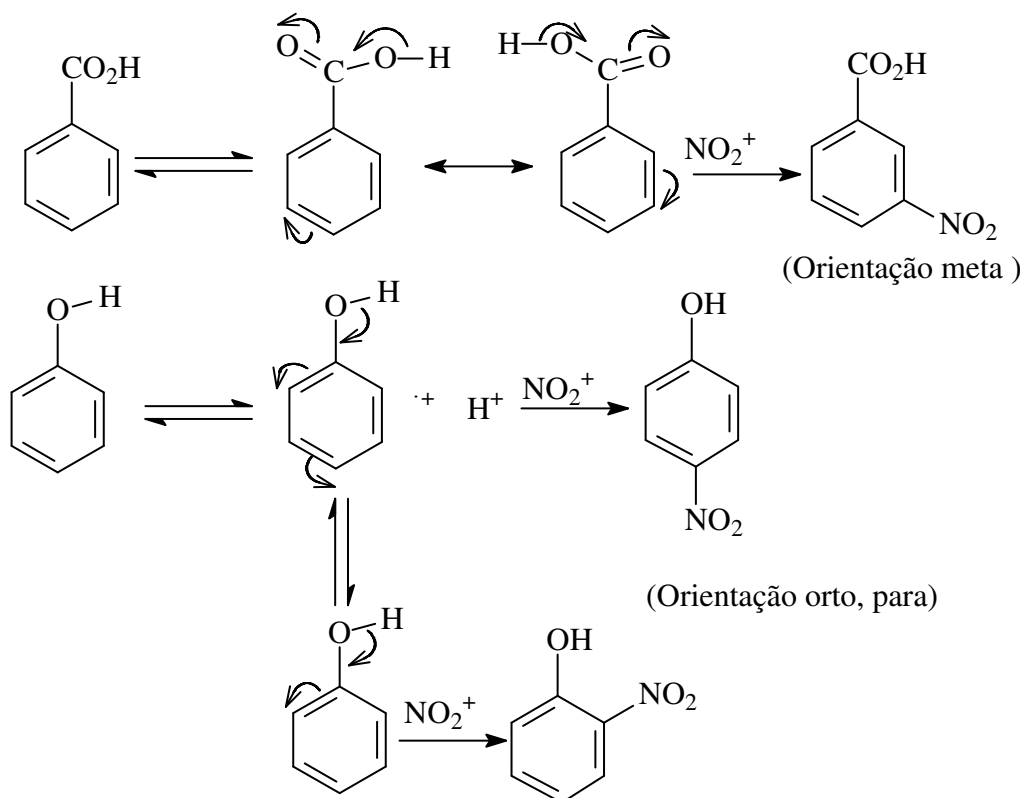
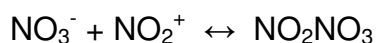
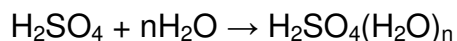


FIGURA 4 ESQUEMA DE ORIENTAÇÕES DA NITRAÇÃO EM ANÉIS AROMÁTICOS (ADAPTADO DE SOLOMONS, 1996).

### 1.2.3 Turfa

A turfa é o estágio inicial da formação do carvão mineral e, como ele, é um combustível fóssil. É uma mistura de substâncias das mais complexas que contêm matéria orgânica em teores maiores do que o encontrado nos solos comuns e minerais. É formada a partir da decomposição e sedimentação de algas e musgos em ambientes alagados. As turfas formadas predominantemente por algas de água doce recebem o nome de sapropélito, que quer dizer material apodrecido (sapro), mas empedrado (lito). Ao contrário dos xistos betuminosos, as turfas são produtos de idade geológica recente. São encontradas nas baixadas aluviais, principalmente as de origem lacustre, em pântanos e brejos. Sua cor varia de amarelo-castanho a marrom-escuro, dependendo do seu grau de maturação e caracteriza-se pela baixa densidade e alto teor de umidade (MARTINS e SILVA, 1982; BOZKURT, et al. 2001).

Os maiores depósitos de turfa se formaram por efeito da última glaciação, em lagos rasos ou depressões criadas pela redução das áreas permanentemente geladas. Por esta razão 85% das turfeiras do mundo se situam nas regiões próximas ao Polo Norte, em terras da União Soviética, Finlândia, Península Escandinava, Canadá e Alasca (MARTINS e SILVA, 1982).

No Brasil algumas turfeiras são encontradas no Paraná (Tijucas do Sul), principalmente em terrenos que foram ou que são alagados, nas margens dos rios. No Rio de Janeiro encontram-se turfeiras em Resende e Maricá. Turfeiras são encontradas também em São Paulo, Santa Catarina e Rio Grande do Sul (MARTINS, et. al., 1982). Foram exploradas como substitutas do carvão mineral durante a II Guerra Mundial, tendo sido usadas pela Estrada de Ferro Central do Brasil e em algumas fábricas do Rio de Janeiro e São Paulo como fonte de energia (MARTINS, et. al., 1982).

De acordo com o sistema internacional de nomenclatura de turfas, as principais características dos tipos de turfa são as seguintes:

Turfa leve: pouco decomposta, geralmente marrom avermelhada com a porção orgânica contendo mais de 2/3 de fibras vegetais reconhecíveis. Encontra-se em ambiente ácido, formando as camadas mais superficiais das turfeiras, sendo utilizada como fertilizante orgânico principalmente para horticultura.

Turfa escura: apresenta grau intermediário de maturação com alto conteúdo de cinzas. Sua cor varia de marrom a preta, apresentando de 1/3 a 2/3 de fibras reconhecíveis. Forma-se a partir de grama, arbustos, plantas rasteiras silvestres e plantas aquáticas. Pode ser usada tanto para fins energéticos como na agricultura.

Turfa preta: é bastante escura, contendo menos de 1/3 de fibras reconhecíveis. O conteúdo em água é menor, o teor de cinzas assim como sua densidade aparente são maiores. Pode se formar por decomposição dos dois outros tipos, por isso mais maturada que aquelas, em locais como no fundo de lagoas. Não costuma apresentar grandes espessuras das camadas, podendo ir até 2 metros. Seu valor é principalmente energético. (MARTINS et. al. 1982; BOZKURT, et al. 2001).

Como as turfas apresentam, em geral, uma porcentagem elevada de MO, e devido ao crescente interesse em se utilizar fertilizantes viáveis economicamente, estudou-se neste trabalho a utilização de turfas como matéria prima em processos de nitrificação, na tentativa de se encontrar adequado fertilizante de liberação lenta de nitrogênio.

#### **1.2.4 Xisto Betuminoso.**

Os xistos oleígenos, de uma maneira geral, são utilizados como fonte alternativa de energia, associada à produção de óleo e gás por pirólise. Geologicamente, xisto é a designação dada a um grupo de rochas metamórficas de origem sedimentar, caracterizadas pela textura laminar. No Brasil, de uma forma geral, o termo é também utilizado para caracterizar rochas do tipo folhelhos betuminoso ou pirobetuminosos, conforme sua capacidade de produzir óleo por extração com solventes ou apenas por pirólise. Dessa forma, dada sua difusão e uso generalizado, os termos xisto ou xisto oleígeno são adotados para designar as rochas de origem sedimentar que contém matéria orgânica em mistura íntima com os componentes inorgânicos (FONSECA et. al. 1984).

O xisto betuminoso resulta da sedimentação de materiais inorgânicos com materiais orgânicos neles intercalados. O xisto betuminoso foi chamado por Tissot de “novo petróleo”. Normalmente os petróleos derivam dos xistos betuminosos pela extração do óleo dos folhelhos, em profundidades de cerca de 3 a 5 km, por ação da paleotemperatura, que indica ação conjunta de temperatura, tempo e pressão no

interior da Terra. No caso dos xistos brasileiros, principalmente o betuminoso da Formação Irati, em vez do material afundar para o interior da Terra, ele veio para a superfície, e por isso não se transformou em petróleo, pela falta de dois fatores importantes da paleotemperatura: pressão da coluna de terra mais a temperatura que seria maior nas profundezas (FONSECA et. al. 1984). Na Figura 5 vê-se a seqüência da formação de xisto betuminoso e do petróleo, a partir do xisto.

Há 300 milhões de anos atrás, a água do mar evaporou, e deixou uma camada de sal (FIGURA 5 A).

Há 200 milhões de anos atrás o fundo do mar abaixou e uma rocha de xisto rica em matéria orgânica foi depositada sobre o sal. Essa rocha de xisto se transformaria em petróleo. A seguir, o arenito que se transformaria no reservatório do petróleo foi depositado (FIGURA 5 B).

Há 100 milhões de anos atrás, o sal começou a subir, a pressão e o calor da terra “cozinham” o xisto, produzindo o petróleo que se moveu para dentro do arenito. O processo Petrosix imita a natureza neste ponto (FIGURA 5 C).

Mais tarde o petróleo foi aprisionado no arenito sob os flancos de sal (FIGURA 5 D).

O xisto da Formação Irati teve início na época da Pangéia, que era um supercontinente único, rodeado por um mega oceano (Pantalassa), que provavelmente existiu no Permiano, há até cerca de 250 milhões de anos, e que teria sofrido rifteamento (falhas tectônicas), dando origem ao proto-oceano que evoluiu para o oceano Tethys, já no Triássico, entre duas grandes massas continentais: Laurásia e Gondwana (Fig. 6), quando ocorreu a separação dos continentes atuais.

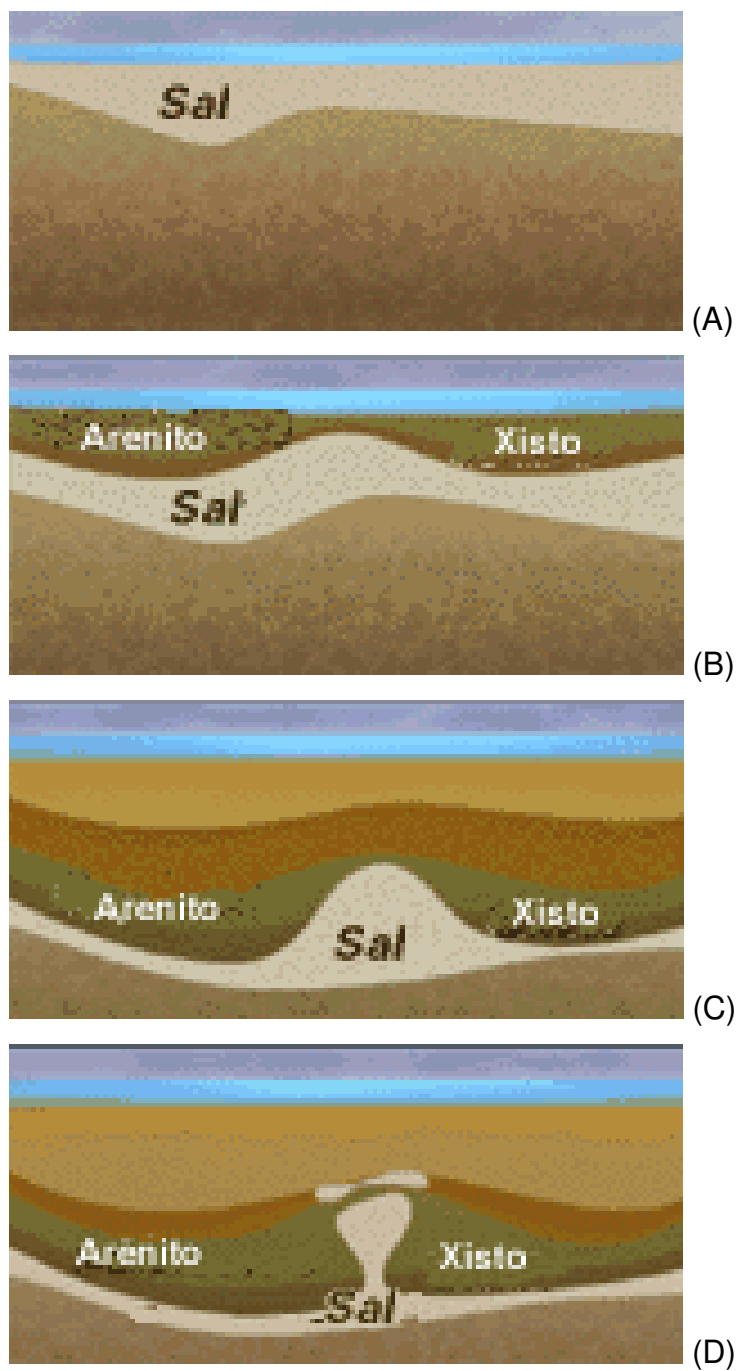


FIGURA 5. FORMAÇÃO DO XISTO BETUMINOSO E DO PETRÓLEO NO MAR DO NORTE.  
<http://www.seed.slb.com/pt/scictr/watch/makingoi/birth/res.htm><acesso em maio de 2007>



FIGURA 6. CONTINENTE NA ERA PANGÉIA (<http://pt.wikipedia.org/wiki/Pangaea> <acesso em maio de 2007>).

O folhelho xisto betuminoso da Formação Irati é uma rocha sedimentar, de origem marinha, formada há cerca de 250 milhões de anos, rica em compostos orgânicos maturados (hidrocarbonetos) e estruturas inorgânicas do “primeiro estágio” – não intemperizadas - como feldspatos (albita,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ; ortoclásio,  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ; anortita,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ). Do processo de pirólise utilizado para produção de óleo de xisto pela degradação térmica por pirólise dos compostos orgânicos (Processo Petrosix, por exemplo) resultam diversos subprodutos, como descrito a seguir, cuja composição química e estrutura física sugerem a existência de um potencial para o uso como sorbente para purificação de águas, resíduos aquosos e para remediação de solos, e como matéria-prima para a formulação de fertilizantes orgânicos e organominerais (FONSECA, et al., 1984).

Alguns países produzem gás e óleo combustíveis do xisto. No Brasil isto é feito pela Petrobras na Superintendência de Industrialização do Xisto (SIX) em São Mateus do Sul (PR). O processo Petrosix foi todo desenvolvido no Brasil e é dos mais eficientes do mundo para produção de gás e óleo do xisto (Fig. 7).

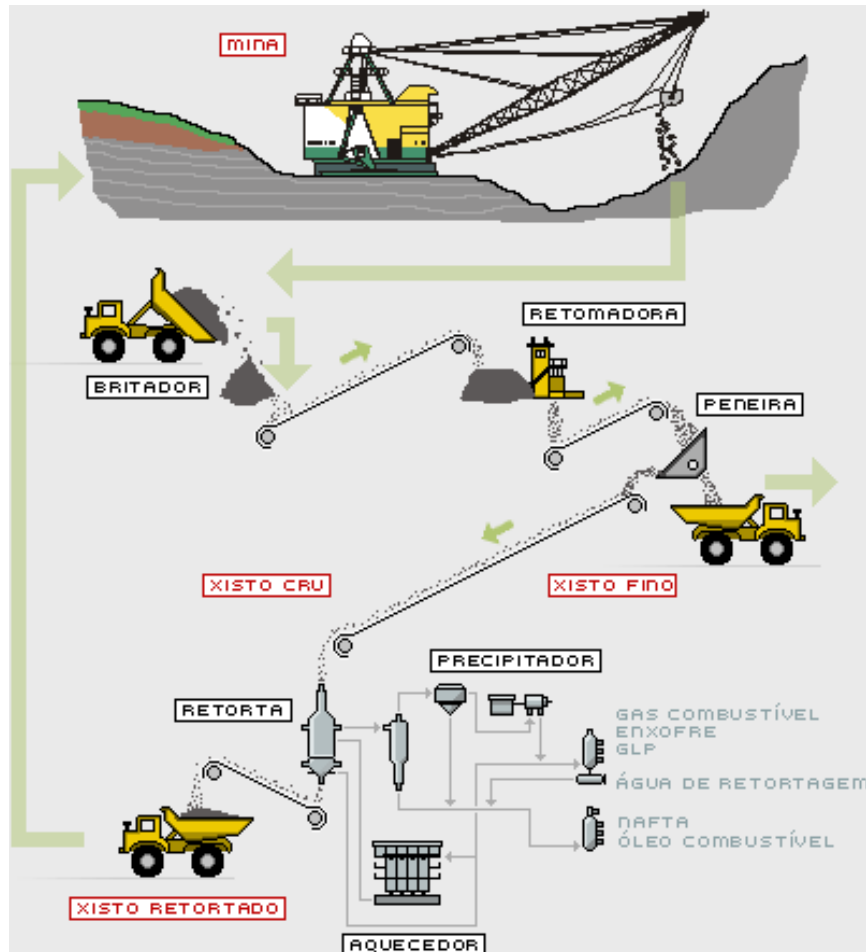


FIGURA 7. DIAGRAMA DO PROCESSO DE PIRÓLISE DO XISTO.

(<http://www2.petrobras.com.br/minisite/refinarias/petrosix/portugues/processo/index.asp> <acesso em maio de 2007>)

Na SIX, diariamente são processadas 8,7 mil toneladas de xisto, em São Mateus do Sul (PR), resultando em 480 toneladas de óleo combustível, 105 toneladas de gás, 75 toneladas de enxofre, 1,5 mil toneladas de finos de xisto e 6,6 mil toneladas de xisto retornado. Atualmente, a totalidade dos resíduos do xisto retornado e dos finos de xisto não utilizados no processo retornam a cava da mina. Devido a este montante de resíduo de xisto retornado, ao convênio EMBRAPA/IAPAR - PETROBRAS/SIX, que deu origem ao projeto Xistoagrícola, e ao andamento do projeto das nitrações, estudou-se, na primeira parte desta tese, alternativas para o uso dos resíduos da retortagem, na preparação de um possível fertilizante de liberação lenta de nitrogênio.

## PARTE 2

### 1.3 Caracterizações de intercalações de uréia nas argilas do grupo do caulim: caulinita e haloisita.

#### 1.3.1 Argilominerais

Os minerais que compõem a fração argila dos solos bem intemperizados, como os brasileiros, são as caulinitas e os hidróxidos e oxi-hidróxidos de alumínio e de ferro. Intemperismo é o processo natural que sofrem os minerais do solo transformando-os em estruturas mais simples.

A caulinita é um dos mais importantes minerais de argila com ampla aplicação industrial. Ela é usada na produção de cerâmicas e porcelanas e como material de carga para pinturas, borracha e plásticos. A grande demanda da caulinita ocorre, porém, na indústria de papel, onde é usada para produzir papel glossy (impressão de revistas). As amplas aplicações industriais da caulinita dependem da habilidade em modificar suas propriedades para outros usos (CARMODY, et. al., 2005).

Processos de intercalação de moléculas orgânicas e inorgânicas nos espaçamentos interlamelares da caulinita são conhecidos há alguns anos, mas somente recentemente houve um novo interesse nesses tipos de compostos, principalmente pela possibilidade de utilização desses materiais na obtenção de nanocompósitos com potenciais aplicações industriais (FROST, et. al., 2000a; GARDOLINSKI et. al., 2003).

As caulinitas de fórmula mínima  $[\text{Si}_4]\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  são aluminossilicatos dioctaedrais do tipo 1:1, constituídas de uma folha composta por octaedros de  $\text{Al}^{3+}$  ligados a  $\text{OH}^-$ , e outra por tetraedros de  $\text{Si}^{4+}$  ligados a  $\text{O}^{2-}$ . Estas folhas de octaedros com  $\text{Al}^{3+}$  e de tetraedros com  $\text{Si}^{4+}$  são ligadas entre si por ligações covalentes e formam uma lamela (Fig. 8). As lamelas são ligadas entre si por ligação hidrogênio. A célula unitária cristalina é triclínica e o espaçamento basal é de 7,16 Å. O tipo de ligação confere ao mineral maior energia de coesão, tornando difíceis os processos de intercalação e organofuncionalização (GUIMARÃES et. al., 1998; FROST et. al., 2000a, 2000b).



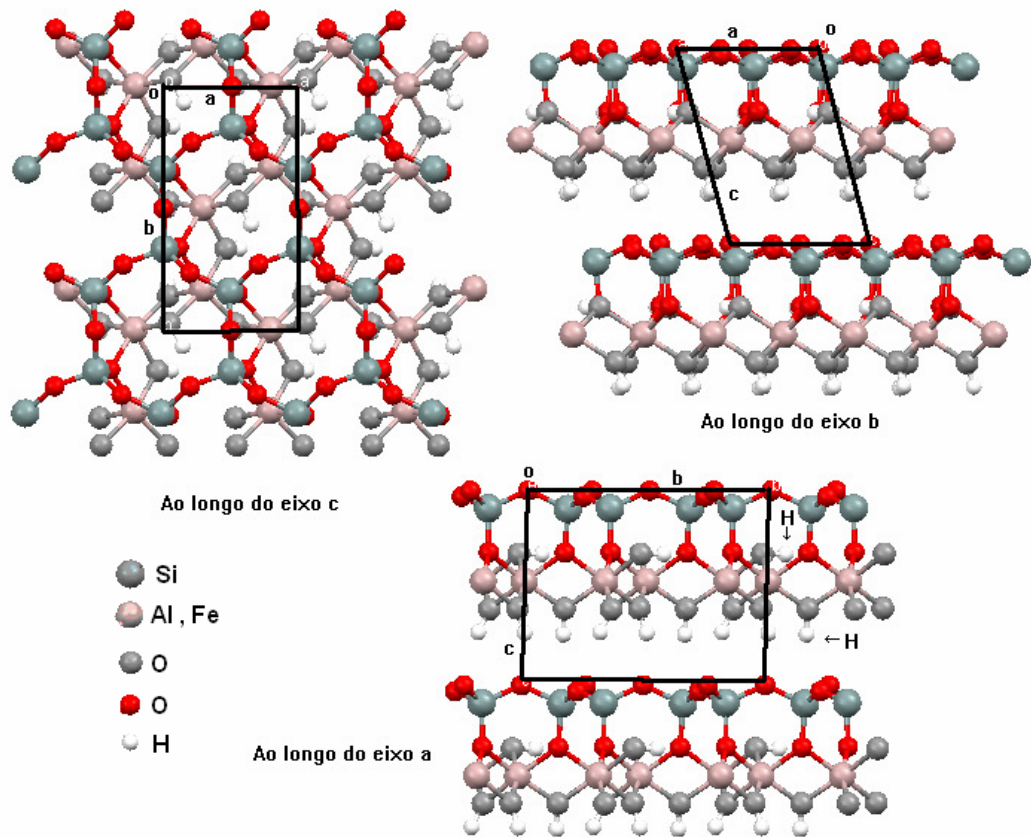


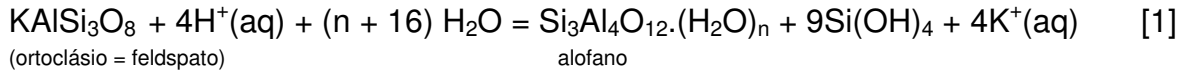
FIGURA 8. ESTRUTURA DA CAULINITA VISTA SEGUNDO OS EIXOS CRISTALINOS A, B E C.

A caulinita apresenta grupos OH internos que não participam das ligações hidrogênio entre as folhas adjacentes de silicato e aluminatos, como demonstrado na Figura 8 ao longo do eixo c.

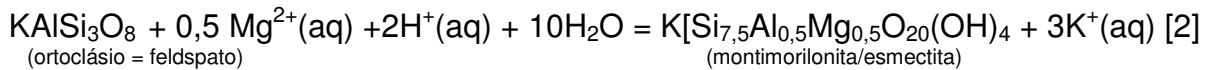
Como as lamelas são ligadas umas às outras através de ligações hidrogênio envolvendo os grupamentos, Al-O-H.....O-Si, existe dificuldade em se promover processos de intercalação na caulinita. Normalmente moléculas polares são intercaladas mais facilmente. São estabilizadas através de interações dipolares, ligações hidrogênio e forças de van der Waals (GARDOLINSKI et al. 2001; ZHANG et al. 2007).

Os produtos finais do intemperismo são minerais primários e são conservados no meio ambiente como óxidos-hidróxidos de alumínio, titânio e ferro. A tendência para a perda de silício, sob a forma de ácido silícico solúvel em água ( $\text{Si(OH)}_4$ ), dos produtos iniciais do intemperismo é completa. Estes lixiviados podem reagir com alumina para formar alofano (Equação 1),  $\text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{12} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ , (amorfo) e imogolita,

$\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_{10}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (fibroso), aluminosilicatos não cristalinos, caulinita ou haloisita. Se a lixiviação é muito intensa ou prolongada, resulta em perda de ácido silícico e formação de óxidos de Fe e Al que são importantes minerais existentes nos solos. Dependendo do teor de água (chuvas) nos solos, o intemperismo do feldspato dá origem ao alofano (Equação 1) (MCBRIDE, 1994).

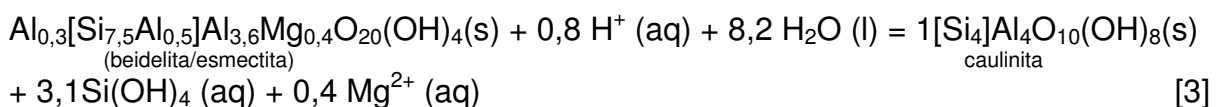


Outras vezes dá origem a esmectita (Equação 2, Figura 9).

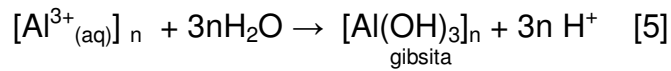
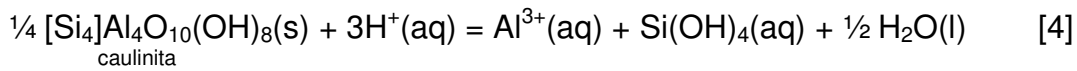


Pode ser formada ainda caulinita, e o intemperismo desta dá origem a gibsitita (Equação 3, 4, 5, e Figura 9). A caulinita pode ser formada de soluções de  $\text{Al}^{3+}$  e sílica somente em pH ácido. Em soluções alcalinas, a coordenação tetraédrica do íon alumínio,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , não pode formar a folha da gibsitita – coordenação octaédrica - que é o precursor da lamela 1:1 da gibsitita-silicato. Em soluções ácidas e em baixas temperaturas, portanto, a cristalização da caulinita é muito lenta, provavelmente porque  $\text{Al}(\text{OH})_3$  é insolúvel. Agentes quelantes orgânicos naturais, como os oxalatos, aumentam a solubilidade do Al em pH ácido, aumentando a razão de formação da caulinita (MCBRIDE, 1994).

As reações abaixo mostram a formação das caulinitas, e a Figura 9 mostra um gráfico de formação de caulinita e haloisita pela ação das chuvas em solos tropicais (MCBRIDE, 1994). A caulinita  $[\text{Si}_4]\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  e a haloisita  $[\text{Si}_4]\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , minerais 1  $\text{Si}^{4+}$  : 1  $\text{Al}^{3+}$ , são os maiores constituintes em termos de argilas de solos tropicais e subtropicais.



Seguindo a reação (SPOSITO, 1989):



Estudou-se recentemente, por ressonância paramagnética eletrônica (EPR) amostras orientadas (com relação ao campo magnético) das micas, biotita,  $\text{K}_2[\text{Si}_6\text{Al}_2]\text{Mg}_4\text{Fe}_2\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ , muscovita,  $\text{K}_2[\text{Si}_6\text{Al}_2]\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ , e também de caulinita, um possível produto devido ao intemperismo dessas micas. Observou-se que impurezas de  $\text{Fe}^{2+}$  na biotita, aparecem como  $\text{Fe}^{3+}$  na muscovita, em sítios de simetria axial e, finalmente, em sítios de simetria rômica na caulinita. Assim, o processo do intemperismo leva a oxidação de impurezas de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  e a sua localização em sítios de simetria mais baixa no produto final, a caulinita, devido a sua maior coesão entre as lamelas na argila 1:1 (MANGRICH, et al. 2005).

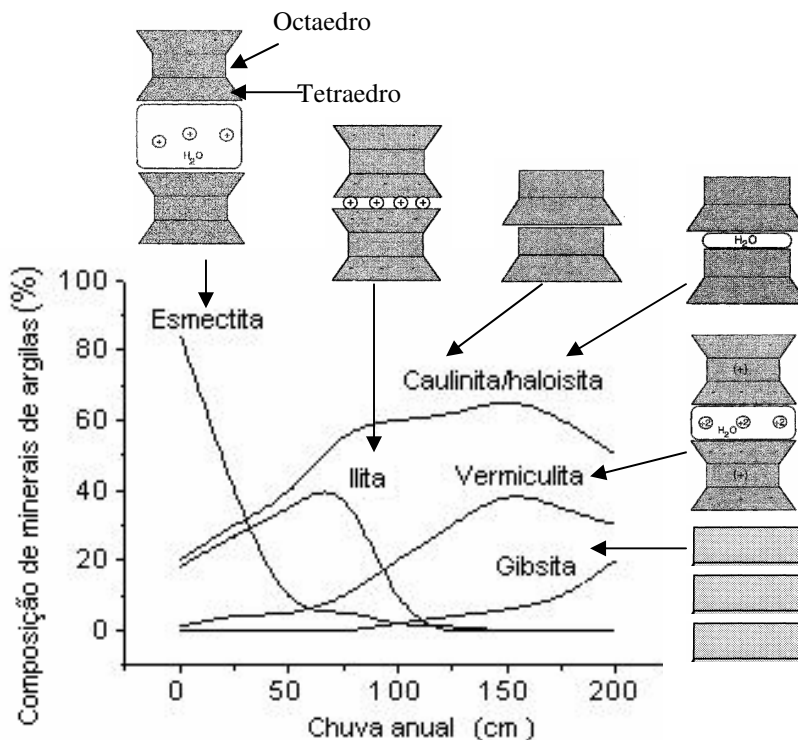


FIGURA 9. FORMAÇÃO DE MINERAIS DE ARGILA 1:1 E DE GIBSITA ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) EM SOLOS TROPICAIS PELA AÇÃO DAS CHUVAS E MAIOR SOLUBILIDADE DO ÁCIDO SILÍCICO, ADAPTADO DE MCBRIDE, 1994.

As substituições isomórficas nos sítios tetraédricos ou octaédricos por cátions de cargas menores, como  $Mg^{2+}$ , são raras, resultando em pouca ou nenhuma carga permanente nas caulinitas. Assim, a capacidade de troca catiônica (CTC) e a área superficial da caulinita são muito baixas (SCHULZE, 1989). O ferro como íon participa da estrutura da caulinita como principal impureza, onde o estado de oxidação e o sítio cristalográfico dependem das condições de formação do mineral (MULLER e CALAS, 1993). O  $Fe^{3+}$  pode substituir isomorficamente o  $Al^{3+}$  em duas posições octaédricas detectáveis por EPR (GAITE, 1997). O ferro pode estar também adsorvido na superfície da caulinita na forma de hidróxido (LOMBARDI, et al. 2002).

Defeitos estáveis na estrutura da caulinita, detectáveis por espectroscopia de EPR, têm sido associados à habilidade da superfície da caulinita em polimerizar aminas e aminoácidos (MANGRICH, et al. 2005).

Na caracterização de caulinitas de amostras de solos por espectroscopia de EPR, verifica-se que os sinais comuns são as linhas centradas em  $g \sim 4,2$  e em  $g \sim 8,9$  (centro I), atribuídas a íons  $Fe^{3+}$  em sítio onde a relação entre os parâmetros de campo cristalino E (distorção rômica) e D (distorção axial), definida por  $\lambda=E/D$ , é igual a  $1/3$ , ou seja, com máxima distorção rômica (MEADS e MALDEN, 1975). Outras duas linhas em  $g \sim 5$  e  $g \sim 3,5$  (centro II) podem ser atribuídas a  $Fe^{3+}$  em sítio com a relação,  $\lambda=1/4$ , de maior simetria, com distorção rômica tendendo para axial (AASA, 1970). GOODMAN e HALL (1994) e LOMBARDI, et. al., 2002, afirmam que especialmente o centro I é associado a defeitos na estrutura ou ruptura de ligações de H entre lamelas, comum as caulinitas Fe-substituídas pobremente ordenadas, típicas de solos com predominância de óxidos metálicos.

Dois outros centros paramagnéticos, A e A', são devidos a deficiência de elétrons em ligações Si-O. O centro A é perpendicular ao plano XY da camada da caulinita e o centro A' é "quase" paralelo a este. O terceiro centro é denominado de centro B, e deve-se a deficiência de elétron localizado em oxigênio ligado a dois íons  $Al^{3+}$ , em posições octaédricas adjacentes (CLOZEL et al., 1994; LOMBARDI, et. al., 2002).

Nos espectros de EPR, as linhas dos centros de defeitos e de  $Fe^{3+}$  podem ser usadas como indicadores do grau de desordem nas caulinitas (GAITE et al., 1997).

No Brasil tem-se enormes jazidas de caulinita, principalmente na Amazônia. A caulinita da área do Rio Capim, Estado do Pará, é utilizada pela Petrobras em

misturas com zeólitas, na produção de catalisador usado no craqueamento catalítico de petróleo. A função da caulinita é a de carga para amenizar a forte ação catalítica da zeólita. Amostras dessa caulinita designada como PP0559 da Petrobras tem sido estudada em nossos laboratórios. Embora de difícil possibilidade de intercalação de moléculas ou íons entre suas lamelas, conforme já citado, observou-se por espectroscopia fotoelétrica de raios-X (XPS) que havia estruturas orgânicas, como impurezas, adsorvidas na caulinita PP0559. Identificaram-se grupamentos oxigenados (álcoois e ácidos carboxílicos) e nitrogenados (aminas e amidas) (LOMBARDI, et al. 2006). Criou-se, então, especulação sobre a possibilidade da síntese de moléculas biológicas, (amidas de peptídeos) em período pré-biótico, tendo caulinita como catalisador e molde.

Nesta parte da tese estudou-se a intercalação de uréia em caulinita e em haloisita como forma de se produzir um fertilizante de liberação lenta de nitrogênio. E também a reação da resina uréia formaldeído em caulinita previamente intercalada

#### **1.4 PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DE DADOS**

Quando se realiza um experimento, um dos problemas que mais ocorre diz respeito à determinação da influência de uma (ou mais de uma) variáveis sobre outra variável de interesse. Mas para que isso não aconteça deve-se planejar qualquer experimento, onde o primeiro passo é o da definição de quais serão os fatores e as respostas de interesse. Os fatores, por sua vez, geralmente, são as variáveis que o experimentador tem condições de controlar e podem ser: qualitativos como, por exemplo, o tipo de catalisador; ou quantitativos como, por exemplo, a temperatura, o tempo de reação, e outros. Já as respostas referem-se às variáveis de saída do sistema, sobre as quais há o interesse, podendo ou não ser afetadas por modificações provocadas nos fatores. As respostas podem, ainda, serem qualitativas ou quantitativas, dependendo do problema. O estudo pode apresentar várias respostas de interesse, que talvez precisem ser consideradas simultaneamente (BARROS NETO et al., 2001).

Nas investigações preliminares, os planejamentos fatoriais são muito úteis quando se quer saber se determinados fatores têm ou não influência sobre a resposta.

Ademais, os planejamentos fatoriais têm sido utilizados também, para verificar, por exemplo, a influência da erosão (simulação da remoção da superfície do solo) na perda de produção e para determinar a extensão da quantidade perdida de nitrogênio e potássio em dois solos artificialmente erodidos (IZAURREALDE et al., 1998). Estes planejamentos têm sido usados também como estratégias alternativas para facilitar as medidas de amostragem em perfis de solo (RITTER et al., 2004), na otimização da flotação de carvões (PRADYUMNA et al., 2004) e na otimização das propriedades físico-químicas de silicatos de ferro (III) (BOGACKI et al., 2004).

Para se executar um planejamento fatorial, precisa-se iniciar especificando os níveis em que cada fator deve ser estudado, isto é, os valores dos fatores (ou as classes, nos casos qualitativos) que serão usados para fazer os experimentos. Doravante, para fazer um planejamento fatorial completo deverão se realizar experimentos em todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Cada um destes experimentos, em que o sistema é submetido a um conjunto de níveis é definido como um ensaio experimental (BARROS NETO et al., 2001).

#### 1.4.1 Planejamento Fatorial $2^3$

Quando se tem três fatores de interesse no estudo e se deseja variá-los todos ao mesmo tempo, deve-se construir um planejamento fatorial dois ao cubo  $2^3$ , como pode ser visto na Figura 10. Neste exemplo de planejamento os três fatores de interesse são: temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ), tempo de reação (horas) e concentração ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

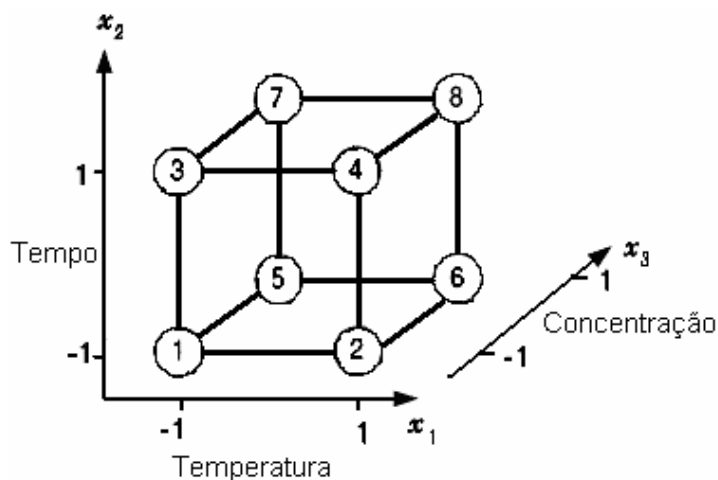


FIGURA 10. INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA DOS EFEITOS EM UM PLANEJAMENTO  $2^3$

Um exemplo destes ensaios está disposto na Tabela 1 e 2 na chamada ordem padrão. Todas as colunas começam com o nível -1 e depois os sinais vão se alternando. Um a um na primeira coluna, — + — + ..., depois dois a dois, — — + + , e finalmente quatro sinais negativos e quatro positivos, na terceira coluna. Assim, se pode escrever a matriz de planejamento de qualquer fatorial de dois níveis. Ao se reescrever a matriz de planejamento (Tabela 1), se substitui os elementos pelos sinais algébricos que identificam os níveis como, superior (+), ou inferior (-). Assim os elementos, 40, 6 e 1,0 serão substituídos pelo sinal menos e os elementos, 60, 12 e 6 serão substituídos pelo sinal mais (Tabela 2).

|  |     |     |
|--|-----|-----|
| Fatores                                | (-) | (+) |
| 1: Temperatura (°C)                    | 40  | 60  |
| 2: Tempo de reação (h)                 | 6   | 12  |
| 3: Concentração (mol L <sup>-1</sup> ) | 1,0 | 6,0 |

TABELA 1: RESULTADOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2<sup>3</sup> - FATORES

| Ensaio | Temperatura (°C) | Tempo de reação (horas) | Concentração (mol L <sup>-1</sup> ) |
|--------|------------------|-------------------------|-------------------------------------|
| 1      | 40               | 6                       | 1,0                                 |
| 2      | 60               | 6                       | 1,0                                 |
| 3      | 40               | 12                      | 1,0                                 |
| 4      | 60               | 12                      | 1,0                                 |
| 5      | 40               | 6                       | 6,0                                 |
| 6      | 60               | 6                       | 6,0                                 |
| 7      | 40               | 12                      | 6,0                                 |
| 8      | 60               | 12                      | 6,0                                 |

TABELA 2: RESULTADOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL  $2^3$  – NÍVEL SUPERIOR E INFERIOR

| Ensaio | 1 | 2 | 3 |
|--------|---|---|---|
| 1      | - | - | - |
| 2      | + | - | - |
| 3      | - | + | - |
| 4      | + | + | - |
| 5      | - | - | + |
| 6      | + | - | + |
| 7      | - | + | + |
| 8      | + | + | + |

(BARROS NETO et al., 2001)

## 1.5 Métodos Espectroscópicos

### 1.5.1 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica é uma técnica bastante sensível, não destrutiva e diz respeito à detecção de elétrons desemparelhados de espécies químicas, numa amostra em fase gasosa, líquida ou sólida, e à caracterização de ambiente químico em torno das espécies químicas (GUIMARÃES et al., 2001).

A espectroscopia de EPR tem sido utilizada no estudo de SH. Além da identificação de radical livre orgânico (RLO) e de íons de metais de transição, a espectroscopia de EPR pode fornecer outros parâmetros espectroscópicos como determinação do fator  $g$ , largura de linha ( $\Delta H_{PP}$ ), e saturação de potência do sinal do radical livre, que podem dar informações complementares sobre as SH (MARTIN-NETO et al., 1991, 1994, 1998). O valor de  $g$  pode ser calculado a partir da posição da linha de ressonância no espectro. Na equação abaixo,  $g$  é o fator adimensional que caracteriza a relação das grandezas energéticas,  $h \cdot \nu / \beta_e H$ ,  $h$  é a constante de Planck em Js,  $\nu$  é a frequência de operação do equipamento em  $s^{-1}$ ,  $\beta_e$  é o magneton de Bohr em  $J \text{ Gauss}^{-1}$  e  $H$  é o campo magnético em Gauss.

$$g = h \cdot \nu / \beta_e H$$



Em compostos contendo átomos leves, como os de radicais livres orgânicos (RLO), o valor do fator  $g$  é próximo ao valor de fator  $g_e$  do elétron livre ( $g_e = 2,0023$ ), na faixa de 2,0020 a 2,0060. Em espécies químicas constituídas por átomos paramagnéticos mais pesados, como os dos íons dos metais de transição, os acoplamentos spin – órbita são maiores e os valores de  $g$  sofrem maior variação (GUIMARÃES, 1997).

A equação acima se refere a uma descrição muito simples do sistema. Na realidade, a expressão das energias é mais complexa devido aos acoplamentos do dipolo magnético do elétron desemparelhado com o dipolo magnético do núcleo do átomo, e fatores anisotrópicos que resultam nas chamadas interações hiperfinas. O número de linhas da interação hiperfina é dado pela multiplicidade dos estados de spin nuclear,  $2I+1$ , onde  $I$  é o número quântico de spin nuclear. No caso, por exemplo, de  $I = 1/2$ , (átomo de H), a linha de EPR será dividida em duas linhas, e a separação dessas duas novas linhas corresponde ao valor da interação dos dipolos magnéticos, elétron – núcleo, que, em Gauss, ou outra unidade correspondente, é o valor da constante de interação hiperfina (A).

### **1.5.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

As análises por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) têm sido usadas nos estudos de conjuntos de macromoléculas orgânicas complexas, como nas SH, para identificar grupos funcionais, como ácidos carboxílicos, aminas, amidas, hidroxilas e estruturas alifáticas e aromáticas (SCHNITZER, 1971; STEVENSON, 1982; INBAR et al., 1989, PAIM et al., 1990). Desta forma, permite-se obter valiosas informações sobre os grupos funcionais nos ácidos húmicos (AH) e nitro-húmicos das mais diversas origens. Tem sido usada também para avaliações dos efeitos dos extratores químicos utilizados e o grau de “pureza” alcançado através dos processos de extração. Outras aplicações da técnica espectroscópica estão relacionadas com a investigação de possíveis interações das SH com pesticidas, íons metálicos e argilas nos ambientes aquáticos, terrestres e na investigação de solos *in situ* (CHEN et al., 1977; SENESI, 1989.; MARTIN-NETO et

al., 1991, 1994; AROCENA et al. 1995; KONONOVA, 1966; SCHNITZER e KHAN, 1978; BRAVARD et al., 1991).

### **1.5.3 Espectroscopia Eletrônica na região do Ultravioleta-Visível por Reflectância Difusa (DRUV-VIS)**

Apesar de seus espectros aparentemente simples, a espectroscopia de UV-Vis é uma técnica útil para a caracterização das mais variadas substâncias. A espectroscopia na região do UV-VIS permite a identificação de transições de elétrons entre níveis de energia (transições eletrônicas). Por esta razão, a espectroscopia de UV-VIS é também chamada de espectroscopia eletrônica. Como as suas transições eletrônicas ocorrem muitas vezes na faixa do visível, os físicos costumam chamá-la também de espectroscopia óptica. Os elétrons de ligações químicas absorvem energia na faixa do ultravioleta – visível (190 – 800 nm), e os grupos que os contêm são chamados de cromóforos, podendo ser, por exemplo, grupos insaturados covalentes, responsáveis pelas absorções eletrônicas, como por exemplo, C=C, C=O ou NO<sub>2</sub>. Ligados aos cromóforos estão os auxocromos, grupos saturados, ou átomos, que alteram tanto o comprimento de onda como a intensidade da absorção, como por exemplo, OH, NH<sub>2</sub> e Cl (SILVERSTEIN et al. ,1979). Quando, como no caso dos estudos realizados nesta tese, as amostras em análise são sólidas, utiliza-se acessório especial, chamado de esfera de integração, e os resultados são apresentados em termos de reflectância R ou log (1/R).

### **1.5.4 Difração de raios – X**

Os raios X foram descobertos por Röntgen em 1885. Dezesete anos depois, Max von Laue sugeriu que poderiam ser difratados por um cristal, pois percebeu que os respectivos comprimentos de onda eram comparáveis às separações entre planos da rede do cristal. Os raios-X, radiação eletromagnética com comprimento de onda da ordem de  $10^{-10}$  m, são gerados pelo bombardeio de um metal por elétrons de alta energia. Os elétrons são desacelerados ao penetrar no metal e geram uma radiação num intervalo contínuo de comprimento de onda, conhecida como a radiação de frenamento.

Os máximos de difração de raios X, devido à interferência construtiva em uma família de planos de uma rede cristalina, ocorrem quando a direção de uma onda incidente, medida em relação à superfície de um plano de átomos, e o comprimento de onda da radiação obedecem à lei de Bragg:

$$n\lambda = 2 d \sin \theta$$

onde  $d$  é a distância entre os planos,  $\theta$  é o ângulo de incidência,  $n$  as ordens das reflexões e  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio X. A lei de Bragg é usada primordialmente na determinação do espaçamento entre os planos da rede do cristal, pois a distância  $d$  pode ser calculada quando  $\theta$  for determinado experimentalmente.

A técnica de difração de pó é usada para identificar amostras de substâncias sólidas, comparando-se as posições e intensidades das linhas de difração com as de um grande número de dados devidamente registrados (Atkins, 1999), assim a técnica é útil na identificação de minerais e elucidação de suas estruturas. Caracterização por XRD no estudo da matéria inorgânica do solo, mostrou ser uma importante ferramenta na caracterização da matriz inorgânica que deve estar associada à matéria orgânica (Naidja *et al.*, 2002; Laird *et al.*, 2001).

## 1.6 Análises de C, H, N, O e S

As características físicas e químicas das SH dependem de muitos fatores, dentre os quais se podem citar, a procedência do material original, condições climáticas (zona tropical, subtropical, temperada ou fria), acidez e o grau de umidade do solo, podendo, em função desses fatores, variar em relação à composição elementar (KONONOVA, 1966; SCHNITZER *et al.*, 1971). Desta forma, o percentual de carbono estaria na faixa de 45 a 65 %, a de oxigênio entre 30 e 48 %, a de nitrogênio entre 2 e 6 % e hidrogênio abaixo de 5 % (KONONOVA, 1966). Tem sido verificado que 75 % do nitrogênio encontrado nos AH provém de aminoácidos, glicosamidas e compostos heterocíclicos nitrogenados (BREMNER, 1966).

Um grande número de técnicas químicas, eletroquímicas e, em especial, as espectroscópicas como, ressonância paramagnética eletrônica (EPR), ressonância

magnética nuclear (NMR) em estado sólido, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier por reflectância difusa (DRIFT), espectroscopia no ultravioleta visível por reflectância difusa (DRUV-VIS), dentre outras, têm sido usadas na identificação, e no estudo da composição e estrutura de resíduos agroindustriais, bem como das substâncias húmicas.

### **1.7 Análise por Kjeldahl**

A determinação do nitrogênio se faz também pelo método clássico de Kjeldahl, realizado em duas fases: uma de digestão, onde a amostra é tratada por ácido sulfúrico concentrado, para que os nitrogênios, orgânico e amoniacal, passem à forma de sulfato de amônio. Se a amostra possui nitritos, ou nitratos, é necessário o emprego de redutores para passá-los também à forma amoniacal. Para ativar a transformação do nitrogênio protéico à amoniacal, empregam-se o sulfato de cobre juntamente com o sulfato de potássio, ao se proceder a digestão. Estes sais têm a propriedade de elevar o ponto de ebulição do ácido sulfúrico, facilitando o processo de oxidação da amostra. A segunda fase é a da destilação do sulfato de amônio, realizada em meio alcalino para favorecer o desprendimento da amônia, que é recolhida em uma solução de ácido sulfúrico de concentração conhecida. A seguir, o excesso de ácido sulfúrico na mistura é titulado.

## **2 OBJETIVO**

### **2.1 Geral**

A proposta deste trabalho é de contribuir com dados para possíveis novos fertilizantes de liberação lenta de nitrogênio a partir de turfa, xisto retornado e argilominerais, visando melhorar a capacidade dos mesmos de liberarem nitrogênio.

### **2.2 Específicos**

I) Preparar substâncias nitrohúmicas (SNH) pela nitratação/oxidação de turfa e xisto retornado, com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), através de um planejamento fatorial utilizando-se variáveis de tempo, temperatura e concentração de  $\text{HNO}_3$ . Caracterizar a turfa e o xisto retornado antes e depois da nitratação, comparando as características químicas dos materiais, antes e depois das reações de nitratação/oxidação;

II) Incorporar um fertilizante comum de nitrogênio, a uréia, nos argilominerais do grupo do caulim, caulinita e haloisita, através de reação de intercalação mecanoquímica, e estudar a estabilidade do material obtido por degradação térmica e por lixiviação, e caracterizar os produtos formados.

III) Preparo do polímero da resina uréia formaldeído, em caulinita previamente intercalada com uréia.

### **3 PARTE EXPERIMENTAL**

#### **3.1 Amostras**

1 - As amostras inicialmente estudadas neste projeto foram duas turfas de origens diferentes, uma de São Paulo, e outra do Paraná. A turfa de São Paulo (TSP) apresenta coloração escura (preta) e fibras reconhecíveis. A turfa do Paraná (TPR) apresenta coloração marrom, tendendo para preta e, também, fibras reconhecíveis. As duas amostras foram fornecidas pela empresa de fertilizantes, Solo Vivo, de Araucária - Paraná. Os ácidos húmicos estudados foram representados pelas siglas: ácido húmico da turfa de São Paulo (AHTSP); ácido húmico da turfa do Paraná (AHTPR). As amostras da turfa de São Paulo nitradas foram nomeadas como, TN1, TN2, TN3, TN4, TN5, TN6, TN7, TN8 e TN9. As concentrações de  $\text{HNO}_3$ , os tempos de reação e as temperaturas utilizados estão listados na Tabela 3 e 4.

2 – As amostras de xisto retornado foram cedidas pela PETROBRAS/SIX, foram pulverizadas e nitradas/oxidadas utilizando-se concentrações, tempos e temperaturas contidos na Tabela 3 e 4.

3 – As amostras de caulinita proveniente do rio Capim - Pará, e haloisita proveniente de Imerys Tableware New Zealand LTD, Matauri Bay, New Zealand, sem purificação prévia, que foram usadas para serem intercaladas com uréia por reação mecanoquímica.

#### **3.2 Método de Extração de Substâncias Húmicas das turfas TPR e TSP.**

Alguns autores têm utilizado extratores de SH mais brandos do que o NaOH, como, pirofosfato de sódio, agentes complexantes, ácido fórmico, misturas ácidas e solventes orgânicos. Mesmo havendo risco de alterações estruturais, outros autores

preferem a extração mais completa utilizando álcalis fortes (NaOH) (ROSA et al., 2000).

O método de extração de ácidos húmicos utilizado neste trabalho foi desenvolvido por Alessandro Piccolo e Pellegrino Conte no Laboratório de Química Agrária - Universidade de Napoli – Itália (PICCOLO, et. al. 2000), grupo com o qual o nosso laboratório mantém colaboração.

Foram pesados 200 g de amostra de turfa seca a 60°C em estufa, pulverizadas e peneiradas, colocadas em garrafa plástica de 2 L, adicionados 500 mL de solução de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup> e 500 mL de solução de Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,25 mol L<sup>-1</sup>. O pirofosfato de sódio é ligante, base dura (Pearson) que complexa fortemente os íons metálicos, ácidos duros, Al<sup>3+</sup> e Fe<sup>3+</sup>, que, abundantes em solos ácidos tropicais, participam da interação das SH com estruturas minerais desses solos, como argilas e óxidos – hidróxidos metálicos (OLENDZKI, 2006). A solução foi submetida a um fluxo de N<sub>2</sub> por cerca de 10 minutos, ficando sob agitação por 24 h, depois de se vedar a garrafa com parafilme. A suspensão resultante foi centrifugada em 6 tubos de 200 mL por 20 minutos a 7000 rpm. O sobrenadante foi filtrado em lã de vidro e recolhido em um béquer de 6 L; o pH foi ajustado a 1 com HCl concentrado.

Os ácidos húmicos ainda presentes no resíduo sólido remanescente dos tubos foram extraídos novamente com a solução extratora NaOH + Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> por mais duas vezes, porém a agitação foi feita durante 1 hora apenas e em seguida foram filtrados. Após cada filtração, o pH foi levado novamente a 1, e ao fim da extração foi deixado precipitar até o dia seguinte. Neste ponto se obtém os ácidos húmicos (AH) como precipitado e os ácidos fúlvicos (AF) em solução.

O resíduo sólido remanescente nos tubos após a extração dos ácidos húmicos é a humina (HU) que foi lavada com H<sub>2</sub>O deionizada até pH neutro, e seca ao ar.

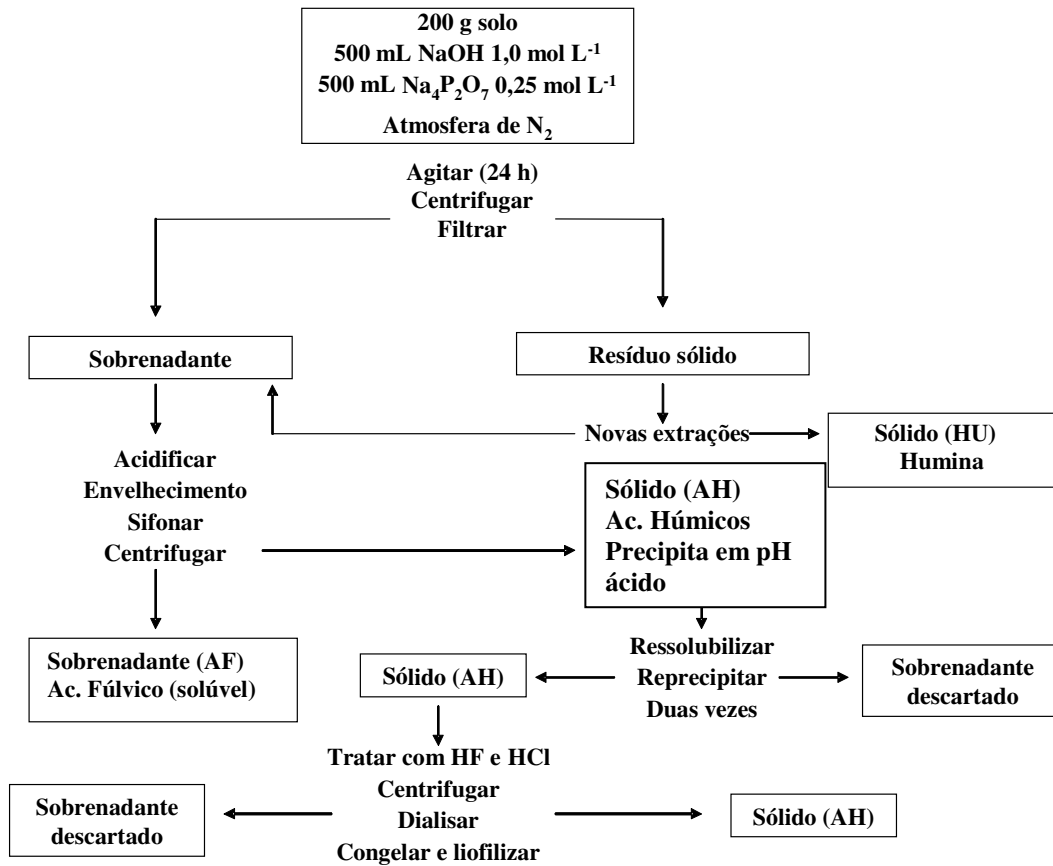
O AF sobrenadante foi separado por sifonação cuidadosa, evitando-se arrastar o precipitado. O AH precipitado foi resuspenso em 3 L de água, ressolubilizado em pH 12 (adição de pastilhas de NaOH) e reprecipitado em pH 1, com HCl concentrado. Após 12 horas o sobrenadante foi sifonado e descartado. Este procedimento de extração e de purificação foi feito duas vezes.

Após a 3<sup>a</sup> reprecipitação, o sobrenadante foi sifonado e descartado e o AH foi centrifugado a 5000 rpm por 10 minutos. O sólido foi tratado com solução de HF + HCl (40 mL de HF e 2,5 mL de HCl, concentrados, em 1 L de água).

Esta suspensão foi agitada por 48 h para solubilizar silicatos e íons metálicos remanescentes. Após, o AH foi centrifugado a 4000 rpm, por 10 minutos, o sobrenadante descartado e o precipitado (AH) foi posto em tubo de diálise de corte de massa molar de 14000 dalton, sob água deionizada, sendo testado com  $\text{AgNO}_3$  para teste de cloreto.

Por diálise, foram eliminados os íons presentes na amostra, oriundos dos reagentes utilizados na extração dos AH. Após, o material foi passado para um béquer, coberto com papel poroso e congelado para liofilização. O rendimento das extrações em massa foi de 13% para TPR e aproximadamente 20 % para TSP. Os AH foram designados, respectivamente, por AHTPR e AHTSP.

Um esquema simplificado do método de extração utilizado para os ácidos húmicos das turfas estudadas, pode ser visto a seguir:



### 3.3 Planejamento Fatorial na Nitração/Oxidação da Turfa e do Xisto.

#### 3.3.1 Planejamento Fatorial $2^3$

Os resultados do planejamento  $2^3$  para se estudar a influência dos três fatores quantitativos, concentração do  $\text{HNO}_3$ , tempo de reação e temperatura de reação, na nitração/oxidação da turfa são apresentados na Tabela 3.

TABELA 3: FATORES E NÍVEIS ESTUDADOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL  $2^3$

| VARIÁVEIS  | NÍVEIS SELECIONADOS |         |
|--|---------------------|---------|
| Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )                     | 40 (-)              | 60 (+)  |
| Tempo (h)  | 6 (-)               | 12 (+)  |
| Concentração do $\text{HNO}_3$ ( $\text{mol L}^{-1}$ ) | 1,0 (-)             | 6,0 (+) |

O planejamento completo, onde os experimentos foram realizados em todas as combinações possíveis resultando em 8 ensaios, são apresentados na Tabela 4. Um ensaio adicional também foi realizado, com valores intermediários aos utilizados neste planejamento (ensaio 9) utilizando-se  $3 \text{ mol L}^{-1}$ , 9 horas e  $50^{\circ}\text{C}$ . (BARROS NETO et al., 2001) (Tabela 4).

TABELA 4: MATRIZ DE PLANEJAMENTO DOS ENSAIOS BASEADOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL  $2^3$

| Experimentos    | Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) | Tempo (h) | Concentração do $\text{HNO}_3$ ( $\text{mol L}^{-1}$ ) |
|-----------------|------------------------------------|-----------|--|
| 1               | 40 (-)                             | 6 (-)     | 1,0 (-)  |
| 2               | 60 (+)                             | 6 (-)     | 1,0 (-)  |
| 3               | 40 (-)                             | 12 (+)    | 1,0 (-)  |
| 4               | 60 (+)                             | 12 (+)    | 1,0 (-)  |
| 5               | 40 (-)                             | 6 (-)     | 6,0 (+)  |
| 6               | 60 (+)                             | 6 (-)     | 6,0 (+)  |
| 7               | 40 (-)                             | 12 (+)    | 6,0 (+)  |
| 8               | 60 (+)                             | 12 (+)    | 6,0 (+)  |
| 9 (ponto médio) | 50                                 | 9         | 3,0  |

\*Os sinais negativos (-) e positivos (+) descritos equivalem aos limites inferiores (-) e superiores (+) do planejamento  $2^3$ ;



### **3.4 Métodos utilizados nos tratamentos de Nitração/Oxidação da turfa e do xisto retornado.**

Inicialmente a turfa e o xisto retornado foram secos ao ar, triturados a pó em gral de porcelana para aumentar a superfície de contato com o reagente, e secos em estufa a 50°C.

Para cada amostra pulverizada, uma massa de aproximadamente 10,00 g foi colocada em balão de vidro de 1000 mL. O balão foi transferido para um banho de óleo, sobre placa agitadora / aquecedora. Em seguida adicionou-se 100 mL da solução aquosa de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) (1, 3 e/ou 6 mol L<sup>-1</sup>). Depois desta adição, o balão foi deixado em refluxo em condensador de Allin por um período de 6, 9 e/ou 12 horas, a temperatura constante de 40, 50 e/ou 60 °C.

**CUIDADOS: A MISTURA DE MATÉRIA ORGÂNICA COM HNO<sub>3</sub> É EXPLOSIVA E DEVE SER FEITA EM PEQUENAS QUANTIDADES, EM CAPELA COM ANTEPARO DE PLÁSTICO NÃO QUEBRADIÇO.**

Terminada a etapa de oxidação, a fase sólida foi separada da fase líquida por centrifugação a 3000 rpm. A fração sólida foi lavada com aproximadamente 500 mL de água bidestilada, em porções, até pH neutro e submetida a secagem em estufa a 60 °C.

### **3.5 Métodos físicos de Caracterização**

#### **3.5.1 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)**

Os espectros foram registrados em temperatura ambiente ( ~ 300 K), ou na temperatura de N<sub>2</sub> líquido (77 K), em espectrofotômetro Bruker ESP 300E, operando em banda-X ( ~ 9,5 GHz), empregando 100 kHz de frequência de modulação. Os valores dos parâmetros de EPR foram obtidos por tratamento matemático e simulação dos espectros experimentais com o auxílio dos programas de computador Win-EPR<sup>®</sup> e SimFonia<sup>®</sup> e das amostras padrões, Weak Pitsh e Stronge Pitsh (Bruker) (LABEPR/DQ/UFPR).

### **3.5.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Transmitância (FTIR).**

Os espectros por transmitância foram registrados em espectrofotômetro, Biorad FTIR no DQUI da UFPR, utilizando-se pastilhas obtidas por prensagem de misturas preparadas com aproximadamente 1 mg de amostra e 99 mg de KBr de grau espectroscópico (FTIR). Para cada espectro foram somadas 128 varreduras com resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$ , na região de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ .

### **3.5.3 Espectroscopia no ultravioleta visível por reflectância difusa (DR UV-Vis)**

As análises das amostras sólidas foram feitas utilizando-se porta amostras de 26 mm de diâmetro, à temperatura ambiente, na faixa de 190 a 800 nm em espectrofotômetro Shimadzu UV-2401 PC, equipado com acessório de esfera de integração, modelo 240-52454-01. Estas análises foram realizadas no LABPAM, Depto. de Química, UFPR.

### **3.6 Análise Elementar de C, H e N.**

Foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da USP (CA/IQ/USP) com o equipamento Elemental Analyzer 2400 CHN – Perkin Elmer. Nestas análises foram obtidos os teores de, N, H, C, e o teor de O foi obtido por diferença de,  $100\% - (\% \text{ N} + \% \text{ H} + \% \text{ C})$ , descontando-se antes o teor de cinzas das amostras. Estas análises foram realizadas em triplicatas.

### **3.7 Análise por Kjeldahl**

As análises de Kjeldahl foram realizadas na usina piloto da UFPR, no laboratório de alimentos. Foram pesados aproximadamente 0,8 g do material sobre papel, e transferidos, juntamente com o papel de pesagem, para o balão de vidro do aparelho de Kjeldahl. Adicionou-se cerca de 4 g do “catalisador” (1:3 sulfato de cobre e sulfato de potássio), 20 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (conc). A mistura em reação foi aquecida em conjunto digestor, lentamente, por aproximadamente 20 minutos, até que a oxidação se completasse e a solução se tornasse clara. O tempo total de aquecimento foi de cerca de 2 horas. Esfriou-se a mistura e adicionou-se, cuidadosamente, cerca de 150 mL de água, solução de hidróxido de sódio a 40%

até solução fortemente alcalina. A solução tornou-se escura, com aproximadamente 80 mL. Acrescentou-se, a seguir, 3 grânulos de zinco metálico como redutor de nitro compostos e, imediatamente, conectou-se o balão ao conjunto de destilação. Destilou-se cerca de 100 mL, coletando-se o destilado em erlenmeyer, contendo 25 mL de solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$ , e 3 gotas de indicador vermelho de metila. Titulou-se o excesso da solução ácida com  $\text{NaOH}$   $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$  até coloração amarela. Paralelamente foi feita uma digestão e titulação de controle, utilizando somente o papel de pesagem, nas mesmas condições das análises das amostras.

### **3.8 Difração de Raios-X de Pó (XRD)**

Para realizar as análises por difração de raios-X, as amostras em pó foram colocadas em porta amostra circular com 25 mm de diâmetro e analisadas com difratômetro Shimadzu XRD-6000 no DQUI/UFPR utilizando radiação,  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ), com o tubo de raios-X sendo alimentado com voltagem de 40 kV e corrente elétrica de 30 mA, para as amostras de caulinita e haloisita, e 40 kV e 40 mA, para as amostras de turfas e xistos. Os ângulos de varredura foram de 3 a  $50^\circ$  ( $2\theta$ ), ou 10 a  $80^\circ$  ( $2\theta$ ), respectivamente.

### **3.9 Fluorescência de Raio-X (FRX)**

A análise de fluorescência de raio-X foi realizada no laboratório, LAMIR/UFPR. A amostra seca é misturada com o material agregante e prensada a 20 ton. Em seguida obtém-se o espectro com o equipamento, Philips PW 2400, com tubo de ródio como fonte de raios -X. O resultado, em termos dos óxidos presentes, é determinado com base em padrões analíticos e, interpretados pelo programa, "Super Q".

### **3.10 Análise de metais (Zn, Cu, Mn) por espectrofotometria de absorção atômica**

O conteúdo de metais foi obtido através da extração de Mellich, que leva a determinação dos teores dos metais disponíveis como nutrientes, e não a totalidade presente na amostra. Utilizou-se aproximadamente 0,5 g de amostras secas a  $60^\circ\text{C}$ , de xisto e turfa, moídas em gral e peneiradas. À amostra, pesada em béquer de 250

mL, adicionou-se 10 mL das soluções aquosas de HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de concentrações 0,025 mol/L. Esta mistura ficou sob agitação por 15 minutos, e a seguir foi deixada em repouso por 16 horas. O sobrenadante foi filtrado diretamente em balão volumétrico de 100 mL em papel de filtro quantitativo de faixa azul, lavando-se cerca de 4 vezes o Béquer com água ultrapura (Mili-Q). No final completou-se o volume do balão com água ultrapura (Mili-Q) (EMBRAPA, 2005).

As amostras digeridas (TPR, TSP, XR) foram analisadas, por espectrômetro de absorção atômica Perkin Elmer 3300, na EMBRAPA – Colombo (PR).

### **3.11 Espectroscopia Mössbauer**

Os espectros de mössbauer foram obtidos a temperatura ambiente ( ~300 K) em equipamento WISSEL, na geometria de transmissão, e modo de aceleração constante, usando fonte de 10 mCi <sup>57</sup>Co:Rh . A largura de linha assim obtida para padrão de nitroprussiato de sódio é de 0,24 mm/s. Os deslocamentos isoméricos são dados sempre em relação ao do ferro metálico. Estas análises foram realizadas na UFSC com colaboração do professor Valdez.

### **3.12 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).**

As medidas de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em microscópio, JEM Jeol - 1200 EXIII Electron Microscope, no laboratório de microscopia eletrônica da UFPR. As amostras foram suspensas em acetona, e três gotículas da suspensão intermediária foram alojadas na tela de cobre coberta de parlódio, filme de material transparente a radiação, de 3 mm de diâmetro. Após dois dias de estabilização as amostras foram analisadas.

### **3.13 Preparações e Caracterizações dos compostos de Uréia intercalada em Caulinita e Haloisita.**

No estudo de processo de preparação de fertilizante de liberação lenta de nitrogênio, preparou-se e caracterizou-se, nesta tese, produtos de intercalação de uréia em caulinita e em haloisita. Também foram preparados e caracterizados produtos de intercalação de resina uréia-formaldeído.

A caulinita utilizada era proveniente do Rio Capim do Estado do Pará, e a haloisita era proveniente de Imerys Tableware New Zealand LTD, Matauri Bay, New Zealand, ambas sem purificação prévia.

Intercalou-se, por processo mecanoquímico, uréia na caulinita, e caracterizou-se o produto formado (GARDOLINSKI et al. 2001 e 2003). A 100 g de caulinita proveniente da mina do Rio Capim no Estado do Pará, sem purificação prévia, foram misturados uréia (20 % em massa) (GARDOLINSKI et al. 2001) e o material foi moído a seco em moinho de bolas por 5 h (primeira amostra) e 7 h (segunda amostra). O moinho de bolas utilizado foi o do tipo, BP Engenharia CB2-T, com copo de porcelana/alumina e bolas de alumina (10 bolas, 20 g cada), operando a 350 rpm, em períodos variando de 1 a 7 horas. Amostras preparadas durante 7 h de reação mecanoquímica (CKU7H), avaliadas por XRD como de rendimento máximo de intercalação, foram submetidas a aquecimentos de 1 h, a 100, 125, 150, 160, 170 e 200 °C, e foram nomeadas respectivamente, CKU7HT, onde T representa a temperatura de aquecimento.

As reações mecanoquímicas foram acompanhadas por medidas de XRD, FTIR, EPR e DRUV-VIS.

Na tentativa de se esfoliar a caulinita, cerca de 1 g de caulinita intercalada com uréia em tempo de reação de 7 horas foi agitado com 100 mL de água destilada, a temperatura ambiente por 5 minutos, em seguida, filtrada, lavada e seca ao ar para posterior análise (CKU7HLAV).

Cinco gramas de haloisita foram misturados com 1 g de uréia (20% em massa) e moídos à seco e mecanicamente num moinho de ágata durante 4 horas (HALURÉIA), de base vibratória, marca, Fritsch Analysette.

As amostras de caulinita e haloisita intercaladas com uréia em 7 horas e 4 horas de reação, respectivamente, foram submetidas a diferentes tratamentos térmicos, ou seja: 100, 125, 150, 160, 170 e 200 °C, dentro de uma estufa em um porta amostra de platina, posta próxima ao bulbo do termômetro, e sobre um suporte de cerâmica,

A amostra de caulinita intercalada com uréia foi lixiviada com três metodologias segundo, MANGRICH et al., 2001:

1) a um grama da amostra, CKU7H foram adicionados 150 mL de H<sub>2</sub>O. Em seguida a suspensão foi agitada por 1 hora, seguido de filtração, sem lavagem posterior. Em seguida a amostra foi seca ao ar e recebeu o título de, CKU7HH<sub>2</sub>O;

2) a um grama da amostra CKU7H foram adicionados 150 mL de solução aquosa de HCl a 0,5 mol L<sup>-1</sup>, sendo, então, a suspensão agitada por 1 hora, seguido de filtração sem lavagem posterior. Em seguida a amostra foi seca ao ar (CKU7HHCl);

3) a um grama de CKU7H foram adicionados 150 mL de solução aquosa do ácido cítrico a 0,1 mol L<sup>-1</sup>, um ácido fraco que mimetiza bem a solução existente no solo, sendo a amostra agitada por 1 hora, seguido de filtração sem lavagem posterior. Em seguida a amostra foi seca ao ar (CKU7HAC).

A preparação da resina uréia-formaldeído, por reação da uréia intercalada na caulinita (CKU7H) com formaldeído em meio básico, e sob refluxo, foi feita conforme metodologia descrita a seguir:

Em um balão de fundo redondo, foram adicionados 3 mL de uma solução aquosa, a 37 % de aldeído fórmico (formol comercial), 1 mL de solução aquosa a 10 % de NaOH, 5 gramas da caulinita intercalada com uréia e 10 mL de água destilada. O sistema foi deixado sob refluxo e agitação, a 75 °C, por duas horas, e após, foi destilado, a 100 °C, por 45 minutos até redução do volume da mistura reacional, a 1/3. Em seguida o material (CKU7HF) foi seco ao ar e caracterizado.

A seguir, porções da amostra CKU7HF foram lixiviadas, conforme a descrição acima para a amostra, CKU7H, com 150 mL de diferentes soluções aquosas, como HCl (0,5 mol/L), produzindo a amostra, CKU7HFHCl, ácido cítrico (0,1 mol/L), produzindo a amostra, CKU7HFACT, e água, produzindo a amostra, CKU7HFH<sub>2</sub>O.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 ANÁLISE DAS TURFAS DE SÃO PAULO (TSP), DO PARANÁ (TPR) E DO XISTO RETORTADO (XR).**

Os resultados aqui apresentados referem-se à caracterização das turfas de São Paulo, Paraná e do xisto retortado, e de seus produtos de nitração/oxidação, referentes à primeira parte desta tese. As análises com a turfa do Paraná não foram

realizadas pelo planejamento fatorial (9 amostras) porque o material apresentava um alto teor de cinzas, e baixo teor de matéria orgânica.

#### 4.1.1 Fluorescência de raios-X (XRF).

Os teores dos elementos químicos analisados, sob a forma de óxidos, fornecidos pelo programa “Super Q” estão dispostos na Tabela 5. Das três amostras analisadas, a TPR apresentou os maiores teores de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , correspondentes ao seu maior teor de cinzas. A amostra de xisto apresentou elevado teor de ferro em comparação com as amostras TPR e TSP. Comportamento semelhante é verificado para o enxofre, como  $\text{SO}_3$ . A boa correlação entre as concentrações destes dois elementos na amostra XR, que deve ser consequência dos altos teores de pirita,  $\text{FeS}_2$ , presentes na amostra de xisto “virgem”, mas que são destruídos por aquecimento durante o processo de retortagem, que ocorre a cerca de  $450^\circ\text{C}$  (FONSECA, et al. 1984). Com relação à nutrição de plantas, chama a atenção ainda, o teor de  $\text{K}_2\text{O}$ , relativamente alto na amostra XR. Em consequência, o nosso grupo de pesquisa, em uma dissertação de mestrado (TESSARO, 1998) preparou fertilizante de liberação lenta de potássio, que deu motivo a uma publicação (MANGRICH, et al. 2001) e a uma patente sobre fertilizante de liberação lenta de N e de K, recentemente concedida (MANGRICH et al. 1999). Mg e Ca também foram determinados em concentrações semelhantes e relativamente altas na amostra XR. Isto sugere a presença de cal-xisto na camada do xisto pela camada intermediária de cal-xisto, que possui teor relativamente alto de dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ).

TABELA 5. TEOR (%) DE ÓXIDOS OBTIDOS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X, PARA TSP, TPR, E XISTO RETORTADO.

| Amostra | $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{TiO}_2$ | $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{P}_2\text{O}_5$ | $\text{SO}_3$ | CaO  | Zn   |
|---------|----------------|-------------------------|-------------------------|----------------|----------------------|------------------------|---------------|------|------|
| TSP     | 43,25          | 15,9                    | 1,59                    | 1,13           | 0,5                  | 0,33                   | 0,31          | 0,27 | <<   |
| TPR     | 63,64          | 19,25                   | 3,21                    | 1,17           | 0,97                 | 0,1                    | 0,15          | 0,12 | 0,02 |
| XISTO   | 56,29          | 10,29                   | 6,92                    | 0,45           | 1,86                 | 0,18                   | 5,41          | 1,78 | <<   |

| Amostra | Mn | Cr | $\text{Na}_2\text{O}$ | MgO  | Ba | Cl   | P.F   |
|---------|----|----|-----------------------|------|----|------|-------|
| TSP     | << | ND | ND                    | <<   | ND | <<   | 36,69 |
| TPR     | << | << | ND                    | 0,23 | << | <<   | 11,11 |
| XISTO   | << | ND | 1,09                  | 1,8  | << | 0,09 | 13,81 |

P.F.: perda ao fogo,  $1000^\circ\text{C}$  em amostra seca.

<< = traços; ND = não detectado.

As análises de perda ao fogo (PF) são realizadas, por aquecimento prévio da amostra a cerca de 1000 °C, para se minimizar os erros devido à presença da matéria orgânica nas amostras quando da análise dos teores de óxidos pelo programa de computador “Super Q”, que utiliza padrões de solos para expressar o resultado em teor de óxidos. Conforme já citado anteriormente, estes resultados não estão presentes nas amostras necessariamente como óxidos dos elementos químicos analisados. São assim apresentados devido aos padrões utilizados durante as análises pela técnica de XRF. Esta análise auxilia na interpretação dos difratogramas de raios - X descritos a seguir.

#### 4.1.2 Difração de Raios – X de Pó (XRD).

O difratograma de raios-X para a amostra TSP é mostrado na Figura 11. Após tratamento matemático, e utilizando-se o programa de computador, “X`PERT”, apresentou os seguintes picos de difração atribuídos aos minerais: quartzo (Q) ( $\text{SiO}_2$ ), caulinita (K) ( $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ), anatase (A) ( $\text{TiO}_2$ ), sepiolita (S) ( $\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e gibsita (G) ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) em maior proporção. Observa-se um pico de difração de grande intensidade de quartzo em  $2\theta = 26^\circ$ , e um pico de difração de caulinita de baixa intensidade em  $2\theta = 12^\circ$ .

A Figura 12 apresentou os seguintes picos de difração atribuídos aos minerais: quartzo e caulinita, em maior intensidade. Observa-se também que o pico de difração da caulinita em  $2\theta$  de  $12^\circ$  para a amostra TPR apresenta maior intensidade do que na amostra TSP (Figura 11), provavelmente porque a intensidade do pico de difração de quartzo é maior, fazendo com que o pico de difração da caulinita tenha sua intensidade relativa diminuída (Figura 11).

O difratograma do XR é mostrado na Figura 13 e apresentou os seguintes picos de difração atribuídos, principalmente, aos minerais: quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ).

Os minerais de quartzo são encontrados em solos e sedimentos de estágio de intemperismo intermediário. Já os minerais de caulinita, anatase e gibsita são encontrados em estágio de intemperismo avançado. A albita, um feldspato, é encontrada em rochas e sedimentos com estágio de intemperismo pouco desenvolvido (estágio primitivo). Também observamos que nos sedimentos recentes



como as turfas, com idades de cerca de mil anos, a matéria orgânica é tida como nova, pouco maturada, ou intemperizada, apresentando ainda teores altos de grupos funcionais oxigenados, como carbonilas e carboxilas (ver estudo comparativo da matéria orgânica adiante). No entanto, nas turfas os minerais são classificados como intemperizados. Já em sedimentos como o xisto da Formação Irati, aqui estudado, com cerca de 250 milhões de anos, a matéria orgânica é classificada como extremamente maturada, com teores mínimos de funções oxigenadas. Por outro lado, as estruturas minerais são muito pouco intemperizadas, podendo ser classificadas como “fossilizadas” dentro do sedimento. Assim, o estudo de comparação desses sedimentos, turfas e xistos betuminosos, apresenta-se como assunto riquíssimo, tanto do ponto de vista científico – tecnológico, como do educacional.

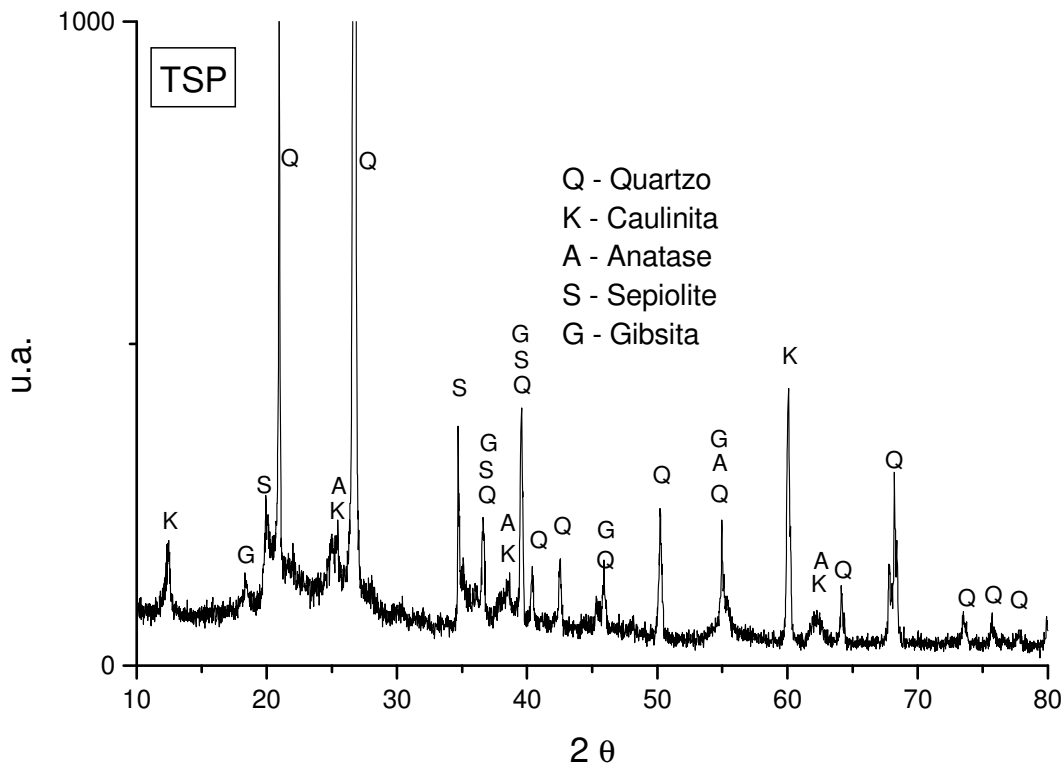


FIGURA 11. DIFRATOGRAMA DE RAIOS - X DA AMOSTRA TURFA DE SÃO PAULO (TSP).

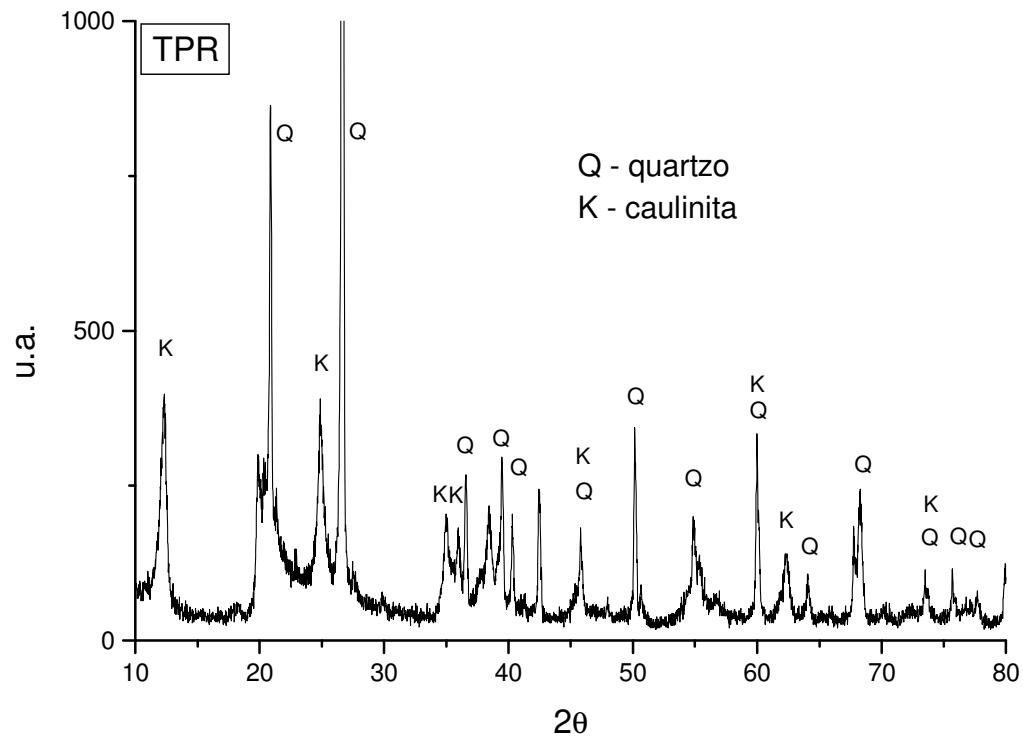


FIGURA 12. DIFRATOGRAMA DE RAIOS – X DA AMOSTRA TURFA DO PARANÁ (TPR).

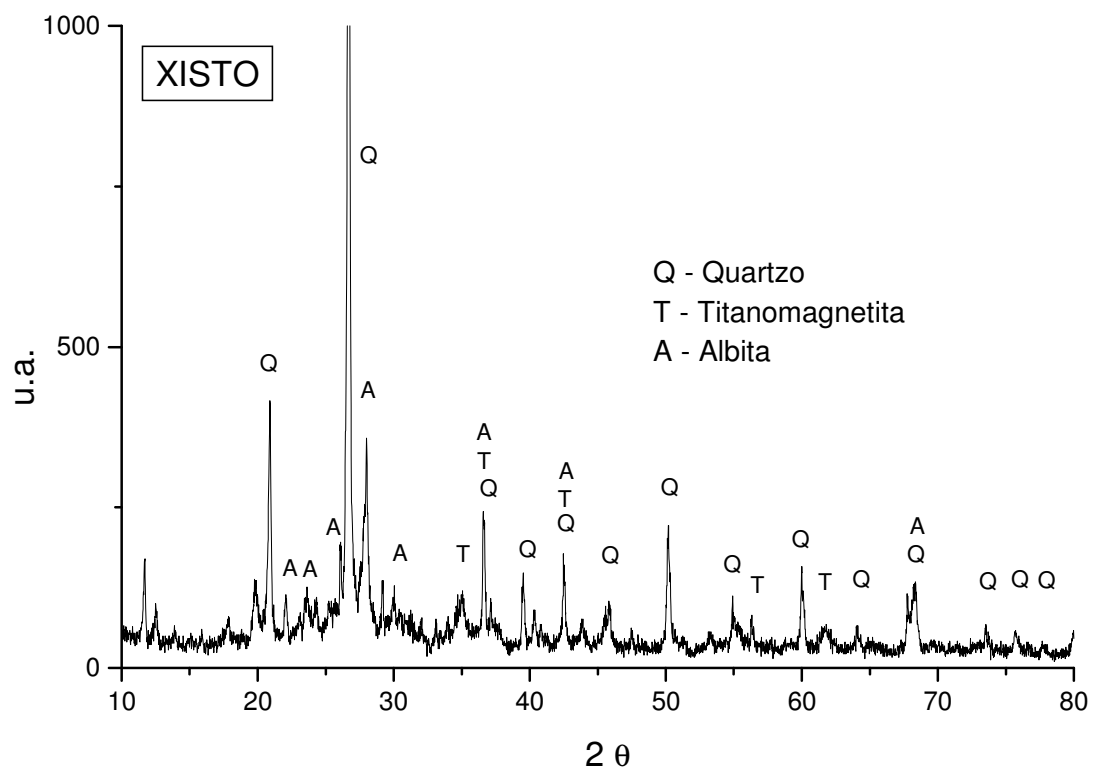


FIGURA 13. DIFRATOGRAMA DE RAIOS – X DA AMOSTRA DE XISTO RETORTADO.

#### 4.1.3 Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS).

Os resultados de microanálise por absorção atômica para os metais Cu, Mn e Zn, importantes micronutrientes de plantas, apresentaram elevada concentração de Mn para a amostra de XR, em comparação aos resultados obtidos para TPR e TSP. O teor de Cu também foi mais alto na amostra XR. O teor de Zn se apresenta maior para a amostra TPR, o que foi confirmado por fluorescência de raios-X. Discrepâncias entre os resultados das análises por XRF e por AAS são consequência do fato que por XRF não foram usados certos padrões, como o de Cu. Por outro lado, por AAS, analisou-se somente os teores dos metais que foram dissolvidos pelo sistema de abertura de amostra utilizado, mais apropriado para se conhecer os teores dos nutrientes e micronutrientes disponíveis para as plantas. Os resultados da análise estão na Tabela 6 a seguir.

TABELA 6. DETERMINAÇÃO DE Cu, Mn E Zn POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DA TSP, TPR E DO XISTO.

| AMOSTRA | ppm  |       |      |
|---------|------|-------|------|
|         | Cu   | Mn    | Zn   |
| TSP     | 22,9 | 22,1  | 19,7 |
| TPR     | 20,3 | 26,8  | 67,2 |
| XR      | 27,0 | 153,8 | 37,7 |

#### 4.1.4 Análise Gravimétrica (AG).

Os resultados de determinações de umidade (100 °C) e cinzas (600 °C) são mostrados na tabela 7. Apresentam maior porcentagem de MO seca para a amostra TSP, e menor porcentagem para a amostra TPR, estes dados são concordantes com os dados de FRX apresentados na tabela 5. Em consequência o teor de umidade da amostra TSP também é maior. A retenção de água é uma das boas características da MO de solos e sedimentos recentes para o cultivo de plantas.

Devido à porcentagem maior de MO na amostra TSP decidiu-se iniciar o estudo da nitrificação com esta amostra. Observa-se também que as amostras apresentam valores de matéria orgânica, por gravimetria, a 600 °C, pouco menores que os valores obtidos por perda ao fogo, a 1000 °C, pois nestas temperaturas há maior desidroxilação do material, e maior queima da matéria orgânica mais inerte (Tabela 7).

TABELA 7. PORCENTAGENS DE CINZAS E MATÉRIA ORGÂNICA EM BASE SECA DA TURFA DE SP, PR E DO XISTO RETORTADO (XR).

| Amostra | % Matéria orgânica em base seca | % CINZAS |
|---------|---------------------------------|----------|
| TSP     | 35,47                           | 64,53    |
| TPR     | 10,36                           | 89,64    |
| XR      | 11,93                           | 88,08    |

#### 4.1.5 Análise de C, H, N.

Na Tabela 8 são apresentadas as porcentagens de C, H e N das amostras TSP, TPR e XR, obtidas por análise elementar. Observa-se maior porcentagem de N na amostra TPR. Razões N/C e H/C mais elevadas são observadas na amostra TPR, e indicam estruturas orgânicas mais alifáticas (DEIANA, et al., 1990). A baixa razão H/C para o xisto retortado mostra que a matéria orgânica remanescente, após o processo de retortagem, é de estrutura preferencialmente aromática condensada (DEIANA, et al., 1990).

TABELA 8. ANÁLISES DE C, H, N DAS AMOSTRAS DAS TURFAS E DO XISTO RETORTADO, E SUAS RAZÕES.

| Amostra | Carbono % | Hidrogênio % | Nitrogênio % | % H/C | % N/C |
|---------|-----------|--------------|--------------|-------|-------|
| TSP     | 15,52     | 1,51         | 0,74         | 1,16  | 0,04  |
| TPR     | 6,13      | 1,16         | 0,86         | 2,25  | 0,12  |
| XR      | 7,33      | 0,53         | 0,28         | 0,85  | 0,03  |

#### 4.1.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Transmitância (FTIR).

Nos espectros de FTIR (Figura 14), das amostras das TSP, TPR e XR, observa-se banda larga e intensa centrada na região de  $3440\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento O-H de água e argilas. As bandas intensas e finas em  $3700$ ,  $3670$ ,  $3652\text{ cm}^{-1}$  atribuídas às hidroxilas externas, e  $3620\text{ cm}^{-1}$  atribuídas à hidroxila interna de caulinita, Figura 8 eixo c (OH interno) e figura 8 eixo a e b (eixo externo) (FROST, et. al., 2000b), estão presentes para as amostras de TPR (mais intensas) e TSP. Observam-se também bandas características de albita em  $800$  e  $780\text{ cm}^{-1}$  (WILSON, 1994) para a amostra de XR. Isto se correlaciona bem com os resultados das análises por XRD. Bandas em  $2920$  e em  $2855\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas a estiramento antissimétrico e simétrico de C-H alifático, são observadas para todas as amostras,

mas de forma menos intensa para a amostra XR, o que se correlaciona com os dados das razões H/C. As principais bandas dos espectros das turfas e xistos são listadas na Tabela 9.

TABELA 9. BANDAS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO OBSERVADAS NOS ESPECTROS DAS TURFAS E DOS XISTOS.

| <b>Número de onda<br/>(cm<sup>-1</sup>)</b> | <b>Atribuição</b>  |
|---|--|
| 3700  | Estiramento O-H externo de caulinita.  |
| 3652  | Estiramento O-H externo de caulinita.  |
| 3620  | Estiramento O-H interno de caulinita.  |
| 3520  | Estiramento O-H externo de caulinita.  |
| 3440  | Estiramentos O-H de caulinita e de H <sub>2</sub> O.   |
| 2920 – 2855                                 | Estiramento antissimétrico e simétrico de C-H alifático (-CH <sub>2</sub> ).   |
| 1620 – 1625                                 | Estiramento C=C de anel aromático; banda C=N de grupos azo (AZHAR, E.S. 1989). Deformação angular da H <sub>2</sub> O. |
| 1410 – 1450                                 | Estiramento C=C e C-C (anel aromático), deformação angular de CH <sub>2</sub> adjacente a carbonila.                   |
| 1380  | Deformação CH de CH <sub>3</sub> , estiramento C=O (COO <sup>-</sup> ).  |
| 1090  | Vibrações de deformação axial de C-N. Banda de estiramento Si-O de quartzo (WILSON, 1994).                             |
| 1010 – 1030                                 | Banda de estiramento Si-O (WILSON, 1994).  |
| ~910 – 790                                  | Deformação angular de Al-O-H de argilas.   |
| 690 – 470                                   | Deformações angulares de Si-O-Al, Si-O-Fe.   |

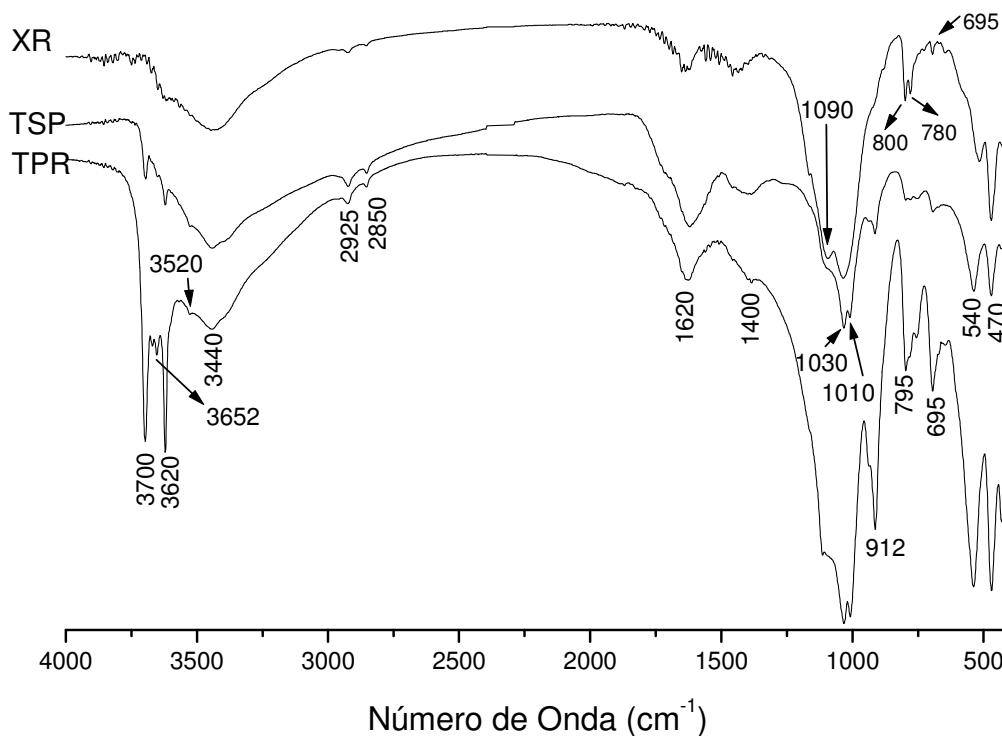


FIGURA 14. ESPECTRO DE INFRAVERMELHO PARA AS AMOSTRAS DE TURFAS, TPR E TSP E DO XISTO (XR).

#### 4.1.7 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).

Os espectros de EPR das amostras TSP, TPR e XR são vistos na Figura 15.

As duas amostras de turfa mostram linha larga de ressonância centrada em  $g \sim 2,2$  (3300 G) em maior intensidade para a TPR. Esta linha está relacionada com a presença de óxidos e oxi-hidróxidos de íons  $Fe^{3+}$ . A maior intensidade da linha para a TPR em comparação com a TSP correlaciona-se com as análises por XRF, vistas anteriormente. A amostra XR, ao contrário das amostras, TSP e TPR, não apresenta esta linha larga. Assim, os teores relativamente altos de ferro, determinados por XRF, devem estar sob a forma de íons  $Fe^{2+}$ , não detectável por espectroscopia de EPR. Isto indica mais uma diferença entre os dois tipos de sedimentos. O xisto corresponde a ambiente intensamente anóxico, (reduzido quimicamente), enquanto que as turfas correspondem a ambientes bem mais óxicos (oxidado quimicamente). Os valores de  $g = 4,3$  são típicos de absorções de íons  $Fe^{3+}$ , em alto spin, em simetria rômica distorcida, em complexos de esfera interna (ALLARD et. al., 2004). A presença dessa linha na amostra XR corresponde a baixos teores de íons  $Fe^{3+}$  em estruturas que os estabilizaram, “fossilizadas”, apesar do ambiente predominantemente redutor. O espectro de EPR da amostra XR exibe também sinal

de seis linhas, centrado em  $g = 2,0$  (Figura 15) atribuído a estrutura hiperfina ( $A \sim 90$  G) de íons  $Mn^{2+}$  ( $S = 5/2$ ), em complexos de esfera externa, ainda típicos de ambiente redutor (ALLARD et. al., 2002). O maior teor de Mn nesta amostra, por espectroscopia de EPR, confirma o que havia sido visto por espectrofotometria de absorção atômica.

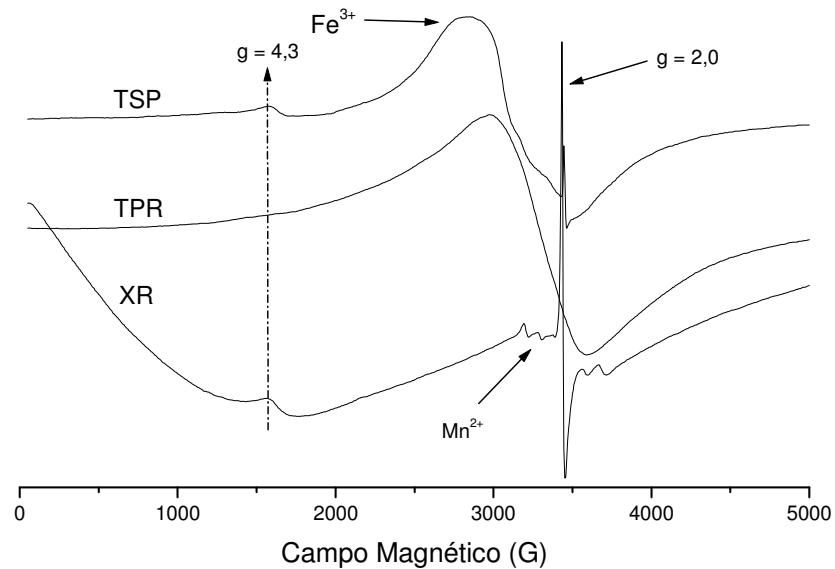


FIGURA 15. ESPECTRO DE EPR DAS AMOSTRAS DE TURFA DE SÃO PAULO (TSP), TURFA DO PARANÁ (TPR) E XISTO RETORTADO (XR) EM CAMPO MAGNÉTICO DE 5000 G E TEMPERATURA AMBIENTE ( $\sim 300$  K).

Os radicais livres orgânicos (RLO) indicados pela linha estreita em  $g \sim 2,00$ , para a amostra TSP apresentou valor de  $g = 2,0031$ , típico de RLO em *o,p*-semiquinonas. Para a amostra XR o valor de  $g = 2,0022$ , indica que nesta amostra, os RLO estão localizados no sistema  $\pi$  de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, longe de heteroátomos. Aqui, novamente, destaca-se o ambiente reduzido para a amostra XR, e oxidado para a amostra TSP. Na amostra TPR não foi possível calcular o teor de RLO devido à alta concentração de íons ferro presentes na amostra, como mostrado na Figura 15 onde se observa a linha larga bastante intensa de íons  $Fe^{3+}$ , em domínios concentrados nessa região do espectro.

O número de spin  $g^{-1}$  é calculado da seguinte forma:

$$S_{WP} \times n^{\circ} \text{ spin cm}^{-1}_A = S_A \times n^{\circ} \text{ spin cm}^{-1}_{WP}$$

$$N^{\circ} \text{ spin } g^{-1}_A = n^{\circ} \text{ spin } \text{cm}^{-1}_A \times h_A \times m_A^{-1}$$

Onde, S = área sob a linha de absorção de EPR das amostras de A, ou do padrão WP (weak pitch), h = altura em cm das amostras A dentro do tubo de EPR e m = massa (g) das amostras A.

Os teores de radicais livres encontrados para ácidos húmicos (AH) de solos são relativamente altos, variando de  $10^{17}$  a  $10^{18}$  spins  $g^{-1}$  (SENESI E SCHNITZER, 1997).

Os valores de spin  $g^{-1}$  apresentaram-se maiores para a amostra XR, quando comparados com os da amostra TSP como mostrado na Tabela 10.

TABELA 10. VALORES DE spin.g<sup>-1</sup> E g\* PARA AS AMOSTRAS DE TURFA DE SÃO PAULO (TSP), TURFA DO PARANÁ (TPR) E DO XISTO RETORTADO (XR).

| Amostra | spin.g <sup>-1</sup>  | G      |
|---------|-----------------------|--------|
| TSP     | $6,33 \times 10^{16}$ | 2,0031 |
| XR      | $4,83 \times 10^{17}$ | 2,0022 |
| TPR     | ND**                  | ND**   |

\*Corrigido com padrão interno de weak pitch (material orgânico escuro e denso derivado do petróleo)

\*\*ND = não determinado.

## 4.2 ÁCIDOS HÚMICOS (AH) DAS TURFAS.

### 4.2.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Transmitância (FTIR) dos ácidos húmicos (AH) das turfas estudadas.

As bandas dos espectros na região do infravermelho, dos AH aqui estudados, e obtidos pela extração com o método do PICOLLO et al. 2000, são compatíveis com aquelas encontradas na literatura (ROSA et al., 2000). As principais bandas dos espectros de AH são listadas na Tabela 11, e mostradas na Figura 16. Nos espectros de FTIR (Figura 16), as amostras de AH apresentaram uma banda larga e intensa, centrada na região de  $3400 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída a estiramentos O-H de grupos fenólicos e/ou carboxílicos com ligação hidrogênio e, ou, OH de álcoois e, ou, de H<sub>2</sub>O. Bandas em  $2916$  e a  $2846 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídas a estiramentos antissimétricos de C-H alifático (-CH<sub>2</sub>) (MIIKKI, et al. 1997). Espectros dos ácidos húmicos das turfas de SP e PR mostram-se semelhantes. As atribuições das demais bandas encontram-se na Tabela 11. Observa-se menor relação entre as bandas C=O de



carboxilatos ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ) e de C=O de ácidos carboxílicos ( $1710\text{ cm}^{-1}$ ) no AHTPR em relação ao AHTSP. Isto está correlacionando com a linha mais intensa em  $g = 4,3$  de  $\text{Fe}^{3+}$  no AHTSP (Figura 18) sugerindo que grupos carboxilatos sejam os ligantes de íons  $\text{Fe}^{3+}$  neste AH. Observa-se também que a banda de mineral Si-O-Al, Al e Mg ligado a O de argilas em  $620\text{ cm}^{-1}$  é observada na amostra AHTSP (Figura 16).

TABELA 11. BANDAS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO OBSERVADAS NOS ESPECTROS DE ÁCIDOS HÚMICOS DE TURFAS.

| Região ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Atribuição  |
|-----------------------------|---|
| ~3400                       | Estiramento OH de álcoois e/ou fenóis e/ou ácidos carboxílicos e/ou $\text{H}_2\text{O}$ . Estiramento N-H de amins e amidas. |
| ~3070                       | Estiramento de C-H de aromático.  |
| 2920 – 2846                 | Estiramento antissimétrico de C-H de alifáticos.  |
| 2500                        | banda de combinação de vibração C-O de COOH   |
| 2000                        | banda de combinação de vibração de C-O de carboidratos  |
| 1710                        | Estiramento C=O, de grupos carboxílicos e/ou carbonílicos;  |
| ~ 1606                      | Estiramento de anel aromático, ou C=O de carboxilatos;<br>Deformação angular da água.   |
| 1427                        | Deformação angular CH de alifáticos ( $-\text{CH}_2$ ; $-\text{CH}_3$ );  |
| 1400 – 1370                 | Deformação C-H ( $-\text{CH}_2$ ; $-\text{CH}_3$ ), estiramento simétrico do $\text{COO}^-$ ;                                 |
| 1250                        | Estiramento C-N de alifáticos, C-O de COOH.   |
| 1050                        | Estiramento Si-O (WILSON, 1994).  |
| 620                         | Banda de mineral Si-O-Al, Si-O-Fe, Al e Mg ligado a O de argilas. Deformação de O-Si-O.                                       |

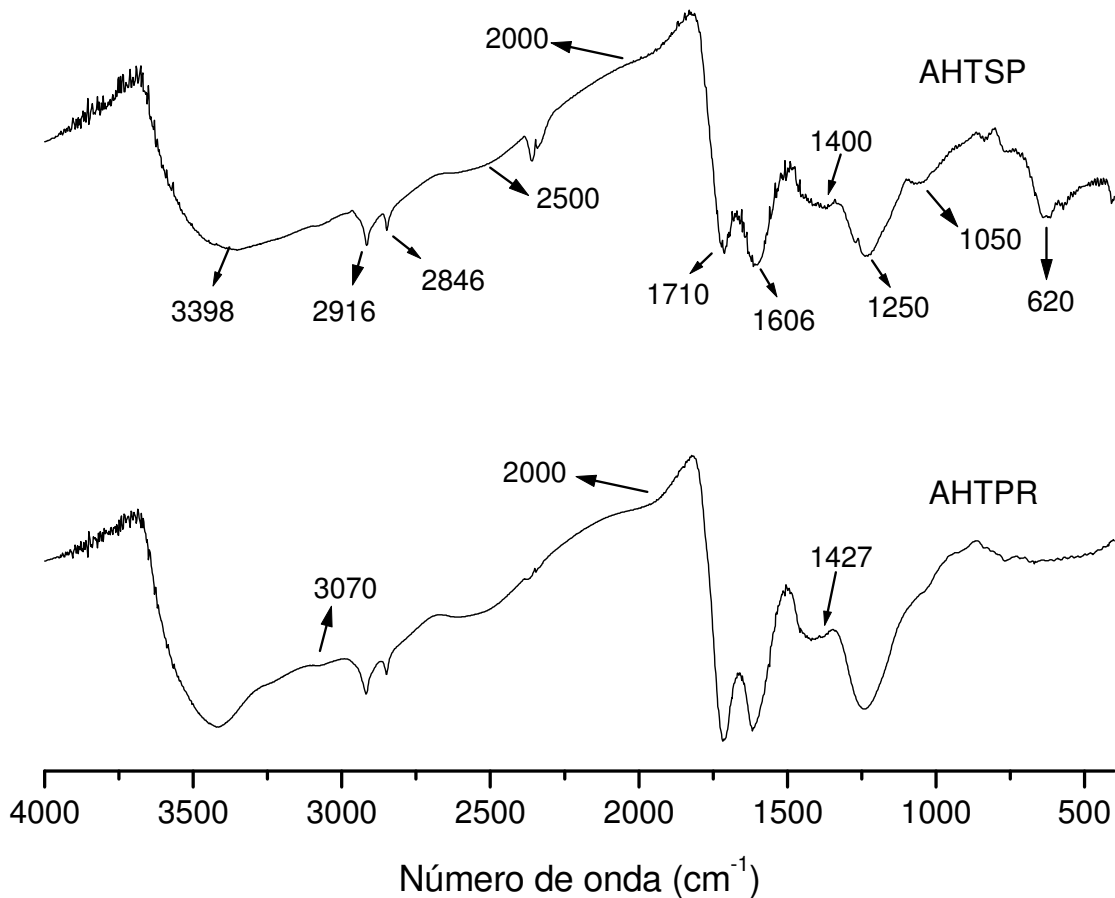


FIGURA 16. ESPECTRO DE INFRAVERMELHO POR TRANSMITÂNCIA DAS AMOSTRAS DE ÁCIDOS HÚMICOS DE TURFA DE SP (AHTSP) E PR (AHTPR).

A banda de combinação de ácidos carboxílicos em  $2500\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao primeiro sobreton da banda em  $1250\text{ cm}^{-1}$ , de estiramento C-O dessas funções. Por análise de FTIR conclui-se que os dois AH estudados possuem estruturas químicas com algumas pequenas diferenças.

#### 4.2.2 Espectroscopia no ultravioleta por reflectância difusa (DRUV-VIS) de amostras de ácidos húmicos (AH) de turfas.

Os espectros de DRUV-VIS, no estado sólido, dos AH das turfas apresentam variações constantes nas intensidades das bandas, típicas de SH (Figura 17). Os espectros se apresentam com características próprias e diferentes daqueles das amostras em solução. No estado sólido, além da extensão das conjugações, há a interação intermolecular por “empilhamento” próprio de estado sólido (FOKEN et al., 2000).

Transições de transferência de carga dos íons  $O^{2-}$  para os íons  $Fe^{3+}$ , LMCT, em estruturas de óxidos-hidróxidos de  $Fe^{3+}$ , são observadas entre 229 a 262 nm (SHERMAN e WAITE 1985; FUKAMACHI et al., 2007). Em algumas dessas estruturas, essas transições podem ser observadas nas regiões de 210 a 225 nm e 239 a 270 nm (SHERMAN e WAITE 1985). Observa-se que na Figura 17 as absorções em 215 e 255 nm para a amostra TPR (turfa sem extração de ácido húmico) são maiores do que para a amostra TSP, ou para os AH extraídos das turfas, indicando o maior teor de íons  $Fe^{3+}$  na TPR (análises por XRF e EPR), e que uma grande parte destes óxidos e óxido-hidróxidos de  $Fe^{3+}$  foram removidos quando da extração dos AH.

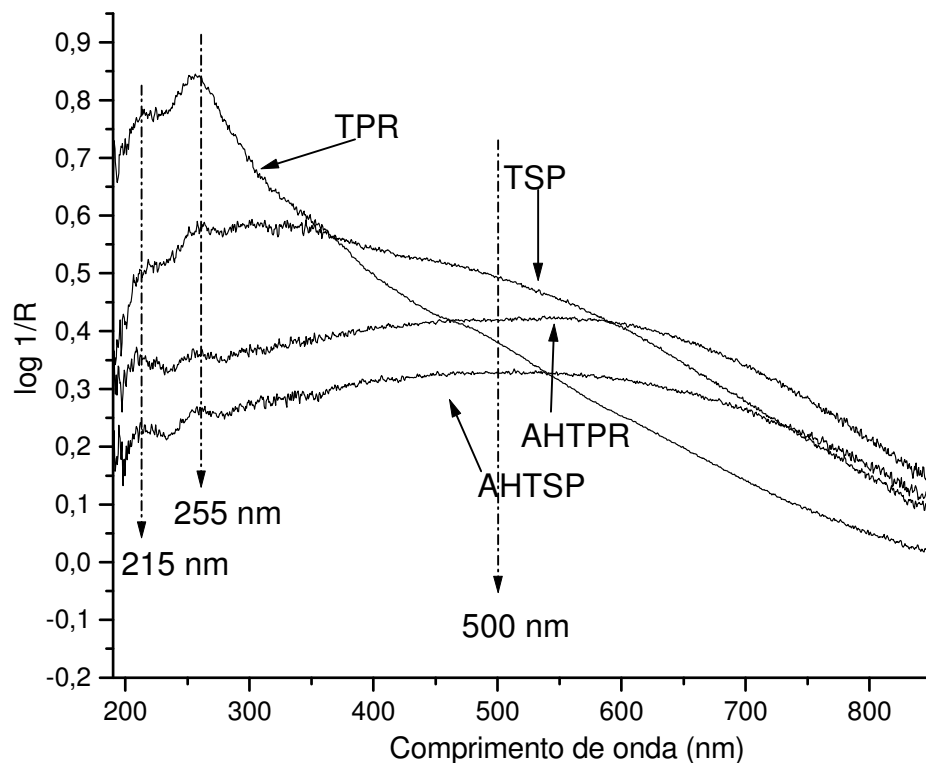


FIGURA 17. ESPECTRO DE ULTRAVIOLETA VISÍVEL POR REFLECTÂNCIA DIFUSA DOS ÁCIDOS HÚMICOS DAS TURFAS DO PARANÁ (AHTPR) E DE SÃO PAULO (AHTSP) E DAS TURFAS DO PARANÁ (TPR) E DE SÃO PAULO (TSP).

O maior teor de íons  $Fe^{3+}$  na amostra TPR acarreta na absorção em 500 nm, típica de transições, d-d,  ${}^6A_1 + {}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1(4G) + {}^4T_1(4G)$  de pares Fe-Fe (SHERMAN, et. al. 1985).

### 4.2.3 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) dos ácidos húmicos (AH) das turfas.

Os espectros de EPR em campo magnético de 5000 G, a 77 K são mostrados na Fig. 18.

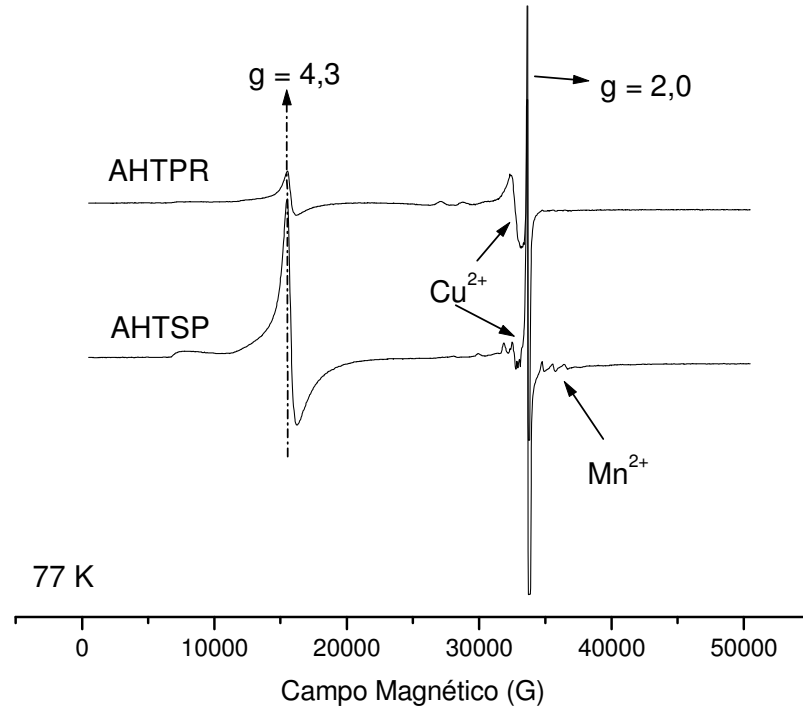


FIGURA 18. ESPECTRO DE EPR DAS AMOSTRAS DE ÁCIDO HÚMICO DAS TURFAS DE SÃO PAULO (AHTSP) E DO PARANÁ (AHTPR) A 77 K.

Os espectros em temperatura de  $N_2$  líquido (77 K) praticamente não mostraram a linha larga devida aos domínios concentrados de íons  $Fe^{3+}$  ( $g \sim 2$ ), e o correspondente aumento da intensidade da linha em  $g = 4,3$ , devida aos íons  $Fe^{3+}$  em domínios diluídos. A amostra AHTPR apresenta menor intensidade da linha em  $g = 4,3$  correspondente aos domínios diluídos de íons  $Fe^{3+}$ . A diminuição do teor de ferro trivalente em domínios concentrados das amostras, AHTPR e AHTSP, em comparação com as amostras das turfas (item 4.1.7) indica que estes íons  $Fe^{3+}$  estão ligados à estruturas inorgânicas das turfas. Nos AH, AHTPR e AHTSP, os íons  $Fe^{3+}$  devem formar estruturas de quelatos com grupos *orto*-difenolatos e, ou carboxilatos (BUDZIAK, et al. 2004). Isto faria com que os íons  $Fe^{3+}$  ficassem mais afastados uns dos outros, o que corresponderia à diminuição de intensidade da banda larga em  $g \sim 2$ , e aumento da intensidade da linha fina em  $g \sim 4,3$  (SENESI, 1990; GUIMARÃES, 1997; MANGRICH, et. al., 2000; GONÇALVES, et. al., 2000;

GUIMARÃES, et. al., 2001). As duas amostras apresentam ainda linhas típicas de íons Cu(II) e Mn(II) que serão analisadas abaixo com os espectros em menor faixa de campo magnético (Fig. 20).

Os radicais livres orgânicos (RLO) das amostras de AH apresentaram valores de  $g$  variando em 2,0033 e 2,0034, típicos de radical livre próximo a heteroátomo em estruturas orgânicas, possivelmente de estruturas de *orto-para*-semiquinonas. Os dados de teores de RLO por grama de AH e de spin  $g^{-1}$  também são apresentados na Tabela 12.

TABELA 12. VALORES DE Spin. $g^{-1}$  E  $g$  (CORRIGIDO COM PADRÃO INTERNO DE WEAK PITCH (MATERIAL ORGÂNICO ESCURO E DENSO DERIVADO DO PETRÓLEO) PARA AS AMOSTRAS DE ÁCIDOS HÚMICOS DE TURFAS DO PARANÁ (AHTPR) E SÃO PAULO (AHTSP).

| Amostra | RLO - Spin $g^{-1}$   | $g$    |
|---------|-----------------------|--------|
| AHTPR   | $9,83 \times 10^{16}$ | 2,0033 |
| AHTSP   | $2,11 \times 10^{17}$ | 2,0034 |

Os teores de RLO se apresentam muito semelhantes entre si. O valor um pouco maior para a amostra AHTSP que para a amostra AHTPR, pode ser conseqüência da menor interação entre *orto*-fenolatos, bases duras de Pearson, (HUHEEY, 1972) formadores de *orto*-semiquinonas, com íons metálicos  $Fe^{3+}$  e, ou,  $Al^{3+}$ , ácidos duros de Pearson, na amostra AHTSP. Estas interações tanto eliminariam o RLO quanto  $Fe^{3+}$  paramagnéticos, o que se verifica para a amostra AHTPR (Fig. 18 e 19, Tab. 12).

Os espectros de EPR dos AH na região do RLO são apresentados na Figura 19, e os espectros dos AH centrados em 3500 G, com faixa de varredura de 2000 G com detalhes das absorções de  $Mn^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  são apresentados na Figura 20.

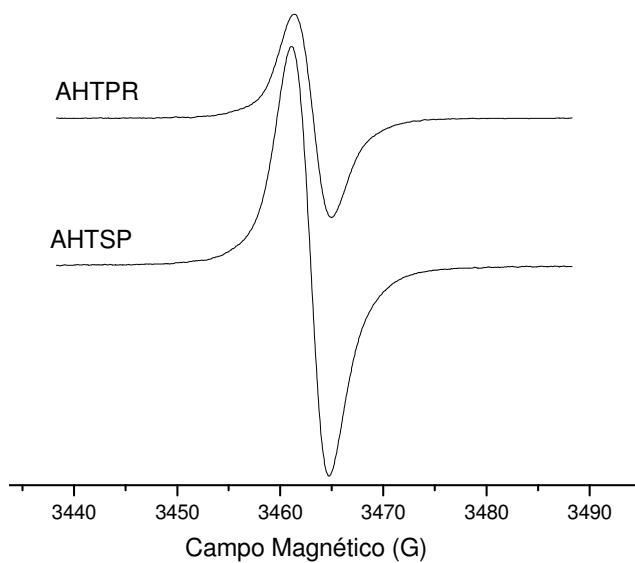


FIGURA 19. ESPECTRO DE EPR DAS AMOSTRAS DE ÁCIDO HÚMICO DE SÃO PAULO (AHTSP) E PARANÁ (AHTPR) EM TEMPERATURA AMBIENTE E A 50 G. REGIÃO DO RADICAL LIVRE ORGÂNICO.

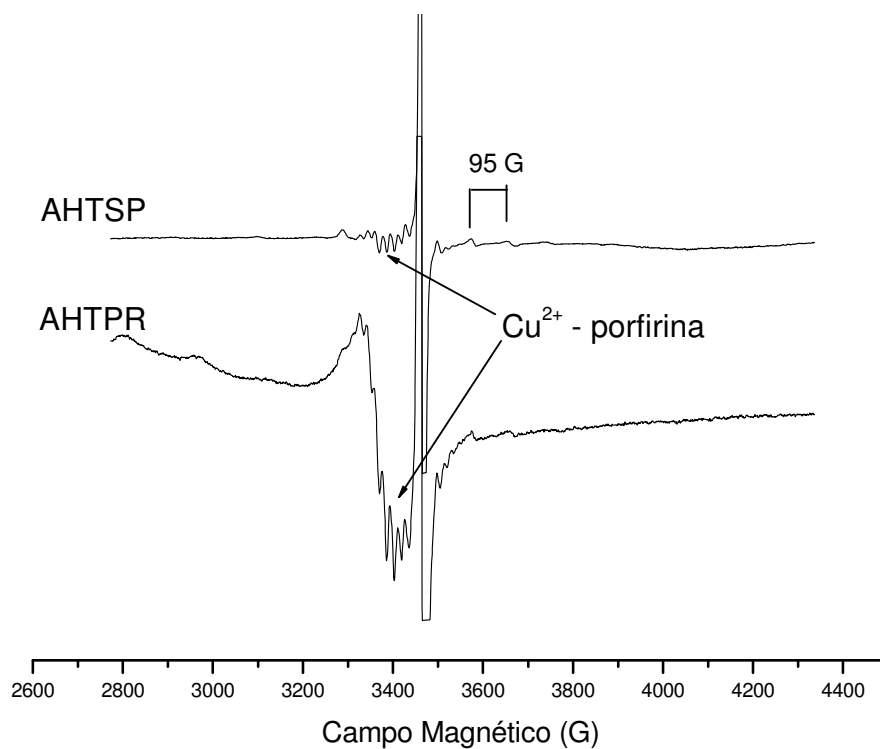


FIGURA 20. ESPECTRO DE EPR DAS AMOSTRAS DE ÁCIDO HÚMICO DE SÃO PAULO (AHTSP) E PARANÁ (AHTPR) EM TEMPERATURA AMBIENTE, EM 2000 G.

Vários trabalhos da literatura indicam que o íon Mn(II) se liga aos grupos funcionais oxigenados dos ácidos húmicos como complexo de esfera externa. Desse

modo, os íons Mn(II) são mais móveis e trocáveis nos solos e sedimentos (MACBRIDE, 1978).

A Figura 20 mostra ainda multipletos de linhas típicas de estruturas de complexos, Cu(II) – porfirinas (MANGRICH et al., 1998, GUIMARÃES, et al. 2001). Esses complexos de Cu(II) - porfirinas são bastante estáveis e apresentam resistência mesmo à lavagem com ácidos. Biologicamente as estruturas de porfirinas são originárias da clorofila de plantas e incorporadas na estrutura das substâncias húmicas (MANGRICH, et al. 1998; SENESI 1990; GUIMARÃES, et al. 2001). Os espectros apresentam absorções na região de  $g \sim 2,0$  e são típicos da presença de íons Cu(II), em complexos de esfera interna com ligantes em coordenação quadrado planar (distorção octaédrica) (MANGRICH et al., 1998; Guimarães et al., 2001). Os spins nucleares de ambos os isótopos do cobre,  $^{63}\text{Cu}$  e  $^{65}\text{Cu}$ , têm valores de  $I = 3/2$ , levando o espectro de EPR a resolução em 4 linhas,  $(2 \times 3/2 + 1)$ . Para amostras sólidas, ou em solventes viscosos, o espectro apresenta anisotropia, com um espectro paralelo ( $g_{//}$ ,  $A_{//}$ ) e um perpendicular ( $g_{\perp}$ ,  $A_{\perp}$ ). No entanto, somente a ressonância em  $g_{//}$  é, geralmente, resolvida em um quadrupletto, enquanto que a ressonância em  $g_{\perp}$  mostra resolução muito raramente (SENESI, 1990; GUIMARÃES, et al. 2001).

### **4.3 ANÁLISE DA TURFA SP (TSP) e DO XISTO RETORTADO, NATURAIS E NITRADOS.**

Nesta etapa são estudadas as nitrações/oxidações da turfa TSP inteira (sem extração de AH), e do xisto retortado. A amostra TPR não foi considerada em razão do seu baixo teor de matéria orgânica (MO).

#### **4.3.1 Análise elementar de C, H, N.**

Os resultados da composição elementar para avaliação das reações de nitração/oxidação obtidas nas diferentes combinações de temperatura e tempo da reação e concentração do  $\text{HNO}_3$ , são mostrados na Tabela 13.

TABELA 13. ANÁLISES DE C, H, N DAS AMOSTRAS DAS TURFAS NITRADAS E ORIGINAL E SUAS RAZÕES, DESCONTANDO UMIDADE E CINZAS.

| <b>Amostra</b> (temperatura, tempo, concentração) | <b>C %*</b> | <b>H %*</b> | <b>N %*</b> | <b>O %**</b> | <b>Razão H/C</b> | <b>Razão C/N</b> | <b>Razão C/O</b> |
|---|-------------|-------------|-------------|--------------|------------------|------------------|------------------|
| TSP   | 43,76       | 4,24        | 2,07        | 49,9         | 1,15             | 25               | 1,17             |
| TN1 (40°C, 6 h, 1 mol L <sup>-1</sup> )           | 46,57       | 4,58        | 1,16        | 47,7         | 1,17             | 50               | 1,30             |
| TN2 (60°C, 6 h, 1 mol L <sup>-1</sup> )           | 37,85       | 3,30        | 1,73        | 57,1         | 1,04             | 25               | 0,88             |
| TN3 (40°C, 12h, 1 mol L <sup>-1</sup> )           | 55,84       | 5,12        | 1,61        | 37,4         | 1,09             | 33               | 1,99             |
| TN4 (60°C, 12h, 1 mol L <sup>-1</sup> )           | 41,84       | 3,54        | 1,94        | 52,7         | 1,01             | 25               | 1,06             |
| TN5 (40°C, 6h, 6 mol L <sup>-1</sup> )            | 44,36       | 3,86        | 2,14        | 49,6         | 1,04             | 25               | 1,19             |
| TN6 (60°C, 6h, 6 mol L <sup>-1</sup> )            | 41,40       | 3,62        | 2,42        | 52,6         | 1,04             | 20               | 1,05             |
| TN7 (40°C, 12h, 6 mol L <sup>-1</sup> )           | 57,09       | 5,45        | 2,58        | 34,9         | 1,14             | 25               | 2,18             |
| TN8 (60°C, 12h, 6 mol L <sup>-1</sup> )           | 40,64       | 3,45        | 2,18        | 53,7         | 1,01             | 20               | 1,01             |
| TN9 (50°C, 9h, 3 mol L <sup>-1</sup> )            | 45,26       | 3,82        | 2,83        | 48,1         | 1,01             | 20               | 1,25             |
| XR  | 61,40       | 4,40        | 2,30        | 31,9         | 0,85             | 33               | 2,56             |
| XN1 (40°C, 6 h, 1 mol L <sup>-1</sup> )           | 62,15       | 6,50        | 6,24        | 25,1         | 1,25             | 11               | 3,30             |
| XN2 (60°C, 6 h, 1 mol L <sup>-1</sup> )           | 63,66       | 2,56        | 5,41        | 28,4         | 0,48             | 14               | 2,99             |
| XN3 (40°C, 12h, 1 mol L <sup>-1</sup> )           | 65,05       | 3,98        | 2,60        | 28,4         | 0,73             | 33               | 3,05             |
| XN4 (60°C, 12h, 1 mol L <sup>-1</sup> )           | 64,17       | 3,06        | 6,79        | 26,0         | 0,57             | 11               | 3,29             |
| XN5 (40°C, 6h, 6 mol L <sup>-1</sup> )            | 67,35       | 3,14        | 5,57        | 23,9         | 0,55             | 14               | 3,75             |
| XN6 (60°C, 6h, 6 mol L <sup>-1</sup> )            | 56,54       | 6,16        | 6,33        | 31,0         | 1,30             | 10               | 2,43             |
| XN7 (40°C, 12h, 6 mol L <sup>-1</sup> )           | 56,83       | 4,11        | 3,23        | 35,8         | 0,86             | 20               | 2,11             |
| XN8 (60°C, 12h, 6 mol L <sup>-1</sup> )           | 63,49       | 4,15        | 6,29        | 26,1         | 0,78             | 11               | 3,24             |
| XN9 (50°C, 9h, 3 mol L <sup>-1</sup> )            | 45,35       | 2,68        | 3,60        | 48,4         | 0,70             | 14               | 1,25             |

\* C, H, N calculado com base em matéria orgânica seca.

\*\* Oxigênio calculado por diferença de 100%.

Para as amostras da turfa, observa-se aumento nas porcentagens de nitrogênio, e nos valores das razões C/N para todas as reações com ácido nítrico mais concentrado (6 mol L<sup>-1</sup>). As amostras de xisto apresentaram sempre aumento do teor de N, mesmo para as reações com ácido nítrico diluído (1 mol L<sup>-1</sup>).

A amostra TN9, com concentração de ácido nítrico de 3 mol L<sup>-1</sup>, pode ser considerada como sendo o melhor ponto da nitrificação da turfa.



### 4.3.2 Análise de nitrogênio total por Kjeldahl

A análise de Kjeldahl é muito utilizada para determinação de nitrogênio total em solos, proteínas, etc. O nitrogênio pode ser encontrado na matéria orgânica e nos fertilizantes orgânicos nas formas: orgânica, amônio e nitrato. Nas formas orgânica e amoniacal, como nas amidas e cianamidas e compostos nitrogenados complexos (proteínas, aminoácidos, etc). Os resultados obtidos para determinação de nitrogênio total por Kjeldahl encontram-se listados na Tabela 14. No geral os resultados aqui apresentados foram semelhantes aos determinados por análise elementar (Tab. 13). Concluiu-se que isto foi devido a dificuldade de redução total de algumas formas de nitrogênio oxidado, como o dos grupos nitro,  $\theta$ -NO<sub>2</sub>, na turfa e nas amostras nitradas/oxidadas.

TABELA 14. DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO TOTAL POR KJELDAHL, SEM DESCONTAR MATÉRIA INORGÂNICA.

| AMOSTRA | % NITROGÊNIO TOTAL * | AMOSTRA | % NITROGÊNIO TOTAL * |
|---------|----------------------|---------|----------------------|
| TSP     | 1,80                 | XR      | 3,02                 |
| TN1     | 2,11                 | XN1     | 3,86                 |
| TN2     | 2,17                 | XN2     | 5,45                 |
| TN3     | 2,09                 | XN3     | 4,27                 |
| TN4     | 2,17                 | XN4     | 5,28                 |
| TN5     | 2,34                 | XN5     | 4,02                 |
| TN6     | 2,17                 | XN6     | 4,53                 |
| TN7     | 2,09                 | XN7     | 3,60                 |
| TN8     | 1,72                 | XN8     | 5,70                 |
| TN9     | 2,48                 | XN9     | 2,93                 |

\* Calculado com base em matéria orgânica seca.

### 4.3.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) por Transmitância da turfa de SP e do xisto retornado, e das suas nitrações.

Nos espectros de FTIR (Figura 21), observa-se que as amostras das turfas, nitradas e não nitradas apresentaram banda estreita e intensa em  $3695$  e  $3620\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento O-H de caulinita das estruturas das turfas.

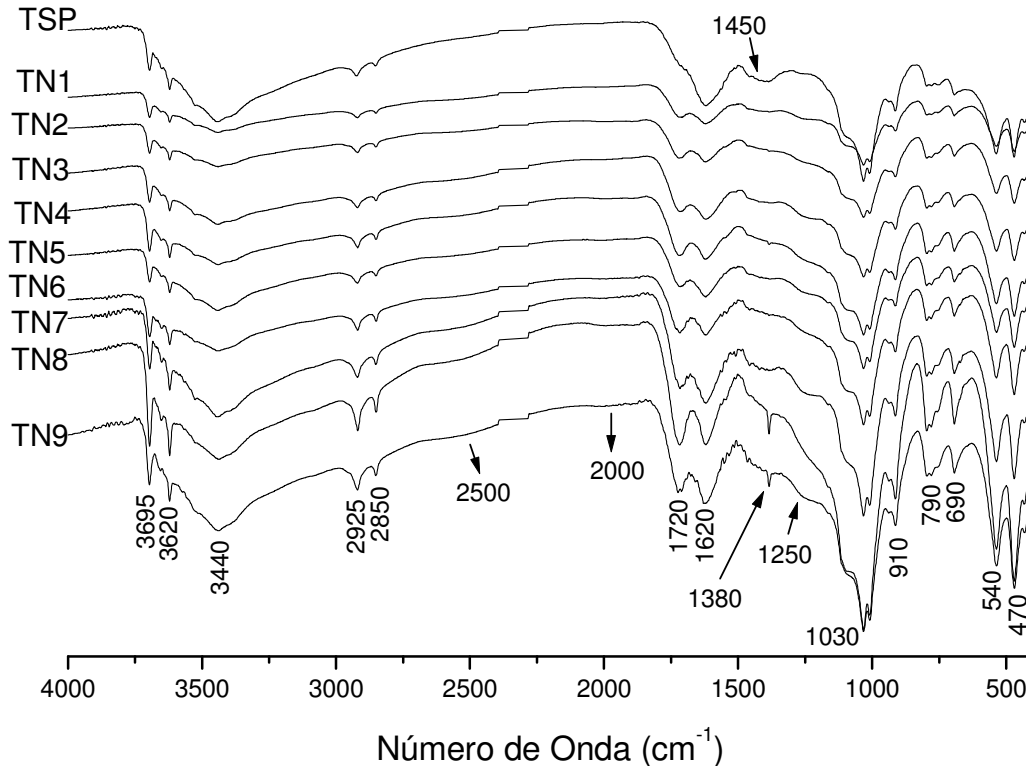


FIGURA 21. ESPECTRO DE INFRAVERMELHO NORMALIZADOS DAS AMOSTRAS DE TURFAS NITRADAS E NÃO NITRADA DE SÃO PAULO.

A banda larga em  $3440\text{ cm}^{-1}$  é devida ao estiramento de grupos O-H, principalmente de estruturas de água. Bandas em  $2925$  e  $2850$  são atribuídas a estiramento antissimétrico de C-H alifático (MIIKKI, et al. 1997), e são observadas para todas as amostras. Merecem destaque as bandas nas amostras TN em  $2500\text{ cm}^{-1}$  (sobretom de  $1250\text{ cm}^{-1}$ , atribuída a estiramentos C-O de ácidos carboxílicos), e  $1720\text{ cm}^{-1}$ , de estiramentos C=O de ácidos carboxílicos. Estas últimas bandas não estavam presentes no espectro da turfa não nitrada (Fig. 21).

Em  $1620 - 1625\text{ cm}^{-1}$  observa-se banda de estiramento C=C de anel aromático, estiramento de grupos C=N (AZHAR, E.S. et al. 1989; SILVERSTEIN,

1979). Bandas em  $1525\text{ cm}^{-1}$  correspondem a estiramento C=C de anéis aromáticos, e deformação CH de  $\text{CH}_3$  (SILVERSTEIN, 1979) (Fig. 21).

Em  $1380\text{ cm}^{-1}$  observa-se banda de deformação HCH de grupos  $\text{CH}_3$ , estiramento C=O de carboxilatos ( $\text{COO}^-$ ); estiramento simétrico de grupos nitro em aromáticos. (AZHAR, E.S. et al. 1989; SILVERSTEIN, 1979). Na região de  $1340 - 1250\text{ cm}^{-1}$  as bandas são de vibração simétrica de grupos N-O de funções  $\text{NO}_2$  (SILVERSTEIN, 1979) (Fig. 21).

Em  $1025 - 1030\text{ cm}^{-1}$  observa-se banda de estiramento grupos Si-O (WILSON, 1994) (Fig. 21).

Na região de  $910$  a  $790\text{ cm}^{-1}$  observa-se banda de deformação angular de grupos Al-O-H de argilas (SILVERSTEIN, 1979). E em  $690$  a  $470\text{ cm}^{-1}$  observam-se bandas de estiramentos, Si-O-Al e de Si-O-Fe, de argilas (Fig. 21).

Na região de  $1450\text{ cm}^{-1}$  para a amostra TSP, observa-se que diminuem as intensidades durante as nitrações. É observada para as amostras TN8 e TN9, uma banda fina em  $1380\text{ cm}^{-1}$  típica de íons nitrato. As bandas em  $1450\text{ cm}^{-1}$  e  $1620\text{ cm}^{-1}$  são típicas de grupos  $\text{COO}^-$ . Com a nitração surgem os grupos carboxílicos ( $\text{COOH}$ ) ( $1250, 1720, 2500\text{ cm}^{-1}$ ) por oxidação do material pelo  $\text{HNO}_3$  e/ou por protonação dos grupos  $\text{COO}^-$ . Estes grupos carboxílicos, bases duras de Pearson, têm importante função no solo, na quelação de íons como  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , evitando que eles sejam lixiviados, principalmente os íons  $\text{Al}^{3+}$ , extremamente tóxicos para plantas e animais. Ao isolarem estes íons metálicos, os grupos carboxílicos evitam também que os mesmos fixem, por complexação, íons fosfatos, importantes nutrientes de plantas, e também bases duras de Pearson.

As principais bandas de absorção dos espectros de xisto não nitrado e dos xistos nitrados foram descritos anteriormente e são mostrados na Figura 22.

Nos espectros de FTIR (Figura 22), as amostras de xisto nitradas, e não nitrada, apresentaram banda estreita em  $3625\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à estiramentos O-H (Al-O-H e Fe-O-H) de argilas e banda larga centrada na região de  $3415\text{ cm}^{-1}$ , atribuída, principalmente a grupos O-H, com Ligações Hidrogênio, de água, hidróxidos metálicos e argilas. Observa-se uma banda muito pequena em  $1720\text{ cm}^{-1}$ , após a reação de nitração, devido a poucas estruturas orgânicas oxigenadas. Esta pequena absorção em  $1720\text{ cm}^{-1}$  deve estar relacionada a estruturas de quinonas. Por espectroscopia de EPR, verificou-se que o fator g da absorção de RLO passava

de,  $g = 2,0022$ , referentes a radicais livres em estruturas aromáticas na amostra XR, para,  $g = 2,0033$ , referente a RLO em semiquinonas. Observa-se também um pequeno alargamento da banda em  $1080$  e  $1025\text{ cm}^{-1}$  durante as nitrações, que são referentes a estiramentos de grupos Si-O de argilas e silicatos.

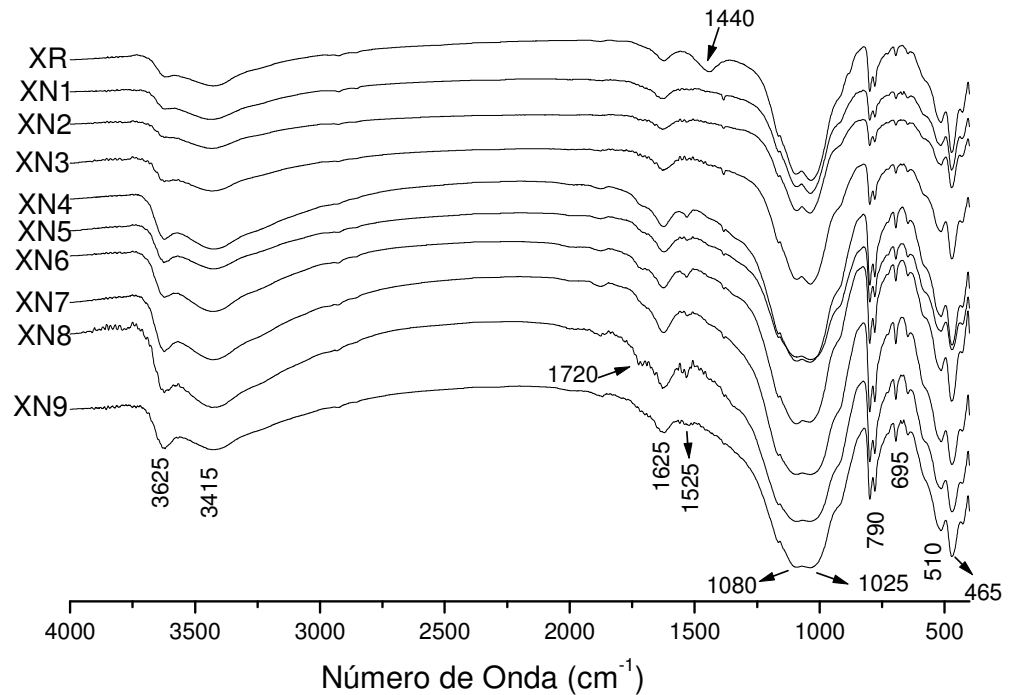


FIGURA 22. ESPECTRO DE INFRAVERMELHO NORMALIZADOS DAS AMOSTRAS DE XISTO RETORTADO NITRADOS E NÃO NITRADO.

#### 4.3.4 Espectroscopia no ultravioleta-visível por reflectância difusa (DRUV-VIS).

As amostras de TSP e de XR nitrados, apresentam minerais de estruturas do tipo goetita e hematita, constituídas de cadeias duplas de octaedros, compartilhados entre si por vértices, utilizando  $O^{2-}$  apicais.

Observa-se absorções na região de 210 a 270 nm de banda de transferência de carga ligante metal (LMCT) ( $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ ) (SHERMAN, et. al. 1985), Em alguns óxido-hidróxidos de  $Fe^{3+}$  essas transições podem ser observadas nas regiões de 210 a 225 nm e 239 a 270 nm (MANGRICH et al., 2007a).

Por espectroscopia DRUV-VIS verificou-se apenas que as estruturas de óxidos de ferro permanecem depois das reações de nitração/oxidação.

#### 4.3.5 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).

Os espectros de EPR em campo magnético de 5000 G, em temperatura ambiente para as TSP nitradas e não nitrada são mostrados na Fig. 23.

Os espectros em temperatura ambiente mostram linha larga de menor intensidade, devida aos domínios concentrados de íons  $\text{Fe}^{3+}$  ( $g$  em torno de 2) para a amostra TN8. Já a amostra TN9 apresenta essa linha larga de maior intensidade entre as amostras TN estudadas. A diminuição do teor de ferro trivalente em domínios concentrados deve ser consequência da quelação dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  pelas estruturas de catecolatos formados principalmente na nitração. (SENESI, 1990). Prováveis ligantes para formar estruturas de quelatos seriam os grupos *orto*-fenolatos - carboxilatos. Isto faria com que os íons  $\text{Fe}^{3+}$  ficassem mais afastados uns dos outros, o que corresponderia à diminuição de intensidade da banda larga. (SENESI, 1990; GUIMARÃES, 1997; MANGRICH et al., 2000; GONÇALVES et al., 2000; GUIMARÃES et al., 2001).

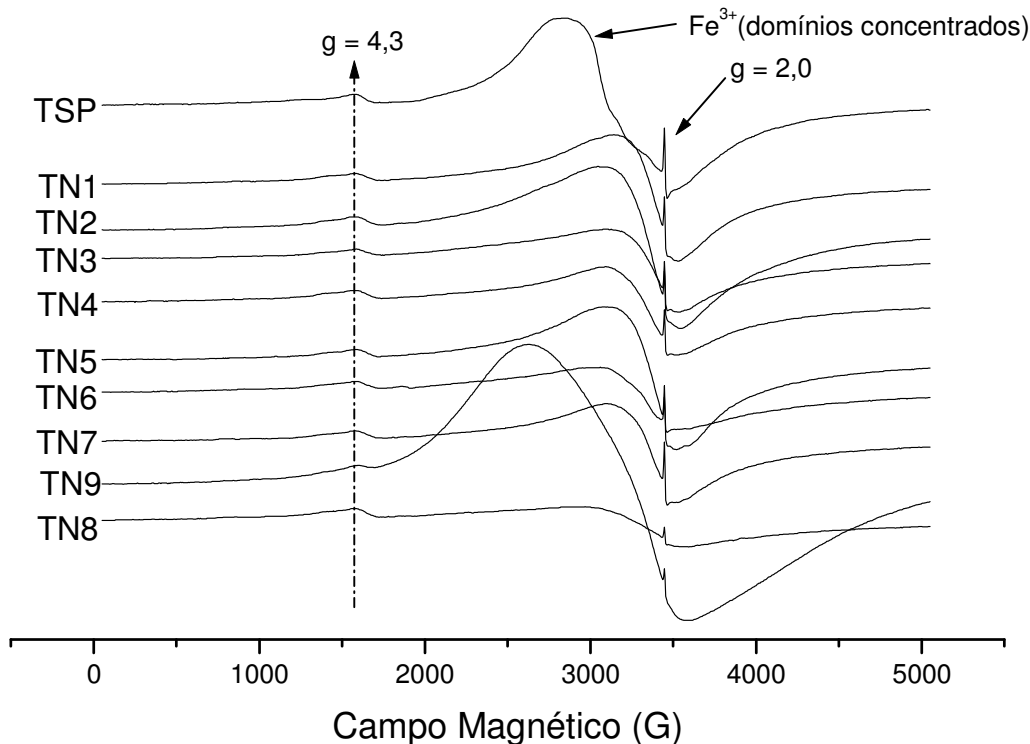


FIGURA 23. ESPECTRO DE EPR NORMALIZADOS DAS AMOSTRAS DE TURFAS NITRADAS E NÃO NITRADA A 5000 G E TEMPERATURA AMBIENTE.

Os valores de spin  $g^{-1}$  apresenta-se maior para a amostra TN1 ( $6,52 \times 10^{16}$  spin  $g^{-1}$ ) e menor para a amostra TN8 ( $1,96 \times 10^{16}$  spin  $g^{-1}$ ) (Tab. 15). Os radicais livres orgânicos (RLO) das amostras nitradas/oxidadas apresentaram valores de  $g$

variando entre 2,0029 a 2,0031, típicos de RLO em átomos de oxigênio. A reação da amostra XR com  $\text{HNO}_3$  leva o RLO para estruturas de semiquinonas ( $g \sim 2,0030$ ).

TABELA 15. VALORES DE  $\text{spin.g}^{-1}$  E  $g$  (CORRIGIDO COM PADRÃO INTERNO DE WEAK PITCH) PARA AS AMOSTRAS DE TURFAS DE SÃO PAULO (TSP), E DO XISTO RETORTADO NITRADOS E NÃO NITRADOS.

| Amostra (temperatura, tempo, concentração) | $\text{spin.g}^{-1}$  | $g$    |
|--|-----------------------|--------|
| TSP  | $6,33 \times 10^{16}$ | 2,0031 |
| TN1 (40°C, 6 h, 1 mol L <sup>-1</sup> )    | $6,52 \times 10^{16}$ | 2,0029 |
| TN2 (60°C, 6 h, 1 mol L <sup>-1</sup> )    | $5,49 \times 10^{16}$ | 2,0029 |
| TN3 (40°C, 12h, 1 mol L <sup>-1</sup> )    | $4,28 \times 10^{16}$ | 2,0029 |
| TN4 (60°C, 12h, 1 mol L <sup>-1</sup> )    | $4,23 \times 10^{16}$ | 2,0029 |
| TN5 (40°C, 6h, 6 mol L <sup>-1</sup> )     | $6,22 \times 10^{16}$ | 2,0030 |
| TN6 (60°C, 6h, 6 mol L <sup>-1</sup> )     | $3,38 \times 10^{16}$ | 2,0030 |
| TN7 (40°C, 12h, 6 mol L <sup>-1</sup> )    | $5,41 \times 10^{16}$ | 2,0030 |
| TN8 (60°C, 12h, 6 mol L <sup>-1</sup> )    | $1,96 \times 10^{16}$ | 2,0030 |
| TN9 (50°C, 9h, 3 mol L <sup>-1</sup> )     | $5,60 \times 10^{16}$ | 2,0031 |
| XR   | $4,83 \times 10^{17}$ | 2,0022 |
| XN1 (40°C, 6 h, 1 mol L <sup>-1</sup> )    | $4,19 \times 10^{17}$ | 2,0027 |
| XN2 (60°C, 6 h, 1 mol L <sup>-1</sup> )    | $2,96 \times 10^{17}$ | 2,0030 |
| XN3 (40°C, 12h, 1 mol L <sup>-1</sup> )    | $3,79 \times 10^{17}$ | 2,0029 |
| XN4 (60°C, 12h, 1 mol L <sup>-1</sup> )    | $3,11 \times 10^{17}$ | 2,0030 |
| XN5 (40°C, 6h, 6 mol L <sup>-1</sup> )     | $2,61 \times 10^{17}$ | 2,0030 |
| XN6 (60°C, 6h, 6 mol L <sup>-1</sup> )     | $2,20 \times 10^{17}$ | 2,0031 |
| XN7 (40°C, 12h, 6 mol L <sup>-1</sup> )    | $2,65 \times 10^{17}$ | 2,0030 |
| XN8 (60°C, 12h, 6 mol L <sup>-1</sup> )    | $1,84 \times 10^{17}$ | 2,0031 |
| XN9 (50°C, 9h, 3 mol L <sup>-1</sup> )     | $4,73 \times 10^{17}$ | 2,0031 |

A amostra TN9 mostra espectro de EPR típico de alto teor de íons  $\text{Fe}^{3+}$  em domínios concentrados. Isto deve ter ocorrido devido a oxidação de íons  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  e redução de  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NO}$ .

Os espectros de EPR em campo magnético de 5000 G, em temperatura ambiente das amostras de xisto retortado nitrado e não nitrado são mostrados na Figura 24.

A diminuição de intensidade da linha larga em  $g \sim 2$ , e aumento da intensidade da linha fina em  $g \sim 4,3$  para a amostra XN4, indica que os óxidos e oxi-hidróxidos de  $Fe^{3+}$  isolados ou associados na parte interna ou superficial de argilas ficam mais afastados uns dos outros após a nitratação (da SILVA, 2001). Isto pode ter ocorrido por oxidação de ferro em domínios diluídos, ou devido à lixiviação de íons  $Fe(III)$  pelo  $HNO_3$  usado na reação. Comparando-se os espectros XN com o da amostra XR observa-se que ocorreu intensa oxidação de íons  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  durante as reações de nitratação.

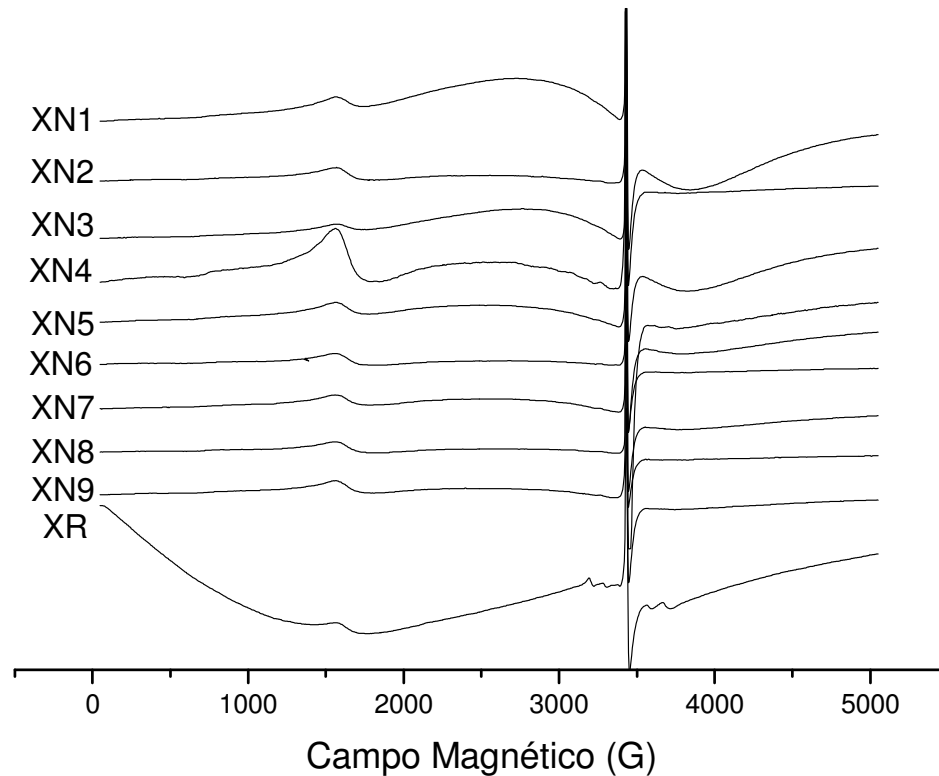


FIGURA 24. ESPECTRO DE EPR NORMALIZADO DAS AMOSTRAS DE XISTO NITRADAS E NÃO NITRADA A 5000 G E TEMPERATURA AMBIENTE.

Os radicais livres orgânicos (RLO) das amostras de xisto apresentaram valores de  $g$  variando em torno de 2,0030, típicos de RLO de semiquinonas. Na amostra XR,  $g = 2,0022$ , o RLO é típico de estrutura aromática longe de heteroátomo (sistema  $\pi$ ), conforme já dito. Os dados de teores de RLO por grama de amostra são apresentados na Figura 25 e Tabela 15. Os valores de spin  $g^{-1}$  apresentam-se maiores para a amostra XR, ( $4,83 \times 10^{17}$  spin  $g^{-1}$ ) e pouco menores para a amostra XN8 ( $1,84 \times 10^{17}$  spin  $g^{-1}$ ). Todos são maiores que os teores de RLO das amostras de turfas nitradas.

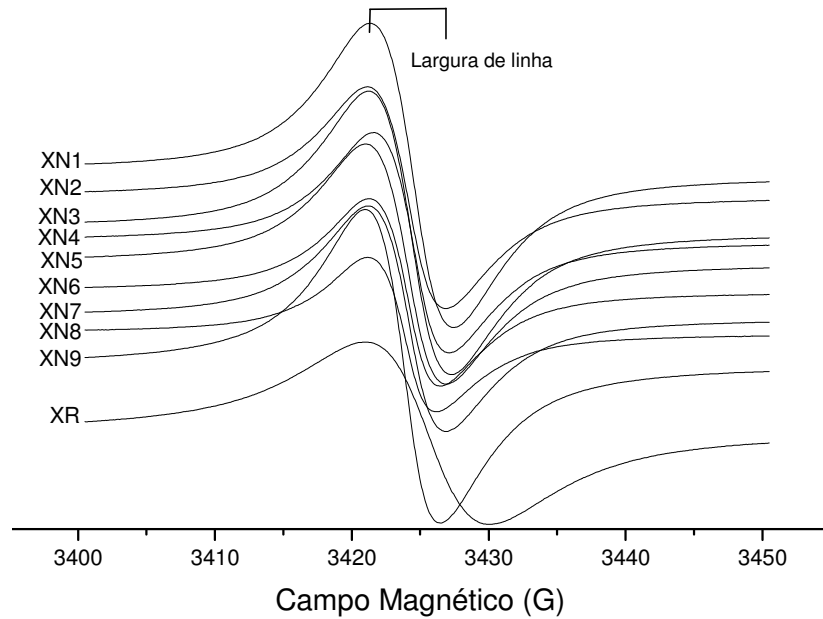


FIGURA 25. ESPECTRO DE EPR DAS AMOSTRAS DE XISTO NITRADAS E NÃO NITRADA A TEMPERATURA AMBIENTE E A 50 G. DETALHE DA REGIÃO DO RADICAL LIVRE ORGÂNICO.

Os espectros de EPR mostrados na Figura 25 sugerem uma possível interação dos RLO da amostra XR com íons metálicos, devido a maior largura de linha desta amostra, em comparação com as amostras nitradas.

## 5 CONCLUSÕES PARCIAIS 1.

As turfas e xistos não-nitrados apresentam-se com certas semelhanças e diferenças que serão relatadas a seguir. Observa-se que as amostras TPR e TSP por DRX apresentam a argila caulinita em sua composição.

A amostra de xisto apresenta cobre e manganês em maior quantidade, e a amostra TPR apresenta zinco em valores maiores do que os encontrados para as outras amostras (TSP e XR), por absorção atômica. Quanto ao teor de matéria orgânica, observa-se para a amostra de TSP uma porcentagem maior. As transmitâncias de FTIR para as amostras apresentaram-se semelhantes, exceto pela ausência de caulinita para a amostra de xisto, conforme visto por XRD, e presença de albita, um feldspato de estágio inicial de intemperismo.

Os ácidos húmicos extraídos de ambas as turfas apresentam-se muito semelhantes entre si. Por FTIR observaram-se grupos carboxílicos para os dois



ácidos húmicos, e ainda uma fração mineral maior na amostra de AHTSP, provavelmente devido à complexação de minerais com a matéria orgânica nesta amostra.

Na TSP observou-se sinal de  $\text{Fe}^{3+}$  por EPR com linha larga em  $g \sim 2$ , e sinal do radical livre orgânico em  $g \sim 2$ , que não foi observado para TPR. Por fluorescência de raios X da TSP observou-se menor concentração de ferro. As análises de FTIR das turfas nitradas mostraram a formação de grupos carboxílicos queladores de íons metálicos no solo, em 1250, 1720 e 2500  $\text{cm}^{-1}$ .

As análises de fluorescência de raios X mostram na amostra de xisto retornado elevados teores de ferro e enxofre. Quase todo o ferro no xisto retornado original está na forma de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e é oxidado pelo  $\text{HNO}_3$  a íons  $\text{Fe}^{3+}$  nas amostras nitradas. Isto corresponde a desvio de consumo de  $\text{HNO}_3$ , fazendo com que a oxidação do material orgânico seja menor no XR. Por FTIR uma banda de pequena intensidade em 1720  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída a estiramento  $\text{C}=\text{O}$  é um indicador de oxidação do material orgânico do XR. Outro indicador notável da oxidação da MO do XR é o valor de  $g$  do RLO, que no XR é típico de radical livre orgânico em carbono aromático, longe de heteroátomo, enquanto nos XN é típico RLO em heteroátomo como o oxigênio. Assim, a banda de FTIR em 1720  $\text{cm}^{-1}$  seria de quinonas. Por análise de C, H e N observa-se um aumento nas porcentagens de nitrogênio para todas as amostras de XN, sendo mais significativo nas amostras XN1, XN2, XN4, XN5, XN6 e XN8. Isto não ocorre com as amostras TN preparadas por  $\text{HNO}_3$  de baixa concentração. A diminuição do teor de N nessas amostras deve resultar da hidrólise ácida, e solubilização de estruturas nitrogenadas da turfa. Está sendo submetida junto a Petrobras/Six patente sobre o preparo de fertilizante de liberação lenta de N por nitratação/oxidação do XR.

## PARTE 2

Na segunda parte da tese adotou-se a estratégia de estudar a preparação do FLLN por intercalação do fertilizante comum, uréia, em argilas do grupo do caulim.

Minerais desse grupo, como caulinita e haloisita, assim como outras macroestruturas minerais, têm sido intensamente estudadas no nosso grupo, inclusive em reações de intercalação (NAKAGAKI et al., 1997, 2000; SCHREINER et al., 2002; LOMBARDI, et al., 2002; MANGRICH et al., 2005; LOMBARDI et al., 2006)

## 6 CARACTERIZAÇÕES DE INTERCALAÇÕES DE URÉIA EM CAULINITA E HALOISITA.

### 6.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO DA CAULINITA INTERCALADA COM URÉIA.

Utilizou-se uréia, um fertilizante de N comercial, produzido e comercializado no Brasil em grandes quantidades pelas empresas Fosfertil e Petrobras – Fafen. Um dos principais problemas da utilização da uréia na agricultura diz respeito às perdas, e conseqüente contaminação ambiental, por lixiviação com águas de chuvas e de irrigação. O faturamento líquido de adubos e fertilizantes no Brasil, em 2006, foi de 5,6 bilhões de dólares americanos, perdendo somente para o setor de produtos farmacêuticos (US\$10,6 bilhões) e higiene pessoal, perfumaria e cosméticos (US\$6,9 bilhões) (ABIQUIM, 2007).

Neste estudo, através do mesmo procedimento de intercalação de caulinita realizado por GARDOLINSKI et al. (2001), intercalou-se uréia em caulinita Petrobras (LOMBARDI, et al. 2006) e haloisita, na tentativa de se utilizar o produto obtido como um fertilizante de liberação lenta de nitrogênio. Procedeu-se, ainda, a preparação de resina formol-uréia, dentro das lamelas da caulinita como forma de estabilizar mais o composto nitrogenado.

#### 6.1.1 Difração de Raios-X em pó (XRD).

Os difratogramas de raios-X dos produtos obtidos demonstraram que praticamente toda a caulinita foi intercalada, gerando um material com distância basal de 1,068 nm (10,68 Å), com expansão de 0,35 nm em relação à caulinita pura ( $d = 0,716$  nm, 7,16 Å) (Fig. 26). A estabilidade do produto, quanto à liberação foi avaliada por lavagem com várias porções de água destilada e filtração, até a

eliminação da uréia intercalada dos espaçamentos interlamelares. Após o processo de lavagem e secagem ao ar a caulinita apresentou reflexões largas com espaçamento interplanar de 0,79 nm (7,9 Å), característica de caulinita hidratada com baixa ordem estrutural. (GARDOLINSKI, et. al. 2003; LETAIEF, et. al. 2006), como mostra a Figura 26, sugerindo que o material intercalado possa ser liberado.

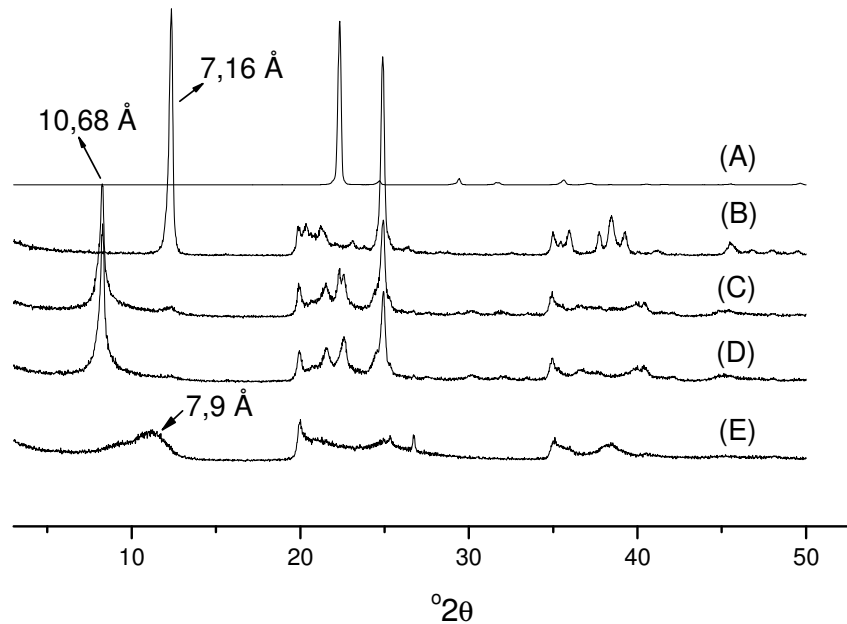


FIGURA 26. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA URÉIA (A), CAULINITA PURA (B), COM 20 % DE URÉIA NO TEMPO DE REAÇÃO DE 5 (CKU5H) (C) E 7 HORAS (CKU7H) (D), E APÓS LAVAGEM COM ÁGUA (CKU7HLAV) (E).

### 6.1.2. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).

O espectro de EPR da caulinita original, não intercalada, apresenta o centro I de impurezas de  $\text{Fe}^{3+}$ , que substituem íons de  $\text{Al}^{3+}$  em sítios octaédricos da estrutura da caulinita, representado pelo símbolo,  $\text{Fe}_{(I)}$ , com valor do fator,  $g = 4,3$  e  $g = 9$ , e o centro II de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}_{(II)}$ , com fatores,  $g = 5$ ,  $g = 3,8$  e  $g = 2,8$  (LOMBARDI, et. al. 2002). Os centros,  $\text{Fe}_{(I)}$ , apresentam simetria rômbrica e os centros,  $\text{Fe}_{(II)}$ , simetria quase axial. Estes dois centros podem resultar de distorções de sítios de simetria octaédrica na caulinita (LOMBARDI et al. 2002). Somente podem ser detectados em regiões de domínios diluídos de  $\text{Fe}^{3+}$ . Na região do espectro de EPR da linha larga de interação dipolar entre íons  $\text{Fe}^{3+}$ , chamada de região de domínios concentrados, com  $\Delta H_{pp} > 500\text{G}$  e  $g \sim 2,2$ , o que se detecta é a absorção do efeito causado pelo

agregado de íons com interação magnética entre eles, e não o somatório dos efeitos causados por cada íon de *per si*, como ocorre com os centros,  $\text{Fe}_{(I)}$  e  $\text{Fe}_{(II)}$ , nos domínios diluídos (LOMBARDI, et. al. 2002). As intensidades das linhas do centro de  $\text{Fe}_{(II)}$ , de maior simetria, diminuem com a intercalação, indicando diminuição da simetria em torno dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  durante a intercalação com a uréia. Após a lavagem do material com água (CKU7HLAV), observou-se que a maior simetria tende a voltar, na região dos domínios diluídos ( $g = 4,3$  e  $g = 5,0$ ), e observa-se também um processo de aproximação entre íons de  $\text{Fe}^{3+}$  pelo alargamento da linha em  $g \sim 2$  (Figura 27). É observado, também, por XRD e FTIR que há, ainda, moléculas de água intercalada na caulinita.

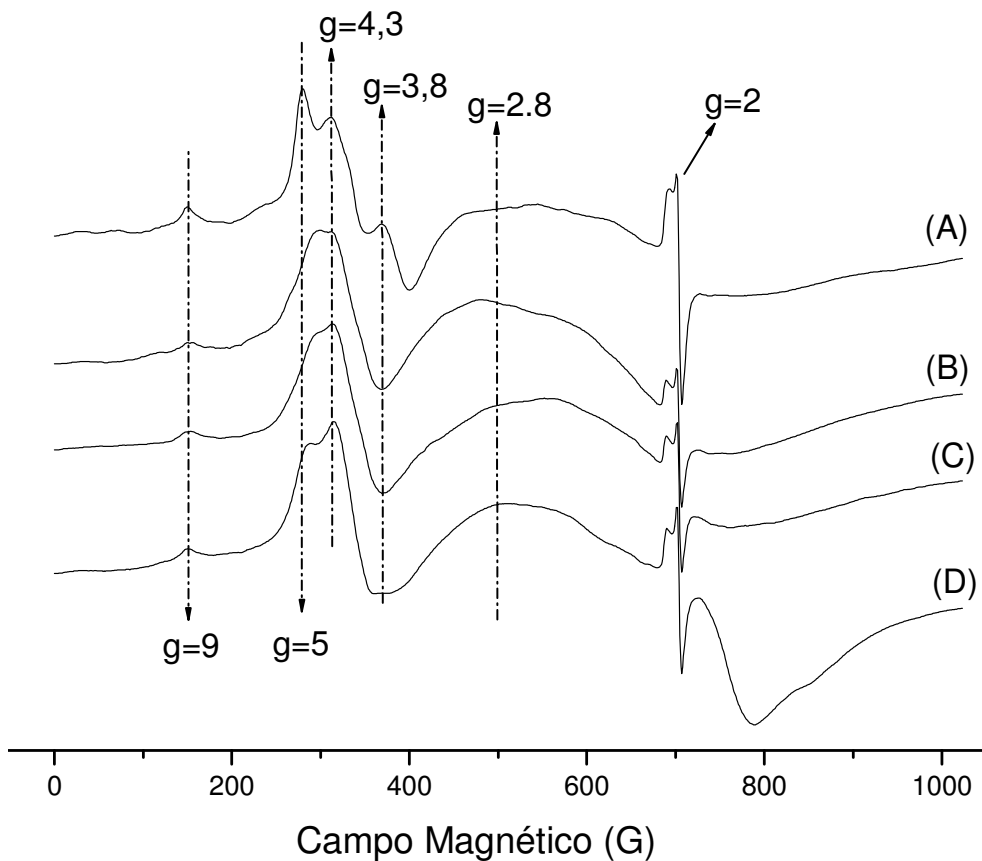


FIGURA 27. EPR NORMALIZADO DA CAULINITA PURA (A), COM 20 % DE URÉIA NO TEMPO DE REAÇÃO DE 5 HORAS (CKU5H) (B) E 7 HORAS (CKU7H) (C) E APÓS LAVAGEM COM ÁGUA (CKU7HLAV) (D).

### 6.1.3. Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) por Transmitância.

Observam-se três bandas distintas relativas às hidroxilas externas, em 3697, 3669, 3652  $\text{cm}^{-1}$ , e em 3620  $\text{cm}^{-1}$ , relativa à hidroxila interna (FROST, et. al. 2000b; BALAN, et. al. 2001). Após a reação de intercalação da uréia, as bandas de hidroxilas externas diminuem de intensidade, e a banda em 3620  $\text{cm}^{-1}$  se mantém. Com a intercalação, novas bandas surgem em 3504 e 3386  $\text{cm}^{-1}$ , associadas à ligação da molécula de uréia às hidroxilas externas da lamela da caulinita. As bandas observadas em 1675  $\text{cm}^{-1}$  (menos intensa) e 1625  $\text{cm}^{-1}$  referentes a carbonila da uréia, invertem sua relação de intensidade na caulinita intercalada com uréia em relação à uréia pura (Fig. 28), sugerindo a participação da carbonila da uréia com grupos ácidos da caulinita, como relatado por FROST, et. al. 2000b, na intercalação de formamida. Com a lavagem da amostra intercalada nota-se que ainda permanece alguma quantidade de uréia intercalada ou adsorvida.

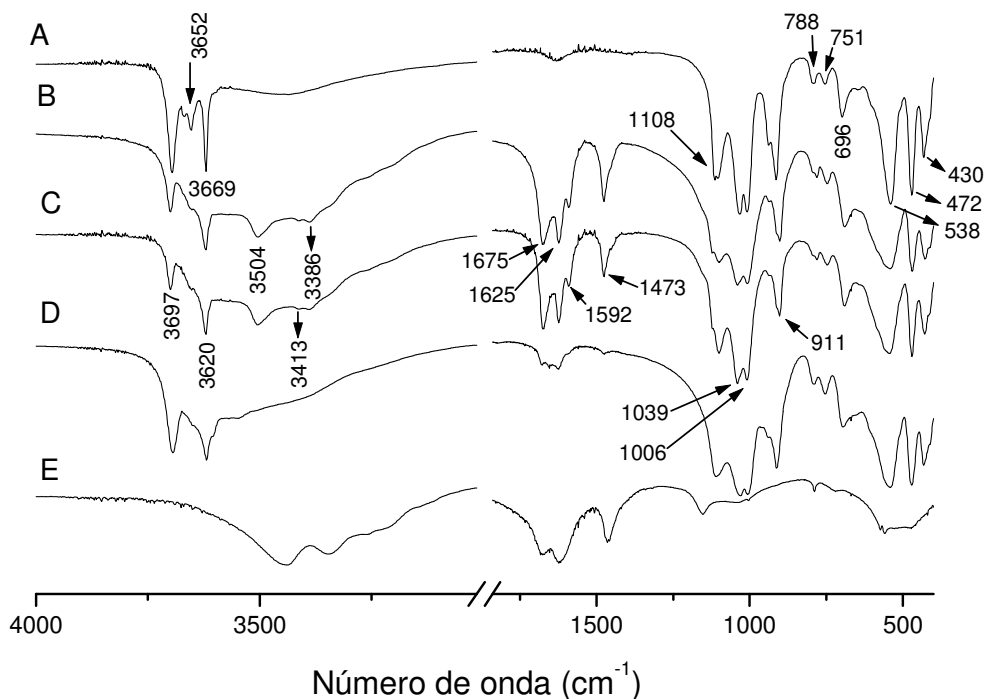


FIGURA 28. ESPECTROS DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DA CAULINITA PURA (A), E COM 20 % DE URÉIA NO TEMPO DE REAÇÃO DE 5 (CKU5H) (B) E 7 HORAS (CKU7H) (C), E APÓS LAVAGEM COM ÁGUA (CKU7HLAV) (D), E URÉIA PURA (E).

#### 6.1.4. Espectroscopia no ultravioleta por reflectância difusa (DRUV-VIS).

Os espectros de DRUV-VIS das amostras de caulinita intercaladas com uréia apresentaram-se semelhantes aos da amostra pura e da amostra lavada, exceto pelo aparecimento da banda em 680 nm (Fig. 29, inserção). Esta banda foi atribuída à transição d-d,  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ , nos íons  $Fe^{3+}$  (FUKAMACHI et al., 2007) da estrutura da caulinita, favorecidos por ligações de H de algumas das moléculas intercaladas, entre H dos grupos  $-NH_2$  da estrutura da uréia e oxigênios de grupos, Si-O, da lamela por um lado, e entre oxigênio do grupo da  $-C=O$  da uréia e grupos -OH da esfera de coordenação de íons  $Fe^{3+}$ , impurezas da estrutura da caulinita por outro lado. FROST et. al. 2000b, dizem haver, na intercalação de formamida em caulinita, ligação da carbonila da formamida com hidroxila ligada ao  $Al^{3+}$ , via ligações de H. Para as absorções em 256 e 320 nm, propõe-se, transições de transferência de carga (LMCT) e transições d-d de pares de excitação,  $Fe^{3+}-Fe^{3+}$ ,  ${}^6A_{1g} + {}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4G) + {}^4T_{2g}({}^4G)$  ( $2{}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4G)$ ), respectivamente (SHERMAN, et al. 1985; FUKAMACHI et al., 2007). As transições, d-d, nesses sistemas são facilitadas pelas interações magnéticas entre íons de ferro trivalentes vizinhos, em domínios concentrados, como observado por EPR.

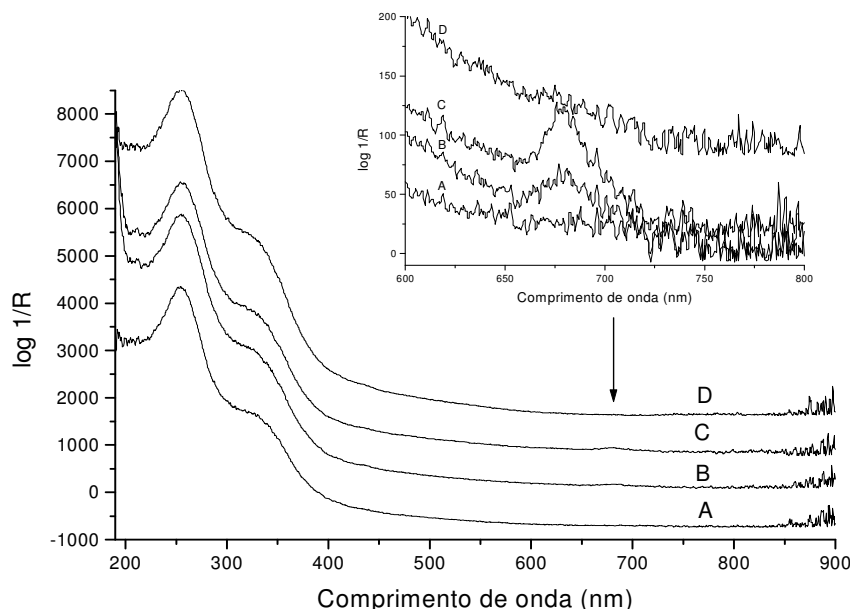


FIGURA 29. ESPECTRO DE UV-VIS NO ESTADO SÓLIDO DA CAULINITA PURA (A); COM 20 % DE URÉIA NO TEMPO DE REAÇÃO DE 5 HORAS (CKU5H) (B) E 7 (C) HORAS (CKU7H); APÓS LAVAGEM COM ÁGUA (CKU7HLAV) (D). DESTAQUE: BANDA EM 680 nm.

### 6.1.5. ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE MÖSSBAUER.

Como os teores de impurezas de ferro na caulinita estudada são da ordem de 1% ou menos, isto levou a dificuldade na interpretação dos espectros de Mossbauer obtidos. Os tempos de medida necessários para a obtenção de espectros razoáveis foram muito longos, cerca de 5 dias ou mais, produzindo-se, assim, parâmetros com resoluções baixas. Assim sendo, os valores de desdobramento quadrupolar (QS) devem ser lidos com erro de no mínimo,  $\pm 0,02$  mm/s.

Todos os quatro espectros (Fig. 30 e 31) são típicos de  $\text{Fe}^{3+}$  (BALAN, et. al. 2000), e sem exceção apresentaram dubletos antissimétricos, o que é típico de íons  $\text{Fe}^{3+}$  de estruturas de caulinitas (BALAN, et. al. 2000). Além disso, observaram-se apenas pequenas variações no parâmetro QS (lembrando que  $\pm 0,02$  mm/s) nos espectros das diferentes amostras analisadas. Assim as conclusões por esta técnica foram suficientes apenas para caracterizar presença dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  nas diferentes amostras analisadas.

As Figuras 30 e 31 das amostras estão abaixo representadas.

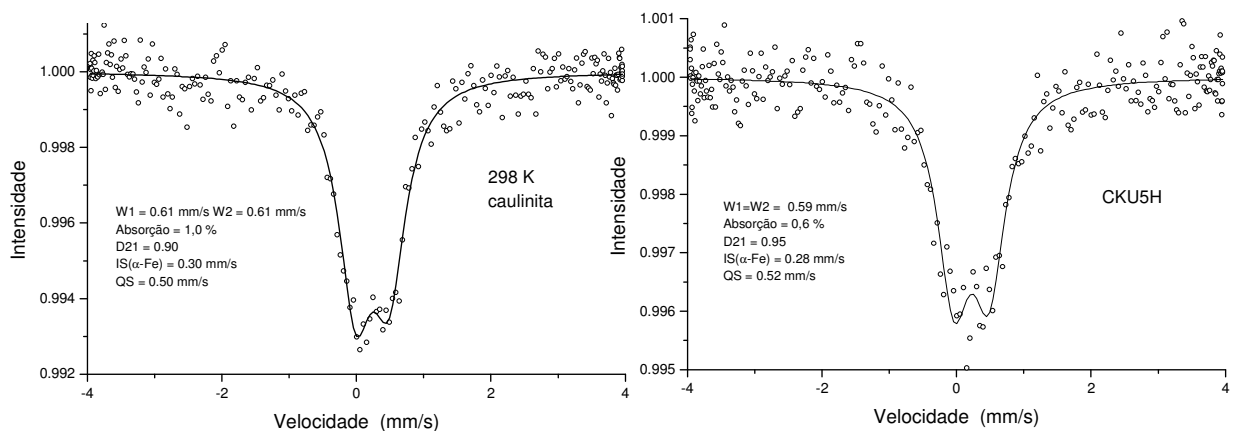


FIGURA 30. ESPECTROS DE MÖSSBAUER DA AMOSTRA DE CAULINITA PURA (CAULINITA), CAULINITA MAIS URÉIA EM TEMPO DE REAÇÃO DE 5 HORAS (CKU5H).

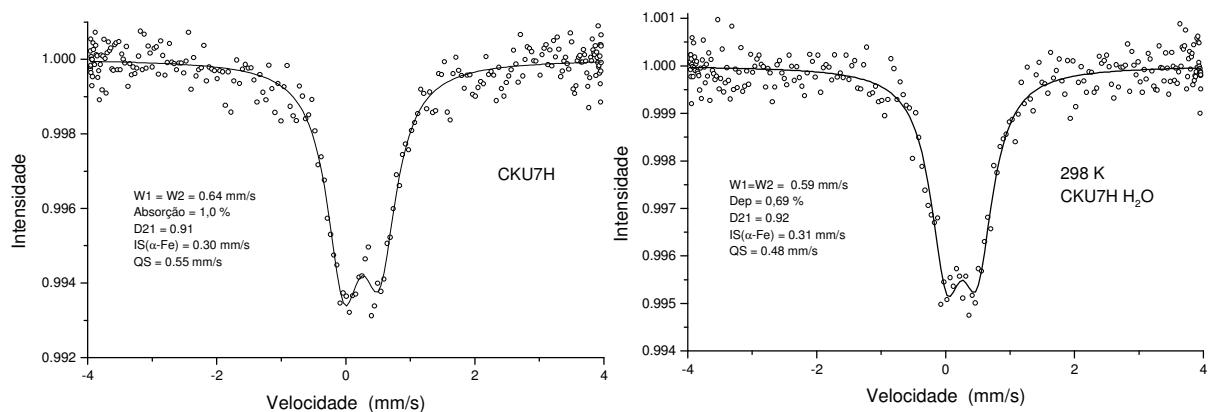


FIGURA 31. ESPECTROS DE MÖSSBAUER DA AMOSTRA DE CAULINITA MAIS URÉIA EM TEMPO DE REAÇÃO DE 7 HORAS (CKU7H), E DE 7 HORAS E LAVADA COM ÁGUA (CKU7HLAV).

### 6.1.6. Proposta de estrutura para o produto uréia-caulinita.

Frost et. al. 2000b, propõe uma estrutura da caulinita intercalada com formamida, onde as interações ocorrem através de ligações de H dos grupos  $\text{-AlO-H}$  com o grupo  $\text{-C=O}$  da formamida. Como foi observado por análise de espectroscopia de EPR, DR-UV-VIS e Mossbauer, nesta tese, a presença de íons  $\text{Fe}^{3+}$ , como impureza da caulinita, propõem-se que a uréia se liga a caulinita por ligações de H,  $\text{-O-----HN-}$ , entre os O dos grupos  $\text{Si-O}$ , e  $\text{HN-}$  dos grupos amina da uréia, e entre o O dos grupos  $\text{-C=O}$  e os grupos  $\text{HO-M}$ , sendo M, íons  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$  da estrutura da caulinita (Fig. 32). A ligação entre o grupo  $\text{C=O}$  e íons hidroxila da esfera de coordenação de  $\text{Fe}^{3+}$ , como novidade, é também proposto em função da intensidade da absorção de DRUV-VIS, em 680 nm, atribuída a transição proibida por multiplicidade,  ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ . Observa-se também absorções em 256 e 320 nm, de transições de transferência de carga (LMCT) e transições, d-d, de pares de excitação,  $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$  (SHERMAN, et. al. 1985, FUKAMACHI et al., 2007). As transições, d-d, nesses sistemas, que normalmente são proibidos por multiplicidade e Laporte (transições  $g \rightarrow g$ , - caso de,  $d \rightarrow d$ , ou,  $u \rightarrow u$ , caso de,  $p \rightarrow p$ , são proibidas), aqui se tornam permitidas pelas interações magnéticas entre íons de ferro trivalentes em domínios concentrados. Estas transições teriam sido facilitadas pela mudança da simetria em torno dos íons  $\text{Fe}^{3+}$ , na caulinita intercalada, conforme mostrado por espectroscopia de EPR.



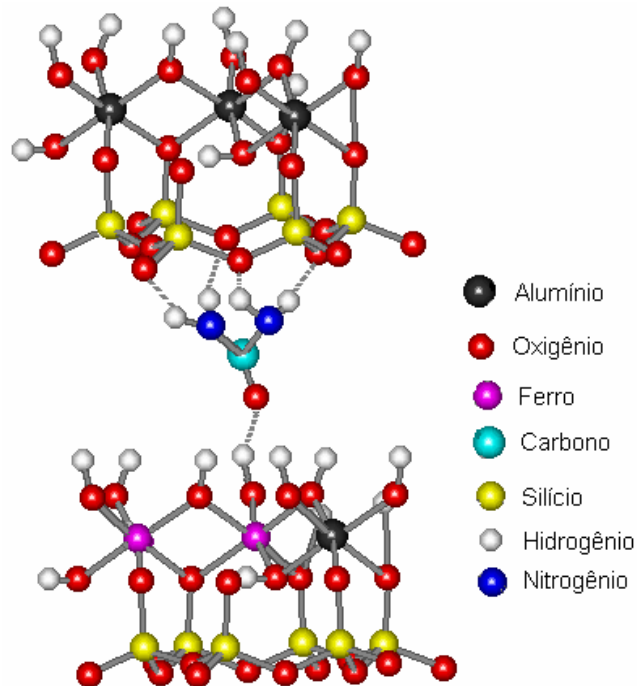


FIGURA 32. PROPOSTA DE MODELO DE ESTRUTURA DE CAULINITA INTERCALADA COM URÉIA. VISÃO LATERAL DA LAMELA (FUKAMACHI et al., 2007).

## 6.2 DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA CAULINITA INTERCALADA COM URÉIA

No trabalho de GARDOLINSKI et al. em 2001, relatou-se que a curva de termo-gravimetria – calorimetria de varredura diferencial, TG/DSC, da caulinita intercalada com uréia apresenta diversos eventos de variação de massa e energia durante o aquecimento, porém, estes eventos não foram estudados detalhadamente. Com base nesse trabalho, decidiu-se estudar o comportamento da uréia intercalada na caulinita, aquecendo-se a amostra a temperaturas de 84 a 200 °C.

### 6.2.1. Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) por Transmitância.

Os espectros de FTIR da caulinita pura, da amostra intercalada com uréia e das amostras aquecidas entre 84 e 200 °C, são vistos na Figura 33.

Na região de 3000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , observam-se, para a caulinita pura, as bandas em 3695, 3668 e 3653  $\text{cm}^{-1}$ , referentes a estiramentos O-H externos da caulinita, e em 3620  $\text{cm}^{-1}$  referente a estiramento de O-H interno. Bandas de deformação M-O-H (Metal-OH) são observadas em 936 e 913  $\text{cm}^{-1}$  são típicas das caulinitas e surgem das vibrações de O-H internos e da superfície interna,

respectivamente. Uma alta cristalinidade para a caulinita é observada devido às bandas em 789 e 752  $\text{cm}^{-1}$ , que apresentam intensidades iguais (WILSON, 1994).

Na caulinita intercalada com uréia aparecem bandas de estiramento de grupos NH e OH em 3500 e 3389  $\text{cm}^{-1}$ , e bandas de estiramento C=O em 1673, 1625 e 1590  $\text{cm}^{-1}$  (BALAN et. al. 2000). A banda em 1475  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à deformação do grupo HNC. As novas bandas do produto de intercalação em 3500 e 3389  $\text{cm}^{-1}$ , presentes até 160°C de aquecimento, amostra CKU7H160, são associadas à ligação da molécula de uréia às hidroxilas externas da lamela da caulinita (FROST et. al. 2000a). Na amostra CKU7H170 ainda são observadas pequenas bandas de estiramento do grupamento carbonila da uréia em 1673 e 1625  $\text{cm}^{-1}$  (FROST et. al. 2000a). O ressurgimento das bandas de absorção em 3653 e 3668  $\text{cm}^{-1}$  indica que na temperatura de 170°C, a caulinita começa a ter sua ordem estrutural recuperada. A amostra CKU7H200 (Fig. 34 CKU7H200) tem espectro de FTIR muito semelhante ao da amostra da caulinita original, o que confirma a total decomposição térmica da uréia e conseqüente remoção da uréia intercalada, nesta temperatura, pelo menos dentro do limite de sensibilidade da espectroscopia de FTIR.

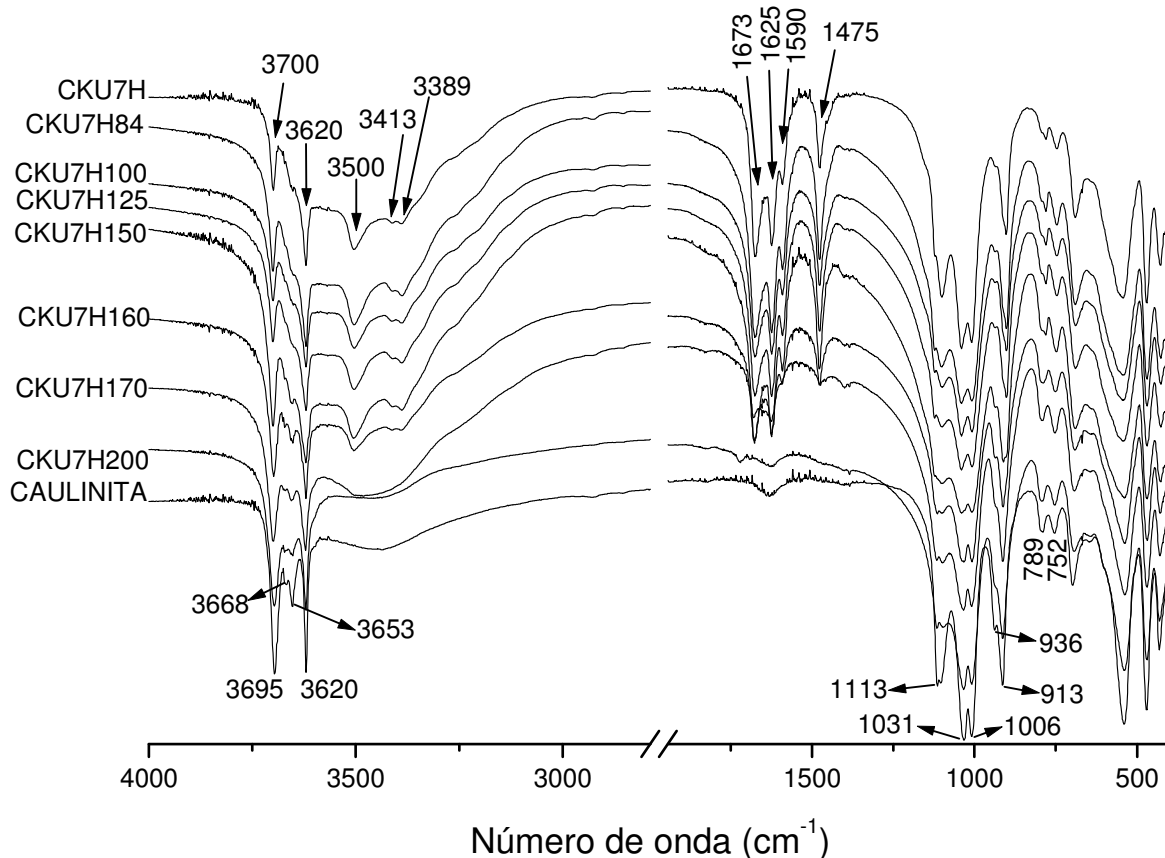


FIGURA 33. ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DA CAULINITA INTERCALADA COM URÉIA SOB VARIAÇÃO DE TEMPERATURA.

### 6.2.2. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).

A Figura 34 mostra o espectro de EPR em primeira derivada, em campo magnético de 5000 G, da caulinita pura, caulinita intercalada com uréia e as amostras intercaladas, aquecidas a temperaturas variando de 84 a 200°C. Os espectros de EPR de todas as amostras apresentam duas espécies de domínios dos íons  $\text{Fe}^{3+}$ , conforme citado anteriormente. O primeiro de domínio diluído, no campo magnético do espectro em torno de 2500 G, atribuído a íons isolados de  $\text{Fe}^{3+}$  ocupando sítios de  $\text{Al}^{3+}$  na estrutura da caulinita (BALAN et. al., 1999). Todas as amostras de caulinita mostram a linha larga de absorção, acima de 2500 G, correspondente às linhas de acoplamento spin-spin (interação dipolar), proporcional a  $r^{-3}$ , onde  $r$  é a distância entre os dois dipolos magnéticos (GUIMARÃES, et al. 2001). A linha larga ocorre na presença de domínios concentrados de íons  $\text{Fe}^{3+}$  devido a interação dipolar destes íons (LOMBARDI, et. al. 2006). Caulinitas podem apresentar outros centros paramagnéticos na região de  $g \sim 2$  do espectro. Estas

linhas com simetria axial apresentam normalmente valores de  $g$  paralelo,  $g_{\parallel} \cong 2.05$ , e  $g$  perpendicular,  $g_{\perp} \cong 2.01$ . A presença destes centros paramagnéticos sugere a exposição da argila a alguma fonte de radiação natural durante o período de formação desses minerais, possivelmente radiação de urânio e/ou tório. Géis de óxidos de ferro são muito eficientes na adsorção de U e outros radionuclídeos, até mesmo em baixas concentrações (MULLER, et al. 1989).

Conforme dito anteriormente, a ressonância próximo de  $g = 9,0$  e o sinal isotrópico centrado em  $g = 4,3$  são atribuídos aos centros  $Fe_{(I)}$ , correspondentes a sítios romboédricos. O centro  $Fe_{(II)}$ , com ressonâncias próximas de,  $g = 5,0$ ;  $3,8$  e  $2,8$ , correspondem a centros mais simétricos do que o centro  $Fe_{(I)}$ . A intensidade das linhas com  $g = 5,0$ , e  $g = 3,8$  diminuem da amostra pura para a intercalada indicando diminuição dos teores dos centros de  $Fe_{(II)}$  e, conseqüente diminuição da simetria dos sítios de complexação de íons  $Fe^{3+}$ . Esta situação é revertida com aumento do aquecimento das amostras de  $100$  para  $200$  °C (Fig. 34), indicando, conforme constatado anteriormente, a interação, pelo menos indireta, de íons  $Fe^{3+}$  com as moléculas de uréia intercaladas.

Os processos de intercalação intensificam, conforme já visto, a região de domínios concentrados de  $Fe^{3+}$  do espectro de EPR, indicando um forte efeito de aproximação de íons  $Fe^{3+}$  produzido pela uréia intercalada na estrutura da caulinita. Aqui, também, a situação foi revertida, como no caso dos domínios diluídos, pelo aumento da temperatura das amostras de  $84$  para  $200$  °C. Estes resultados sugerem converção direta dos ions de  $Fe^{3+}$  de centros  $Fe_{(II)}$ , de domínios diluídos, para domínios concentrados e vice-versa. Sugere-se que seja conseqüência da interação do oxigênio dos grupos carbonílicos da uréia com grupos hidroxílicos da esfera de coordenação de íons  $Fe^{3+}$  da estrutura da caulinita, conforme proposição estrutural mostrada anteriormente.

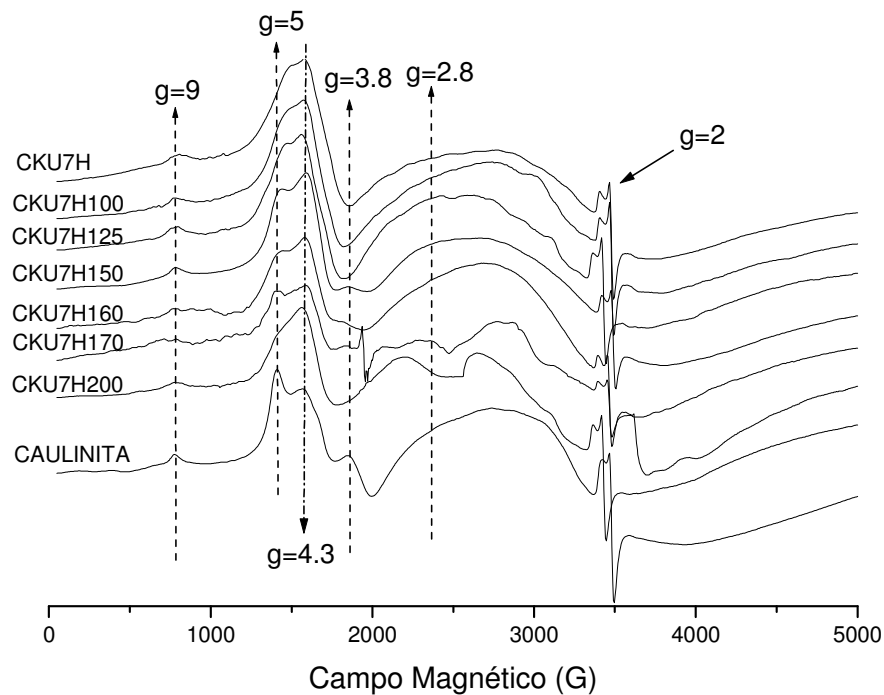


FIGURA 34. EPR NORMALIZADO DAS AMOSTRAS DE CAULINITA PURA E CAULINITA INTERCALADA COM URÉIA COM VARIAÇÃO DE AQUECIMENTO DE 84 A 200 °C.

A Figura 35 apresenta os espectros da caulinita em 2ª derivada e em faixa de campo de 300 G. Estes espectros apresentam linhas correspondentes a centros paramagnéticos devidos a falta de elétrons (buracos de elétrons) em ligações Al-O e Si-O da estrutura da caulinita, chamados de centro paramagnéticos induzidos por radiação (CPIR). Nos espectros da Figura 35 observam-se as linhas correspondentes ao fator  $g$  do centro A ( $g_{\parallel} = 2,051$ ;  $g_{\perp} = 2,007$ ). As linhas perpendiculares ( $g_{\perp}$ ) dos dois centros A e A' estão superpostas e, por isso, não sugerem modificações nestes tipos de centros paramagnéticos com o processo de intercalação (Fig. 35, Tab. 16). O mesmo ocorre com relação ao espectro paralelo. Modificações nos espectros paralelo e perpendicular dos CPIR são melhores visualizadas com a amostra de caulinita orientada com relação as linhas de força do campo magnético aplicado (LOMBARDI, et. al. 2002).

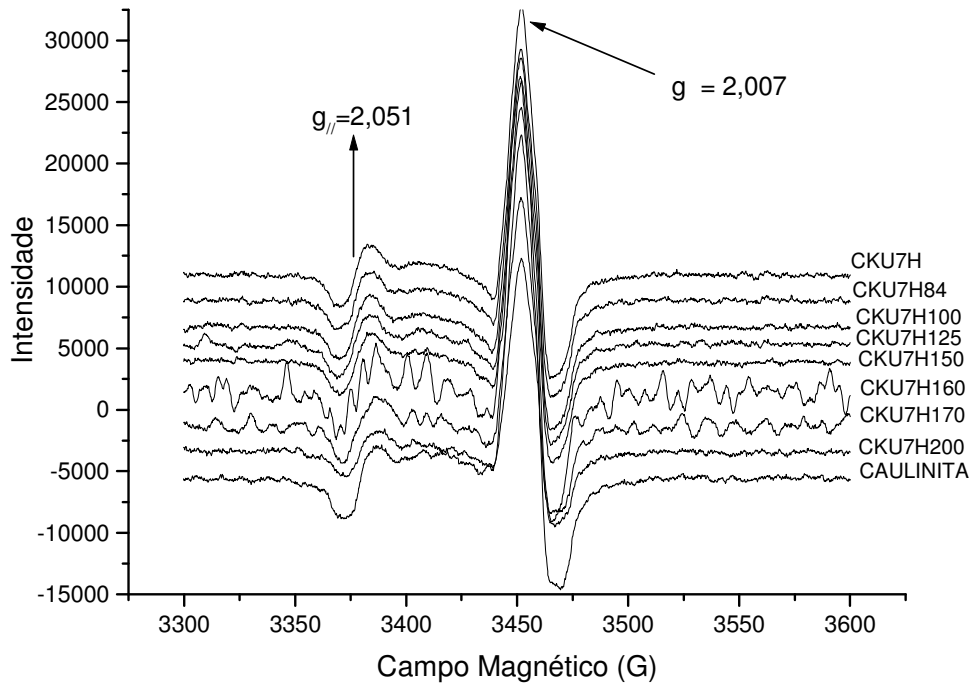


FIGURA 35. ESPECTRO EM SEGUNDA DERIVADA DAS AMOSTRAS DE CAULINITA COM VARIAÇÃO DE TEMPERATURA.

Estes espectros em segunda derivada mostram que os centros paramagnéticos devido a buracos de elétrons não são modificados com a intercalação da uréia e nem com os aquecimentos. A Tabela 16 traz os dados de  $g_{\perp}$  e  $g_{\parallel}$  do centro A das amostras de caulinitas intercaladas e aquecidas. Os valores de  $g_{\parallel}$  e  $g_{\perp}$  não apresentam variações significativas com o tratamento de intercalação e aquecimento das amostras intercaladas.

TABELA 16. VALORES DE  $g_{\parallel}$  E  $g_{\perp}$  DAS AMOSTRAS DAS CAULINITAS INTERCALADAS COM URÉIA E AQUECIDAS.

| Amostra   | $g_{\parallel}$ | $g_{\perp}$ |
|-----------|-----------------|-------------|
| CKU7H     | 2,052           | 2,0073      |
| CKU7H84   | 2,052           | 2,0076      |
| CKU7H100  | 2,052           | 2,0074      |
| CKU7H125  | 2,051           | 2,0075      |
| CKU7H150  | 2,051           | 2,0077      |
| CKU7H160  | 2,050           | 2,0069      |
| CKU7H170  | 2,051           | 2,0078      |
| CKU7H200  | 2,050           | 2,0078      |
| CAULINITA | 2,051           | 2,0075      |

### 6.2.3 Difração de Raios-X em pó (XRD).

O conjunto de difratogramas de raios-X (Fig. 36) demonstrou que no processo mecanoquímico, praticamente toda a caulinita foi intercalada por uréia, gerando um material com distância basal de 1,068 nm (10,68 Å), (Fig. 36 CKU7H) com expansão de 0,35 nm em relação à caulinita pura ( $d = 0,716$  nm, 7,16 Å) (Fig. 36 CAULINITA) (GARDOLINSKI, et. al. 2003; MULLER, et al. 1989). Não foi observada uréia cristalina em excesso, demonstrando que até 20%, ocorre a intercalação total da uréia (GARDOLINSKI, et. al. 2001).

Os difratogramas de Raios-X da amostra intercalada e aquecida a diferentes temperaturas demonstraram que até 125°C (CKU7H150) não há modificações importantes no produto da intercalação. A 160°C (Fig. 36 CKU7H160), o difratograma de raios-X ainda apresenta difrações da caulinita intercalada, mas já surge uma difração em  $2\theta$  de 12,3° correspondente a caulinita original. A 170°C (Fig. 36 CKU7H170) volta a aparecer o difratograma semelhante ao da caulinita original. Essa observação corrobora o verificado acima pelas espectroscopias de FTIR e EPR, confirmando que nesta temperatura toda a uréia é eliminada dos espaçamentos interlamelares da caulinita. Observa-se também que a amostra CKU7H200 apresenta ainda desordem estrutural, como observado pela existência dos picos do tipo “dente de serra” entre  $2\theta$  de 20° a 25° (FROST, et. al. 2003). Mas observa-se que na região de  $2\theta$  de 35° a 40° ele tende a voltar à forma da caulinita pura, fato confirmado por análises de FTIR e de EPR.

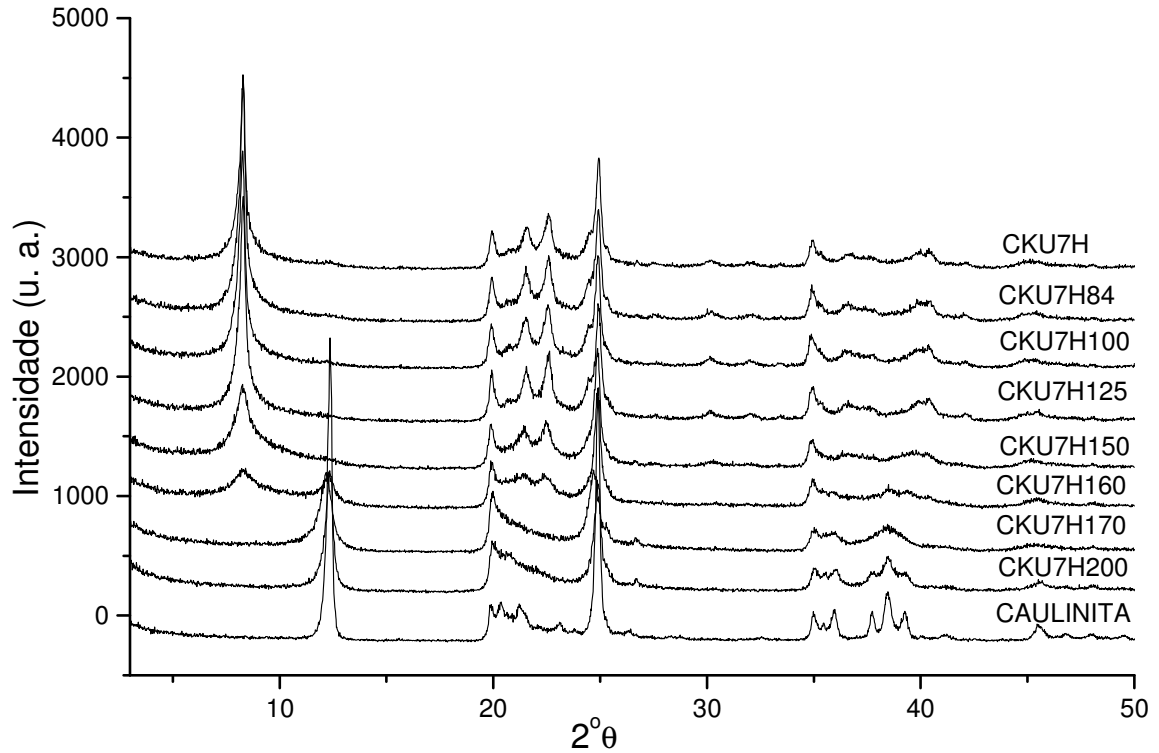


FIGURA 36. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS – X DE PÓ DAS AMOSTRAS DE CAULINITA INTERCALADA COM URÉIA SOB VARIAÇÃO DE TEMPERATURA.

#### 6.2.4. Espectroscopia no Ultravioleta visível por reflectância difusa (DRUV-VIS).

A Figura 37 mostra os espectros de DRUV-VIS, de 190 a 900 nm, da caulinita pura, caulinita intercalada com uréia e das amostras intercaladas e aquecidas entre 84 a 200 °C.

A alta energia característica dos comprimentos de onda de absorção, próximos de 270 nm, são atribuídos a transições de transferência de carga do ligante para o metal  $O^{-2} \rightarrow Fe^{3+}$ . Bandas de absorção próximas de 330 nm correspondentes a transição de campo ligante,  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E({}^4D)$ , no íon  $Fe^{3+}$  (SHERMAN et al., 1985, MANGRICH et al., 2007a). Conforme citado anteriormente, o espectro de DRUV-VIS para a amostra de uréia intercalada em caulinita (Fig. 37 CKU7H) apresenta aspectos similares aos da amostra de caulinita pura (Fig. 37 CAULINITA) exceto por uma nova banda de absorção fraca em 680 nm (Fig. 37 inserção). Esta banda de absorção foi atribuída às transições  $d \rightarrow d$ ,  ${}^6A_1 + {}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1({}^4G) + {}^4T_1({}^4G)$ , de excitação de pares Fe-Fe. Com o aquecimento da caulinita intercalada, a banda de absorção em 680 nm mudou para região mais energética, em 657 nm. A banda de



absorção foi totalmente eliminada com o tratamento de aquecimento a 200°C, confirmando que as condições para as transições ocorrem devido a presença de moléculas de uréia dentro das regiões interlamelares da caulinita.

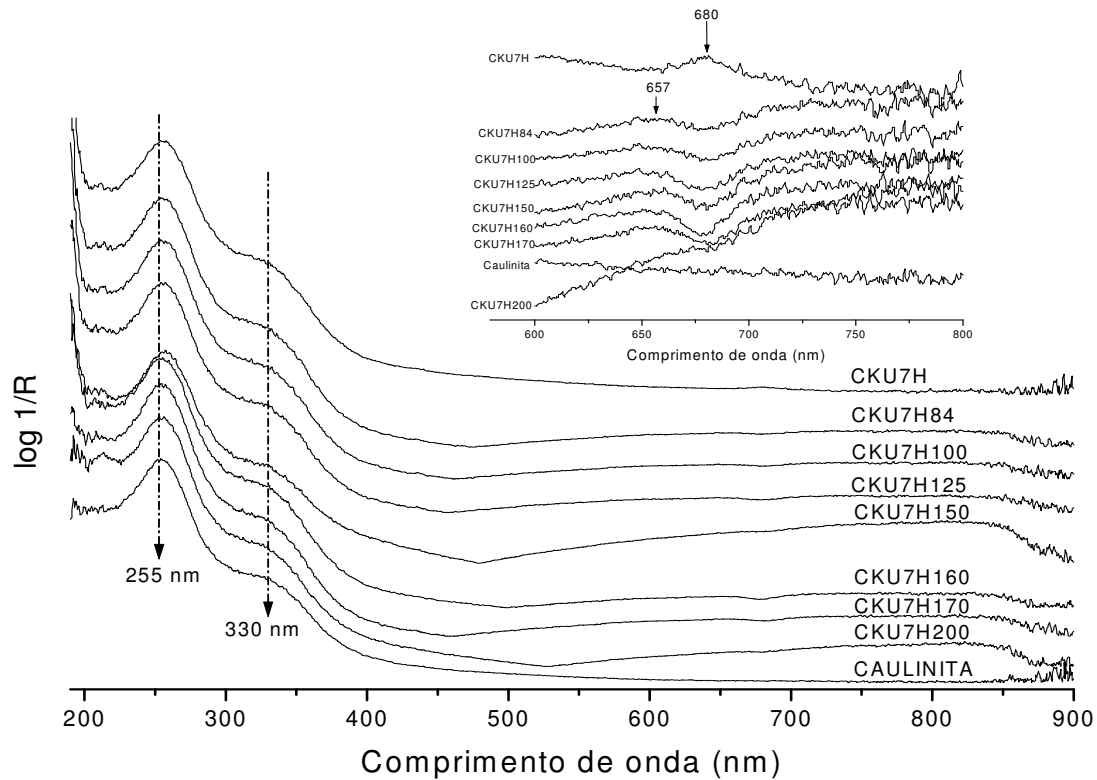


FIGURA 37. ESPECTROS DE ULTRAVIOLETA-VISÍVEL POR REFLECTÂNCIA DIFUSA DAS AMOSTRAS DE CAULINITA INTERCALADA COM URÉIA SOB VARIAÇÃO DE TEMPERATURA. E NA REGIÃO DE 600 A 800 nm.

### 6.2.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

Originalmente os cristais da caulinita se apresentam na forma de cristais pseudos hexagonais, com as lamelas na forma de pilastras. A maioria dos cristais apresenta cantos definidos e ângulos próximos de 120°, característicos da estrutura triclinica da caulinita.

Após o processo de intercalação (Fig. 38) a caulinita se apresenta na forma de cristais arredondados ligados uns aos outros formando uma espécie de matriz, conseqüência da presença da uréia intercalada. O processo de moagem e

intercalação foi responsável pelo arredondamento dos cantos dos cristais e delaminação das pilastras transformando-as em cristais lamelares.

Após a intercalação com a uréia, aparentemente os cristais sofrem aumento do seu diâmetro, efeito esse relacionado com o aumento da distância basal, além de danos estruturais externos, principalmente causados pelo processo de moagem da mistura.

Após tratamento térmico, os cristais se apresentam mais danificados, sendo que em alguns casos são observados resíduos de polímeros (obtidos da polimerização térmica da uréia), os quais ocorrem principalmente na amostra aquecida a 150°C. Foi observada toda a grade para cada amostra, e várias fotos foram tiradas sendo selecionadas as fotos mais representativas, como observadas abaixo.

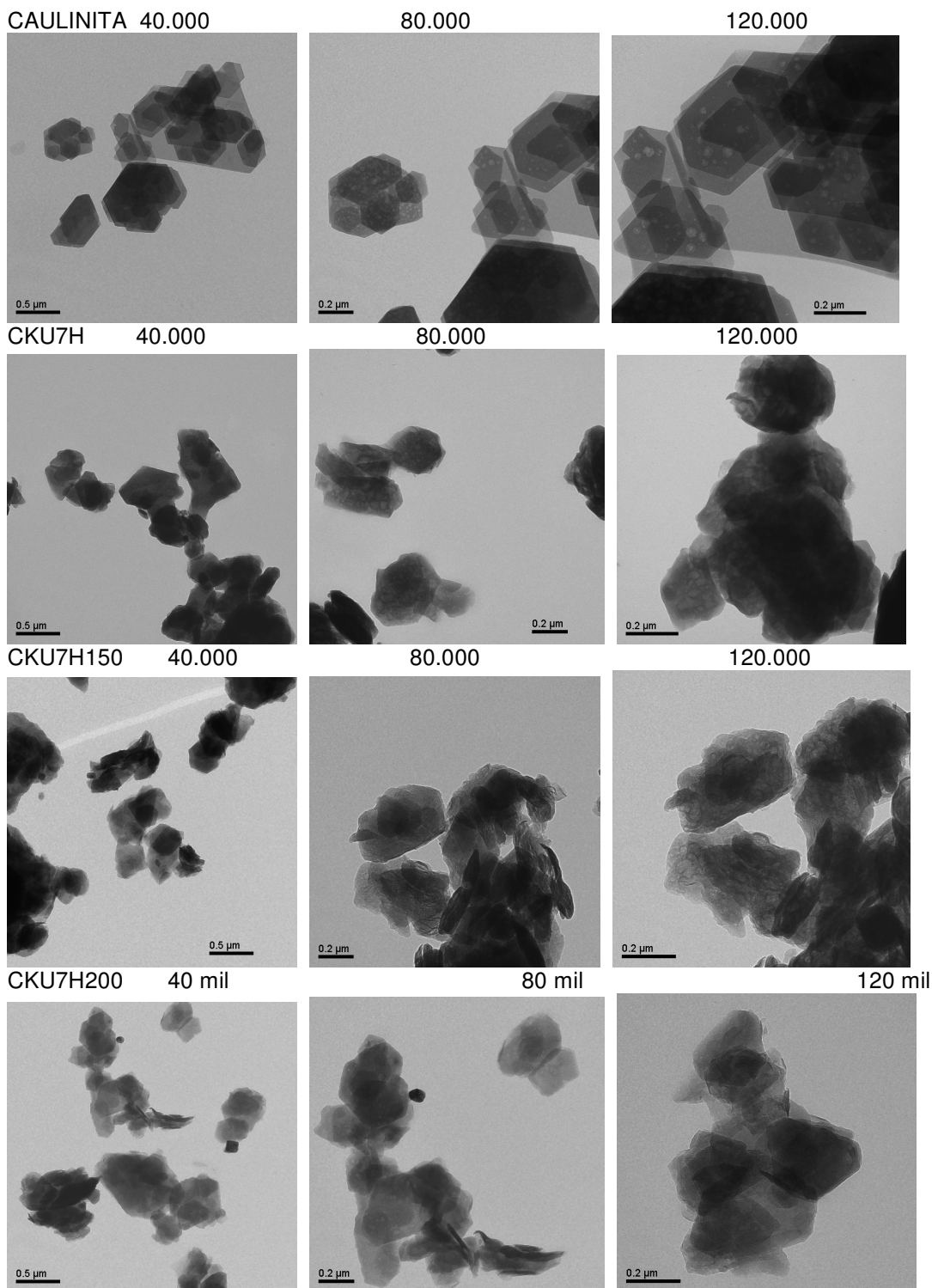
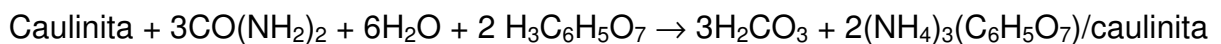
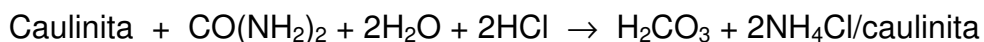


FIGURA 38. MICROGRAFIAS OBTIDAS ATRAVÉS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DA CAULINITA PURA (CAULINITA), CAULINITA INTERCALADA COM URÉIA (CKU7H), CAULINITA INTERCALADA COM URÉIA E AQUECIDA A 150 °C (CKU7H150) E CAULINITA INTERCALADA COM URÉIA E AQUECIDA A 200 °C (CKU7H200), AUMENTADAS EM 40, 80 E 120 MIL VEZES.

### 6.3 CAULINITA INTERCALADA COM URÉIA APÓS TRATAMENTO DE LIXIVIAÇÃO EM BATELADA.

#### 6.3.1. Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) por Transmitância.

As absorções para a caulinita pura já foram descritas no item 6.2.1. Após lixiviação da caulinita intercalada com uréia, são observadas as bandas referentes às hidroxilas externas em 3690, 3548, 3480 e 3415  $\text{cm}^{-1}$  e em 3620  $\text{cm}^{-1}$  referente à hidroxilas internas (FROST et. al. 2000b). A banda em 1620  $\text{cm}^{-1}$  permanece com menor intensidade, como mostrado na Figura 39, a seguir. Com adição de soluções aquosas na caulinita intercalada com uréia (CKU7H), como solução de ácido cítrico (0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ ), ácido clorídrico (0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ ) e água pura (MANGRICH, et al. 2001), obtêm-se as seguintes reações, com liberação de  $\text{NH}_3$  e formação de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ):



O ácido cítrico possui pKa semelhantes aos dos AH dos solos. O HCl é utilizado como um padrão de controle de ácido forte.

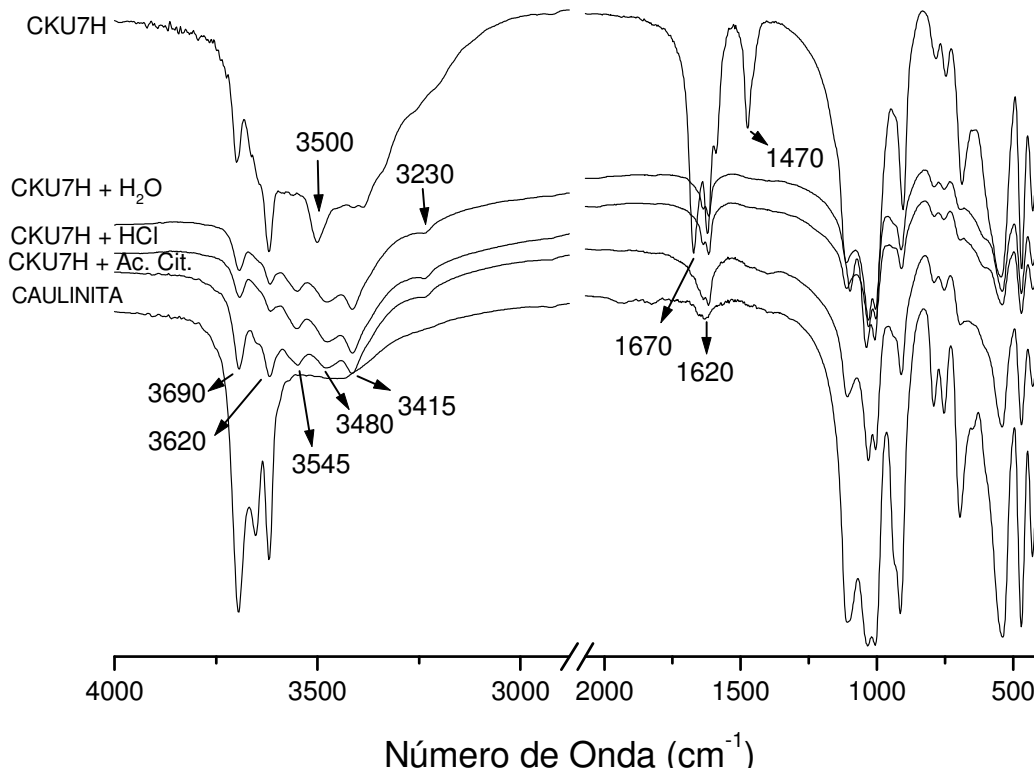


FIGURA 39. ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DA CAULINITA INTERCALADA COM URÉIA APÓS LIXIVIAÇÃO COM ÁGUA (CKU7HH<sub>2</sub>O), E SOLUÇÕES DE ÁCIDO CÍTRICO (CKU7HAC) E ÁCIDO CLORÍDRICO (CKU7HHCL).

As absorções na região de  $3500\text{ cm}^{-1}$  apresentam uma série de linhas em harmônico indicando a existência de interações definidas, que correspondem a interações dos átomos de H do íon  $\text{NH}_4^+$  (SILVERSTEIN, 1979) observado como um fraco ombro na região de  $1400\text{ cm}^{-1}$  com íons óxidos da folha de silicatos da caulinita: N-H---O-Si (VALÁSKOVÁ, et. al. 2007). Verifica-se, assim, que ocorre a interação do cátion  $\text{NH}_4^+$  com a caulinita.

### 6.3.2. Espectroscopia de Absorção no ultravioleta(DRUV-VIS).

Os espectros de DRUV-VIS das amostras intercaladas com uréia, após lixiviação com água, HCl e ácido cítrico, apresentam a interação em  $725\text{ nm}$ , como mostrado na Figura 40 a seguir. Esta banda foi atribuída como descrito anteriormente, à transição d-d,  ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2$  nos íons  $\text{Fe}^{3+}$  (SHERMAN, et. al., 1985, FUKAMACHI et al., 2007) da estrutura da caulinita favorecidos pela interação com o

oxigênio da carbonila da uréia. No item 6.1.4 já foram comentadas as absorções em 256 e 324 nm.

As transições abaixo de 256 nm são atribuídas à transferências de cargas, ligante para metal,  $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ . Bandas de absorção próximas de 324 nm correspondem a transições de campo ligante, em íons  $Fe^{3+}$ ,  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E({}^4D)$  (SHERMAN, et al. 1985).

O espectro de DRUV-VIS da amostra de uréia intercalada na caulinita (Fig. 40 CKU7H) apresenta aspectos similares da amostra de caulinita pura (Fig. 40 CAULINITA) exceto pela nova banda de absorção em 680 nm (Fig. 40 injeção), atribuída anteriormente a transições d-d,  ${}^6A_1 + {}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1({}^4G) + {}^4T_1({}^4G)$ , de excitação de pares Fe-Fe.

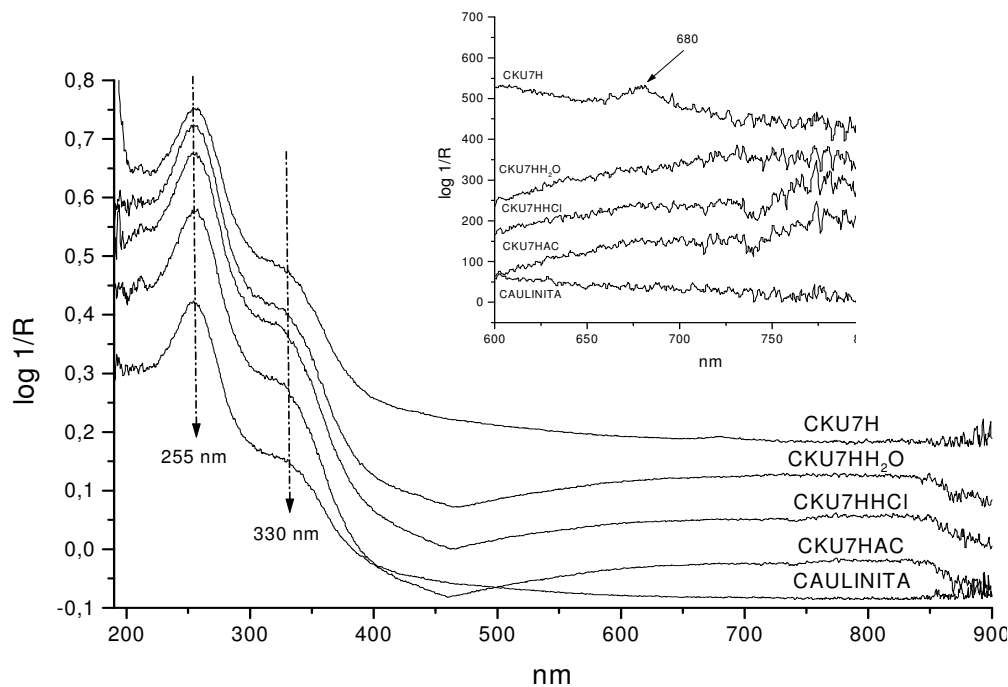


FIGURA 40. ESPECTROS DE ULTRAVIOLETA-VISÍVEL DAS AMOSTRAS DE CAULINITA INTERCALADA COM URÉIA APÓS LIXIVIAÇÃO COM ÁGUA (CKU7HH<sub>2</sub>O), E SOLUÇÕES DE ÁCIDO CÍTRICO (CKU7HAC) E ÁCIDO CLORÍDRICO (CKU7HHCL).

### 6.3.3 Difração de Raios-X em pó (XRD).

Os difratogramas de raios-X das amostras lixiviadas apresentaram-se semelhantes entre si, não sendo mais observada a reflexão característica de intercalação de uréia e caulinita em  $2\theta$  de  $8^\circ$  (CKU7H). Observa-se que as amostras lixiviadas apresentam seus máximos de intensidade em  $2\theta$  de  $11,6^\circ$  e alta

desordem estrutural, e que a caulinita pura apresenta seu máximo de intensidade em  $2\theta$  de  $12,36^\circ$  (GARDOLINSKI, et al. 2003; LETAIEF, et al. 2006), como mostrado na Figura 41. Este ligeiro deslocamento pode ser devido à presença de moléculas de  $H_2O$  e, ou, de íons  $NH_4^+$  ainda intercaladas nas amostras lixiviadas, como identificado por FTIR anteriormente.

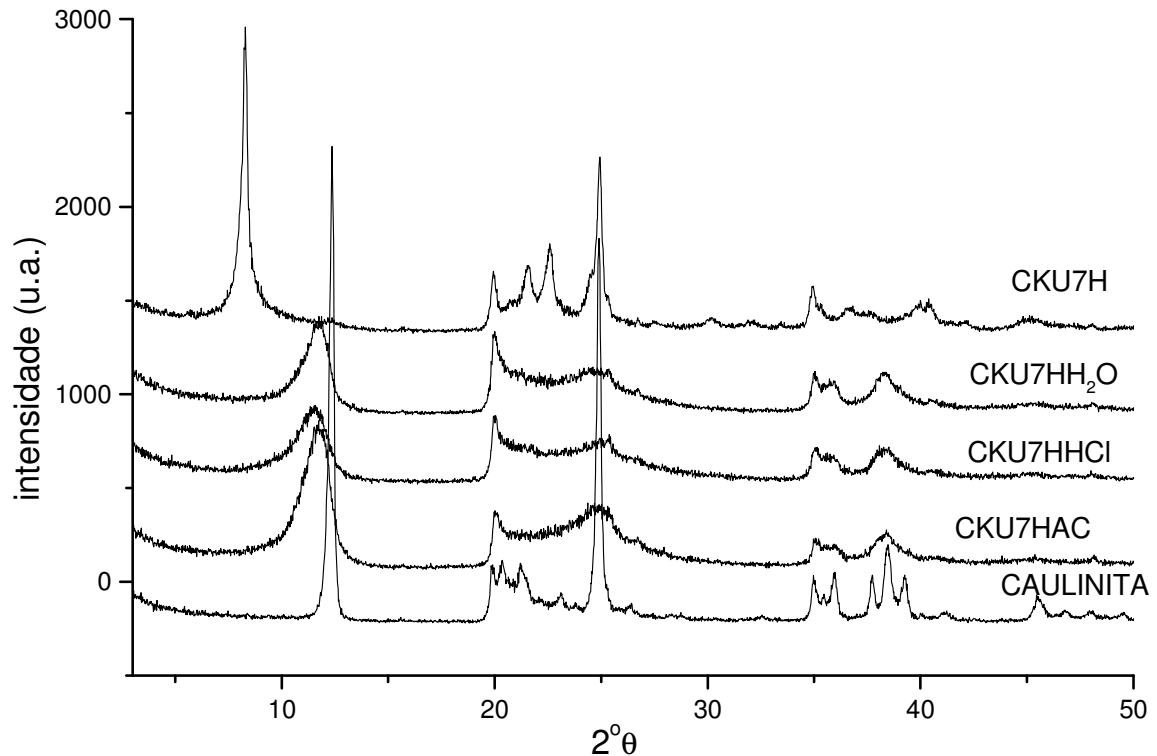


FIGURA 41. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DE PÓ DA CAULINITA INTERCALADA COM URÉIA E APÓS LIXIVIAÇÃO COM ÁGUA (CKU7HH<sub>2</sub>O), E SOLUÇÕES DE ÁCIDO CÍTRICO (CKU7HAC) E ÁCIDO CLORÍDRICO (CKU7HHCl).

#### 6.3.4. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica

Na Figura 42, observa-se os espectros de EPR a 5000 G das amostras da caulinita original, intercalada com uréia e lixiviadas. As regiões do espectro típicas de íons  $Fe^{3+}$  de caulinitas foram discutidas no item 6.2.2. Observa-se que a caulinita lixiviada com HCl (CKU7HCl) tem concentração menor em  $g \sim 2$  referente aos domínios concentrados  $Fe^{3+}$  (BALAN, et. al. 2000).

As linhas finas de EPR no espectro da amostra CKU7HHCl correspondem a ruídos eletrônicos do processo de aquisição do espectro.

Observa-se a recuperação dos sítios mais simétricos, em  $g = 5$ , para a hidrólise com solução de HCl, ou de ácido cítrico, da caulinita intercalada com uréia,

o que não é observado para a amostra de caulinita intercalada com uréia e hidrolisada com água (Fig. 42).

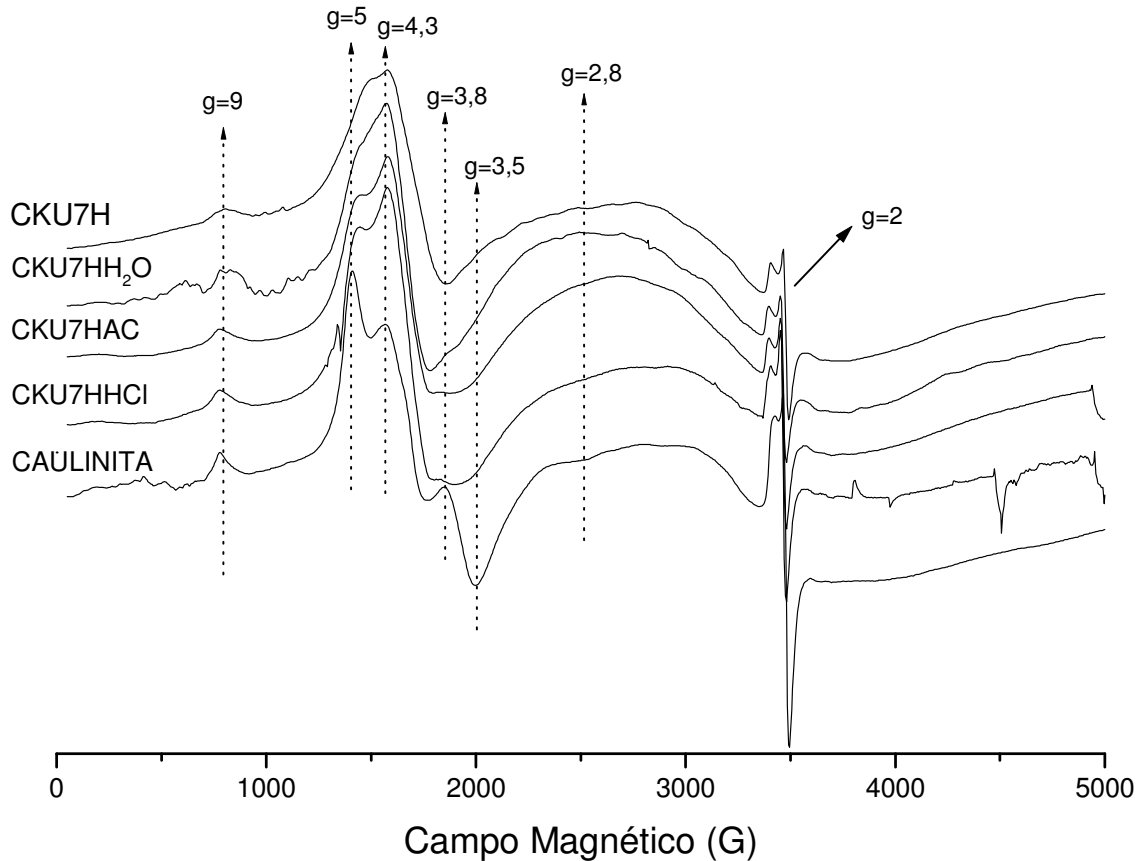


FIGURA 42. ESPECTRO DE EPR DA CAULINITA INTERCALADA COM URÉIA E LIXIVIADA COM ÁGUA (CKU7HH<sub>2</sub>O), E SOLUÇÕES DE ÁCIDO CÍTRICO (CKU7HAC) E ÁCIDO CLORÍDRICO (CKU7HHCL).

#### 6.4 DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA HALOISITA INTERCALADA COM URÉIA.

A haloisita também é um argilomineral do grupo das caulinitas, portanto, tipo 1:1, mas apresenta-se na forma tubular, e está desidratada. A haloisita foi também intercalada com uréia por processo mecanoquímico e aquecida com variação de temperatura de 100 a 200 °C.



#### 6.4.1. Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) por Transmitância.

Os espectros de infravermelho para a haloisita pura, intercalada com uréia e sob decomposição térmica são vistos na FIGURA 43. Apresentam as bandas características de OH externo em 3695, 3550 e 3620  $\text{cm}^{-1}$  referente ao OH interno da haloisita (FROST, et al. 2000c). A diferença entre haloisita e caulinita está na presença de 4 moléculas de água de hidratação por fórmula molecular mínima, para a haloisita. Em alguns casos a haloisita pode se apresentar desidratada, como a utilizada neste trabalho (SPOSITO, G. 1989). WILSON (1994) cita que uma região útil para distinguir a caulinita bem cristalizada da haloisita está entre 750 e 800  $\text{cm}^{-1}$ . Na caulinita as intensidades das linhas em 796 e 754  $\text{cm}^{-1}$  são quase iguais, enquanto que, para a haloisita, a banda em 796  $\text{cm}^{-1}$  reduz-se a uma fraca inflexão.

Após a reação de intercalação da uréia, bandas de hidroxilas externas diminuem de intensidade, e a banda em 3620  $\text{cm}^{-1}$  se mantém. Novas bandas surgem após a intercalação, em 3500 e 3390  $\text{cm}^{-1}$ , associadas às ligações das moléculas de uréia às hidroxilas externas das lamelas da haloisita, que é também verificado em 1675 e 1625  $\text{cm}^{-1}$  (FROST, et. al. 2000a, 2000c; LETAIEF, et. al. 2006). Após o aquecimento da haloisita intercalada, observa-se, a 170 °C, o surgimento de bandas mais intensas em 3410  $\text{cm}^{-1}$  referente a vibrações de estiramento N-H (SILVERSTEIN, 1979) e 3480  $\text{cm}^{-1}$  referente a estiramento N-H envolvendo NH com ligações de hidrogênio com os oxigênios da superfície do siloxano da haloisita (FROST et. al. 2000a, 2002). A 200 °C a haloisita tende a retornar a forma da haloisita pura, exceto pelo surgimento de novas bandas em 1775 e 1720  $\text{cm}^{-1}$  referentes a vibrações de deformação axial de C=O (ELWELL, et. al., 1996; SILVERSTEIN, 1979), em 1400  $\text{cm}^{-1}$  referente ao íon amônio (SILVERSTEIN, 1979), e em 1625  $\text{cm}^{-1}$  referente a deformação de  $\text{NH}_2$  (BIAZZOTTO, et. al., 2000). Observa-se que em 796 e 754  $\text{cm}^{-1}$  a amostra HALU200 apresenta maior cristalinidade, ao contrário da haloisita original que apresenta desordem. Em 170 °C e 200 °C são observadas novas bandas de poucas intensidades, em 3235  $\text{cm}^{-1}$  referentes a vibrações de estiramento NH (FROST et. al. 2000a), e em 2780  $\text{cm}^{-1}$  referentes a vibrações de deformação axial de N-H de aminas secundárias (SILVERSTEIN, 1979) (Figura 43).

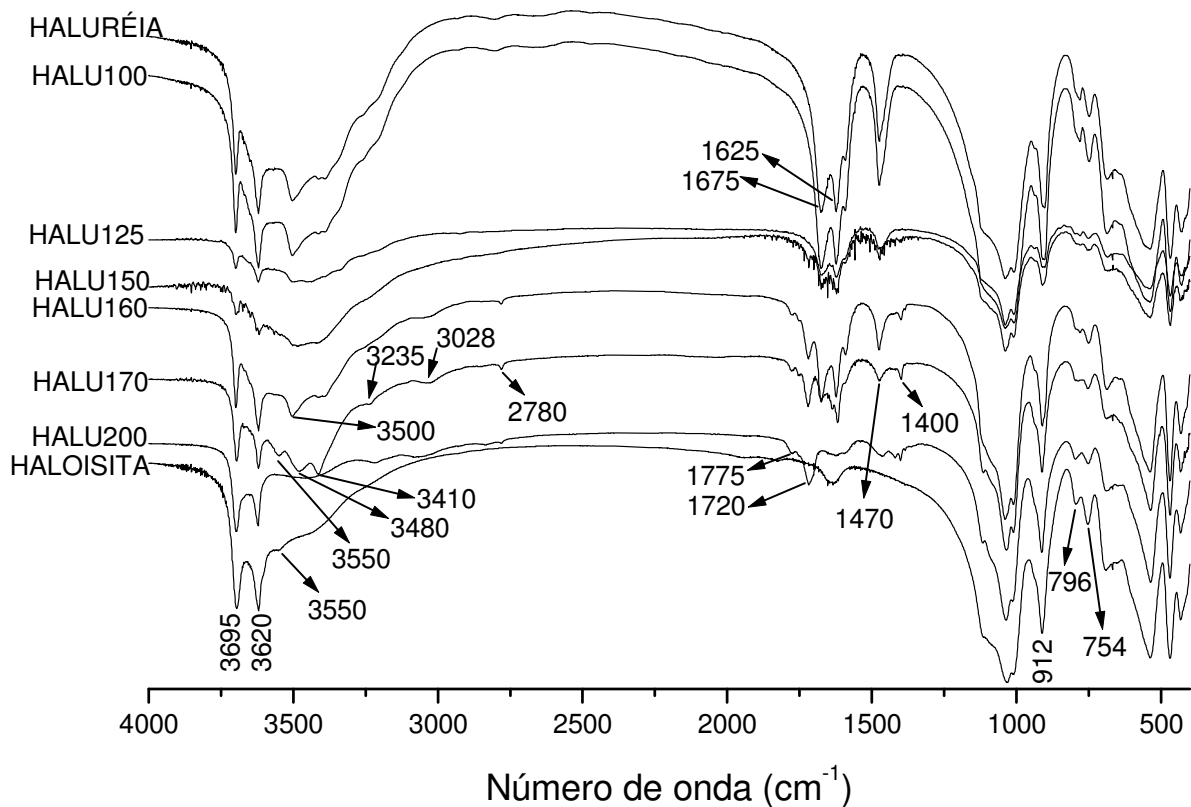


FIGURA 43. - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DA HALOISITA INTERCALADA COM URÉIA SOB VARIAÇÃO DE TEMPERATURA.

#### 6.4.2. Espectroscopia de Absorção no ultravioleta (DRUV-VIS)

Nos espectros de ultravioleta visível (Figura 44) é observado um pico em 216 nm quando a amostra é aquecida a 170 e 200 °C. As transições de transferência de carga ligante - metal, LMCT, são observadas entre 229 a 262 nm (SHERMAN, et. al. 1985). Em alguns óxidos óxido-hidróxidos de  $\text{Fe}^{3+}$ , como lepidocrocita e hematita, no entanto, essas transições podem ser observadas nas regiões de 210 a 225 nm e 239 a 270 nm (SHERMAN, et. al. 1985). Assim, possivelmente, os aquecimentos da haloisita intercalada com uréia a, 170 e 200 °C, tenham formado essas estruturas. Para as absorções em 350 nm sugerem-se transições d-d de pares de excitação,  $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$ ,  ${}^6\text{A}_1 + {}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2 ({}^4\text{G}) + {}^4\text{T}_2 ({}^4\text{G})$  ( $2{}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2 ({}^4\text{G})$ ), (SHERMAN et al., 1985).

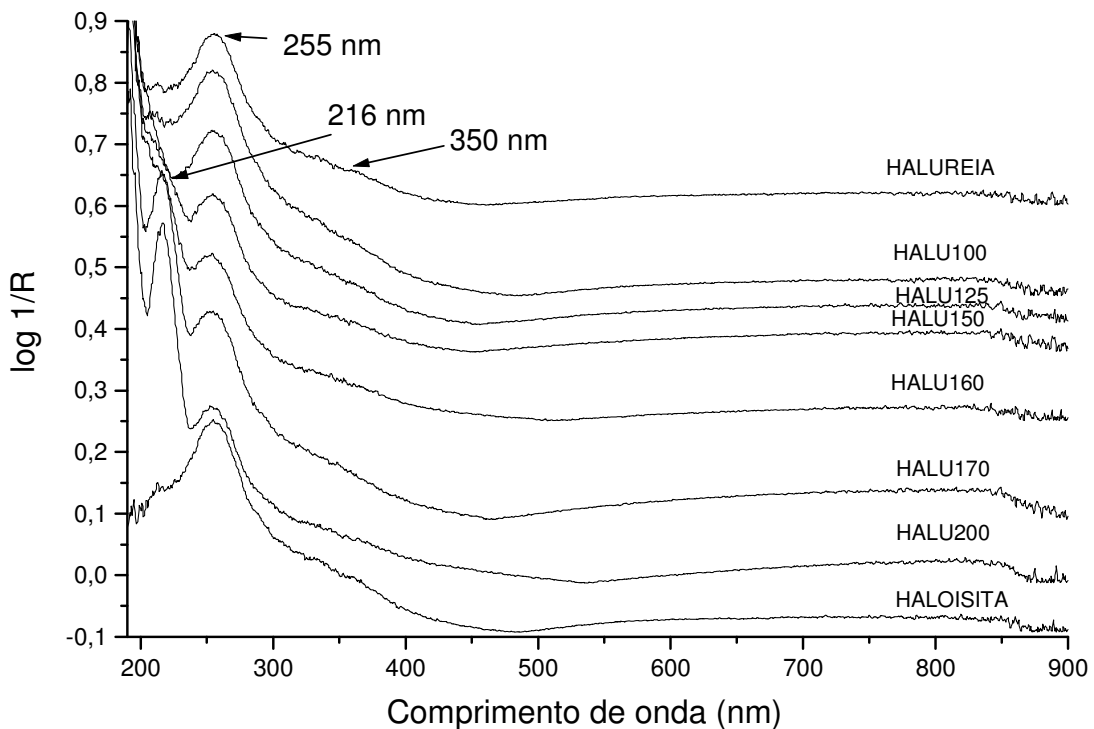


FIGURA 44. ESPECTRO DE UV-VIS DA HALOISITA INTERCALADA COM URÉIA SOB VARIAÇÃO DE TEMPERATURA.

#### 6.4.3 Difração de Raios-X em pó (XRD) das amostras de haloisita intercalada com uréia sob tratamento térmico.

A haloisita apresenta-se semelhante a uma caulinita de baixa ordem estrutural, ela está na forma tubular e apresenta um espaçamento interplanar basal de 7,45 Å, típica de haloisita desidratada.

Observa-se nos difratogramas da Figura 45, que com aquecimento de 100 a 160 °C a uréia permanece intercalada na haloisita com distância interplanar basal de 10,76 Å, com expansão de 3,31 Å em relação a haloisita original. Somente a 170 °C a estrutura da haloisita intercalada retorna próximo a forma da haloisita original, com espaçamento interplanar basal de 7,27 Å, permanecendo ainda um pouco de uréia intercalada (LETAIEF, et. al. 2006). Observa-se também que a 200 °C a haloisita está mais ordenada, como observado na região em  $2\theta$  de 12,2 e em  $2\theta$  de 24,8. A amostra HALUREIA apresenta excesso de uréia (Fig. 45) que não foi intercalado no material, observado na região de  $2\theta$  de 22,2, este excesso funde-se quando aquecido a 150 °C (HALU150), sumindo a reflexão na região de  $2\theta$  de 22,2.

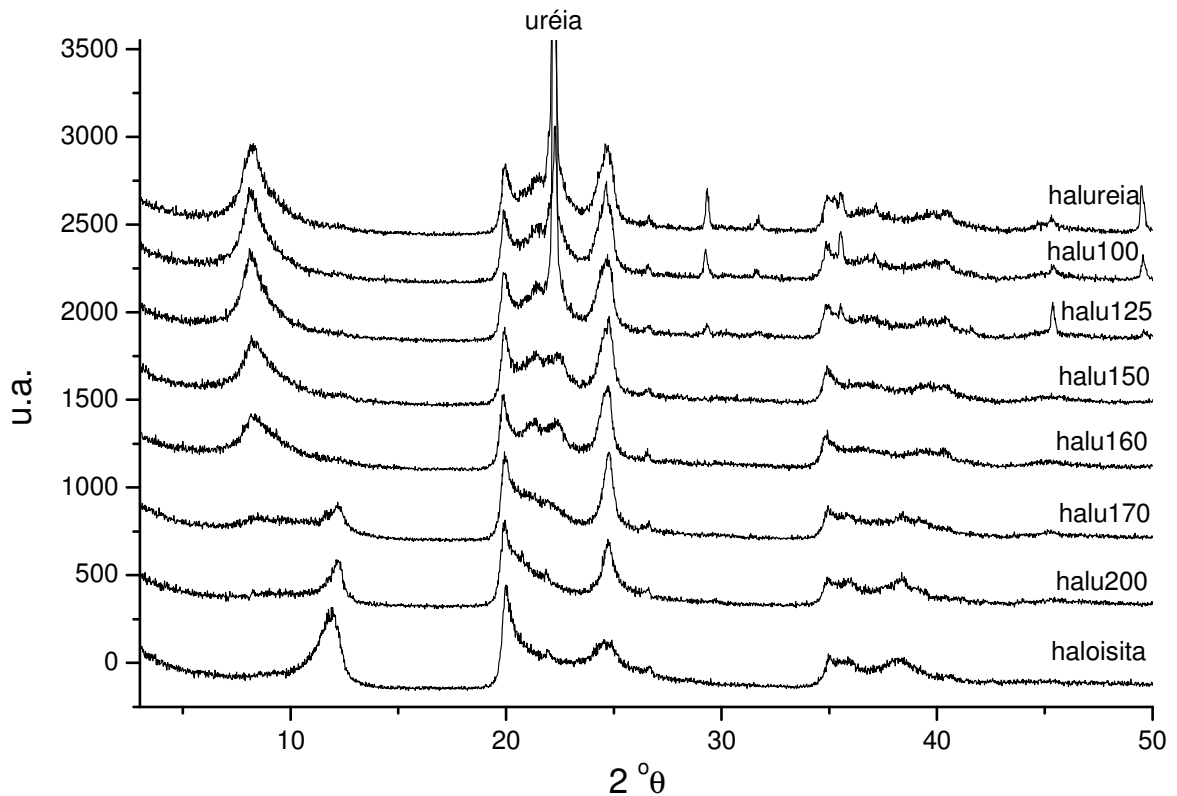


FIGURA 45. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DA HALOISITA INTERCALADA COM URÉIA SOB VARIAÇÃO DE TEMPERATURA.

#### 6.4.4. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) das amostras de haloisita intercalada com uréia sob tratamento de aquecimento.

O espectro de EPR da haloisita (Figura 46) apresenta-se semelhante ao da caulinita (item 6.2.2). Desde o espectro da haloisita pura, os centros ( $\text{Fe}_{(I)}$ ), com  $g = 4,3$ , e  $9$ , de menor simetria, predominam sobre os centros ( $\text{Fe}_{(II)}$ ) com  $g = 5$ ;  $3,8$  e  $2,8$ , de maior simetria. Ao contrário do que ocorreu com a intercalação da uréia na caulinita, agora há tendência para aumento da intensidade das linhas do centro ( $\text{Fe}_{(II)}$ ) com o processo de intercalação. A linha larga de interação dipolar entre íons  $\text{Fe}^{3+}$ , na região de domínios concentrados,  $g \sim 2$ , apresenta um pequeno deslocamento para campo alto, fenômeno anteriormente confirmado por DJEMAI, et. al. (2001). As amostras aquecidas a outras temperaturas apresentam-se semelhantes entre si, como mostrado na Figura 46.

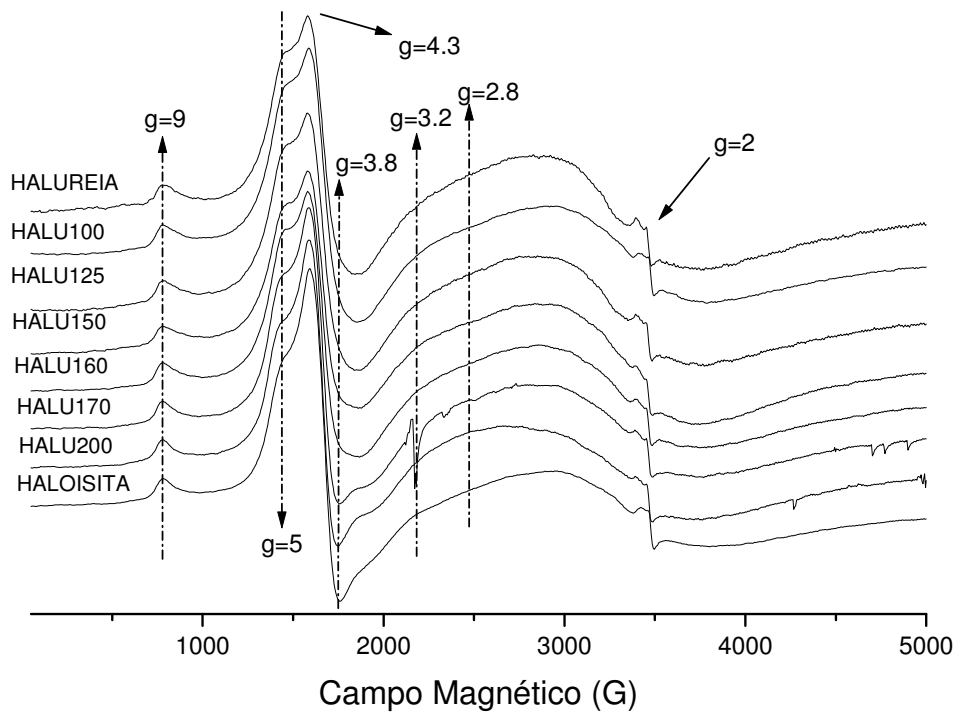


FIGURA 46. ESPECTROS NORMALIZADOS DE EPR DE AMOSTRAS DE HALOISITA INTERCALADA COM URÉIA E AQUECIDA DE 100 A 200 °C.

As larguras de linha determinadas,  $\Delta H_{pp}$  (Tabela 17), para todas as amostras apresentam valores maiores para a amostra HALU200, de 1088 G, indicando, como já sugerido por DRUV-VIS, a presença de estruturas do tipo óxido-hidróxido de Fe(III).

TABELA 17. VALORES DE  $\Delta_{Hpp}$  OBTIDOS DAS AMOSTRAS DE HALOISITA INTERCALADA COM URÉIA (HALU7H) E SOB VARIAÇÃO DE TEMPERATURA (HALUT), ONDE T É A TEMPERATURA DO AQUECIMENTO UTILIZADO (100, 125, 150, 160, 170 E 200 °C), DOS ESPECTROS DE EPR PELO PROGRAMA WINEPR®.

| AMOSTRA   | $\Delta_{Hpp}$ (G) |
|-----------|--------------------|
| HALOISITA | 845                |
| HALUREIA  | 909                |
| HALU100   | 945                |
| HALU125   | 959                |
| HALU150   | 924                |
| HALU160   | 924                |
| HALU170   | 916                |
| HALU200   | 1088               |

#### 6.4.5. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Originalmente os cristais da haloisita se apresentam na forma de tubos enrolados (tipo papiro egípcio – “rocambole”) de dimensões típicas entre 400 e 2000 Å, com diâmetros internos da ordem de 50 a 150 Å. Além dos tubos bastante regulares, várias morfologias intermediárias são observadas como “trapos” mal enrolados e até partículas esferoidais de dimensões variadas (Fig. 47).

Após a intercalação com a uréia, aparentemente os cristais sofrem aumento do seu diâmetro, efeito esse relacionado com o aumento da distância basal, além de danos estruturais externos, principalmente causados pelo processo de moagem da mistura.

Após tratamento térmico, os cristais se apresentam mais danificados, sendo que em alguns casos são observados resíduos de polímeros, obtidos da polimerização térmica da uréia, os quais ocorrem principalmente na amostra aquecida a 150 °C (Fig. 47).

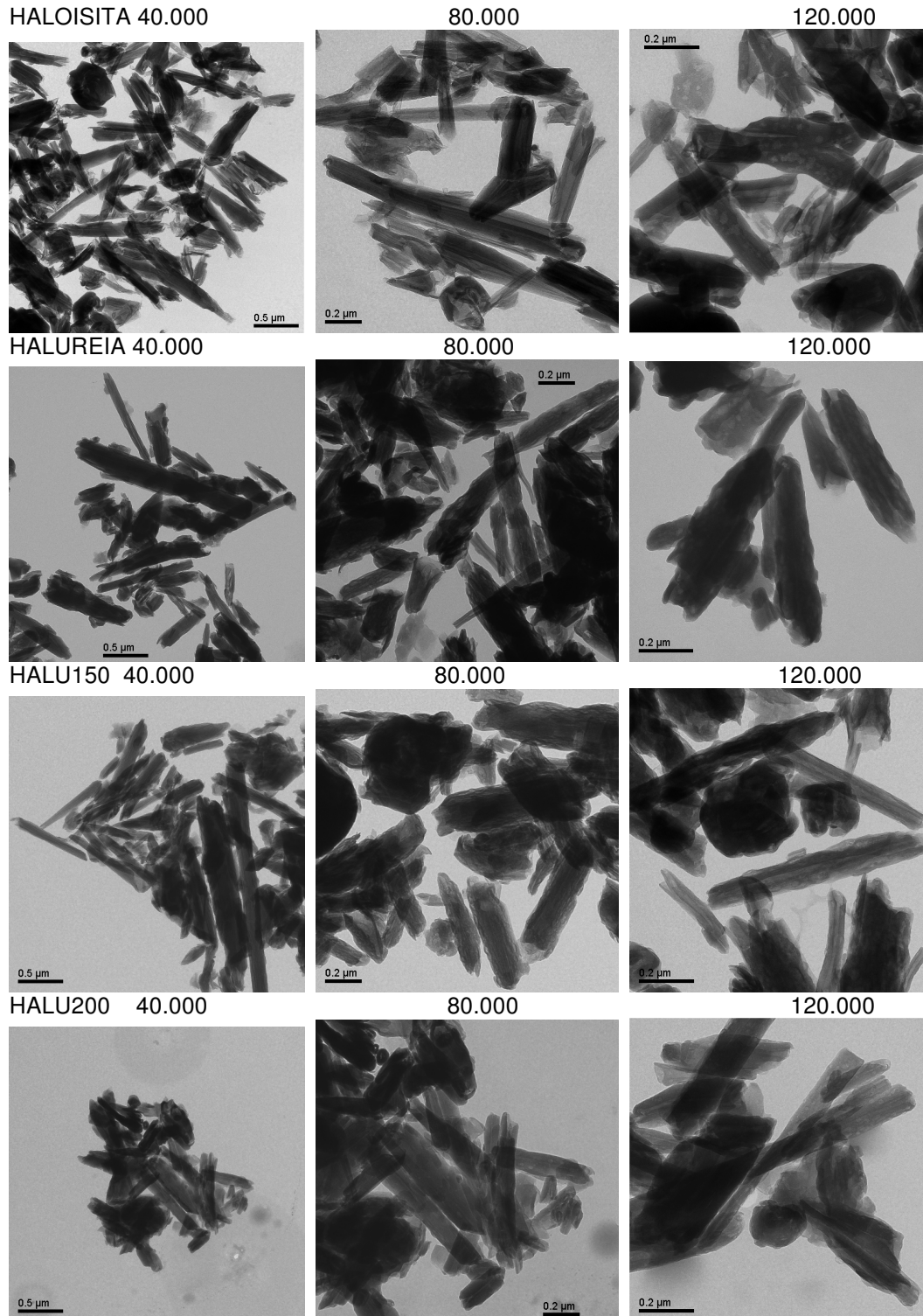


FIGURA 47. MICROGRAFIAS OBTIDAS ATRAVÉS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA HALOISITA PURA (HALOISITA), HALOISITA INTERCALADA COM URÉIA (HALUREIA), HALOISITA INTERCALADA COM URÉIA E AQUECIDA A 150 °C (HALU150) E HALOISITA INTERCALADA COM URÉIA E AQUECIDA A 200 °C (HALU200), AUMENTADAS EM 40, 80 E 120 MIL VEZES.

## **6.5 REAÇÃO DA RESINA URÉIA-FORMALDEÍDO EM CAULINITA INTERCALADA COM URÉIA, E LIXIVIAÇÃO DO PRODUTO FORMADO.**

Com a finalidade de se preparar um FLLN intercalado em caulinita, utilizou-se, neste trabalho, o procedimento de intercalação mecanoquímica de uréia em caulinita seguida da preparação da resina uréia-formaldeído intercalada na caulinita, por reação do material intercalado com formaldeído em meio básico (NaOH) e sob refluxo (CKU7HF). As caracterizações foram feitas como segue.

### **6.5.1. Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) por Transmitância da Resina Uréia-Formaldeído em Caulinita Intercalada com Uréia, e Lixiviação do Produto Formado.**

Conforme já dito anteriormente, por espectroscopia no infravermelho (FTIR) observou-se no espectro da caulinita pura quatro bandas distintas relativas à hidroxilas externas em 3697, 3669, 3652  $\text{cm}^{-1}$  e 3620  $\text{cm}^{-1}$  relativa à hidroxila interna (Fig. 48). Após a reação de intercalação de uréia, estas bandas de hidroxilas externas diminuem de intensidade, e são substituídas por uma banda larga em 3653  $\text{cm}^{-1}$ , e a banda em 3620  $\text{cm}^{-1}$  se mantém. Na caulinita intercalada as absorções de FTIR são modificadas e aparecem bandas de estiramento N-H e O-H em 3500 e 3389  $\text{cm}^{-1}$ , e bandas de estiramento C=O em 1673, 1625 e 1590  $\text{cm}^{-1}$ . A banda em 1450  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à deformação H-N-C (Fig. 49) (SILVERSTEIN, 1979).

Na amostra intercalada com a resina uréia – formaldeído, CKU7HF, as intensidades dessas bandas são inferiores as observadas para a amostra CKU7H, e surgem novas bandas na região de, 1500 a 1200  $\text{cm}^{-1}$ , associadas à amida. Na região de 1555 e 1500  $\text{cm}^{-1}$  são observadas bandas de interação entre a deformação angular de N-H e a deformação axial de C-N do grupo C-N-H. Uma segunda banda, mais fraca, em 1265  $\text{cm}^{-1}$  resulta igualmente da interação entre a deformação angular de N-H e a deformação axial de C-N (SILVERSTEIN, 1979). As amidas são grupos funcionais do polímero de resina uréia - formaldeído.



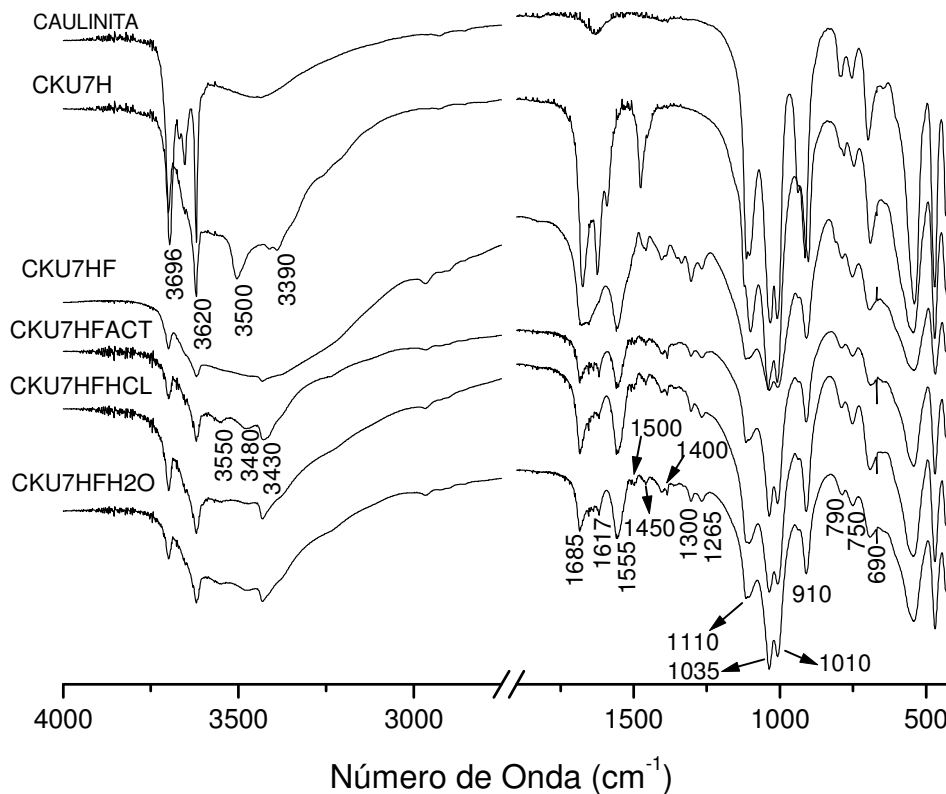


FIGURA 48 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DA CAULINITA ORIGINAL (CAULINITA) INTERCALADA COM URÉIA (CKU7H), RESINA URÉIA - FORMALDEÍDO (CKU7HF) E LIXIVIADA COM HCL (CKU7HFHCL), ÁCIDO CÍTRICO (CKU7HFACT) E ÁGUA (CKU7HFH2O).

As amostras lixiviadas apresentam bandas referentes às hidroxilas externas em 3700, 3550, 3480, 3430  $\text{cm}^{-1}$  e em 3620  $\text{cm}^{-1}$  referente à hidroxila interna, e também as bandas referentes à resina uréica na região de 1550 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 48). Observa-se por FTIR que o polímero intercalado formado resistiu bem mais aos tratamentos de lixiviação com solução de HCL e com soluções de pH que mimetizam os pHs de solos.

### 6.5.2. Espectroscopia de Absorção no ultravioleta (DRUV-VIS) da Resina Uréia-Formaldeído em Caulinita Intercalada com Uréia, e Lixiviação do Produto Formado.

Conforme relatado anteriormente, os espectros de DRUV-VIS das amostras de caulinita intercaladas com uréia apresentaram-se semelhantes aos da amostra pura, exceto pelo aparecimento da banda em 680 nm (Fig. 49). Esta banda foi

atribuída tentativamente à transição d-d,  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2 ({}^4G)$ , nos íons  $Fe^{3+}$  (SHERMAN et al. 1985, FUKAMACHI et al., 2007) da estrutura da caulinita favorecidos pela interação com o oxigênio da carbonila da uréia. Para as absorções em 250 e 320 nm (Fig. 49), sugere-se transições de transferência de carga (LMCT) e transições d-d de pares de excitação,  $Fe^{3+}-Fe^{3+}$ ,  ${}^6A_1 + {}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2 ({}^4G) + {}^4T_2 ({}^4G)$  ( $2{}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2 ({}^4G)$ ), respectivamente.

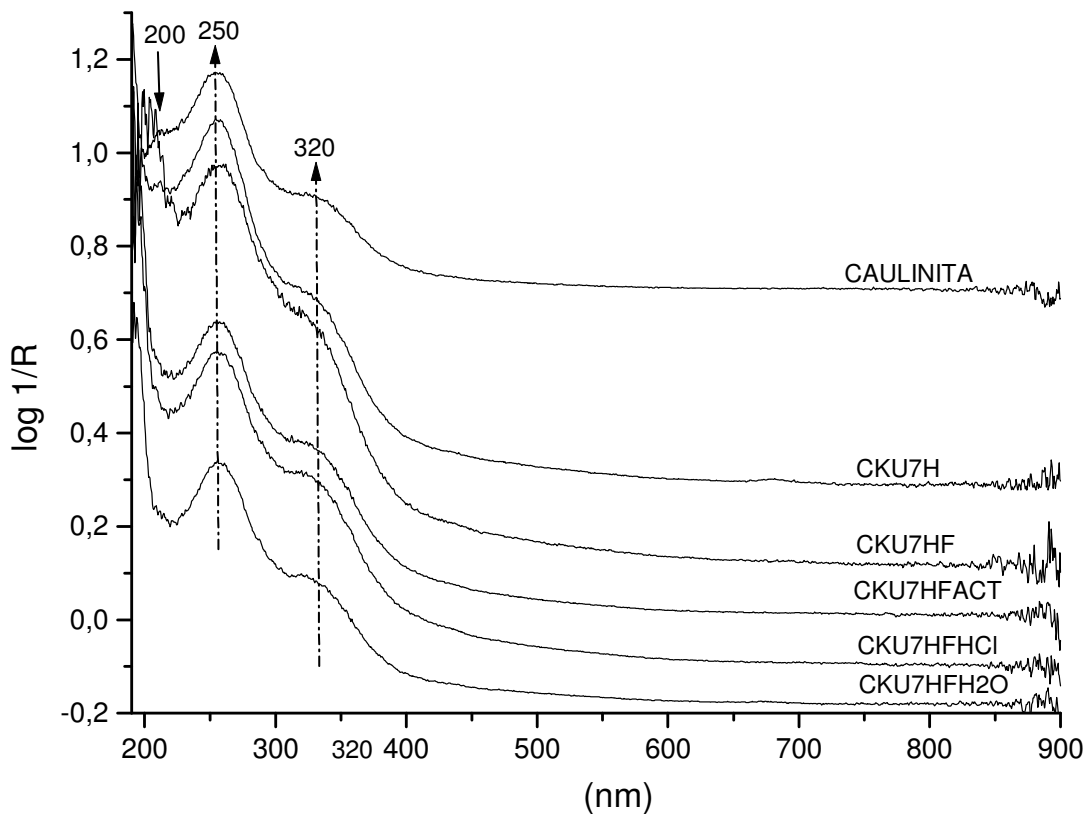


FIGURA 49 - ESPECTRO DE UV-VIS DA CAULINITA PURA (KAOLINITE) INTERCALADA COM URÉIA (CKU7H), RESINA URÉIA - FORMALDEÍDO (CKU7HF) E LIXIVIADA COM HCL (CKU7HFHCL), ÁCIDO CÍTRICO (CKU7HFACT) E ÁGUA (CKU7HFH2O).

### 6.5.3. Difração de Raios-X em pó da Resina Uréia-Formaldeído em Caulinita Intercalada com Uréia, e Lixiviação do Produto Formado.

O difratograma de raios-X demonstrou que a distância basal de 7,16 Å (GARDOLINSKI, et al. 2001) da caulinita pura aumentou para 10,68 Å no produto intercalado com uréia (CKU7H), e para 11,03 Å na amostra CKU7HF após formação do polímero (Fig. 50). O mesmo foi verificado para as amostras lixiviadas com soluções de HCl, H<sub>2</sub>O e ácido cítrico, indicando a permanência do polímero

intercalado no material (Fig. 50), o que é verificado pela distância basal de 11,03 Å para as amostras CKU7HFACT, CKU7HFHCl, CKU7HFH<sub>2</sub>O. Conforme verificado por FTIR (Fig. 46) e DRX (Fig. 50), por DRUV-VIS também se observa a estabilidade do polímero uréia – formaldeído dentro da estrutura lamelar da caulinita. Observa-se ainda que para as amostras lixiviadas e para a amostra CKU7HF há uma variação de 0,35 Å em relação à amostra CKU7H. Este deslocamento ocorre devido à co-intercalação de algum componente da mistura reacional.

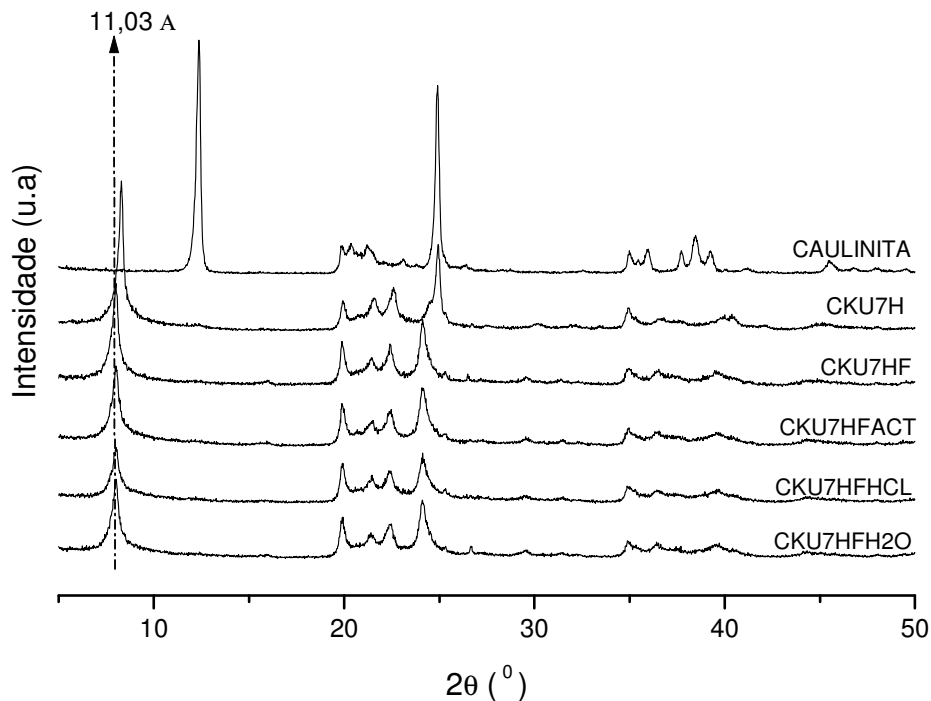


FIGURA 50 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DA CAULINITA ORIGINAL (KAOLINITE) INTERCALADA COM URÉIA (CKU7H), RESINA URÉIA - FORMALDEÍDO (CKU7HF) E LIXIVIADA COM HCL (CKU7HFHCL), ÁCIDO CÍTRICO (CKU7HFACT) E ÁGUA (CKU7HFH2O).

#### 6.5.4. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) da Resina Uréia-Formaldeído em Caulinita Intercalada com Uréia, e Lixiviações do Produto Formado.

A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) da caulinita original apresenta os centros de Fe<sup>3+</sup>, (Fe<sub>(I)</sub>), com g = 4,3, e 9, e os centros (Fe<sub>(II)</sub>) com g = 5; 3,8 e 2,8 bem visíveis (Fig. 51) (LOMBARDI et al. 2002). No espectro de EPR da caulinita intercalada com uréia, as intensidades das linhas dos centros Fe<sub>(II)</sub> diminuem, indicando diminuição da simetria durante a intercalação com a uréia. Nas

amostras CKU7HF e lixiviadas (CKU7HFHCl, CKU7HFH<sub>2</sub>O, CKU7HFACT) observa-se que a intensidade dos sítios mais simétricos, centros Fe<sub>(II)</sub>, praticamente desaparecem, sugerindo o envolvimento dos íons de Fe<sup>3+</sup> desses sítios nos processos de intercalação e polimerização (Fig. 51).

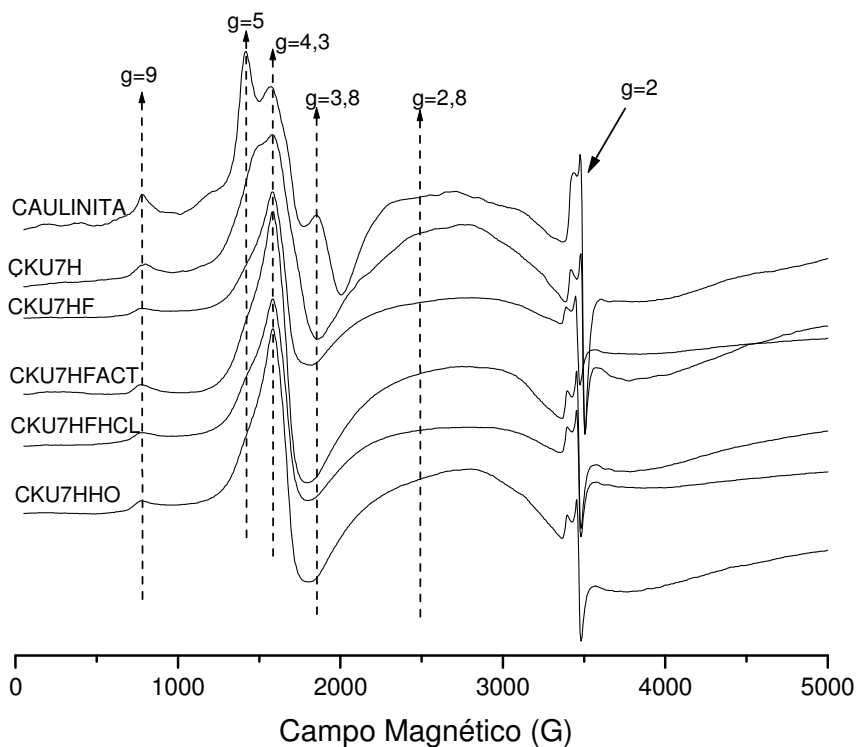


FIGURA 51 - ESPECTROS NORMALIZADOS DE EPR DE AMOSTRAS DE CAULINITA ORIGINAL (CAULINITA) INTERCALADA COM URÉIA (CKU7H), RESINA URÉIA - FORMALDEÍDO (CKU7HF) E LIXIVIADA COM HCL (CKU7HFHCL), ÁCIDO CÍTRICO (CKU7HFACT) E ÁGUA (CKU7HFH<sub>2</sub>O).

## 6.6 CONCLUSÕES PARCIAIS 2.

A caulinita intercalada com uréia apresenta melhor intercalação em tempo de 7 horas de reação, como já confirmado por GARDOLINSKI, et. al. 2001. Os espectros de EPR e Mossbauer confirmam somente a presença de íons Fe<sup>3+</sup>, possivelmente substituindo íons Al<sup>3+</sup> na estrutura da caulinita. Dados de FTIR mostram uma fraca inflexão em 3600 cm<sup>-1</sup> e outra correspondente em 880 cm<sup>-1</sup>, aproximadamente, as quais têm sido interpretadas como resultado de vibrações de estiramento e deformação de OH, respectivamente, de grupos Al<sup>3+</sup>-O- Fe<sup>3+</sup>-OH correspondente à substituição do Al<sup>3+</sup> em sítio octaédrico por Fe<sup>3+</sup> na estrutura da caulinita, associada com caulins de baixa cristalinidade (WILSON, 1994).

Em acordo com os dados observados por espectroscopias de EPR, Mossbauer e de DRUV-VIS, neste trabalho, propõem-se que a uréia se liga a caulinita por pontes de H entre os grupos hidroxilas externos a íons  $\text{Fe}^{3+}$  e principalmente a íons  $\text{Al}^{3+}$  pelo átomo de oxigênio da carbonila.

O aquecimento da caulinita intercalada com uréia acompanhado por análises por espectrofotometria de FTIR e por XRD, mostrou a liberação da uréia, da caulinita, a 170 °C. A 150 °C a uréia permaneceu totalmente intercalada na caulinita. As análises de DRUV-VIS antes do aquecimento apresentaram uma banda em 680 nm para a caulinita intercalada com uréia. Após o início do aquecimento, observou-se o deslocamento desta, ou formação de uma nova banda em 657 nm, ambas atribuídas a transição proibida por multiplicidade nos íons  $\text{Fe}^{3+}$ ,  ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ . Os resultados das análises auxiliaram a propor ligações de moléculas intercaladas através de ligações de H entre átomos de H dos grupos  $-\text{NH}_2$  da estrutura da uréia com átomos de O dos grupos Si-O, da lamela, por um lado, e entre O das funções  $-\text{C}=\text{O}$  das moléculas da uréia e grupos HO-Fe da estrutura da caulinita por outro lado. Esse modelo é coincidente com o modelo descrito por FROST et. al. 2000b, aqui confirmado utilizando-se o íon  $\text{Fe}^{3+}$  como ponta de prova espectroscópica.

Este método de análise apresenta-se, pela primeira vez, como opção sensível para determinação de tipos de intercalação entre estruturas polares, como as de uréia, formamida, e outras similares, com estruturas inorgânicas (minerais) que possuam impurezas de íons  $\text{Fe}^{3+}$  para serem utilizados como ponta de prova espectroscópica. Desenvolveu-se, recentemente, método espectroscópico análogo para a avaliar a atividade de *Geobacter metallireducens* na recuperação de ambiente poluídos (MANGRICH et al., 2007b).

Após o tratamento de lixiviação da amostra de caulinita intercalada com uréia, observou-se por FTIR que as bandas do produto formado pela intercalação na região de  $3000\text{ cm}^{-1}$  permaneceram, mas, o mesmo não é visualizado pelo espectro de XRD. As análises por EPR apresentaram uma baixa concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  em domínios concentrados para a amostra de caulinita intercalada com uréia e lavada com HCl. Possivelmente o ácido clorídrico solubilizou íons de  $\text{Fe}^{3+}$  presentes na estrutura da caulinita.

A Haloisita intercalada com uréia e sob variação de temperatura apresentou por DRUV-VIS algumas transições de transferência de carga, LMCT, observadas

somente em alguns óxidos-hidróxidos de  $\text{Fe}^{3+}$  obtidos por desidratação de estruturas mais comuns. Tudo leva a crer que os aquecimentos a 170 e 200 °C tenham desidratado a haloisita de modo a formar essas estruturas de óxido-hidróxido de  $\text{Fe}^{3+}$  dentro da estrutura da argila. Sugere-se, também, que este seja um novo método de preparação desses óxidos-hidróxidos de  $\text{Fe}^{3+}$ .

Análises por FTIR da amostra intercalada com uréia e aquecida a 170°C mostraram o surgimento de bandas mais intensas, em 3410  $\text{cm}^{-1}$ , referente a vibrações de estiramento N-H (SILVERSTEIN, 1979) e em 3480  $\text{cm}^{-1}$ , referente a estiramento N-H envolvendo NH com ligações de hidrogênio com os oxigênios da superfície do siloxano da haloisita (FROST et. al. 2000b, 2002). A 200 °C a haloisita tende a retornar a forma da haloisita pura, exceto pelo surgimento de novas bandas em 1775 e 1720  $\text{cm}^{-1}$  referente a vibrações de estiramento axial de C=O (ELWELL, et. a., 1996), e 1400  $\text{cm}^{-1}$  referente ao íon amônio (SILVERSTEIN, 1979). Em 200 e 170 °C são observadas novas bandas de pouca intensidade em 3235  $\text{cm}^{-1}$  referentes a vibrações de estiramento NH (FROST et. al. 2000a), e em 2780  $\text{cm}^{-1}$  observa-se estiramento de  $\text{NH}_4^+$ . Análises de DRUV-VIS para a uréia pura aquecida a 160, 170 e 200 °C não apresentam modificações nos espectros, como observado para as amostras intercaladas em caulinita e haloisita, já por FTIR observa-se também as bandas em 1785 e 1720  $\text{cm}^{-1}$  para a uréia a 170 e 200°C. Os difratogramas de XRD não apresentam o produto formado em temperaturas superiores a 170 °C.

As análises por diferentes técnicas mostram que o material, resina uréia – formaldeído intercalada em caulinita, CKU7HF, apresenta distância interlamelar maior, libera pouca uréia intercalada quando lavada com água e soluções ácidas, podendo ser um bom fertilizante de liberação lenta de nitrogênio.

## 6.7 CONCLUSÕES FINAIS

Os materiais de turfa e xisto retornado nitrados estudados na primeira parte desta tese mostraram resultados interessantes quanto à nitrificação. As amostras de xisto nitradas apresentaram altos teores de nitrogênio apresentando características químicas interessantes para seu uso como um fertilizante de liberação lenta de nitrogênio, estes materiais devem ainda ser testados em casas de vegetação antes de sua utilização no campo.

Dentre os argilominerais estudados, a caulinita apresentou características interessantes, onde os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  encontrados como impurezas nestes materiais foram utilizados como ponta de prova espectroscópica, sendo desenvolvida nova metodologia de estudo de intercalação de moléculas análogas às da uréia com argilas do grupo do caulim, e outras estruturas minerais lamelares que possuam ferro como impureza.

Nos testes de lixiviação dos produtos de intercalação de caulinita e de haloisita os materiais apresentaram-se meta-estáveis, o que convém aos fertilizantes de liberação lenta. O material obtido da síntese de resina uréia formaldeído entre lamelas de caulinita se apresentou mais estável quanto a testes de lixiviação do que com apenas a uréia intercalada.

Maiores detalhes sobre o uso dos materiais aqui preparados e caracterizados como fertilizantes de liberação lenta de nitrogênio estão em duas patentes submetidas (MANGRICH et al., 2007c e WYPYCH et al., 2007).

## CONTINUIDADE DO TRABALHO

- ⇒ Preparação de compósitos, a partir dos materiais aqui desenvolvidos com outros subprodutos industriais para possível desempenho melhor do material como fertilizante.
- ⇒ Avaliação dos produtos da ação microbiológica dos produtos preparados em colunas de solo.
- ⇒ Estudo de testes dos materiais preparados, como fertilizantes, em casas de vegetação.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 AASA, R. J. Powder lines shape in electron paramagnetic resonance spectra of high-spin ferric complexes. **Journal of chemical physics**, v. 52, p. 3919-3930, 1970.
- 2 ABIQUIM, disponível em: <<http://www.abiquim.org.br/conteudo.asp?princ=ain&pag=estat>> Acesso em 20 de maio de 2007.

- 3 ALLARD, T., PONTHEU, M., WEBER, T., FILIZOLA, N., GUYOT, J.L., BENEDETTI, M. Nature and properties of suspended solids in the Amazon basin, **Bull. Soc. Géol. France**, v. 173, p. 67-75, 2002.
- 4 ALLARD, T.; MENGUY, N.; SALOMON, J.; CALLIGARO, T.; WEBER, T.; CALAS, G.; BENEDETTI, M.F. Revealing forms of iron in river-borne material from major tropical rivers of the amazon basin (Brazil), **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 68, n.14, p. 3079-3094, 2004
- 5 AROCENA, J. M.; PAWLUK, S.; DUDAS, M. J.; GAJDOSTIK, A. In situ investigation of soil organic matter aggregates using infrared microscopy. **Can. J. Soil Sci.**, Ottawa, v. 75, n. 3, p. 327-332, 1995.
- 6 ATKINS, P.W. **Físico - Química**. 6ª edição. Vol. 2, LTC. Rio de Janeiro, p. 225-293, 1999.
- 7 AZHAR, E. L.; VERHE, R.; PROOT, M.; SANDRA, P.; VERSTRAETE, W. Fixation of nitrite nitrogen during the humification of  $\alpha$  - naphthol in soil suspensions. **J. Agric. Food Chem.** v. 37, p. 262-266, 1989.
- 8 BALAN, E.; ALLARD, T.; BOIZOT, B.; MORIN, G.; MULLER, J. P. Structural  $Fe^{3+}$  in Natural kaolinities: New insights from electron paramagnetic resonance spectra fitting at x and Q-band frequencies. **Clays and Clay Minerals**. Vol 47, n. 05, p 605-616, 1999.
- 9 BALAN, E.; ALLARD, T.; BOIZOT, B.; MORIN, G.; MULLER, J. P. Quantitative measurement of paramagnetic  $Fe^{3+}$  in kaolinite. **Clays and clay minerals**. V. 48, n. 4, p. 439-445, 2000.
- 10 BALAN, E., SAITTA, A. M., MAURI, F., CALAS G. First-principles modeling of the infrared spectrum of kaolinite. **American Mineralogist**, v. 86, p. 1321-1330, 2001.
- 11 BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUN, R. E. **Como fazer experimentos. Pesquisa e desenvolvimento na ciência e indústria**. Ed. UNICAMP, 2001.
- 12 BENITE, A. M. C.; MACHADO, S. P.; MACHADO, B. C. Sideróforos: "Uma Resposta Dos Microorganismos". **Quim. Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1155-1164, 2002.
- 13 BIAZZOTTO, J. C.; SACCO, H. C.; CIUFFI, K. J.; FERREIRA, A. G.; SERRA, O. A., IAMAMOTO, Y. Synthesis and properties of urea porphyrinosilica. **Journal of Non-Crystalline Solids**. n. 273, p. 186±192, 2000.



- 14 BOGACKI, M. B.; MICHALSKA, I.; KRYSZTAFKIEWICZ, A. Application of experimental design for optimization of physicochemical properties of the inorganic pigment, iron(III) silicate. **Dyes and Pigments**, v. 61, n. 2, p. 149-164, 2004.
- 15 BOHN, H.L.; MCNEAL, B.L.; O'CONNOR, G.A. **Soil Chemistry**. John Wiley & Sons, New York. 1985.
- 16 BOZKURT, S.; LUCISANO, M.; MORENO, L.; NERETNIEKS, I. Peat as a potential analogue for the long-term evolution in landfills. **Earth-Science Reviews**, v. 53, p. 95-147, 2001.
- 17 BRAVARD, S.; RIGHI, D. Characterization of fulvic and humic acids from oxisol-spodosol toposequence in Amazônia. Brazil. **Geoderma**, v. 148, p. 151-162, 1991.
- 18 BREMNER, J.M.; LEES, H. Studies of Soil Organic Matter H. The Extraction of Organic Matter from Soil by Neutral Reagents. **I Agric. Sci.**, v. 39, p. 274-279, 1949.
- 19 BUDZIAK, C. R.; MAIA, C.M.B.F.; MANGRICH, A.S. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 399-403, 2004.
- 20 CARDOSO, S. H.; CARNEIRO, J. W. de M., Nitração aromática: substituição eletrofílica ou reação com transferência de elétrons? **Quim. Nova**, v. 24, n. 3, p. 381-389, 2001.
- 21 CARMODY, O.; KRISTÓF, J.; FROST, R. L.; ÉVAMAKÓC, J.; KLOPROGGE, T.; KOKOT, S. A spectroscopic study of mechanochemically activated kaolinite with the aid of chemometrics. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 287, p. 43–56, 2005.
- 22 CHEN, Y.; SENESI, N.; SCHNITZER, M. Information provided on humic substances by  $E_4/E_6$  ratios. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, Madison, v. 41, n. 2, p. 352-358, 1977.
- 23 CLOZEL, B.; ALLARD, T.; MULLER, J.P. Nature and stability of radiation-induced defects in natural kaolinites: new results and a reappraisal of published works. **Clays and clay minerals**, v. 42, p. 657-666, 1994.
- 24 DA SILVA, L., **Estruturas químicas dos ácidos húmicos de sedimento de mangue e o nível de poluição ambiental**. Curitiba, 2001. p. 66, Dissertação

- (Mestrado em Inorgânica), Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná.
- 25 DEIANA, S.; GESSA, C.; MANUNZA, B. Analytical and spectroscopic characterization of humic acids extracted from sewage sludge, manure, and wormcompost. **Soil Science**, v. 150, p. 419-424, July, 1990.
- 26 DELINEAU, T.; ALLARD, T.; MULLER, J.P.; BARRES, O.; YVON, J.; CASES, J.M. FTIR reflectance vs. EPR studies of structural iron in kaolinites. **Clays and Clay Minerals**, v. 42, n. 3, p. 308-320, 1994.
- 27 DJEMAI, A.; BALAN, E.; MORIN, G.; HERNANDEZ, G.; LABBE, J.C.; MULLER, J.P. Behavior of Paramagnetic iron during the thermal transformation of kaolinite. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 84, n. 5, p. 1017-1024, 2001.
- 28 DICK, D. P.; MANGRICH, A. S.; MENEZES, S. M. C.; PEREIRA, B. F., Chemical and spectroscopical characterization of humic acids from two south Brazilian coals of different ranks. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 13, n. 2, p. 177-182, 2002.
- 29 ELWELL, M. J.; RYAN, A. J.; GRONBAUER, H. J. M.; VAN LIESHOUT, H. C.. An FT i.r. study of reaction kinetics and structure development in model flexible polyurethane foam systems. **Polymer**. V. 37 N. 8, p. 1353 - 1361, 1996.
- 30 EMBRAPA. **Manual de laboratório para análise de solo, água, nutrição animal e alimentos**. Ed. EMBRAPA - São Carlos, 2005.
- 31 FOKEN, U.; LIEBEZEIT, G. Distinction of marine and terrestrial origin of humic acids in North Sea surface sediments by absorption spectroscopy. **Marine Geology**, v. 164, p. 173-181, 2000.
- 32 FONSECA, M. C.; CUNHA, T. P.; FONSECA, M. V. DE A.; SANTOS, P. S. Estudos comparativos preliminares de caracterização química e mineralógica de amostras de xistos original e pirolisado do Processo Petrosix. **Cerâmica**, v. 30, n. 174, p. 145, 1984.
- 33 FRANCO, A.A.; DÖBEREINER, J. A biologia do solo e a sustentabilidade dos solos tropicais. **Summa Phytopathológica**, São Paulo, v.20, n.1, p.68-74, 1994.

- 34 FROST, R. L.; KRISTOF, J.; HORVATH, E.; KLOPROGGE, J.T. Vibrational spectroscopy of formamide – intercalated kaolinites. **Spectrochimica Acta Part A**. v. 56, p. 1191-1204, 2000b.
- 35 FROST, R. L.; KRISTOF, J.; HORVATH, E.; KLOPROGGE, J.T. Effect of water on the formamide-intercalation of kaolinite. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 56, p. 1711-1729, 2000c.
- 36 FROST, R. L.; KRISTOF, J.; HORVATH, E.; MARTENS, W. N., KLOPROGGE, J.T. Complexity of Intercalation of Hydrazine into Kaolinite—A Controlled rate thermal Analysis and DRIFT Spectroscopic Study. **Jornal of Colloid and Interface Science**, v. 251, p. 350-359, 2002.
- 37 FROST, R. L.; KRISTOF, J.; MAKO, E., HORVATH, E. A DRIFT spectroscopic study of potassium acetate intercalated mechanochemically activated kaolinite. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 59, p. 1183-1194, 2003.
- 38 FROST, R. L.; KRISTOF, J.; RINTOUL, L.; KLOPROGGE, J. T. Raman spectroscopy of urea and urea-intercalated kaolinites at 77K. **Spectrochimica Acta Part A**. v. 56, p. 1681-1691, 2000a.
- 39 FUKAMACHI, C. R. B.; WYPYCH, F.; MANGRICH, A. S. Use Of  $\text{Fe}^{3+}$  Ion Probe To Study The Stability Of Urea-Intercalated Kaolinite By Electron Paramagnetic Resonance. **Journal of Colloid and Interface Science**, Aceito em abril de 2007.
- 40 GAITE, J.M.; ERMAKOFF, P.; ALLARD, T.; MULLER, J. P.; Paramagnetic  $\text{Fe}^{3+}$ : A sensitive probe for disorder in kaolinite. **Clays and clay minerals**, v. 45, n. 4, p. 496-505, 1997.
- 41 GARDOLINSKI, J. E.; WYPYCH, F. Esfoliação e Hidratação da Caulinita após Intercalação com Uréia. **Química Nova**, Brasil, v.24, no. 6, p.761-767, 2001.
- 42 GARDOLINSKI, J. E.; MARTINS FILHO, H. P.; WYPYCH, F. Comportamento Térmico da Caulinita Hidratada. **Química Nova**, Brasil, v.26, no.1, p.30-35, 2003.
- 43 GOODMAN, B. A.; e HALL, P. L. Electron paramagnetic resonance spectroscopy. In: WILSON, J.M.; CHAPMAN & HALL. **Clay mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods**. London, 1994. p. 173-225.

- 44 GUIMARÃES, E. **Caracterização química, espectroscópica e por análise térmica de ácidos húmicos e vermicompostos obtidos de esterco de diferentes animais.** Curitiba, 1997. 110 f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Setor de Ciência Exatas, Universidade Federal do Paraná.
- 45 GUIMARAES, E.; MANGRICH, A. S.; MACHADO, V. G. et al. Criterious preparation and characterization of earthworm-composts in view of animal waste recycling. Part II. A synergistic utilization of EPR and H-1 NMR spectroscopies on the characterization of humic acids from vermicomposts. **J. Brazil Chem. Soc**, v. 12, n. 6, p. 734-741, 2001.
- 46 GUIMARÃES, J. L.; PERALTA-ZAMORA, P. and WYPYCH, F. Covalent Grafting of Phenylphosphonate Groups onto the Interlamellar Aluminol Surface of Kaolinite. **Journal of colloid and interface science**, v. 206, p. 281-287, 1998.
- 47 GONÇALVES, A. B.; MANGRICH, A. S.; ZARBIN, A. J. G. Polymerization of pyrrole between the layers of - Tin (IV) Bis (hydrogenphosphate). **Synthetic Metals: The Journal of Electronic Polymers and Electronic Molecular Metals**. v. 114, p. 119-124, 2000.
- 48 HARRISON, et al. Reciclagem de Resíduos Industriais e Urbanos em Áreas de reflorestamento. IPEF, Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais. Nº 196, Julho de 2003. Disponível em: <<http://www.lpef.br/publicações/ctecnica>> acesso em 28 de out. 2003.
- 49 HUANG, W.L., YOUNG, T.M., SCHLAUTMAN, M.A., YU, H.; WEBER, W.J.Jr. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 9. General isotherm nonlinearity and applicability of the dual reactive domain model. **Environ. Sci. Technol.**, v. 31, p. 1703-1710, 1997.
- 50 HUANG, W.L.; WEBER, W.J.Jr. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 10. Relationships between desorption, hysteresis, and the chemical characteristics of organic domains. **Environ. Sci. Technol.**, v. 31, p. 2562-2569, 1997
- 51 HUHEEY, J. E. **Inorganic Chemistry: principles of structure and reactivity.** New York: Harper International Edition, 1972.

- 52 INBAR, Y.; CHEN, Y.; HADAR, Y. Solid-state carbon-13 nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy of composted organic matter. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, Madison, v. 53, p. 1695- 1701, 1989.
- 53 IZAURRALDE, R. C.; SOLBERG, E. D.; NYBORG, M.; MALHI, S. S. Immediate effects of topsoil removal on crop productivity loss and its restoration with commercial fertilizers. **Soil and Tillage Research**, v. 46, n. 3-4, p. 251-259, 2 June 1998.
- 54 KONONOVA, M. M. **Soil organic matter: its nature, its role in soil formation and in soil fertility**. 2 ed. New York: Pergamon, 1966.
- 55 LAIRD, D.A., MARTENS, D.A.; KINGERY, W.L. Nature of clay-humic complexes in an agricultural soil : I. Chemical, biochemical, and spectroscopic analyses. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 65, p. 1413-1418, 2001.
- 56 LEBOEUF, E.L.; WEBER, W.J.Jr. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 8. Sorbent organic domains: Discovery of a humic acid glass transition and an argument for a polymer-based model. **Environ. Sci. Technol.**, v. 31, p. 1697-1702, 1997.
- 57 LETAIEF, S.; ELBOKL, T. A.; DETELLIE, C. Reactivity of ionic liquids with kaolinite: melt intersalation of ethylpyridinium chloride in an urea-kaolinite pre-intercalate. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 302, p. 254-258, 2006.
- 58 LOMBARDI, K. C.; GUIMARÃES, J. L.; MANGRICH, A. S.; MATTOSO, N.; ABBATE, M.; SCHREINER, W.H.; WYPYCH, F. Structural and morphological characterization of the PP – 0559 kaolinite from the brazilian amazon region. **Journal Brazilian Chemical Society**. v. 13, n. 2, p. 270-275, 2002.
- 59 LOMBARDI, K. C.; MANGRICH, A. S.; WYPYCH, F.; RODRIGUES-FILHO, U. P.; GUIMARÃES, J. L.; SCHREINER, W. H. Sequestered carbon on clay mineral probed by electron paramagnetic resonance and X-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 295, p. 135, 2006.
- 60 MACBRIDE, M. B. Transition metal binding in humic acids: An ESR study. **Soil Science**, v. 126, p. 200-209, 1978.
- 61 MCBRIDE, M. B. **Environmental Chemistry of soils**. New York. Oxford University Press. 1994.

- 62 MANGRICH, A. S. e VUGMAN, N. V. Bonding parameters of vanadyl ion in humic-acid from the jucu river estuarine region, **Brazil Sc. Tot. Environ.**, v. 75, n. 2-3, p. 235-241, 1988.
- 63 MANGRICH, A. S. e VUGMAN, N., Vanadyl ion ( $VO^{2+}$ ) as a spectroscopic probe of metal binding to nitrohumic acid. **Fuel**, v. 69, p. 925-927, 1990.
- 64 MANGRICH, A. S.; LERMEN, A W.; SANTOS, E. J.; GOMES, R. C.; COELHO, R. R. R.; LINHARES, L. F.; SENESI, N. Electron paramagnetic resonance and ultraviolet-visible spectroscopic evidence for copper porphyrin in actinomicetes melanins from Brazilian soils. **Biological Fert. Soil**, v. 26, p. 341-345, 1998.
- 65 MANGRICH, A. S.; TESSARO, L. C.; ANJOS, A. dos. **Síntese de fertilizante patássico de liberação lenta a partir de rejeitos de xisto betuminoso**. Patente, 1999.
- 66 MANGRICH, A. S.; MACHADO, V. G.; TRAGHETTA, D. G.; LOBO, M. A.; GUIMARÃES, E. criterious preparation and characterization of earthworm-composts in view of animal waste recycling. part ii. a synergistic utilization of EPR and  $^1H$ -NMR spectroscopies on the characterization of humic acids from composts. **J. Braz. Chem. Soc**, v. 11, n. 2, p. 164-169, 2000.
- 67 MANGRICH, A.S.; TESSARO, L.C.; DOS ANJOS, A.; WYPYCH, F.; SOARES, J.F. A slow-release  $K^+$  fertilizer from residues of the Brazilian oil-shale industry: synthesis of kalsilite-type structures. **Environmental Geology**. v. 40, p. 1030-1036, 2001.
- 68 MANGRICH, A. S.; GIANNONI, R. A.; LOMBARDI, K. C.; PEREIRA, B. F.; OLENDZKI, R. N.; GUIMARÃES, E.; BUDZIAK, C. R.; NOVOTNY, E. H.; ANJOS, A. dos; SILVA, F. A.; SANTOS, J. C. P. dos; VALLE, T. Do ; VUGMAN, N. V. Clay minerals from two tropical soils and their interaction with the herbicide atrazine. **Metals Materials and Processes**, India, v. 17, n. 3-4, p. 243-248, 2005.
- 69 MANGRICH, A. S.; DA SILVA, L.; PEREIRA, B. F.; MESSERSCHMIDT, I. A novel method for pollution level monitoring of underwater mangrove sediments. **Journal of Environmental Management**. Submetido em abril 2007b.
- 70 MANGRICH, A. S.; FUKAMACHI, C. R. B.; PEREIRA, B. F.; RACHINSKI, S.; WYPYCH, F. patente submetida em 2007c.

- 71 MARTINS, A. M.; SILVA, A. **Caracterização das ocorrências de turfa do Estado de Rio de Janeiro**. Governo do Estado do Rio de Janeiro, secretaria de Estado de Indústria, Comércio e Turismo, Departamento de Recursos Minerais, Niterói, Boletim Técnico nº 4, 1982.
- 72 MARTIN – NETO, L.; NASCIMENTO, O.R.; TALAMONI, J.; POPPI, N. R. EPR of micronutrients-humic substances complexes extracted from a brazilian soil. **Soil Science**, v. 151, n. 5, p. 377, 1991.
- 73 MARTIN NETO, L.; ANDRIULO, A. E.; TRAGHETTA, D. G. Effects of cultivation on ESR spectra of organic matter from soil size fractions of a Mollisol. **Soil Sci.**, New York, v. 157, p. 365-372, 1994.
- 74 MARTIN NETO, L.; ROSSEL, R.; SPOSITO, G. Correlation of spectroscopic indicators of humification with mean annual rainfall along a temperate grassland climosequence. **Geoderma**, v. 81, p. 305-311, 1998.
- 75 MEADS, R. E. and MALDEN, P. J., Electron spin resonance in natural kaolinites containing Fe<sup>3+</sup> and other transition metal ions. **Clays minerals**, v. 10, p. 313-345, 1975.
- 76 MERCÊ, A. L. R, MANGRICH, A. S., SZPOGANICZ, B., LEVY, N. M., FELCMAN, J., Equilibrium studies of Al (III) and Fe (III) with nitrosalicylic acids – nitrohumic acid-like models. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 7, n. 2, p. 97-102, 1996.
- 77 MERCÊ, A. L. R; LOMBARDI, S. C.; MANGRICH, A. S.; LEVY, N. M.; SZPOGANICZ, B. Eletrochemical and spectroscopic studies of the complexed species of models of nitrohumic acids derived from phthalic acid-like models. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 9, n. 3, p. 231-242, 1998.
- 78 MERCE, A. L. R.; GREBOGE, G.; MENDES, C.; MANGRICH, A. S. Molybdenum(VI) binded to humic and nitrohumic acid models in aqueous solutions. Phthalic, 3- and 4-nitrophthalic acids, catechol and 4-nitrocatechol, part 1. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Campinas SP, v. 16, n. 1, p. 37-45, 2005.
- 79 MERCÊ, A. L. R.; LOPES, P. P.; MANGRICH, A. S.; LEVY, N. M. Molybdenum (VI) Binded to Humic and Nitrohumic Acid Models in Aqueous Solutions. Salicylic, 3-Nitrosalicylic, 5-Nitrosalicylic and 3,5 Dinitrosalicylic Acids, Part 2. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Campinas SP, v. 17, n. 3, p. 482-490, 2006.

- 80 MIIKKI, V.; SENESI, N.; HÄNNINEN, K. Characterization of humic material formed by composting of domestic and industrial biowastes. **Chemosphere**, v. 34, n. 8, p. 1639-1651, 1997.
- 81 MOLINER, R.; RUIZ, C.; ULIAQUE, C.; GAVILAN, J. Action of nitric-acid on lignites – mathematical models humic substances and acidity of nitrolignites. **Fuel**, v. 62, n. 11, p. 1369, 1983a.
- 82 MOLINER, R.; RUIZ, C.; ULIAQUE, C.; GAVILAN, J. Action of nitric-acid on lignites - mathematical-models .2. nitrogen forms. **Fuel** , v. 62, n. 11, p. 1369-1371, 1983b.
- 83 MULLER, J. P.; CALAS, G. Tracing kaolinities through their defects centers. Kaolinite paragenesis in the laterite (Cameroon) **Economic Geology**, 84, 694-707, 1989.
- 84 MULLER, J. P.; CALAS, G. Mn-2+-bearing kaolinities from lateritic weathering profiles geochemical significance. **Geochimica et cosmochimica acta**, v. 57, n. 5, p. 1029-1037, mar, 1993.
- 85 NAIDJA, A., HUANG, P.M., ANDERSON, D.W.; VAN KESSEL, C. Fourier transform infrared, UV-Visible, and X-ray diffraction analysis of organic matter in humin, humic acid, and fulvic acid fractions in soil exposed to elevated CO<sub>2</sub> and N fertilization. **Applied Spectroscopy**, v. 56, n. 3, p. 318-324, 2002.
- 86 NAKAGAKI, S; MANGRICH, A.S.; WYPYCH, F. A cationic iron (III) porphyrin encapsulated between the layered structure of MoS<sub>2</sub>. A new approach to the synthesis of a Fe-Mo-S system. **Inorganic Chimica Acta**, v. 254, n. 2, p. 213-217, 1997.
- 87 NAKAGAKI, S. ; XAVIER, C. R. ; WOSNIAK, A. ; MANGRICH, A. S. ; WYPYCH, F. ; CANTÃO, M. P. ; DENICOLO, I. ; KUBOTA, L. . Synthesis and characterization of zeolite-encapsulated metalloporphyrins. **Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects**, Holanda, v. 168, n. 03, p. 261-276, 2000.
- 88 OLENDZKI, R. N. **Caracterização Das Interações De Substâncias Húmicas Com A Matéria Inorgânica Em Solos De Cultivo De Arroz Irrigado: Contribuição À Aquisição De Dados Essenciais Para Avaliação Global Do Sequestro De Carbono No Solo**. 2006. 200 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Paraná.



- 89 OWENS, L. B., EDWARDS, W.M., VAN KEUREN, R. W. Nitrate leaching from grassed lysimeters treated with ammonium nitrate or slow-release nitrogen fertilizer. **J Environ Qual** v. 28, n. 6, 1810-1816, nov-dec 1999.
- 90 PAIM, S. et al. Characterization of fungal melanins and soil humic acids by chemical analysis and infrared spectroscopy. **Biol. Fert. Soil**, v. 10, p. 72- 76, 1990.
- 91 PANGAEA <[http://pt.wikipedia.org/wiki/Imagem:Pangaea\\_ continents .png](http://pt.wikipedia.org/wiki/Imagem:Pangaea_continentes.png)> acesso em: 14 de maio de 2007.
- 92 PEOPLES, M.B.; CRASWELL, E.T. Biological nitrogen fixation; investments, expectations and actual contributions to agriculture. **Plant and Soil**, Dordrecht, v.141, n.1, p.13-39, 1995.
- 93 PEREIRA, B. F. **Novas abordagens no preparo e na caracterização de substâncias húmicas**, Tese de doutorado, UFPR, 223 pg. 2004.
- 94 PICCOLO, A., CELANO, G., CONTE, P. **Methods of isolation and characterization of humic substances to study their interactions with pesticides. in Pesticides/ Soil Interactions, Some current research methods**, Cornejo, J. and Jamet, P., Coord., INRA ed., p. 103-116, 2000.
- 95 RAMIREZ F., GONZALEZ V., CRESPO M., Ammoxidized kraft lignin as a slow-release fertilizer tested on Sorghum vulgare. **Bioresource Technol** v. 61, n. 1, 43-46, jul 1997.
- 96 RIERA, F. A.; ALVAREZ, R.; COCA, J. **Humic fertilizers by oxiammoniation of hydrolyzed olive pits residues**. Department of Chemical Engineering, University of Oviedo, 33071 Oviedo, Spain. Received: 2 October 1990.
- 97 RITTER, A.; MUÑOZ-CARPENA, R.; REGALADO, C. M.; VANCLOOSTER, M.; LAMBOTV, S. Analysis of alternative measurement strategies for the inverse optimization of the hydraulic properties of a volcanic soil. **Journal of Hydrology**, v. 295, n. 1-4, p. 124-139, 10 August 2004.
- 98 ROSA, A. H.; ROCHA, J. C. FURLAN, M. Substâncias Húmicas de turfa: Estudo dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina. **Química Nova**, v. 23, n. 4, 2000.

- 99 SCHNITZER, M. Characterization of humic constituents by spectroscopy. P.60-95, In: McLAREN, D.; SKUJINS, J. (Eds.) **Soil biochemistry**. New York: Marcel Dekker, 1971. v. 2.
- 100 SCHNITZER, M.; KHAN, U. S. **Soil organic matter**. Amsterdam: Elsevier Publishing Company, 1978.
- 101 SCHNITZER, M., KODAMA, H.; RIPMEESTER, J.A. Determination of the aromaticity of humic substances by X-ray diffraction analysis. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 55, p. 745-750, 1991
- 102 SCHREINER, Wido H ; LOMBARDI, Katia Cylene ; OLIVEIRA, A. ; MATTOSO, N. ; ABBATE, M. ; WYPYCH, Fernando ; MANGRICH, A. S. . Paramagnetic anisotropy of a natural kaolinite and its modification by chemical reduction. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 241, n. 00, p. 422-429, 2002.
- 103 SCHULZE, D. G. An introduction to soil mineralogy. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. (Ed.). **Minerals in soil environments**. Madison, Wisconsin, USA, 1989. p.1-34.
- 104 SENESI, N. Composted material as organic fertilizers. **Sci Total Environ.**, v. 81/82, p. 521-542, 1989.
- 105 SENESI, N. Application of Electron Spin Resonance (ESR) Spectroscopy in Soil Chemistry. Springer-Verlag New York Inc. **Advances in Soil Science**, v. 14, 1990.
- 106 SENESI, N., SCHNITZER, M. Effects of pH, reaction-time, chemical reduction and irradiation on ESR spectra of fulvic acid. **Soil Science**, v. 123, n. 4, p. 224-234, 1997.
- 107 SHERMAN, D.M.; WAITE T. D. Eletronic Spectra Of Fe<sup>3+</sup> Oxides And Oxide Hydroxides In The Near Ir To Near Uv. **American Mineralogist**. V. 70. P. 1262-1269. 1985.
- 108 SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação Espectroscópica de Compostos Orgânicos**. Ed. Guanabara Koogan S.A. 1979.
- 109 SOLOMONS, T.W.G.; MACEDO, H. **Química Orgânica**. Ed. LTC livros técnicos e científicos editora S.A. 1996.

- 110 SPOSITO, G. **The Chemistry of soils**. New York. Oxford University Press, 1989.
- 111 STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. New York: John Wiley, 1982.
- 112 TESSARO, L.C. **Síntese de Fertilizante Potássico de Liberação Lenta a Partir de Rejeitos de Xisto Betuminoso**. Curitiba, 1998, Dissertação (Mestrado em Ciências do Solo) - Universidade Federal do Paraná, Orientador: Antonio Salvio Mangrich.
- 113 THORN, K. A.; MIKITA, M. A. Nitrite Fixation by Humic Substances: Nitrogen-15 Nuclear Magnetic Resonance Evidence for Potential Intermediates in Chemodenitrification. **J. Soil Sci. Soc. Am.** v. 64, p. 568–582, 2000.
- 114 VALÁSKOVÁ, M.; RIEDER, M.; MATEJKA, V.; CAPKOVÁ, P.; SLÍVA, A. Exfoliation/ delamination of kaolinite by low-temperature washing of kaolinite–urea intercalates. **Applied Clay Science**. v. 35, p. 108, 2007.
- 115 VAN RAIJ, B., **Fertilidade do Solo e Adubação**. São Paulo; Piracicaba: Ceres, Potafos, 343p, 1991.
- 116 XING, B., PIGNATELLO, J.J.; GIGIOTTI, B. Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents. **Environ. Sci. Technol.**, v. 30, p. 2432-2440, 1996.
- 117 XING, B.; PIGNATELLO, J.J. Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy polyvinylchloride and soil organic matter. **Environ. Sci. Technol.**, v. 31, p.792-799, 1997.
- 118 XING, B.; CHEN, Z. Spectroscopic Evidence for condensed domains in soil organic matter. **Soil Science**, v. 164, p. 40-47, 1999.
- 119 WILSON, M. J. **Clay Mineralogy: Spectroscopic And Chemical Determinative Methods**. Chapman & Hall. Londres. 1994.
- 120 WYPYCH, F.; MANGRICH, A.S.; FUKAMACHI, C.R.BUDZIAK, patente submetida em abril de 2007.
- 121 WON TALK KIM, **Journal of the Korean Chemical Society**, v. 13, n. 1, 1969.
- 122 ZHANG, B.; LI, Y.; PAN, X.; JIA, X.; WANG, X. Intercalation of acrylic acid and sodium acrylate into kaolinite and their in situ polymerization. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. v. 68, p. 135–142, 2007.

## PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

### PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS COM APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS

- 1 - BUDZIAK, C. R. ; MAIA, Claudia Maria Branco de Freitas ; MANGRICH, A. S. . Grupos ácidos e capacidade de oxidação de ácidos húmicos como método de avaliação da compostagem de pinus taeda. In: V Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas, 2003, Curitiba - Paraná. V Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas. Curitiba : UFPR, 2003. v. 1. p. 181-183.
- 2 - MANGRICH. A.S, BUDZIAK, C.R, GUIMARÃES, E., OLENDZKI, R. N and PEREIRA, B. F. Inorganic - Organic Interactions on Peats, and Soils Humic Acids. XI BIMC, São Carlos - SP, de 01 a 04 de setembro, 2004.
- 3 - Mangrich, A. S' PEREIRA, B. F., BUDZIAK, C. R, GUIMARÃES, E. AND RODRIGO N. OLENDZKI, R. N. Organic Interactions on Peats, and Soils Humic Acids. XI BIMC, XII Encontro de Química da Região Sul (XII SBQSUL), Guarapuava, PR, 10 a 12 de Novembro de 2004.
- 4 - Cristiane R. Budziak, Cristiana Tabuti Aoki, Fernando Wypych, Antonio Salvio Mangrich. INTERCALAÇÃO DE URÉIA EM CAULINITA: CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DO PRODUTO FORMADO. 28 Encontro da sociedade Brasileira de Química – Poços de Caldas – 2005.
- 5 - AOKI, Cristiana Tabuti; BUDZIAK, Cristiane Regina; MANGRICH, Antonio Sálvio. Preparação de substâncias nitro húmicas com vistas à produção de fertilizantes de liberação lenta de nitrogênio. 13º EVINCI (Evento de Iniciação científica),Outubro, 2005.
- 6 - AOKI, Cristiana Tabuti ; HANSEL, Fabrício A. ; FUKAMACHI, Cristiane R. B. ; MAIA, C. M. B. F. . Investigação Qualitativa de um Método Alternativo de Extração para o Estudo da Repelência em Solos.. In: 29a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia. Anais da 29a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2006. v. 1.
- 7 - FUKAMACHI, Cristiane R. B.; CAMBRONERO, Yorleni C.; MAIA, C. M. B. F. ; DEDECEK, Renato Antônio ; MANGRICH, Antonio Salvio ; NARIMOTO, Kelly M. ; MILORI, Débora M.b.p. . Caracterização de ácidos húmicos em diferentes

profundidades de Neossolos hidrofóbicos sob plantios de Pinus taeda.. In: VI ENCONTRO BRASILEIRO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, 2005, Rio de Janeiro. Anais do VI Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas. Rio de Janeiro : Embrapa Solos, 2006. v. único.

8 - RACHINSKI, S.; FUKAMACHI, C.R.Budziak; MANGRICH, A.S. Nitração de xisto retortado com vistas a preparação de fertilizantes de liberação lenta de nitrogênio. 14º EVINCI (Evento de Iniciação científica), Outubro, 2006.

9 - Ingrid Fiedler da Costa Machado, Cristiane R. Budziak Fukamachi, Angelo Roberto dos S. Oliveira, Fernando Wypych, Antonio Salvio Mangrich. Reação da resina uréia-formaldeído em caulinita intercalada com uréia. 30º Encontro da Sociedade Brasileira de Química - 2007.

#### **ARTIGO PUBLICADO COM O GRUPO**

MANGRICH, A. S.; GIANNONI, R. A.; LOMBARDI, K. C.; PEREIRA, B. F.; OLENDZKI, R. N.; GUIMARÃES, E.; BUDZIAK, C. R.; NOVOTNY, E. H.; ANJOS, A. dos; SILVA, F. A.; SANTOS, J. C. P. dos; VALLE, T. Do ; VUGMAN, N. V. Clay minerals from two tropical soils and their interaction with the herbicide atrazine. **Metals Materials and Processes**, 17, n. 3-4, p. 243-248, 2005.

#### **ARTIGO ACEITO REFERENTE A ESTE TRABALHO**

ANTONIO S MANGRICH; CRISTIANE R. B. FUKAMACHI; FERNANDO WYPYCH. Use Of Fe<sup>3+</sup> Ion Probe To Study The Stability Of Urea-Intercalated Kaolinite By Electron Paramagnetic Resonance. **Journal of Colloid and Interface Science**, Aceito em abril de 2007. (Classificado pelo editor como, fine paper}.

#### **PATENTES ENCAMINHADAS PARA REGISTRO REFERENTES A ESTE TRABALHO**

WYPYCH, F.; MANGRICH, A.S.; FUKAMACHI, C.R.BUDZIAK, patente submetida em 2007.

MANGRICH, A. S.; FUKAMACHI, C. R. B.; PEREIRA, B. F.; RACHINSKI, S.; WYPYCH, F. patente submetida em 2007.