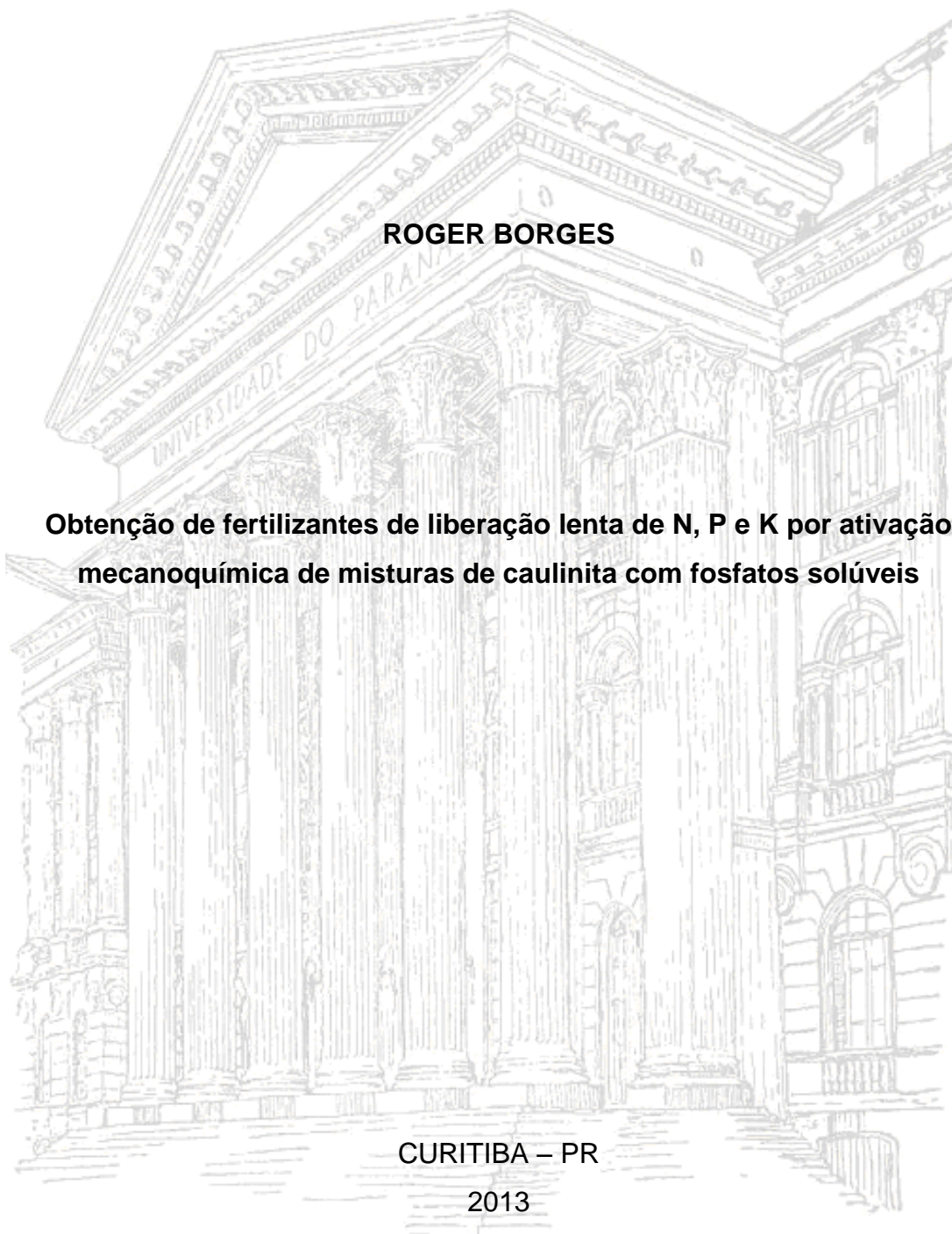


**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ - UFPR
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

ROGER BORGES

**Obtenção de fertilizantes de liberação lenta de N, P e K por ativação
mecanoquímica de misturas de caulinita com fosfatos solúveis**

**CURITIBA – PR
2013**



ROGER BORGES

**Obtenção de fertilizantes de liberação lenta de N, P e K por ativação
mecanoquímica de misturas de caulinita com fosfatos solúveis**

Dissertação de Mestrado apresentada
à Coordenação do Programa de Pós-
Graduação em Química, Setor de
Ciências Exatas da Universidade
Federal do Paraná (UFPR).

Orientador: Prof.Dr. Fernando Wypych

CURITIBA – PR

2013

B732o Borges, Roger

Obtenção de fertilizantes de liberação lenta de N, P e K por ativação mecanoquímica de misturas de caulinita com fosfatos solúveis / Roger Borges. – Curitiba, 2013.

80f. : il., tab.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Química.

Orientador: Fernando Wypych.

Bibliografia: p. 73-79.

1. Química agrícola. 2. Adubos e fertilizantes. 3. Caulinita.

I. Wypych, Fernando. II. Universidade Federal do Paraná.

III. Título.

CDD: 668.62

TERMO DE APROVAÇÃO

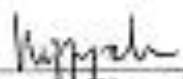
OBTENÇÃO DE FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO LENTA DE N, P E K POR
ATIVACÃO MECANOQUÍMICA DE MISTURAS DE CAULINITA COM FOSFATOS
SOLÚVEIS

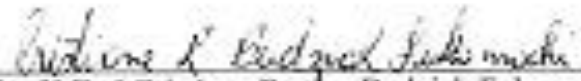
por

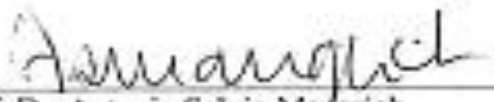
ROGER BORGES

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,
pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:


Prof. Dr. Fernando Wypych
Dep. de Química – UFPR


Prof.ª Dr.ª Cristiane Regina Budziak Fukamachi
Dep. de Química - UTFPR


Prof. Dr. Antonio Salvo Magrini
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 11 de setembro de 2013

Dedico este trabalho: aos meus pais Marliza Salete Zucco Borges e José Geraldo Borges, os quais sempre me incentivaram apoiando em momentos difíceis e compartilhando alegrias não só na vida acadêmica, com isto certamente responsáveis indiretos do que foi desenvolvido. À Delires Borges (In memoriam) que por privilégio tive o prazer de tê-la como avó.

AGRADECIMENTOS

À Inteligência Suprema e causa primária de todas as coisas.

Aos meus pais Marliza e José Geraldo pelo apoio incondicional e exemplo de vida.

Ao meu irmão João Henrique Borges por ser o melhor irmão que eu poderia ter.

Ao professor Dr. Fernando Wypych pela orientação e pelo trabalho conjunto no desenvolvido deste estudo, colaborando para meu enriquecimento profissional na área acadêmica.

Aos amigos e colegas do LAQMA Ana Cursino, Ademir Zimmermann, Fábio Lisboa, Eduardo Paiva, Silvia Jaerger, Vicente Kupfer, Aline Hara, e demais pela paciência, ajuda e companheirismo. Sem dúvida foi uma satisfação trabalhar com estas pessoas que tanto me passaram conhecimento e se empenharam a me ajudar a solucionar problemas eventuais.

Aos meus amigos e colegas do Departamento de Química da UFPR. Em especial Liliam Cristina Angelo, Amanda França e Patrícia Appelt.

Aos meus amigos de Francisco Beltrão e Curitiba.

Ao professor Dr. Patricio Guilherme Peralta Zamora por disponibilizar a utilização do fotômetro de chama, e auxílio em dúvidas gerais.

Ao professor Dr. Silvio Francisco Brunatto por disponibilizar a utilização do moinho de bolas de alta energia.

Ao professor Dr. Antonio Salvio Mangrich por disponibilizar a utilização do espectrofotômetro UV-vis e aceitar avaliar este trabalho e minha apresentação.

À professora Dra Cristiane Regina Budziak Fukamachi por aceitar avaliar este trabalho e minha apresentação.

Ao pós-doutorando Gustavo Senra Gonçalves de Carvalho por realizar as medidas de RMN-sólido e ajuda na interpretação e discussão destes dados.

Ao LAMIR – Laboratório de análise de minerais e rochas pela realização das medidas de TGA e DTA.

Ao CME – Centro de microscopia eletrônica pela realização das medidas de MEV e EDS.

À UFPR pela estrutura física.

Ao apoio financeiro do CNPq, CAPES e FINEP.

“Poder-se-ia achar nas propriedades íntimas da matéria a causa primária da formação das coisas? “Mas, então, qual seria a causa dessas propriedades? É indispensável sempre uma causa primária. ””

(Psicografia de Allan Kardec, O Livro dos Espíritos).

RESUMO

O presente trabalho descreve o desenvolvimento de fertilizantes de liberação lenta a partir de ativação mecanoquímica de misturas de caulinita e monohidrogeno fosfato de amônio e de potássio. Estes sais são utilizados na agricultura como fertilizantes convencionais e são altamente solúveis em solução aquosa, o que implica em grandes perdas devido a processos de lixiviação, volatilização ou até mesmo fixação no solo impossibilitando, em todos os casos, a utilização dos nutrientes para as plantas. Devido a estas características, existe a necessidade da aplicação de grandes quantidades destes produtos na agricultura, portanto a idéia em controlar o fornecimento dos elementos que compõem os sais utilizados reflete a necessidade em diminuir custos com adubação exacerbada potencializando a utilização dos produtos alterando a solubilidade dos íons envolvidos. A metodologia adotada consiste na moagem dos reagentes variando as condições de processamento. No presente trabalho foram utilizados dois moinhos: um moinho planetário de zircônia com rotação fixa de trabalho permitido a variação de tempo de moagem; e um moinho de bolas de alta energia em que se variou a rotação e tempo. Os resultados iniciais na utilização do primeiro moinho mostraram que o processo de amorfização é dependente do tempo de moagem e que este altera consideravelmente o comportamento de liberação. Para o segundo moinho, as altas rotações e o tempo, garantem as características de interesse para os materiais produzidos. Na caracterização das amostras, além da verificação do processo de amorfização identificado por DRXP, foi atestada a desidroxilação mecanoquímica principalmente por FTIR e TGA/DTA. Estas alterações estruturais são suportadas por medidas de MEV/EDS que mostrou mudanças no tamanho das partículas e no desaparecimento de morfologia ordenada, após a ativação mecanoquímica. Além disso, as medidas de RMN mostraram a formação de compostos metaestáveis de alumínio e fósforo, o que certamente explica em partes o comportamento lento de liberação destes nutrientes.

PALAVRAS-CHAVE: Fertilizantes de liberação lenta, macronutrientes primários, caulinita, fosfatos solúveis, ativação mecanoquímica.

ABSTRACT

The present work describes the development of slow release fertilizers through the mechanochemical activation of kaolinite and monohydrogen potassium and ammonium phosphates. These salts are used in agriculture as conventional fertilizers and are highly soluble in aqueous solution, which implies in big losses due to the process of leaching, volatilization or even fixation in soils, hindering in all cases, the utilization of these nutrients by the plants. Due to these characteristics, there is a need to apply big amounts of products in the agriculture, therefore the idea to control the supply of the elements that compose the used salts, reflect the need in reducing costs with exaggerated fertilization potentializing the products use, changing the solubility of the involved ions. The adopted methodology consists in grinding the reagents changing the conditions of processing. In the present work two different mills were used: one planetary zirconia mill with fixed rotation which permits the variation of the milling time and a high energy ball milling, in which the time of rotation and time were changed. The initial results in the first mill have shown that the amorphization process is time dependent and also that time changes considerably the release behavior. For the second mill, the high rotation and the time warrant the characteristic of interest for the obtained materials. In the characterization of the samples, beyond verifying the amorphization process identified by XRPD, the mechanochemical dehydroxylation was attested mainly by FTIR and TGA/DTA. These structural changes are supported by the SEM/EDS measurements, which have shown changes in the particles sizes and disappearance of the ordered morphology, after the mechanochemical activation. Beyond that, the NMR measurements have shown the formation of metastable aluminum and phosphorous compounds, which certainly explains the slow release behavior of these nutrients.

KEYWORDS: Slow release fertilizers, primary macronutrients, kaolinite, soluble phosphates, mechanochemical activation.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| FIGURA 1 – REPRESENTAÇÃO DE UM PERFIL DO SOLO SEGUNDO A DIVISÃO EM HORIZONTES (ADAPTADO DE NICOLINI, 2009.)..... | 3 |
| FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO DO CICLO DO NITROGÊNIO (ADAPTADO DE CÉSAR E SEZAR, 2002). | 5 |
| FIGURA 3–REPRESENTAÇÃO DO CICLO DO FÓSFORO. | 6 |
| FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO DO CICLO DO POTÁSSIO. | 7 |
| FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DA CAULINITA PROJETADA AO LONGO DO EIXO “a”..... | 11 |
| FIGURA 6 - EFEITO DO PH NA DISPONIBILIDADE DOS NUTRIENTES E DO ALUMÍNIO NO SOLO, (FONTE: ALCARDE, 1998)..... | 12 |
| FIGURA 7 - ABSORÇÃO DE NITROGÊNIO PELAS FOLHAS DE SOJA, EM FUNÇÃO DA IDADE DA PLANTA (ADAPTADO: SFREDO, 2008). | 13 |
| FIGURA 8 – FOTOS DO MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA. | 15 |
| FIGURA 9 – FOTOS DO MOINHO DE BOLAS DE ALTA ENERGIA..... | 16 |
| FIGURA 10 – FLUXOGRAMA DEMONSTRATIVO DA MOAGEM ENVOLVENDO A CAULINITA EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA. | 17 |
| FIGURA 11 – FLUXOGRAMA DEMONSTRATIVO PARA DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO..... | 19 |
| FIGURA 12 – FLUXOGRAMA DEMONSTRATIVO PARA DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO. | 21 |
| FIGURA 13 – ESQUEMA ILUSTRATIVO DOS FENÔMENOS QUE OCORREM NA CHAMA (FONTE: OKUMURA, CAVALHEIRO E NÓBREGA, 2004)..... | 21 |
| FIGURA 14 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA CAULINITA (A) E APÓS TEMPOS DE MOAGEM DE 30 (B), 60 (C), 120 (D) E 180 (E) MINUTOS, EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA..... | 24 |
| FIGURA 15 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA METACAULINITA (A) E APÓS TEMPOS DE MOAGEM DE 30 (B), 60 (C), 120 (D) E 180 (E) MINUTOS, EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA..... | 24 |
| FIGURA 16 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO HIDROGENO FOSFATO DE AMÔNIO (A) E APÓS MOAGEM EM TEMPOS DE 30 (B), 60 (C), 120 (D), 180 (E) E 240 (F) MINUTOS, EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA. | 25 |
| FIGURA 17 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO HIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO (A) E APÓS MOAGEM EM TEMPOS DE 30 (B), 60 (C), 120 (D), 180 (E) E 240 (F), EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA. | 26 |
| FIGURA 18 – AMPLIAÇÃO NA REGIÃO DE 20 A 25 (2 θ) DO DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO SAL ORIGINAL ((NH ₄) ₂ HPO ₄) SOBREPOSTO COM O DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO SAL MOÍDO. | 26 |
| FIGURA 19 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO HIDROGENO FOSFATO DO AMÔNIO (G) E DA CAULINITA (A) E MOAGEM DA MISTURA EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA EM TEMPOS DE 60 (B), 120 (C), 180 (D), 240 (E) E 300 (F). | 27 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 20 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO HIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO (G) E DA CAULINITA (A) E APÓS MOAGEM EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA POR TEMPOS DE 60 (B), 120 (C), 180 (D), 240 (E) E 300 (F) MINUTOS..... | 27 |
| FIGURA 21 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO HIDROGENO FOSFATO DE AMÔNIO (A) E DA METACAULINITA (G) E MOAGEM DA MISTURA EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA POR TEMPOS DE 60 (B), 120 (C), 180 (D), 240 (E) E 300 (F). | 28 |
| FIGURA 22 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO HIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO (A) E METACAULINITA (G) E MOAGEM DA MISTURA EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA EM TEMPOS DE 60 (B), 120 (C), 180 (D), 240 (E) E 300 (F) MINUTOS. | 29 |
| FIGURA 23 - ESPECTROS DE FTIR DA CAULINITA (A) E APÓS MOAGEM EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA POR TEMPOS DE 30 (B), 60 (C), 120 (D) E 180 (E) MINUTOS..... | 30 |
| FIGURA 24 – ESPECTROS DE FTIR DA METACAULINITA (A) E APÓS MOAGEM EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA POR TEMPOS DE 30 (B), 60 (C), 120 (D) E 180 (E) MINUTOS..... | 31 |
| FIGURA 25 – ESPECTROS DE FTIR DO HIDROGENO FOSFATO DE AMÔNIO (A) E APÓS MOAGEM EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA POR TEMPOS DE 30 (B), 60 (C), 120 (D), 180 (E) E 240 (F)..... | 32 |
| FIGURA 26 – ESPECTROS DE FTIR DO HIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO (A) E APÓS MOAGEM DE EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA POR TEMPOS DE 30 (B), 60 (C), 120 (D), 180 (E) E 240 (F) MINUTOS..... | 32 |
| FIGURA 27 - ESPECTROS DE FTIR DO HIDROGENO FOSFATO DE AMÔNIO (G) E CAULINITA (A) E MOAGEM DA MISTURA EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA POR TEMPOS DE 60 (B), 120 (C), 180 (D), 240 (E) E 300 (F) MINUTOS..... | 33 |
| FIGURA 28 – ESPECTROS DE FTIR DO HIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO (G) E CAULINITA (A) E APÓS MOAGEM DA MISTURA EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA POT TEMPOS DE 60 (B), 120 (C), 180 (D), 240 (E) E 300 (F) MINUTOS. | 34 |
| FIGURA 29 - ESPECTROS DE FTIR DO HIDROGENO FOSFATO DE AMÔNIO (G) E METACAULINITA (A) E APÓS MOAGEM DA MISTURA EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA POR TEMPOS DE 60 (B), 120 (C), 180 (D), 240 (E) E 300 (F) MINUTOS..... | 35 |
| FIGURA 30 – ESPECTROS DE FTIR DO HIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO (G) E METACAULINITA (A) E MOAGEM DA MISTURA EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA POR TEMPOS DE 60 (B), 120 (C), 180 (D), 240 (E) E 300 (F) MINUTOS..... | 35 |
| FIGURA 31 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA CAULINITA (A), HIDROGENO FOSFATO DE AMÔNIO (C) E MATERIAL OBTIDO APÓS MOAGEM DA MISTURA EM UM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA POR UM TEMPO DE 600 MINUTOS (B). ... | 37 |
| FIGURA 32 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA CAULINITA (A), HIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO (C) E MOAGEM DA MISTURA UM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA POR UM TEMPO DE 600 MINUTOS (B). | 37 |
| FIGURA 33 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA PLANEJAMENTO FATORIAL REFERENTE A MISTURA DE CAULINITA COM HIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO (MISTURA 6) MOIDOS EM MOINHO DE BOLAS DE ALTA ENERGIA. | 39 |
| FIGURA 34 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA CAULINITA (A), HIDROGENO FOSFATO DE AMÔNIO (C) E MOAGEM DA MISTURA EM MOINHO DE BOLAS DE ALTA ENERGIA POR UM TEMPO DE 180 MINUTOS E 400 RPM (6,708 G) (B). | 40 |

| | |
|--|----|
| FIGURA 35 - ESPECTROS DE FTIR DA CAULINITA (A), HIDROGENO FOSFATO DE AMÔNIO (C) E MISTURA MOÍDA EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA POR UM TEMPO DE 600 MINUTOS (B). | 41 |
| FIGURA 36 – ESPECTROS DE FTIR DA CAULINITA (A), HIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO (C) E MOAGEM DA MISTURA MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA POR UM TEMPO DE 600 MINUTOS (B)..... | 41 |
| FIGURA 37 – ESPECTROS DE FTIR DO PLANEJAMENTO FATORIAL REFERENTE A MISTURA DE CAULINITA COM HIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO (MISTURA 6) MOÍDOS EM MOINHO DE BOLAS DE ALTA ENERGIA. | 42 |
| FIGURA 38 - ESPECTROS DE FTIR DA CAULINITA (A), HIDROGENO FOSFATO DE AMÔNIO (C) E MOAGEM DA MISTURA EM MOINHO PLANETÁRIO DE BOLAS DE ALTA ENERGIA POR 180 MINUTOS EM 400 RPM (6,708 G) (B). | 43 |
| FIGURA 39 - GRÁFICOS DE PARETO PARA OS PRINCIPAIS FATORES E INTERAÇÕES OBTIDOS NA LIBERAÇÃO DO NUTRIENTE FÓSFORO. | 45 |
| FIGURA 40 - GRÁFICO DAS INTERAÇÕES ENTRE ROTAÇÃO E TEMPO PARA A LIBERAÇÃO DO NUTRIENTE FÓSFORO. | 46 |
| FIGURA 41 - COMPARATIVOS ENTRE OS DADOS OBSERVADOS E PREDITOS PELO MODELO GERADO A PARTIR DOS DADOS EXPERIMENTAIS DA LIBERAÇÃO DO NUTRIENTE FÓSFORO. | 47 |
| FIGURA 42 – IMAGENS OBTIDAS POR MEV PARA A CAULINITA..... | 47 |
| FIGURA 43 - IMAGENS OBTIDAS POR MEV PARA O HIDROGENO FOSFATO DE AMÔNIO. | 48 |
| FIGURA 44 - IMAGENS OBTIDAS POR MEV PARA O HIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO. | 48 |
| FIGURA 45 - IMAGENS OBTIDAS POR MEV PARA A MISTURA DE CAULINITA E HIDROGENO FOSFATO DE AMÔNIO. MOÍDOS EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA POR 600 MINUTOS..... | 48 |
| FIGURA 46 - IMAGENS OBTIDAS POR MEV DA MISTURA DE CAULINITA E HIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO MOÍDOS EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA POR 600 MINUTOS..... | 49 |
| FIGURA 47 - IMAGENS OBTIDAS POR DA MISTURA DE CAULINITA E HIDROGENO FOSFATO DE AMÔNIO MOÍDOS EM MOINHO DE BOLAS DE ALTA ENERGIA EM 400 RPM (6,708 G) POR 180 MINUTOS..... | 49 |
| FIGURA 48- IMAGENS OBTIDAS POR MEV DA MISTURA DE CAULINITA E HIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO MOÍDOS EM MOINHO DE BOLAS DE ALTA ENERGIA EM 400 RPM (6,708 G) POR 180 MINUTOS. | 49 |
| FIGURA 49 – ESPECTROS DE ENERGIA DISPERSIVA DA CAULINITA (a), HIDROGENO FOSFATO DE AMÔNIO (b) E HIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO (c). | 50 |
| FIGURA 50 – ESPECTROS DE ENERGIA DISPERSIVA PARA: MISTURA DE CAULINITA E HIDROGENO FOSFATO DE AMÔNIO MOÍDA EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA (a), CAULINITA E HIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO MOÍDA EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA (b), CAULINITA E HIDROGENO FOSFATO DE AMÔNIO MOÍDA EM MOINHO DE BOLAS DE ALTA ENERGIA (c) E CAULINITA E HIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO MOÍDA EM MOINHO DE BOLAS DE ALTA ENERGIA (d). | 51 |
| FIGURA 51 – CURVAS DE TGA E DTA DA CAULINITA..... | 52 |
| FIGURA 52 – CURVAS DE TGA E DTA PARA HIDROGENO FOSFATO DE AMÔNIO.. | 53 |

| | |
|--|----|
| FIGURA 53 - CURVAS DE TGA E DTA PARA HIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO. | 54 |
| | |
| FIGURA 54 – CURVAS DE TGA E DTA PARA A AMOSTRA CM600N..... | 55 |
| FIGURA 55 – CURVAS DE TGA E DTA PARA A AMOSTRA CM600K..... | 55 |
| FIGURA 56 – CURVAS DE TGA E DTA PARA A AMOSTRA CMNMAE..... | 56 |
| FIGURA 57 – CURVAS DE TGA E DTA PARA A AMOSTRA CMKMAE..... | 56 |
| FIGURA 58 – CURVA DE LIBERAÇÃO DE NITROGÊNIO PARA A AMOSTRA CM600N. | 58 |
| | |
| FIGURA 59 - CURVA DE LIBERAÇÃO DE FÓSFORO PARA A AMOSTRA CM600N. ... | 58 |
| FIGURA 60 - CURVA DE LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO PARA A AMOSTRA CM600K.... | 60 |
| FIGURA 61 - CURVA DE LIBERAÇÃO DE FÓSFORO PARA A AMOSTRA CM600K. ... | 60 |
| FIGURA 62 - CURVA DE LIBERAÇÃO DE NITROGÊNIO PARA A AMOSTRA CMNMAE. | 62 |
| | |
| FIGURA 63 – CURVA DE LIBERAÇÃO DE FÓSFORO PARA AMOSTRA CMNMAE. | 63 |
| FIGURA 64 - CURVA DE LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO PARA AMOSTRA CMKMAE. | 65 |
| FIGURA 65 -CURVA DE LIBERAÇÃO DE FÓSFORO PARA AMOSTRA CMKMAE. | 65 |
| FIGURA 66 - ESPECTROS DE RMN DE ^{27}Al , OBTIDOS PARA A CAULINITA c) E | |
| AMOSTRAS: CMNMAE a) E CMKMAE b)..... | 66 |
| FIGURA 67 - ESPECTROS DE RMN DE ^{27}Al , OBTIDOS PARA A CAULINITA c) E | |
| AMOSTRAS: CM600N a) E CM600K b)..... | 66 |
| FIGURA 68 - ESPECTROS DE RMN DE ^{31}P , OBTIDOS PARA OS FOSFATOS DE | |
| AMÔNIO b) E DE POTÁSSIO d), E AMOSTRAS: CMNMAE a) E CMKMAE c)..... | 68 |
| FIGURA 69 - ESPECTROS DE RMN DE ^{31}P , OBTIDOS PARA OS FOSFATOS DE | |
| AMÔNIO b) E DE POTÁSSIO d), E AMOSTRAS: CM600N a) E CM600K c). | 69 |
| FIGURA 70 - ESPECTROS DE RMN DE ^{29}Si , OBTIDOS PARA A CAULINITA c) E | |
| AMOSTRAS: CMNMAE a) E CMKMAE b)..... | 69 |
| FIGURA 71 - ESPECTROS DE RMN DE ^{29}Si , OBTIDOS PARA A CAULINITA c) E | |
| AMOSTRAS: CM600N a) E CM600K b)..... | 70 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| TABELA 1 – REAGENTES UTILIZADOS NAS REAÇÕES MECANOQUÍMICAS. | 14 |
| TABELA 2 – REAGENTES UTILIZADOS NA DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO. | 18 |
| TABELA 3 – REAGENTES UTILIZADOS NA DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO..... | 20 |
| TABELA 4 – RESULTADOS DOS TESTES INICIAIS DE LIBERAÇÃO DE FÓSFORO E POTÁSSIO. | 36 |
| TABELA 5 – PLANEJAMENTO FATORIAL, 2 ² COM PONTO CENTRAL EM TRIPLICATA, PARA MOINHO PLANETÁRIO DE ALTA ENERGIA. | 38 |
| TABELA 6 - RESULTADOS DOS TESTES DE LIBERAÇÃO DE FÓSFORO DOS MOINHOS DE ZIRCÔNIA E DE ALTA ENERGIA. | 44 |
| TABELA 7 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) PARA OS DADOS EXPERIMENTAIS DE LIBERAÇÃO DE FÓSFORO..... | 46 |
| TABELA 8 – RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS DE LIBERAÇÃO DE NITROGÊNIO PARA AMOSTRA CM600N REALIZADOS EM TRIPLICATA..... | 57 |
| TABELA 9 - RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS DE LIBERAÇÃO DE FÓSFORO PARA AMOSTRA CM600N REALIZADOS EM TRIPLICATA..... | 57 |
| TABELA 10- RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS DE LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO PARA AMOSTRA CM600K, REALIZADOS EM TRIPLICATA..... | 59 |
| TABELA 11 - RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS DE LIBERAÇÃO DE FÓSFORO PARA AMOSTRA CM600K, REALIZADOS EM TRIPLICATA..... | 59 |
| TABELA 12 - RESULTADO DOS EXPERIMENTOS DE LIBERAÇÃO DE NITROGÊNIO PARA AMOSTRA CMNMAE REALIZADOS EM TRIPLICATA..... | 61 |
| TABELA 13 – RESULTADO DOS EXPERIMENTOS DE LIBERAÇÃO DE FÓSFORO PARA AMOSTRA CMNMAE REALIZADOS EM TRIPLICATA..... | 62 |
| TABELA 14 - RESULTADO DOS EXPERIMENTOS DE LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO PARA A AMOSTRA CMKMAE..... | 64 |
| TABELA 15 - RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS DE LIBERAÇÃO DE FÓSFORO PARA A AMOSTRA CMKMAE..... | 64 |
| TABELA 16 – DESLOCAMENTO QUÍMICO (δ) APRESENTADOS PELO ³¹ P NOS ESPECTROS DAS AMOSTRAS. | 68 |
| TABELA 17 - DESLOCAMENTO QUÍMICO (δ) APRESENTADOS PELO ²⁹ SI NOS ESPECTROS DAS AMOSTRAS. | 70 |

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CM600N – caulinita moída com hidrogeno fosfato de amônio em moinho planetário de zircônia por 600 minutos em 70 rpm(0,2876 g)

CM600K – caulinita moída com hidrogeno fosfato de potássio em moinho planetário de zircônia por 600 minutos em 70 rpm (0,2876 g)

CMNMAE – caulinita moída com hidrogênio fosfato de amônio em moinho de bolas de alta energia por 180 minutos em 400 rpm (6,708 g)

CMKMAE - caulinita moída com hidrogênio fosfato de potássio em moinho de bolas de alta energia por 180 minutos em 400 rpm (6,708 g)

MO – matéria orgânica

DRXP – difratometria de raios X de pó

FTIR – espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

TGA – análise termogravimétrica

DTA – análise térmica diferencial

MEV – microscopia eletrônica de varredura

EDS – espectroscopia de energia dispersiva

RMN-sólido – ressonância magnética nuclear para o estado sólido

UV-vis – espectroscopia de ultravioleta visível

CTC – capacidade de troca catiônica

CTA – capacidade de troca aniônica

Sumário

| | |
|--|----|
| 1 INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 2 |
| 2.1 FERTILIDADE DOS SOLOS..... | 2 |
| 2.2 NUTRIÇÃO DAS PLANTAS..... | 4 |
| 2.2.1 Nitrogênio..... | 4 |
| 2.2.2 Fósforo | 5 |
| 2.2.3 Potássio | 6 |
| 2.3 FERTILIZANTES | 7 |
| 2.3.1 Adubação orgânica e corretivos..... | 8 |
| 2.3.2 Adubação mineral..... | 9 |
| 2.4 FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO LENTA..... | 9 |
| 3 OBJETIVOS | 13 |
| 3.1 OBJETIVO GERAL..... | 13 |
| 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 14 |
| 4 MATERIAIS..... | 14 |
| 4.1 REAGENTES | 14 |
| 4.2 MOINHOS | 15 |
| 4.2.1 Moinho planetário de zircônia..... | 15 |
| 4.2.2 Moinho de bolas de alta energia..... | 15 |
| 5 MÉTODOS | 16 |
| 5.1 MOAGEM EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA | 16 |
| 5.2 MOAGEM EM MOINHO DE BOLAS DE DE ALTA ENERGIA..... | 17 |
| 5.3 LIBERAÇÃO DOS NUTRIENTES..... | 17 |
| 5.3.1 Metodologia utilizada para determinar fósforo (azul de molibdênio)..... | 18 |
| 5.3.2 Metodologia utilizada para determinar nitrogênio (método do indofenol)..... | 20 |
| 5.3.3 Metodologia utilizada para determinar potássio | 21 |
| 5.4 MÉTODOS UTILIZADOS PARA CARACTERIZAÇÃO..... | 22 |
| 5.4.1 Difração de raios X, método do pó (DRXP) | 22 |
| 5.4.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) | 22 |
| 5.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) | 22 |
| 5.4.4 Análise térmica (termogravimétrica – TGA e análise térmica diferencial - DTA) | 22 |

| | |
|---|----|
| 5.4.5 Ressonância Magnética Nuclear de sólido (RMN-sólido)..... | 23 |
| 5.4.6 Espectroscopia no Ultravioleta e Visível (UV-vis) | 23 |
| 5.4.7 Fotometria de Chama | 23 |
| 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES | 23 |
| Primeira parte..... | 23 |
| 6.1 RESULTADOS OBTIDOS POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DE PÓ (DRXP) . | 23 |
| 6.2 MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO, COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) | 29 |
| 6.3 TESTES PRELIMINARES DE LIBERAÇÃO DE NUTRIENTES..... | 36 |
| 6. 4 RESULTADOS OBTIDOS POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DE PÓ (DRXP) | 36 |
| 6.5 MEDIDAS OBTIDAS POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) | 40 |
| 6.6 TESTES PRELIMINARES DE LIBERAÇÃO DOS NUTRIENTES..... | 43 |
| 6.7 ANÁLISE DO PLANEJAMENTO FATORIAL | 44 |
| 6.8 MEDIDAS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) | 47 |
| 6.9 RESULTADOS OBTIDOS POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)..... | 50 |
| 6.10 MEDIDAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TERMOGRAVIMETRIA - TGA E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL - DTA) | 52 |
| 6.11 RESULTADOS DE LIBERAÇÃO DOS NUTRIENTES..... | 56 |
| 6.11.1 Resultados de liberação de nitrogênio e fósforo para a amostra CM600N | 56 |
| 6.11.2 - Resultados de liberação de potássio e fósforo para amostra CM600K | 59 |
| 6.11.3 - Resultados de liberação de nitrogênio e fósforo para amostra CMNMAE | 61 |
| 6.11.4 Resultados de liberação de potássio e fósforo para amostra CMKMAE | 63 |
| 6.12 RESULTADOS OBTIDOS POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN- sólido) | 65 |
| 7 CONCLUSÕES | 71 |
| 6 PERSPECTIVAS FUTURAS..... | 73 |
| Referências | 73 |
| Anexo 1 – Disciplinas Cursadas | 80 |
| Anexo 2 – Produção Bibliográfica..... | 80 |

1 INTRODUÇÃO

O uso de fertilizantes que disponibilizem os nutrientes para a planta de maneira mais eficiente é sem dúvida, um modo apropriado para resolver problemas sócio-ambientais, ou seja, diminuir a poluição causada pelo uso excessivo de nutrientes (Li & Zhang, 1999) e potencializar a produção das culturas agrícolas fornecendo maior quantidade de alimentos numa mesma área de plantio, e sem a necessidade de devastar as áreas de mata nativa ou de proteção ambiental para o cultivo garantindo o aumento no fornecimento de comida.

Em se tratando de fertilizantes é importante ressaltar alguns fatores que de alguma maneira acabam se relacionando com o uso deste produto, por exemplo, o crescimento populacional (Chonchol, 2005). Há também a questão ambiental, pois grande parte dos nutrientes que são aplicados no solo acaba sendo lixiviado e ou evaporado, o primeiro processo polui fontes de água superficiais ou subterrâneas, podendo provocar a eutrofização (Figueiredo et al., 2007), e o segundo processo pode contribuir para poluição da atmosfera (Ugucione et al., 2002).

Neste contexto está a necessidade em se estudar novos fertilizantes ou novos processos, que sejam mais eficazes na agricultura, diminuindo a dependência do aumento no fornecimento de nutrientes na adubação e evitando problemas ambientais. Este tipo de fertilizante também diminui a necessidade de aumentar as atividades de mineração para síntese dos fertilizantes convencionais, o que indiretamente diminui, por exemplo, as agressões ambientais causadas por essas atividades (Mechi; Sanches, 2010; Pinheiro, 2009). Várias tecnologias estão disponíveis no mercado para o desenvolvimento deste tipo de fertilizante, porém recentemente foi desenvolvido um procedimento, conhecido como ativação mecanoquímica, o processo consiste basicamente em moer um argilomineral com um fertilizante convencional produzindo uma mistura amorfa com a característica de fertilizante de liberação lenta (Solihin et al., 2011).

Assim sendo, este estudo visa investigar sistematicamente, o processo de ativação mecanoquímica na obtenção de fertilizantes de liberação lenta de nitrogênio, fósforo e potássio, que formam a classe de macronutrientes primários necessários no desenvolvimento das plantas. O processo consiste na reação mecanoquímica entre a caulinita e sais solúveis de fosfato pelo processo de moagem em moinho planetário de zircônia e em moinho de bola de alta energia

formando uma mistura amorfa que libere lentamente os nutrientes que fazem parte de sua composição.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FERTILIDADE DOS SOLOS

Os solos, de modo geral, são a base para o cultivo agrícola e a ferramenta necessária para a produção de alimentos, no entanto, existem em sua composição partes fundamentais quanto à fertilidade do solo, por exemplo, a matéria orgânica e os colóides minerais.

Mesmo representando cerca de 5% da composição de um solo fértil, a matéria orgânica (MO) é uma importante fonte de alimento para os microorganismos do solo, o que acaba aumentando a população microbiana e isto conseqüentemente implica na imobilização temporária dos nutrientes que então fazem parte dos tecidos microbianos. Ao morrerem, os microorganismos tornam novamente solúveis e disponíveis para as plantas os nutrientes que deles faziam parte. E, além disso, a MO influencia na capacidade de retenção de água, capacidade de troca catiônica (CTC) e aniônica (CTA), na disponibilidade dos macro e micronutrientes, produz efeito tampão no pH do solo, entre outros.

Os colóides minerais, de modo geral, estão em maior quantidade no solo em comparação com a MO e são os principais responsáveis pela atividade química dos solos, funcionam como uma espécie de ímã com a capacidade de atrair e reter por determinado tempo cargas positivas e repelir cargas negativas. Esta característica permite a retenção temporária de nutrientes fundamentais para organismos vegetais (Benites e Mendonça, 1998).

A evolução dos solos provocada por processos físicos, químicos e biológicos forma camadas que se distinguem, por exemplo, pela cor textura e teor de argilas. Para melhor entendimento é possível separar o solo em horizontes (Figura 1) em que a MO é encontrada na parte superficial, no Horizonte O e as argilas ou colóides minerais são encontrados nos horizontes intermediários do solo.

Horizonte O – Sendo a camada mais superior do solo, abriga a MO em seus vários estágios de decomposição, e a quase ausência de minerais. Pode ser

subdividido em O1 e O2, em que O1 compõem-se da MO em decomposição e O2 de MO decomposta.

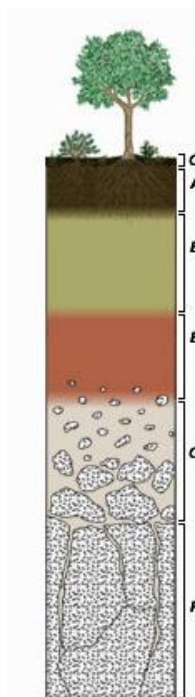


FIGURA 1 – REPRESENTAÇÃO DE UM PERFIL DO SOLO SEGUNDO A DIVISÃO EM HORIZONTES (ADAPTADO DE NICOLINI, 2009.)

Horizonte A – É a mistura de minerais e MO, com coloração escurecida é o horizonte com principal atividade microbiana, e normalmente apresenta maior quantidade de MO do que horizontes subjacentes. Horizonte B – Formado por camadas de minerais pode apresentar concentrações de argila ou mesmo de minerais como ferro e alumínio. É claramente diferenciado dos demais horizontes por apresentar estrutura distinta. Horizonte E – Localizado entre os horizontes A e B é formado majoritariamente por silicatos, com coloração pálida é mais comum em solos velhos. Com estrutura fragmentada e pH ácido pela ausência de bases. Horizonte C – É formado por estruturas ligeiramente modificadas com características muito semelhantes ao do horizonte R. Em regiões secas existem a tendência em se formar camadas duras e impermeáveis, ocasionadas pelo acúmulo de carbonatos de cálcio e magnésio. Horizonte R – Trata-se de rochas consolidadas sem efeitos de intemperismo, e ao contrário das outras camadas que fazem parte da formação do solo o horizonte R compreende a maior parte é a base do perfil do solo.

A presença de MO e colóides minerais é crucial na retenção de elementos essenciais na nutrição das plantas, grande parte destes nutrientes possuem a

tendência em serem lixiviados para horizontes mais profundos do solo o que impossibilita que a planta os utilize portanto é necessário evitar este efeito.

2.2 NUTRIÇÃO DAS PLANTAS

Existe uma série de fatores que influenciam no desenvolvimento de uma planta, por exemplo, sol, água, oxigênio, gás carbônico e nutrientes, que são fundamentais para o desenvolvimento e manutenção dos vegetais. Estes se dividem em dois grandes grupos, os micronutrientes e os macronutrientes: o grupo dos micronutrientes é composto de zinco, cobre, ferro, manganês, molibdênio, boro e cloro e são considerados elementos essenciais, mesmo que absorvidos em pequenas quantidades. A falta destes elementos pode provocar perda de produtividade ou até mesmo a interrupção do ciclo vital da planta. Solos de origem basáltica são mais ricos em micronutrientes do que solos areníticos. A concentração dos elementos também varia de acordo com o grau de intemperismo do solo de origem e a disponibilidade para as plantas é dependente de características gerais, por exemplo, teor de matéria orgânica, umidade, pH e etc. Os macronutrientes podem ser subdivididos em macronutrientes primários composto por nitrogênio, fósforo e potássio e os macronutrientes secundários sendo o cálcio, magnésio e o enxofre, necessários em grandes quantidades e que compõem a estrutura das plantas fazendo parte da composição de moléculas essenciais. Este estudo é focado nos macronutrientes primários, para tanto a seguir segue um detalhamento para cada elemento deste grupo.

2.2.1 Nitrogênio

Embora o nitrogênio componha cerca de 80% da atmosfera terrestre os animais e as plantas não são capazes de absorvê-lo na forma de gás N_2 , amônio e nitrato são as principais espécies nitrogenadas que as plantas absorvem (Silva et. al., 2010; Wendling, 2005), por este motivo que fertilizantes orgânicos necessitam passar pela mineralização (Figura 2). Os dois principais processos que tornam o nitrogênio disponível são a amonificação (Equação 1) e a nitrificação (Equação 2 e Equação 3)

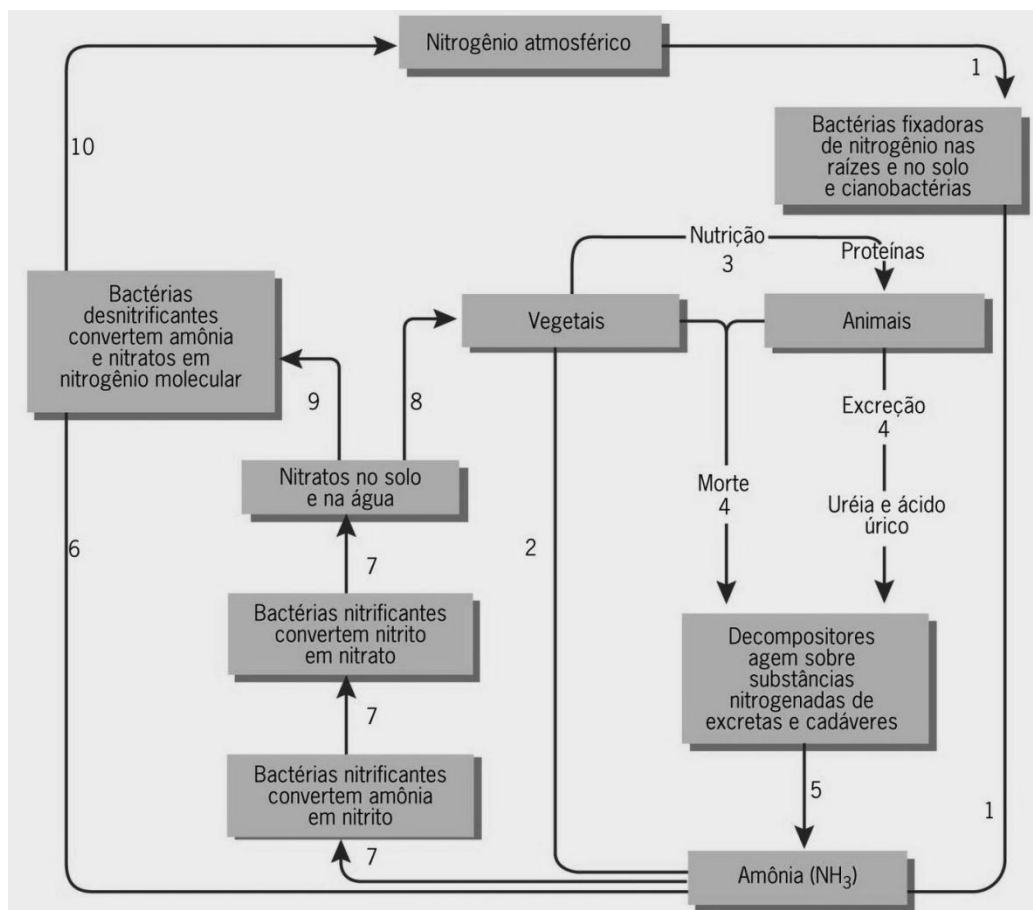


FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO DO CICLO DO NITROGÊNIO (ADAPTADO DE CÉSAR E SEZAR, 2002).

Proteínas e aminoácidos (ação de micro-organismos) \rightarrow NH_4^+ (Equação 1)

$2\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$ (ação de micro-organismos) \rightarrow $2\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$ (Equação 2)

$2\text{NO}_2^- + \text{O}_2$ (ação de micro-organismos) \rightarrow 2NO_3^- (Equação 3)

O nitrogênio faz parte da composição de aminoácidos, proteínas, enzimas, RNA, DNA, ATP, clorofila entre outras partes da estrutura das plantas. Quando o nitrogênio é deficiente, as plantas desenvolvem folhas amarelas ou pálidas e seu crescimento é atrofiado (Embrapa, 2005).

2.2.2 Fósforo

As rochas fosfáticas são as matérias primas para obtenção de fertilizantes de fósforo, no entanto, como estes compostos são pouco reativos normalmente não são

diretamente empregados como fonte de fósforo. Outra problemática quanto ao uso deste nutriente é que seu ciclo é muito lento (Figura 3).

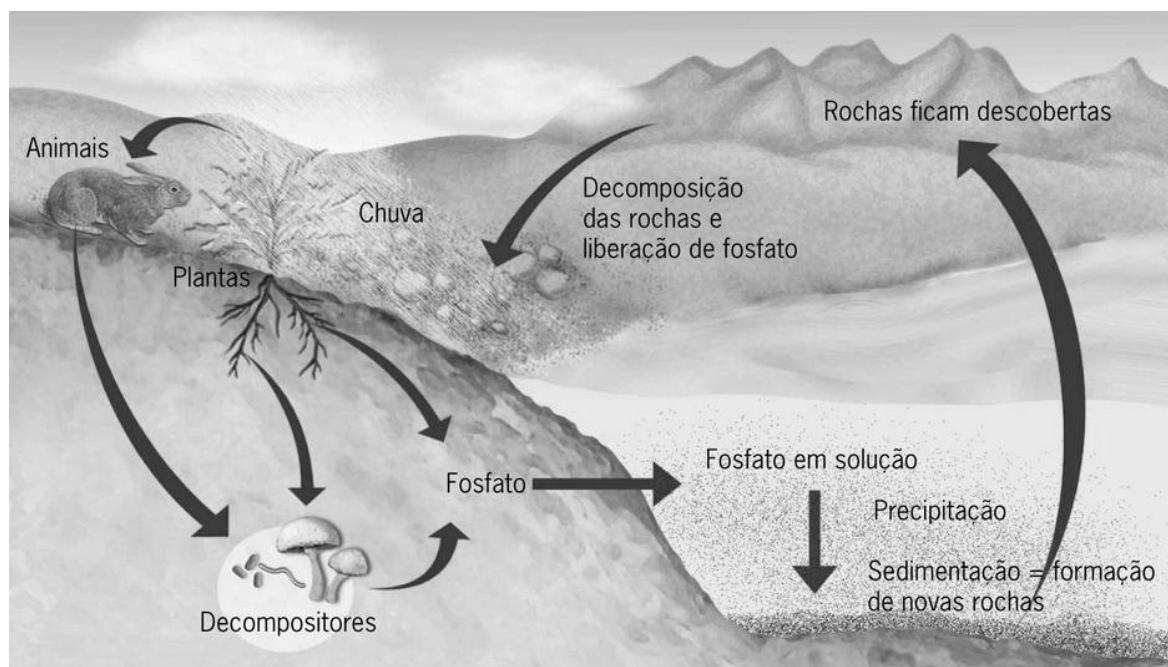


FIGURA 3—REPRESENTAÇÃO DO CICLO DO FÓSFORO.

O fósforo está presente nas moléculas fundamentais do metabolismo como fosfolipídios e ocorre no RNA, DNA, ATP e ésteres de carboidratos (Gatiboni, 2003). Na grande maioria dos casos sua deficiência acaba reduzindo o crescimento, provoca acúmulo de amido nos cloroplastos, inibe o transporte de carboidratos e a atividade de todas as enzimas dependentes da fosforilação. A deficiência de fósforo pode ser identificada com a formação de folhas fortemente esverdeadas, seguido da necrose das margens adquirindo coloração verde-bronze, as quais escurecem e caem.

2.2.3 Potássio

A produção de fertilizantes contendo potássio tem como base a mineração de rochas potássicas que contêm diferentes teores de potássio. Na utilização como fertilizante o potássio encontra-se altamente solúvel e diferentemente do fósforo, não é fixado no solo (Figura 4). O potássio é responsável pela turgescência das folhas, essencial no transporte interno de açúcares e no equilíbrio eletroquímico das plantas, além de induzir a atividade de cerca de 60 enzimas. Sua falta reduz a atividade fotossintética das folhas, o crescimento dos brotos fica comprometido

enquanto aumenta o crescimento radicular. Visualmente a deficiência do potássio torna as folhas secas nas bordas, murcham e se enrolam sobre sua face superior, logo após caem da planta (Embrapa, 2005).

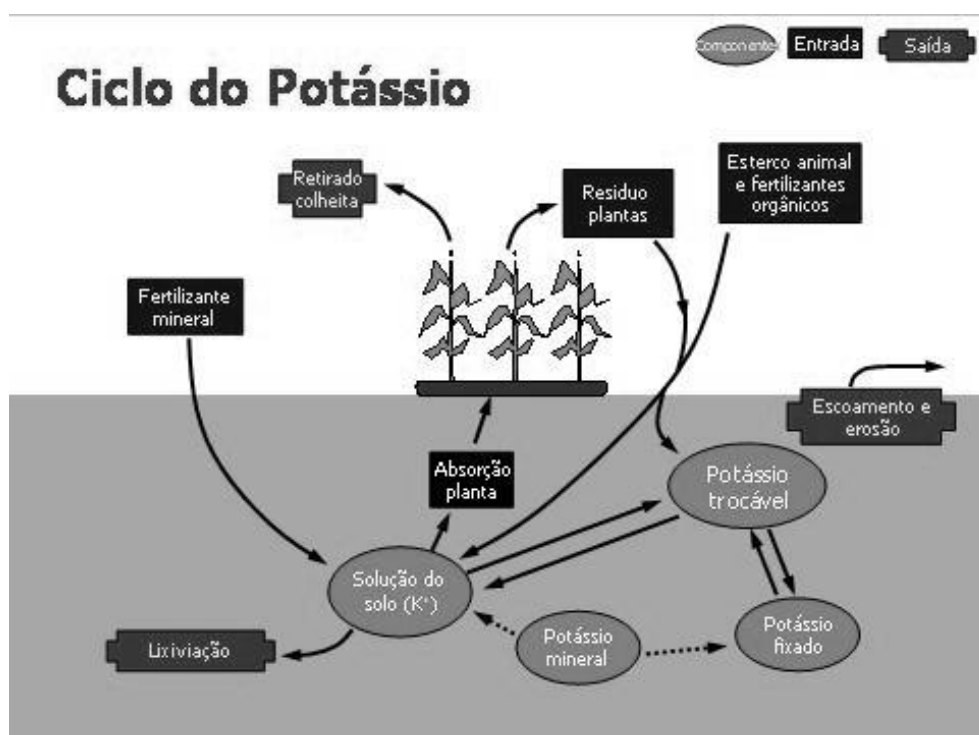


FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO DO CICLO DO POTÁSSIO.

De modo geral, existe a presença no solo dos nutrientes essenciais para as plantas, no entanto, em alguns casos não em quantidade suficiente e isto também é válido para teor de MO e colóides minerais, por isso a necessidade em utilizar corretivos e fertilizantes no objetivo de potencializar a produtividade do solo.

2.3 FERTILIZANTES

O cultivo agrícola intenso torna a fertilidade do solo baixa, pois a grande parte dos elementos e compostos que as plantas absorvem não retornam a terra, gerando uma extração de nutrientes de modo não renovável (Balsan, 2006; Santos; Salcedo; Galvão, 2008; Cruz et al., 2007). Assim sendo, é fundamental a utilização de produtos capazes e eficazes de restabelecer os nutrientes essenciais para as plantas (Sánchez; Hernández; Ruz, 2011; Machado; Souza, 2012).

A reposição nutricional do solo para a planta pode ser feita de modo direto, onde é agregado ao solo maior disponibilidade dos nutrientes em questão e de forma indireta, exercendo uma influência benéfica nas diferentes características do

solo, tendo caráter corretivo. Contudo a utilização de adubos e corretivos depende intimamente de fatores agroclimáticos e culturas, levando em consideração uma série de fatores intrínsecos ao uso de ambos.

2.3.1 Adubação orgânica e corretivos

Os adubos são produtos que, por apresentarem elevados teores de elementos nutritivos, atuam nas culturas de forma essencialmente direta, isto é vão permitir-lhes uma maior absorção dos nutrientes que elas exigem, em quantidades mais elevadas. Pode-se dividir em adubos orgânicos e minerais.

A técnica de adubação orgânica consiste essencialmente no enterramento de vegetais, o que provoca uma série de problemas e dúvidas quanto á sua viabilidade econômica. Além desses problemas, o emprego de adubos orgânicos deve ser preciso, ou seja, consoante o vegetal que cultivamos, devemos ter em conta o adubo utilizado. Por exemplo, se quisermos uma grande disponibilidade de nitrogênio no solo devemos considerar o enterramento de leguminosas ou esterco, que de qualquer modo implica em uma grande quantidade de material a ser aplicado no solo baseada na necessidade da quantidade apropriada do nutriente (Oliveira, Salcedo, Galvão, 2011). Outro ponto a considerar é que o vegetal utilizado deve estar num estado físico específico, ou seja, em fase de vegetação muito avançada.

Embora os adubos desempenhem, normalmente, o principal papel na quantidade e até mesmo na qualidade das produções agrícolas, a sua ação só poderá manifestar-se de forma eficaz desde que no solo não existam outros fatores que, atuando desfavoravelmente, limitem a sua capacidade produtiva. Isso está se referindo ao teor de matéria orgânica dos solos, cujo controle se evidencia pela aplicação de corretivos agrícolas (Maria et. al., 2010; Fong et. al., 2006).

Os corretivos vão atuar por forma essencialmente indireta, embora os produtos utilizados como corretivos agrícolas possuam, quase sempre, elementos nutritivos e, como tal, suscetíveis de ter algum efeito fertilizante direto, a sua principal função é exercida indiretamente, ou seja, provocam a melhoria das propriedades físicas, químicas e biológicas dos solos.

2.3.2 Adubação mineral

Fertilizantes minerais são assim classificados por serem constituídos por compostos inorgânicos, são denominados simples se formados por apenas um composto químico, com a possibilidade de fornecer mais de um nutriente. Existem também os fertilizantes mistos que são compostos pela mistura de fertilizante simples.

Com relação ao ambiente econômico, a utilização da adubação mineral se apresenta em vantagem sob a adubação orgânica, visto que fertilizantes minerais implicam em menores custos de armazenagem, transporte e aplicação em função da quantidade de nutriente/massa de material (Arruda et. al., 2011). Além disso, fertilizantes orgânicos são, de modo geral, muito mais eficazes como condicionantes de solo do que como fertilizantes, em contra partida produtos minerais satisfazem corretamente a função de fertilizante.

Como uma forma de corrigir deficiências dos solos a adubação mineral fornece material ao solo que possa melhorar em termos agrícolas a relação fertilidade versus produção. No entanto, existem alguns problemas relacionados a esse fornecimento de nutrientes, os compostos que são sintetizados para fornecer N, P e K são de modo geral solúveis (Bertol et. al., 2011) e em alguns casos voláteis, estas propriedades originam os problemas já citados, lixiviação e evaporação dos nutrientes. Então surge a necessidade de incorporar estes fertilizantes convencionais em um suporte que os retenha por mais tempo no solo e disponíveis para as plantas.

2.4 FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO LENTA

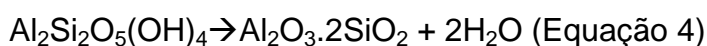
Fertilizantes de liberação lenta são caracterizados pelo atraso na disponibilidade dos nutrientes para absorção e uso das plantas após a aplicação, ou que estenda sua disponibilidade no solo e, portanto para a planta por um período maior do que fertilizantes convencionais (Nascimento, 2012). A literatura relata diversos estudos que trabalham com a produção e avaliação de fertilizantes de liberação lenta (Xuet al. 2005; Xu et al. 2004; Liang& Liu, 2006; Wu et al. 2008; Silva, 2008), no entanto, o presente estudo desenvolveu-se como base em um procedimento descrito como ativação mecanoquímica (Solihin et al., 2011),

promovido por reação mecanoquímica entre um argilomineral com um fertilizante convencional, este processo produz uma mistura amorfa com características de fertilizante de liberação lenta. A importância da trituração é conhecida a muito tempo, no entanto, apenas com relação a alterações na relação de área superficial e volume do material triturado, mas a partir do século XX notou-se que a moagem pode causar alterações na estrutura de compostos. Reações mecanoquímicas consistem em promover reações químicas entre sólidos, o que basicamente refere à moagem de um ou mais compostos no objetivo de que se modifiquem formando novas estruturas metaestáveis de interesse (Lewińskiet al., 2010; Frost et al., 2003; Frost et al., 2001).

Este estudo é direcionado para o uso do caulim, que é um argilomineral residual ou sedimentar branco, composto basicamente por minerais do grupo da caulinita. Há dois tipos: o caulim fino (terra de porcelana), composto principalmente de caulinita, contendo também algum quartzo, e o caulim fino para cerâmica branca, obtido da purificação do caulim comum (Branco, 2008).

A caulinita é um dos mais importantes argilominerais com ampla aplicação industrial. Ela é usada na produção de cerâmicas e porcelanas e como material de carga para pinturas, borracha e plásticos. As amplas aplicações industriais da caulinita dependem da habilidade em modificar suas propriedades para outros usos (Carmody, et. al., 2005). Faz parte da classe dos filossilicatos, a sua estrutura é composta por uma folha de tetraedros de silício e octaedros de alumínio formando uma lamela neutra as lamelas ligam-se umas as outras por ligação de hidrogênio entre os grupos hidroxila pertencentes aos octaedros de alumínio e pelos oxigênios pertencentes aos tetraedros de silício (Figura 5). Minerais do grupo da caulinita e outros argilominerais são formados pela decomposição de feldspatos por processos geológicos, tendo provavelmente sericita como intermediário (Fukamachi, 2007). A composição química da célula unitária da caulinita é $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (Rodrigues et. al., 2010; Lombardi et. al., 2002).

A metacaulinita, altamente reativa pela natureza amorfa, é gerada pela desidroxilação endotérmica a partir da estrutura da caulinita, isto ocorre em aproximadamente 600°C (Paz et. al., 2010), (Equação 4). Se aquecida em torno de 900°C há a formação da mulita, uma fase termodinamicamente estável do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Zatta, 2010).



Desde o tempo dos romanos é conhecido a adição de argilas calcinadas em cimentos, as quais promovem o aumento da resistência mecânica e a durabilidade (Oliveira et. al., 2004).

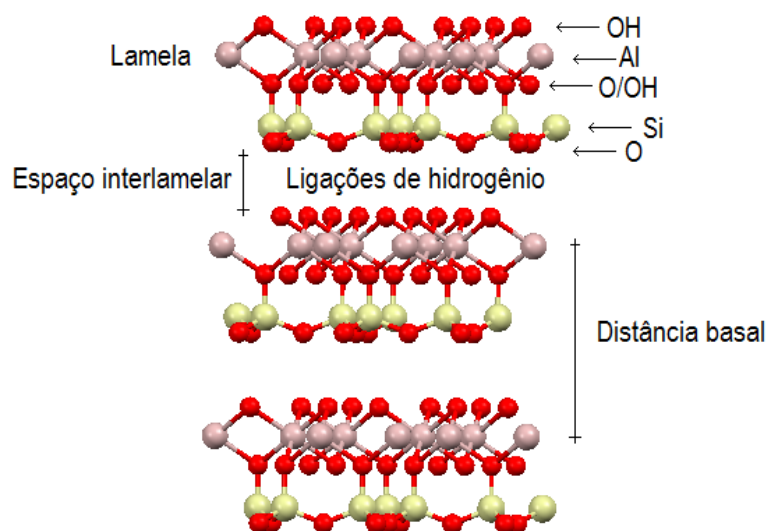
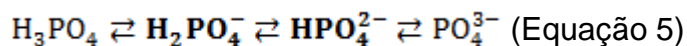


FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DA CAULINITA PROJETADA AO LONGO DO EIXO “a”.

Os argilominerais utilizados neste estudo tem como objetivo, a retenção de nutrientes, principalmente por atração eletrostática, porém além da solubilidade dos fertilizantes existem outros fatores que afetam a sua liberação no solo, por exemplo, a granulometria dos fertilizantes sólidos, quando solúveis grãos maiores diminuem fenômenos que dependem do contato, como velocidade de dissolução, absorção de umidade da atmosfera, entre outros. Quando se trata de fertilizantes pouco solúveis recomenda-se a utilização de partículas de reduzidas dimensões.

Mas mesmo que fertilizantes sejam liberados de maneira lenta, há também fatores que afetam a eficiência, por exemplo, o pH do solo que é de extrema importância afeta a disponibilidade dos nutrientes (Figura 6) e conseqüentemente a capacidade de assimilação pelas plantas (Alcarde., 1998).

Tomando como exemplo o fósforo, a faixa ótima de pH para absorção deste nutriente pelas plantas está entre 6,5 e 7 aproximadamente, isto porque nestas condições as formas predominantes dos compostos de fósforo é justamente hidrogeno fosfato e dihidrogeno fosfato, que são as espécies que as plantas são capazes de absorver (Equação 5).



Em geral, os solos brasileiros apresentam acidez média a alta, considerando os dados da Figura 2 e da Tabela 1 percebe-se que a adubação de solos ácidos leva ao desperdício de fertilizantes, portanto antes de fornecer os nutrientes é importante realizar a correção do solo, que se tratando de um solo ácido pode ser corrigido pela calagem (Alcarde, 1998).

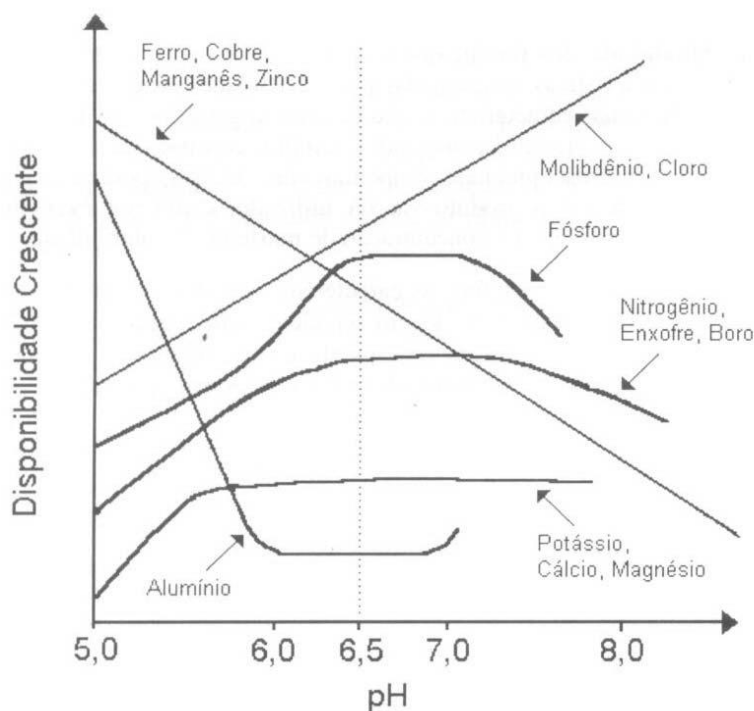


FIGURA 6 - EFEITO DO PH NA DISPONIBILIDADE DOS NUTRIENTES E DO ALUMÍNIO NO SOLO, (FONTE: ALCARDE, 1998).

O período de adubação também tem seu papel de importância nas culturas agrícolas, pois levando em consideração as particularidades de cada planta, por exemplo, a soja que tem um período crescente de absorção de nutrientes até um máximo acumulado em 83 dias, a partir disso o acúmulo decresce devido à passagem dos nutrientes dos caules e folhas, onde foram armazenados, para as sementes, Figura 7.

Aos 54 dias é onde se tem a maior velocidade de absorção de nitrogênio pela planta, a partir deste período até o ponto máximo de acúmulo é chamado de "período crítico" onde fatores como estiagem, carência nutricional, ataque de pragas e doenças podem comprometer drasticamente a produção da cultura agrícola (Sfredo, 2008). É importante conhecer as variáveis e particularidades que afetam o

bom desenvolvimento de uma planta, e dentre elas, o uso de fertilizantes de liberação lenta que pode evitar perdas e gastos desnecessários; conhecer as características do solo, por exemplo, seu pH, para garantir o bom aproveitamento dos fertilizantes; conhecer os períodos de maior absorção dos nutrientes pelas plantas de acordo com cada cultura, isso potencializa o aproveitamento dos nutrientes fornecidos; entre outros (Alcarde, 1998).

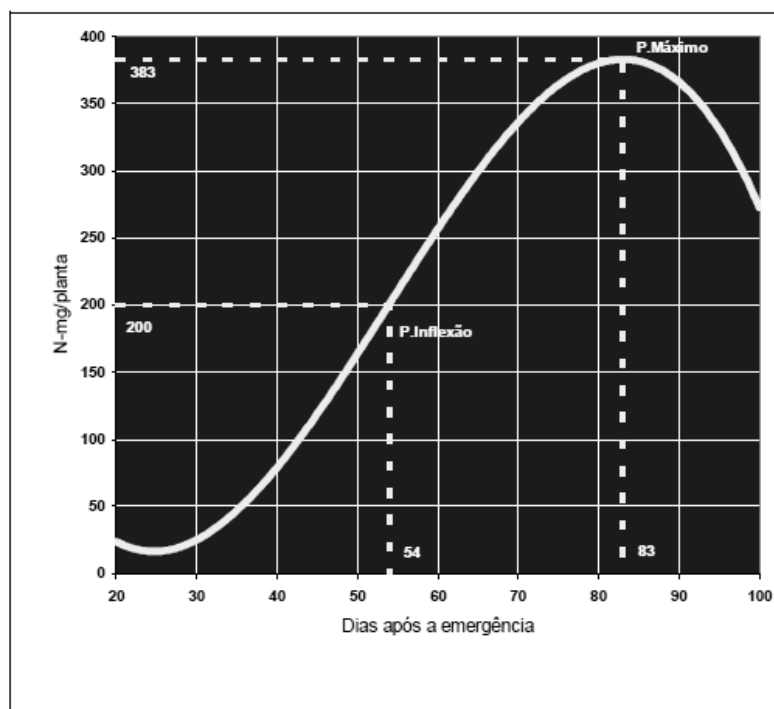


FIGURA 7 - ABSORÇÃO DE NITROGÊNIO PELAS FOLHAS DE SOJA, EM FUNÇÃO DA IDADE DA PLANTA (ADAPTADO: SFREDO, 2008).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Estudar as variáveis que influenciam no desenvolvimento de fertilizantes de liberação lenta a partir da reação mecanoquímica entre caulinita (ou metacaulinita) com fosfatos solúveis.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir através do processo de moagem a amorfização da mistura de caulinita (ou metacaulinita) com hidrogeno fosfato de amônio e hidrogeno fosfato de potássio em sistemas separados.
- Caracterizar as amostras por DRX, FTIR, TGA/DTA, MEV/EDS e RMN.
- Identificar melhores amostras quanto à característica de fertilizante de liberação lenta, a partir de testes preliminares de liberação dos nutrientes em colaboração com as demais técnicas de caracterização.
- Verificar o comportamento de liberação dos nutrientes a partir de curvas de percentual de liberação em função do tempo em solução.

4 MATERIAIS

4.1 REAGENTES

TABELA 1 – REAGENTES UTILIZADOS NAS REAÇÕES MECANOQUÍMICAS.

| Nome | Fórmula | Marca | Pureza |
|-------------------------------|---|-------|--------|
| Hidrogeno fosfato de amônio | $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ | Merck | P.A. |
| Hidrogeno fosfato de potássio | K_2HPO_4 | Merck | P.A. |
| Caulinita | $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ | * | * |
| Metacaulinita | $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ | ** | ** |

* Caulinita de alta pureza, proveniente do Rio Capim – PA;

** Metacaulinita produzida a partir da Caulinita do Rio Capim – PA.

4.2 MOINHOS

4.2.1 Moinho planetário de zircônia



FIGURA 8 – FOTOS DO MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA.

A figura 8 mostra o moinho planetário de zircônia utilizado no presente trabalho. Trata-se de um equipamento Fritsch, modelo Pulverisette 2, rotação de trabalho 70 rpm (0,2876 g), controle de tempo por até 60 minutos, vaso de zircônia de 10,5cm de diâmetro, disco de zircônia preso ao moinho por haste fixa.

4.2.2 Moinho de bolas de alta energia

O Moinho de bolas de alta energia utilizado é mostrado na figura 9. Consiste de um equipamento Fritsch, modelo Pulverisette 5, rotação máxima de 400 rpm (6,708 g), possui a função de operação inversa para tempos desejados e controle de tempo de moagem. Utilizou-se no processo de moagem, vaso de aço de 250 mL e 15 esferas de aço com 10 mm de diâmetro.



FIGURA 9 – FOTOS DO MOINHO DE BOLAS DE ALTA ENERGIA.

5 MÉTODOS

5.1 MOAGEM EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA

Foram pesados 6 g de misturas de caulinita com hidrogeno fosfato de amônio (mistura 1) e caulinita com hidrogeno fosfato de potássio (mistura 2), que foram moídas separadamente em moinho planetário de zircônia, em tempos de 60 a 600 minutos, sob rotação de 70 rpm (0,2876 g), no objetivo de produzir uma amostra amorfa (Figura 10). As proporções utilizadas foram de 1:1 em massa.

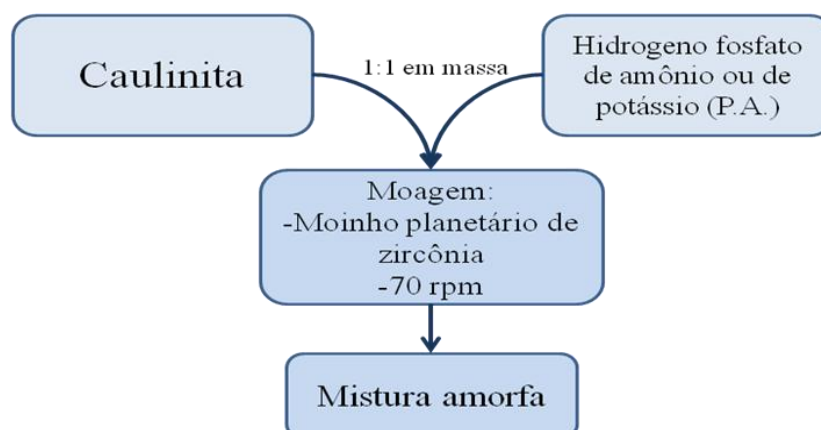
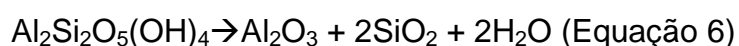


FIGURA 10 – FLUXOGRAMA DEMONSTRATIVO DA MOAGEM ENVOLVENDO A CAULINITA EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA.

Para as misturas 3 e 4 que envolvem a metacaulinita com hidrogeno fosfato de amônio e hidrogeno fosfato de potássio, respectivamente, foi necessário a produção de metacaulinita que foi preparada a partir da caulinita através de reação de desidroxilação por aquecimento em torno de 600°C por aproximadamente 6 horas em forno mufla, processo representado pela Equação 6 (Lenarda et. al., 2007). Depois de produzida a metacaulinita o processo de moagem é o mesmo descrito para a caulinita.



5.2 MOAGEM EM MOINHO DE BOLAS DE DE ALTA ENERGIA

Foram pesados 6 g de misturas de caulinita com hidrogeno fosfato de amônio (mistura 5) e caulinita com hidrogeno fosfato de potássio (mistura 6), que foram moídas separadamente em moinho de bolas de alta energia, em tempos de 60 a 180 minutos, sob rotações de 100 rpm (0,4193 g) a 400 rpm (6,708 g), no objetivo de produzir uma amostra amorfa.

5.3 LIBERAÇÃO DOS NUTRIENTES

Para verificação da liberação dos nutrientes pesou-se em um béquer 50 mg de amostra, e em seguida, adicionou-se 10 mL de água destilada, manteve-se o sistema em 24°C. Testes iniciais foram feitos para liberações de uma hora e seis

horas, para as amostras ótimas a liberação dos nutrientes foi verificada para diversos tempos, no objetivo de construir curvas de liberação. Na identificação e quantificação de fósforo e nitrogênio utilizou-se da colorimetria, e para o potássio utilizou-se da fotometria de chama, e sempre utilizando a solução filtrada em que antes se encontrava a amostra.

5.3.1 Metodologia utilizada para determinar fósforo (azul de molibdênio)

5.3.1.1 Reagentes

TABELA 2 – REAGENTES UTILIZADOS NA DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO.

| Nome | Fórmula | Marca | Pureza |
|---|---|-------|-----------|
| Molibdato de amônio | $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ | Merck | P.A. |
| Ácido sulfúrico | H_2SO_4 | Vetec | P.A. |
| Ácido ascórbico | $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ | Synth | P.A. |
| Tartarato duplo de antimônio e potássio | $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{K}_2\text{O}_{12}\text{Sb}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | Vetec | Puríssimo |
| Hidrogeno fosfato de potássio | K_2HPO_4 | Merck | P.A. |

5.3.1.2 Metodologia

Foram preparadas isoladamente as soluções de: molibdato de amônio (24,28 mmol/L); ácido sulfúrico (2,93 mol/L); ácido ascórbico (0,31 mol/L) e tartarato duplo de antimônio e potássio (4,072 mmol/L). A solução mista foi preparada utilizando-se de: 5; 12,5; 5 e 2,5 mL de cada solução anteriormente descrita, na respectiva ordem.

Na construção da curva padrão foi utilizado hidrogeno fosfato de potássio seco em forno mufla por 24 horas em 170°C, as soluções foram preparadas em água destilada nas concentrações de 0,5; 1; 2; 3; 4 e 5 mg/L do íon fosfato. Para o desenvolvimento de cor nas soluções seguiu-se as etapas descritas na Figura 11.

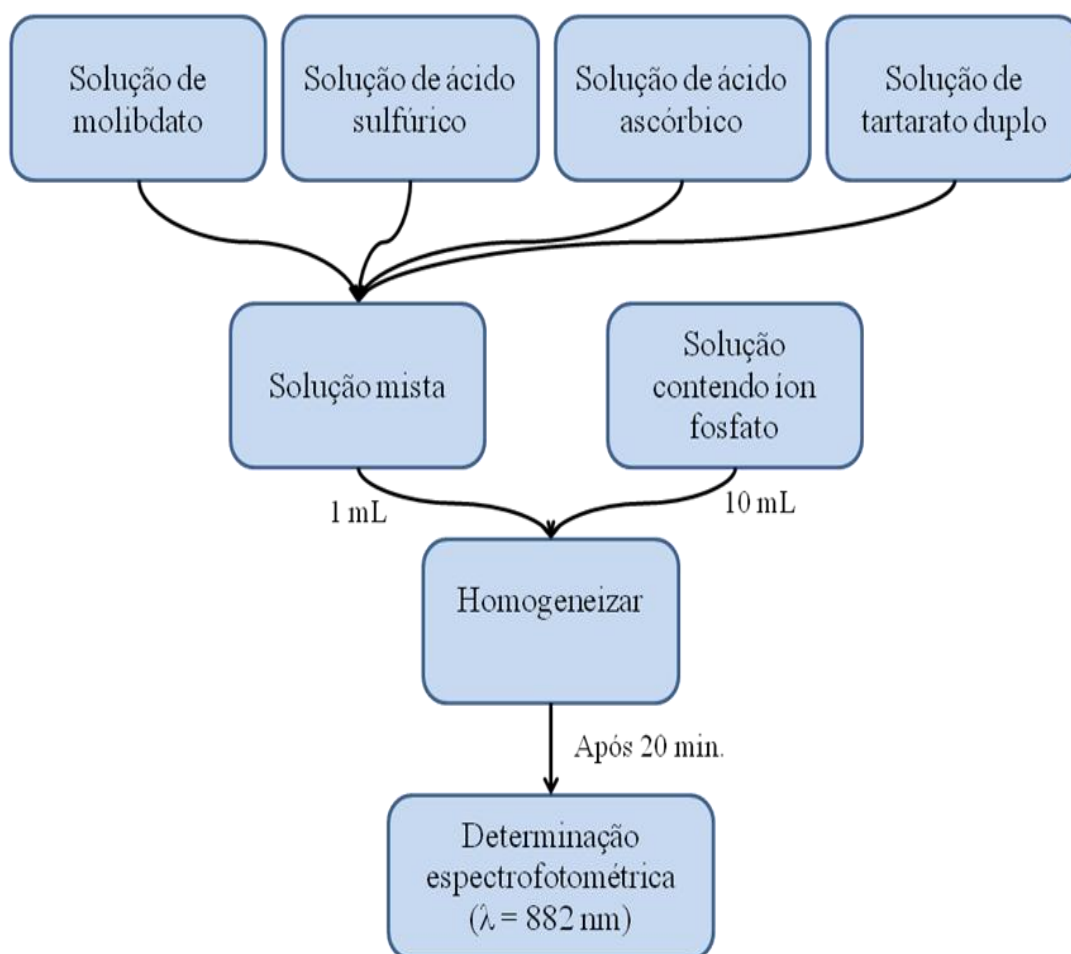


FIGURA 11 – FLUXOGRAMA DEMONSTRATIVO PARA DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO.

A formação do azul de molibdênio se dá em duas etapas, a primeira envolve a formação do ácido molibdofosfórico a partir da condensação dos íons ortofosfato e molibdato em solução ácida (Equação 6), a segunda etapa consiste na redução do estado de oxidação de +6 para +5 pelo ácido ascórbico, utilizado como agente redutor, o produto dessa reação de redução é um complexo de coloração azul (Standard Methods, 1992; Menezes, 2006).



5.3.2 Metodologia utilizada para determinar nitrogênio (método do indofenol)

5.3.2.1 Reagentes

TABELA 3 – REAGENTES UTILIZADOS NA DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO.

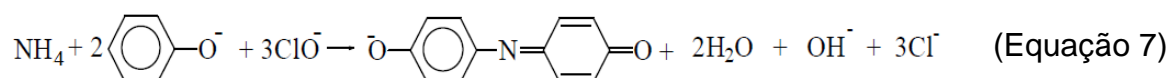
| Nome | Fórmula | Marca | Pureza |
|-----------------------------|--|---------|--------|
| Fenol | C ₆ H ₅ OH | Nuclear | P.A. |
| Nitroprussiato de sódio | Na ₂ [Fe(CN) ₅ NO].2H ₂ O | Neon | P.A. |
| Hipoclorito de sódio (5-6%) | NaClO | Neon | Puro |
| Hidróxido de sódio | NaOH | Biotec | P.A. |
| Sulfato de amônio | (NH ₄) ₂ SO ₄ | Neon | P.A. |

5.3.2.2 Metodologia

A solução mista de fenol e nitroprussiato de sódio foi preparada como descrito a seguir. A primeira solução foi preparada misturando-se 5 g de fenol e 0,025 g de nitroprussiato de sódio, que foram dissolvidos em 50 mL de água destilada e avolumados à 100 mL. A segunda solução mista de hipoclorito de sódio e hidróxido de sódio foi preparada dissolvendo 2,5 g de NaOH em um cerca de 10 mL de água destilada e misturados com uma solução de hipoclorito de sódio contendo aproximadamente 0,21% de cloro ativo. A solução foi avolumada para 100 mL com água destilada.

Para a construção da curva padrão foi utilizado sulfato de amônio, as soluções foram preparadas em água destilada em concentrações de 5; 25; 40; 50; e 60mg/L do íon amônio. Para o desenvolvimento de cor nas soluções seguiu-se as etapas descritas na Figura 12.

O método do indofenol é utilizado para a determinação de amônio pela formação de um composto azul intenso chamado de indofenol. O mecanismo da reação envolvida ainda não foi totalmente elucidado, porém, basicamente a reação acontece pela interação de compostos fenólicos com amônio em presença de um agente oxidante, neste caso foi utilizado o fenol e o hipoclorito (Equação 7) (Harfmann e Crouch, 1989; Silva et. al., 2006; Borges et. al., 2009).



comprimentos de onda característicos para cada elemento químico (Holler, Skoog, Crouch, 2009; Okumura, Cavalheiro e Nóbrega, 2004).

5.4 MÉTODOS UTILIZADOS PARA CARACTERIZAÇÃO

5.4.1 Difração de raios X, método do pó (DRXP)

As medidas de difração de raios X (DRX) das amostras e reagentes foram obtidas depositando-se os materiais em porta-amostra de vidro plano, utilizando-se um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000. Utilizou-se uma fonte de radiação da lâmpada de cobre $\text{Cu}_{K\alpha}$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), corrente de 30 mA e tensão de 40 kV e uma velocidade de $2^\circ.\text{min}^{-1}$ e passo de 0,02 graus.

5.4.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos pelo modo transmissão em um equipamento Bio-Rad, Modelo FTS 3500GX, mediante o uso de pastilhas de KBr de concentração de amostra de aproximadamente 1%, com acumulação de 32 varreduras na faixa dos 400 aos 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

5.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As micrografias foram obtidas utilizando um microscópio JEOL (JSM-6360LV), com uma tensão de 15 kV. As amostras em pó foram depositadas em porta-amostra, utilizando-se uma cola adesiva. Depois de submetidas às análises de EDS, para evitar eletrização, as amostras foram metalizadas para obtenção das imagens.

5.4.4 Análise térmica (termogravimétrica – TGA e análise térmica diferencial - DTA)

As medidas simultâneas de TGA/DTA foram realizadas em um equipamento Mettler Toledo TG/s-DTA 851 E. As amostras foram colocadas em cadinhos de

platina com capacidade para 150 μL e submetidas a um programa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob fluxo de oxigênio de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, no intervalo de temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C} - 1000\text{ }^\circ\text{C}$.

5.4.5 Ressonância Magnética Nuclear de sólido (RMN-sólido)

Os espectros de RMN foram obtidos em um espectrômetro Bruker Advance III 400 operado a um campo de 9,4 T, usando uma sonda Bruker CPMAS, rotor de 4 mm, e com a amostra girando numa frequência de 12 kHz.

5.4.6 Espectroscopia no Ultravioleta e Visível (UV-vis)

Para determinação de nitrogênio e fósforo utilizou-se o espectrofotômetro Shimadzu UV-2401PC. A determinação de nitrogênio se baseia na metodologia do indofenol, a leitura do espectro foi de 400 nm até 800 nm, e para fósforo a metodologia de azul de molibdênio com leitura de 400 nm até 900 nm.

5.4.7 Fotometria de Chama

Utilizou-se do fotômetro de chama marca Micronal, modelo B462, com determinação qualitativa e quantitativa para potássio, lítio e sódio. Para este estudo determinou-se potássio na sensibilidade de mais alta.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Primeira parte

6.1 RESULTADOS OBTIDOS POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DE PÓ (DRXP)

Os difratogramas de raios X da Figura 14 mostram a gradativa diminuição da cristalinidade da caulinita ocasionada pelo processo de moagem. A Figura 15 mostra os difratogramas de raios X da metacaulinita submetida ao mesmo processo de moagem da Figura 14.

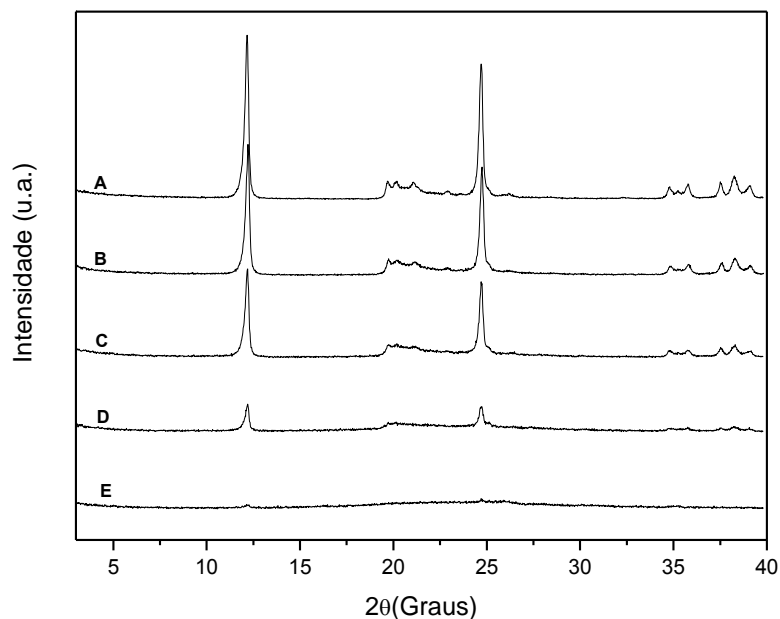


FIGURA 14 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA CAULINITA (A) E APÓS TEMPOS DE MOAGEM DE 30 (B), 60 (C), 120 (D) E 180 (E) MINUTOS, EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA.

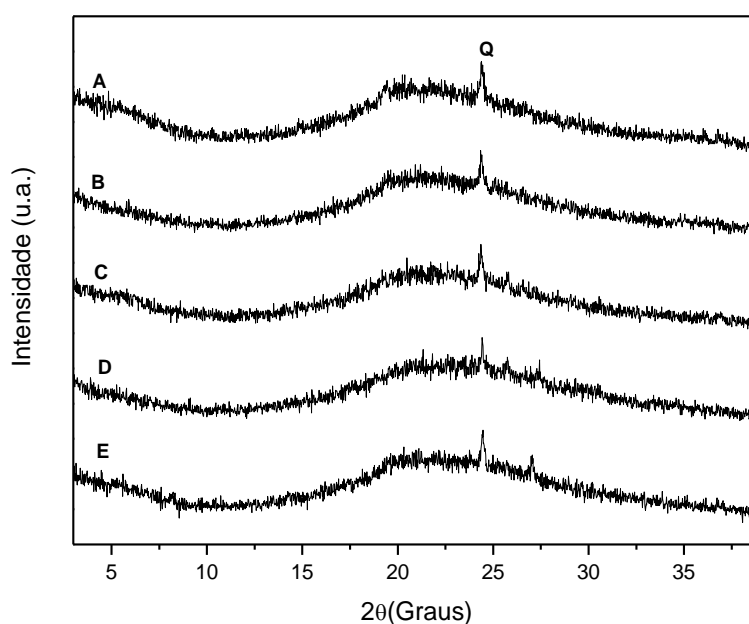


FIGURA 15 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA METACAULINITA (A) E APÓS TEMPOS DE MOAGEM DE 30 (B), 60 (C), 120 (D) E 180 (E) MINUTOS, EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA.

A caulinita apresenta um espaçamento basal de 7,16 Å (pico basal na região de 12°), este pico se mantém até o tempo de 120 minutos de reação, no entanto em 180 minutos não é observado nenhum pico referente ao material de partida, o que sugere a desestruturação da caulinita e obtenção de estruturas amorfas. Tendo uma estrutura lamelar neutra a caulinita não tenderia a reagir com outros compostos, por

exemplo, os sais de fosfato que são do interesse deste trabalho, no entanto, a formação de um material amorfo potencializa interações com os sais e possivelmente modifica o perfil de solubilidade das partes que os compõem.

Verifica-se pela técnica de DRX que o tratamento térmico a 600 °C transforma a caulinita cristalina em sua fase amorfa (metacaulinita = mistura de óxidos amorfos). O pico Q no difratograma de raios X A em 3,51 Å (Figura 15) se devem a presença de quartzo na amostra (Akolekar et. al., 1997; Díaz e Santos, 2001). Após as reações mecano-química nos tempos citados, não se observa mudanças significativas nos difratogramas de raios X, o pico Q continua presente.

O hidrogeno fosfato de amônio utilizado nas misturas 1 e 3 também foi submetido a ensaios de moagem no moinho de zircônia os difratogramas podem ser observados na Figura 16.

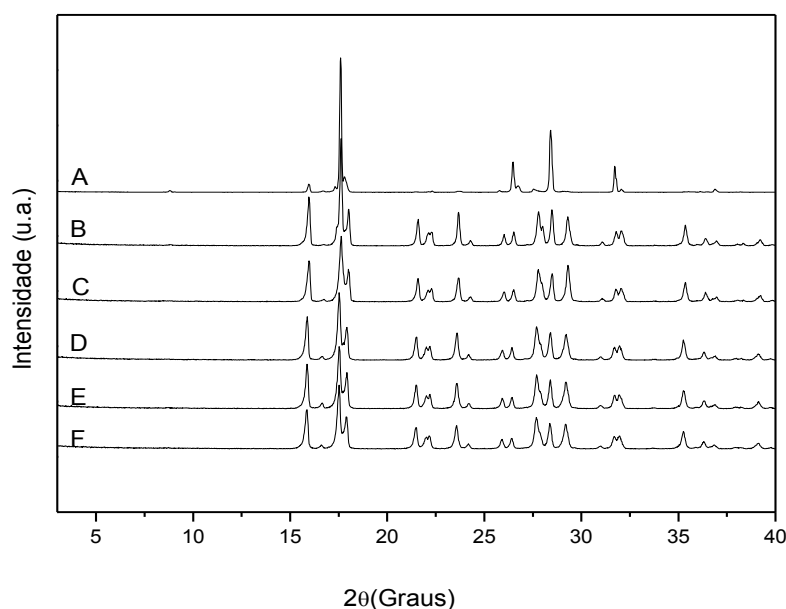


FIGURA 16 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO HIDROGENO FOSFATO DE AMÔNIO (A) E APÓS MOAGEM EM TEMPOS DE 30 (B), 60 (C), 120 (D), 180 (E) E 240 (F) MINUTOS, EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA.

Observa-se que com o tempo de reação de 30 minutos, os difratogramas de raios X do hidrogenofosfato de amônio apresentam mudanças no seu perfil, afetando drasticamente a intensidade de vários picos de difração. Essa mudança se mantém com o aumento do tempo de reação mesmo para o tempo de 240 minutos como mostra o difratograma de raios X F e está relacionada à quebra dos cristais segundo direções preferenciais, sendo de natureza puramente física. O hidrogeno fosfato de potássio, também sofre mudanças semelhantes (Figura 17). Uma

expansão no DRX do hidrogeno fosfato de amônio (Figura 18), mostra claramente que os picos de difração sofrem alterações de intensidade porém os picos não sofrem deslocamentos o que atesta a diminuição do tamanho das partículas e fragmentação dos cristais segundo planos cristalográficos definidos. Um fato importante a destacar é que ambos os sais não são amorfizados mesmo com prolongados tempos de moagem.

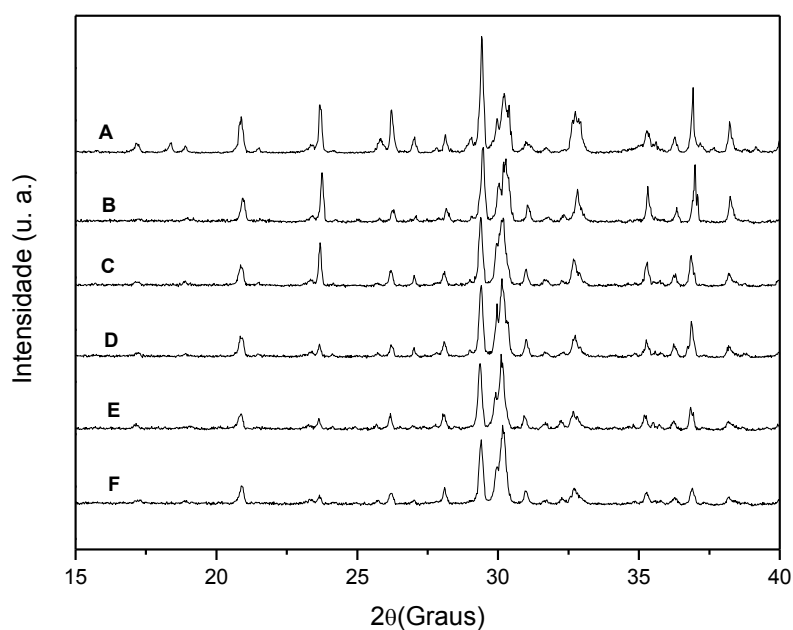


FIGURA 17 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO HIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO (A) E APÓS MOAGEM EM TEMPOS DE 30 (B), 60 (C), 120 (D), 180 (E) E 240 (F), EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA.

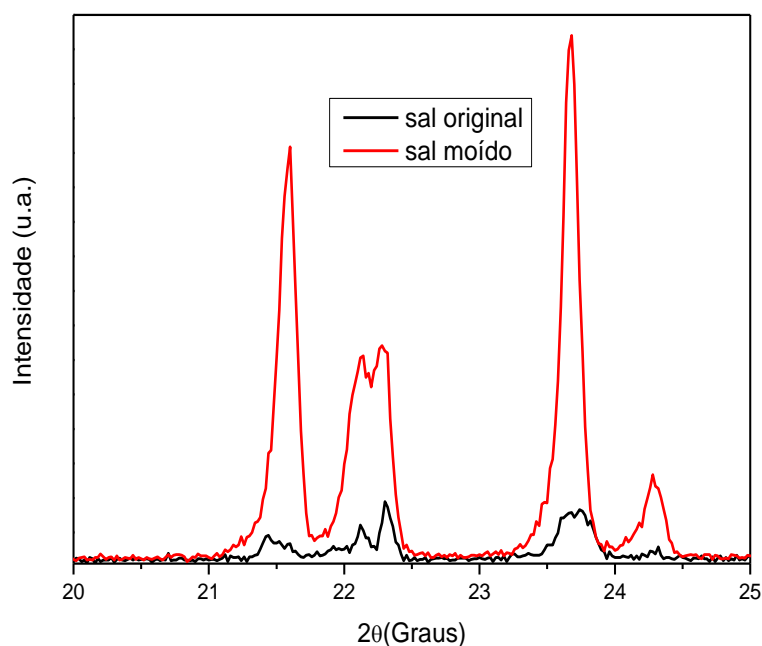


FIGURA 18 – AMPLIAÇÃO NA REGIÃO DE 20 A 25 (2θ) DO DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO SAL ORIGINAL ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) SOBREPOSTO COM O DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO SAL MOÍDO.

A Figura 19 mostra o conjunto de difratogramas de raios X para a mistura 1, que corresponde a mistura de caulinita com hidrogeno fosfato de amônio moídos em tempos diversos.

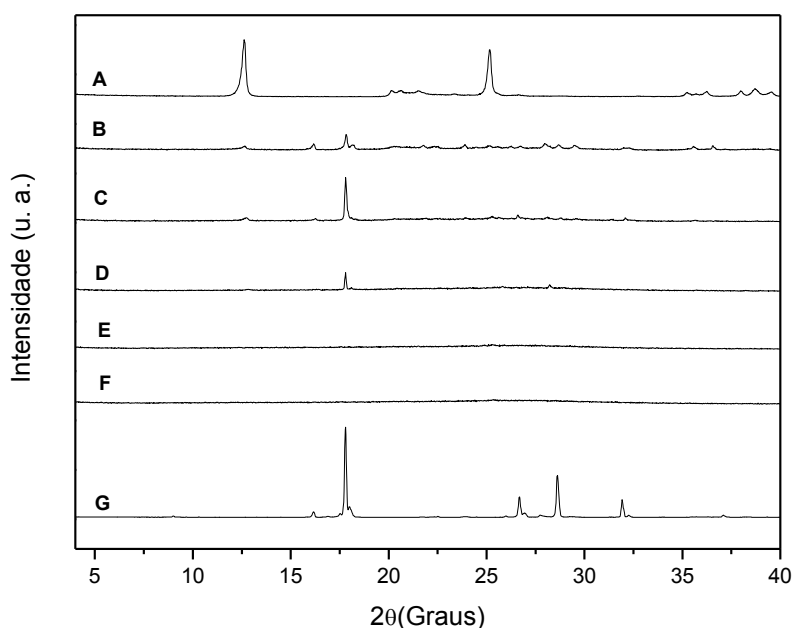


FIGURA 19 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO HIDROGENO FOSFATO DO AMÔNIO (G) E DA CAULINITA (A) E MOAGEM DA MISTURA EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA EM TEMPOS DE 60 (B), 120 (C), 180 (D), 240 (E) E 300 (F).

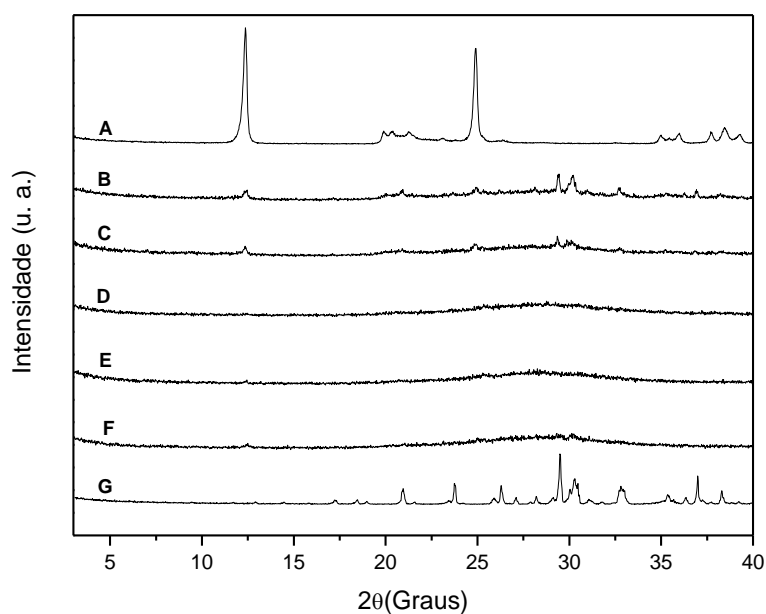


FIGURA 20 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO HIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO (G) E DA CAULINITA (A) E APÓS MOAGEM EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA POR TEMPOS DE 60 (B), 120 (C), 180 (D), 240 (E) E 300 (F) MINUTOS.

Os difratogramas de raios X para a mistura 2, que envolve a moagem de caulinita com hidrogeno fosfato de potássio são mostrados na figura 20.

Para as reações da mistura de caulinita com hidrogeno fosfato de amônio verificou-se por difração de raios X que os picos característicos de caulinita não são mais observados a partir do tempo de reação de 180 minutos, e os picos característicos de hidrogeno fosfato de amônio desaparecem a partir do tempo de reação de 240 minutos (Figura 19). As reações mecanoquímicas envolvendo a mistura de caulinita com hidrogeno fosfato de potássio mostram que em 180 minutos de reação os picos de caulinita e hidrogeno fosfato de potássio não são mais observáveis. Estas modificações no perfil dos difratogramas de raios X mostram que a moagem pode estar favorecendo reações entre a caulinita e os sais de fosfato (Figuras 16 e 17). O processo de moagem não torna os sais amorfos, quando moídos isoladamente, mas quando moídos com caulinita obtém-se um material amorfo, possivelmente as estruturas amorfas geradas a partir de caulinita mediante processo de moagem estão interagindo com os sais de fosfato incorporando as partes que os compõem formando as misturas amorfas caracterizadas por difratometria de raios X. A Figura 21 apresenta os difratogramas de raios X para a mistura 3, na qual a mistura de metacaulinita e hidrogeno fosfato de amônio foram moídos em tempos diversos.

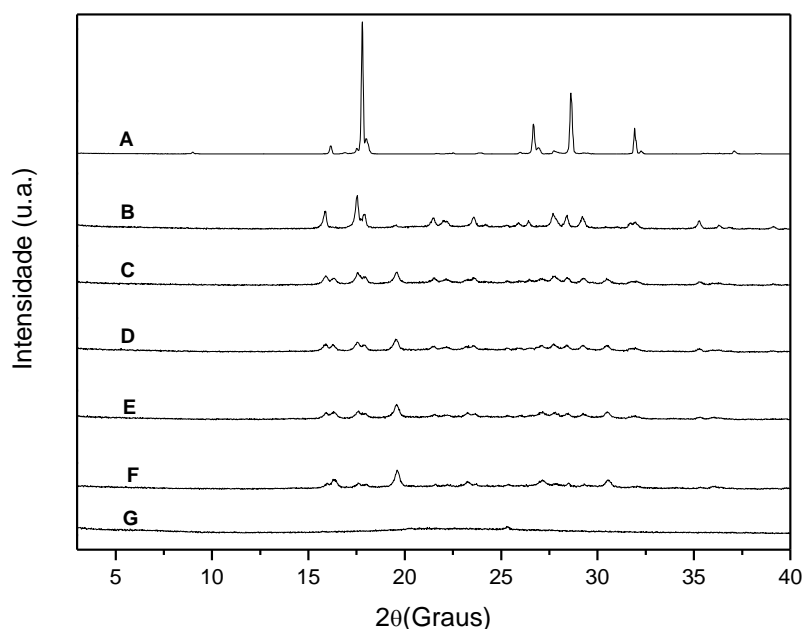


FIGURA 21 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO HIDROGENO FOSFATO DE AMÔNIO (A) E DA METACAULINITA (G) E MOAGEM DA MISTURA EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA POR TEMPOS DE 60 (B), 120 (C), 180 (D), 240 (E) E 300 (F).

Na Figura 22 são mostrados os difratogramas de raios X da mistura de metacaulinita com hidrogeno fosfato de potássio (mistura 4), que foram moídos nos mesmos tempos utilizados na Figura 21.

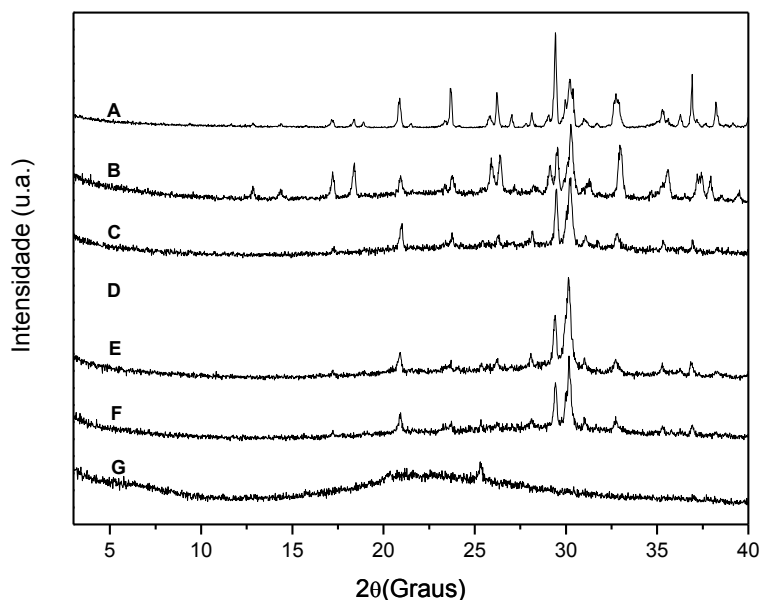


FIGURA 22 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO HIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO (A) E METACALINITA (G) E MOAGEM DA MISTURA EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA EM TEMPOS DE 60 (B), 120 (C), 180 (D), 240 (E) E 300 (F) MINUTOS.

Como a metacaulinita não possui picos de difração, verificou-se o efeito da reação mecanoquímica nos picos relativos aos sais de fosfato, que mesmo após 300 minutos de moagem ainda são identificados nas misturas de metacaulinita com os sais de fosfato, embora em menor intensidade. Visto isso, as misturas que envolvem a metacaulinita não se tornam amorfas e nem sugerem reações entre os reagentes envolvidos. Isso se deve provavelmente à estabilização dos óxidos de alumínio e silício derivados da caulinita, os quais embora sejam amorfos, não possuem a mesma reatividade química que aqueles derivados da amorfização mecanoquímica da caulinita.

6.2 MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO, COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

O conjunto de espectros de FTIR da Figura 23 refere-se à moagem da caulinita em tempos diversos, e a Figura 24 mostra o conjunto de espectros para metacaulinita que foi submetida ao mesmo processo de moagem da caulinita.

No espectro de FTIR da caulinita (Figura 23) observam-se as bandas intensas e finas em 3700 e em 3652 cm^{-1} atribuídas às hidroxilas externas, e 3620 cm^{-1} atribuídas à hidroxila interna da caulinita, essas bandas diminuem a intensidade à medida que aumenta o tempo de reação, para o tempo de moagem de 180 minutos (espectro E, Figura 23) quase não são observadas, o que corresponde ao processo de desidroxilação e rompimento da estrutura cristalina da caulinita, originando estruturas amorfas, como demonstrado por difração de raios X (Figura 14). A região característica de Si-O que corresponde as bandas em 1095, 1010 e em 1030 cm^{-1} na caulinita forma uma banda larga no material moído e a banda em 910 cm^{-1} atribuída à deformação angular de Al-O-H e as bandas em 690 e em 470 cm^{-1} relativas às vibrações de Si-O-Al e Si-O-Fe pelo processo de moagem diminuem suas intensidade com relação a outras bandas do espectro, provavelmente por passar por modificações na liberdade vibracional das ligações. Em 1640 cm^{-1} a banda refere-se à água fisissorvida (Rosseto et. al., 2009 e Sousa, 2007).

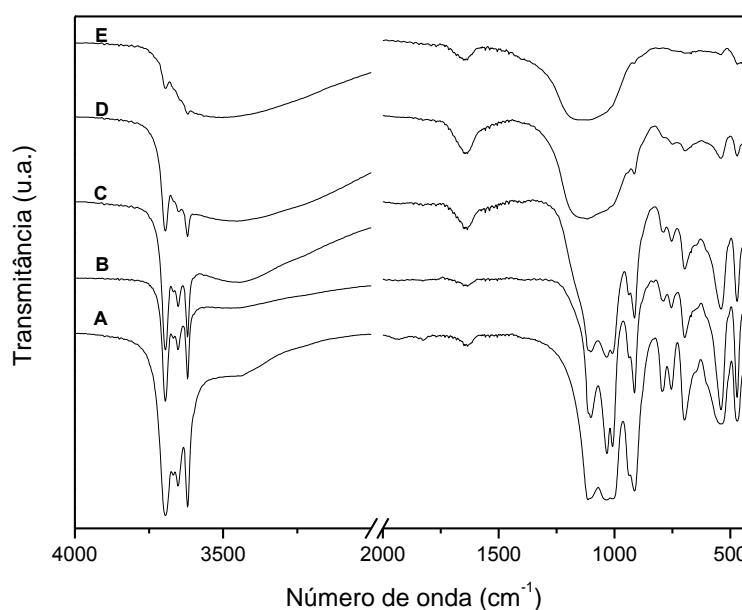


FIGURA 23 - ESPECTROS DE FTIR DA CAULINITA (A) E APÓS MOAGEM EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA POR TEMPOS DE 30 (B), 60 (C), 120 (D) E 180 (E) MINUTOS.

O desaparecimento das bandas de hidroxila de caulinita, o alargamento das bandas características de Si-O e a diminuição de intensidade de outras bandas indicam que a moagem pode favorecer reações entre as lamelas formando outros compostos distintos da caulinita que como visto por DRXP são caracterizados como amorfos. Ao comparar o espectro de caulinita com o

espectro de caulinita moída por 180 minutos observam-se mudanças significativas no perfil dos espectros, isso juntamente com os resultados obtidos por DRXP indicam que a caulinita é suscetível a reagir de maneira a modificar sua estrutura, originando estruturas amorfas e reativas capazes de reter espécies iônicas.

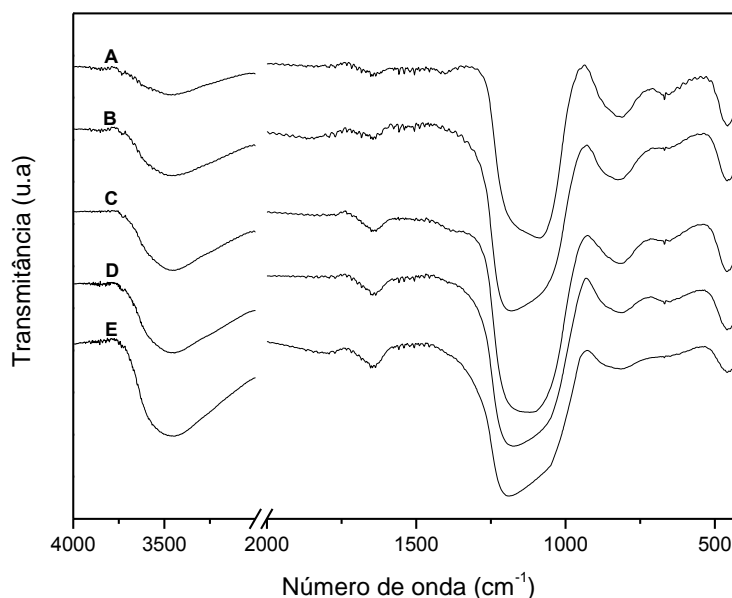


FIGURA 24 – ESPECTROS DE FTIR DA METACAULINITA (A) E APÓS MOAGEM EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA POR TEMPOS DE 30 (B), 60 (C), 120 (D) E 180 (E) MINUTOS.

Na Figura 24 para todos os espectros são observadas as bandas em 823 e em 455 cm^{-1} referentes à sílica amorfa, para o espectro de metacaulinita também é observada a banda em 1095 cm^{-1} característica de sílica amorfa (Zatta, 2010), no entanto, para os demais espectros esta banda não aparece nitidamente, nessa região aparece um deslocamento de intensidade para aproximadamente 1195 cm^{-1} que ainda sim caracteriza Si-O (Rodriguez et. al., 2001). Neste experimento verificou-se que o processo mecano-químico não acarreta mudanças significativas no material de partida, mesmo porque o processo de aquecimento já havia promovido o processo de desidroxilação e gerado a metacaulinita. É importante observar que as duas amostras, obtidas por amorfização mecânica e amorfização térmica não são iguais, a segunda apresenta um perfil distinto na região abaixo de 1000 cm^{-1} .

Os espectros de FTIR relativos ao processo de moagem envolvendo o hidrogeno fosfato de amônio (Figura 25) mostram apenas mudanças relacionadas à

intensidade e largura das bandas, características do sal antes de ser submetido à moagem. O mesmo efeito já foi descrito nos difratogramas de raios X (Figura 16), mostrando que esse efeito está associado somente às mudanças físicas do material, basicamente tamanho de partículas. No espectro do sal original sem ser moído verifica-se as vibrações do grupamento fosfato na região em torno de 1000 cm^{-1} e em 3129 cm^{-1} atribuída às ligações da espécie NH_4^+ .

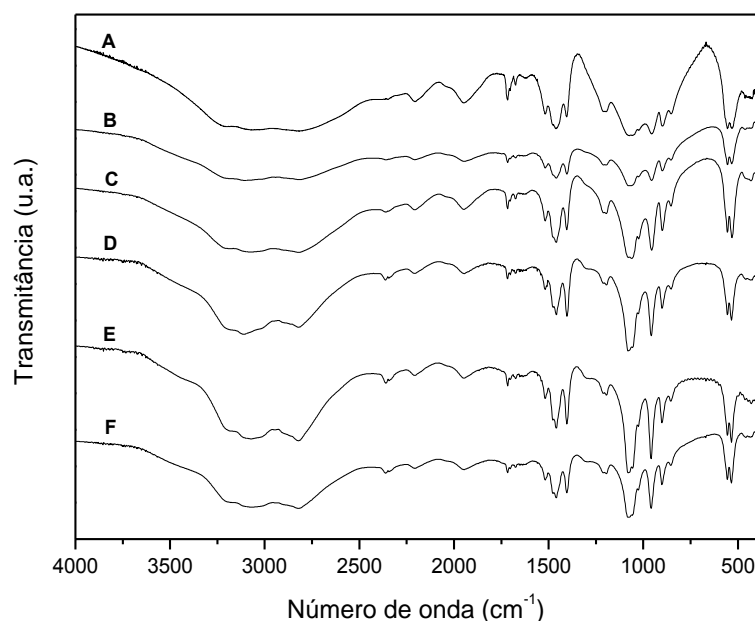


FIGURA 25 – ESPECTROS DE FTIR DO HIDROGENO FOSFATO DE AMÔNIO (A) E APÓS MOAGEM EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA POR TEMPOS DE 30 (B), 60 (C), 120 (D), 180 (E) E 240 (F).

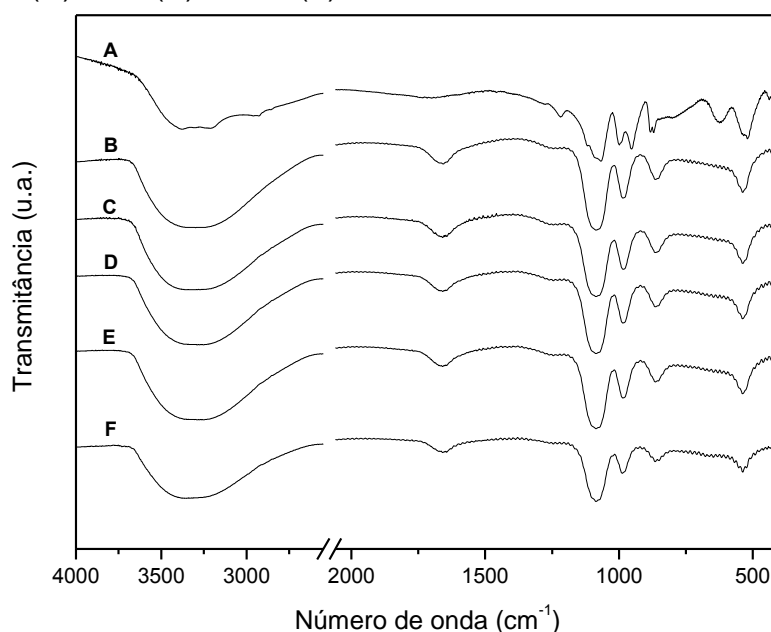


FIGURA 26 – ESPECTROS DE FTIR DO HIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO (A) E APÓS MOAGEM DE EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA POR TEMPOS DE 30 (B), 60 (C), 120 (D), 180 (E) E 240 (F) MINUTOS.

Os difratogramas de raios X envolvendo o hidrogeno fosfato de potássio, assim como para o hidrogeno fosfato de amônio mostram alterações na relação de intensidade das bandas provocadas pelo processo de moagem, no entanto, para este sal os espectros apresentam algumas mudanças nas regiões de 1000 cm^{-1} características de vibrações de P-O, provavelmente a moagem além de diminuir o tamanho de partícula deste sal esta provocando alterações de caráter superficial na estrutura do material, ou seja, alterando a interações das ligações do grupo fosfato, no entanto, apenas na superfície das partículas não afetando a estrutura interna no cristal.

A Figura 27 refere-se ao conjunto de espectros infravermelho para a mistura 1, referente a moagem entre caulinita e hidrogeno fosfato de amônio em tempos diversos. Na Figura 28 é mostrado o conjunto de espectros de FTIR para a mistura 2, que envolve a moagem da caulinita e hidrogeno fosfato de potássio.

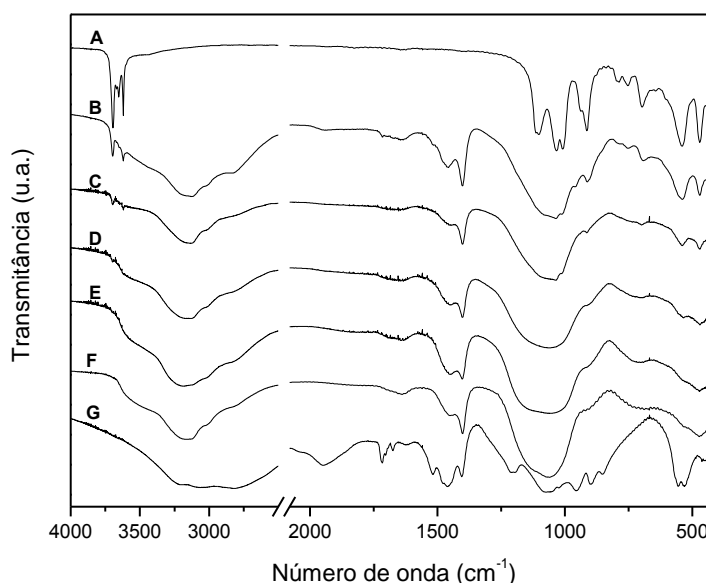


FIGURA 27 - ESPECTROS DE FTIR DO HIDROGENO FOSFATO DE AMÔNIO (G) E CAULINITA (A) E MOAGEM DA MISTURA EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA POR TEMPOS DE 60 (B), 120 (C), 180 (D), 240 (E) E 300 (F) MINUTOS.

As bandas em 3700 e 3652 cm^{-1} de estiramento externo O-H de caulinita e 3620 cm^{-1} de estiramento interno de caulinita desaparecem a partir do tempo de reação de 240 minutos para Figura 27 e de 180 minutos para Figura 28, o que indica desestruturação das ligações características de caulinita dando origem a estruturas amorfas, esse comportamento segue o da Figura 23, e também se agrega aos

difratogramas de raios X que indicam a formação de um material diferente dos de origem. Na Figura 27 o espectro G e os demais espectros correspondentes às misturas apresentam uma banda em aproximadamente 3129 cm^{-1} característica de amônio (Mattos et. al., 2002).

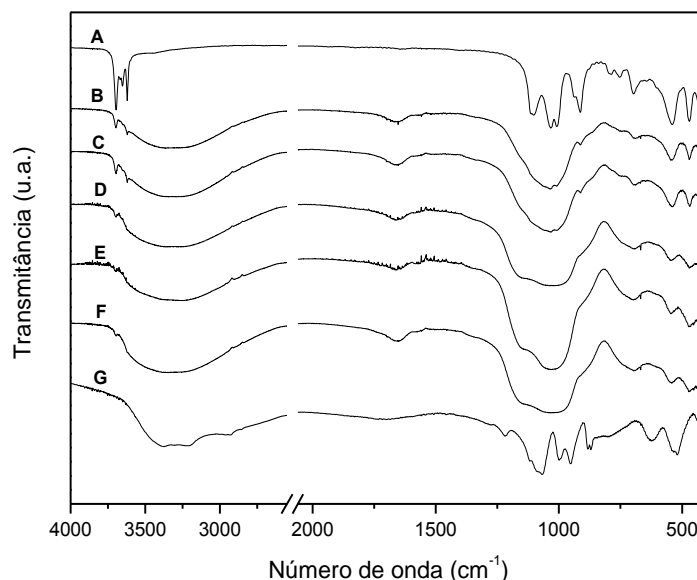


FIGURA 28 – ESPECTROS DE FTIR DO HIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO (G) E CAULINITA (A) E APÓS MOAGEM DA MISTURA EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA POT TEMPOS DE 60 (B), 120 (C), 180 (D), 240 (E) E 300 (F) MINUTOS.

Na região entre 1150 e 950 cm^{-1} ocorre a formação de uma única banda larga nas amostras, sendo que para a caulinita esta região apresenta bandas distintas e atribuídas as vibrações de Si-O e para os sais de fosfato esta região é característica das vibrações do grupamento fosfato, portanto com relação as amostras o alargamento nesta região é provocado pela soma das bandas características dos sais e de caulinita nesta região.

A Figura 29 mostra o conjunto de espectros de FTIR para a mistura 3, referente a moagem em moinho planetário de zircônia entre metacaulinita e hidrogeno fosfato de amônio. Observa-se uma banda em aproximadamente 3129 cm^{-1} , característica de amônio além das sobreposições de bandas de caulinita e hidrogeno fosfato de amônio como, por exemplo, em aproximadamente 1085 cm^{-1} .

O conjunto de espectros da mistura de metacaulinita com hidrogeno fosfato de potássio (Figura 30) apresenta uma banda intensa em 1070 cm^{-1} , esta banda está presente em ambos os reagentes (espectro A e G), o espectro G relativo ao hidrogeno fosfato de potássio apresenta uma banda em 954 cm^{-1} esta banda se

mantém nas misturas em todos os tempos de reação, e é atribuída ao HPO_4^{2-} (Rocha, 2010).

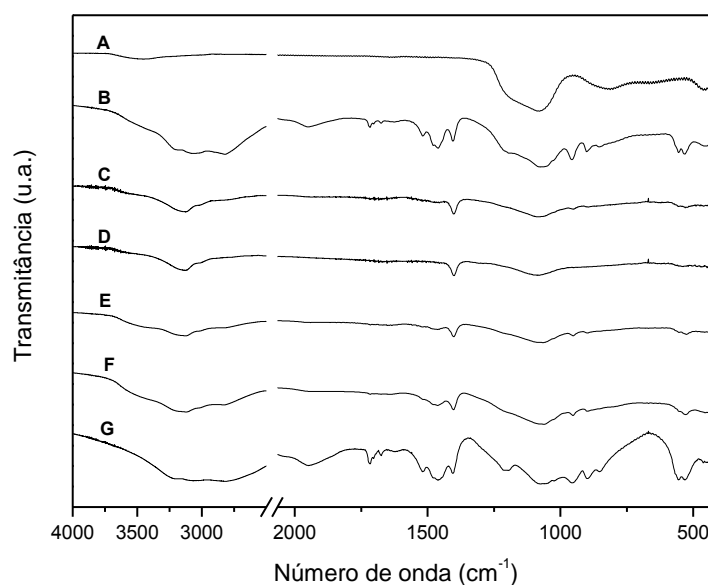


FIGURA 29 - ESPECTROS DE FTIR DO HIDROGENO FOSFATO DE AMÔNIO (G) E METACAULINITA (A) E APÓS MOAGEM DA MISTURA EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA POR TEMPOS DE 60 (B), 120 (C), 180 (D), 240 (E) E 300 (F) MINUTOS.

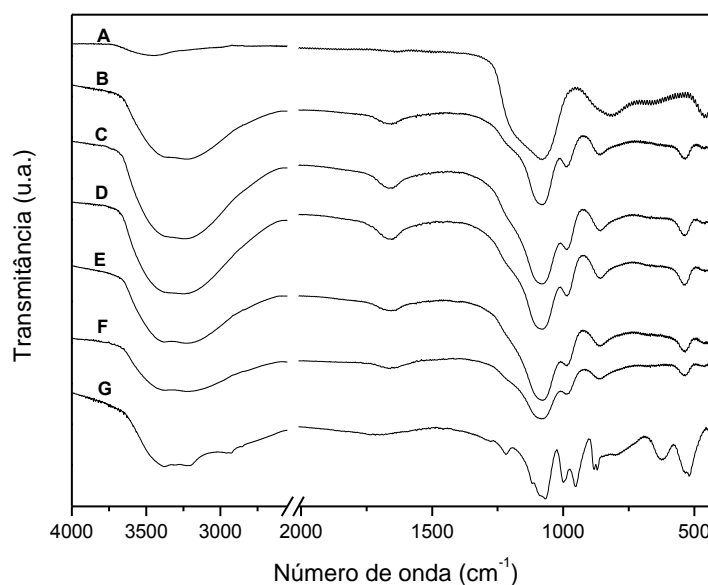


FIGURA 30 - ESPECTROS DE FTIR DO HIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO (G) E METACAULINITA (A) E MOAGEM DA MISTURA EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA POR TEMPOS DE 60 (B), 120 (C), 180 (D), 240 (E) E 300 (F) MINUTOS.

Pelos resultados mostrados nas Figuras 29 e 30, e os difratogramas de raios X referentes a cada mistura respectivamente, não é observado claramente se a

metacaulinita incorporou os nutrientes em sua estrutura, e além de tudo não foi possível obter um material amorfo que consta em objetivos específicos deste trabalho. Deste modo, nos estudos subsequentes descartaram-se os ensaios utilizando metacaulinita.

6.3 TESTES PRELIMINARES DE LIBERAÇÃO DE NUTRIENTES

No objetivo de verificar a liberação dos nutrientes, a mistura 2 que contém caulinita e hidrogeno fosfato de potássio foi submetida a um teste preliminar de liberação de fósforo e potássio. Para tal escolheu-se a amostra moída por 300 minutos em moinho planetário de zircônia (Tabela 4).

TABELA 4 – RESULTADOS DOS TESTES INICIAIS DE LIBERAÇÃO DE FÓSFORO E POTÁSSIO.

| Nutriente | Tempo (h) | Percentual liberado |
|------------------|------------------|----------------------------|
| Fósforo | 1 | 61,40 |
| | 6 | 75,64 |
| Potássio | 1 | 45,96 |
| | 6 | 70,98 |

Os resultados preliminares de liberação dos nutrientes fósforo e potássio para amostra CM300K indicam o atraso na liberação dos elementos envolvidos, no entanto no sentido de melhor investigar os processos de liberação constantes da Tabela 4, foram realizados experimentos adicionais, principalmente variando-se os tempos de moagem no moinho de zircônia e utilizando-se um moinho de bolas de alta energia.

6. 4 RESULTADOS OBTIDOS POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DE PÓ (DRXP)

Na Figura 31 são mostrados os difratogramas de raios X da mistura 1, que se refere a mistura de caulinita e hidrogeno fosfato de amônio moídos por 600 minutos em moinho planetário de zircônia (CM600N).

A Figura 32 mostra os difratogramas de raios X da mistura 2, no qual a caulinita e o hidrogeno fosfato de potássio foram moídos por 600 minutos em moinho planetário de zircônia (CM600K).

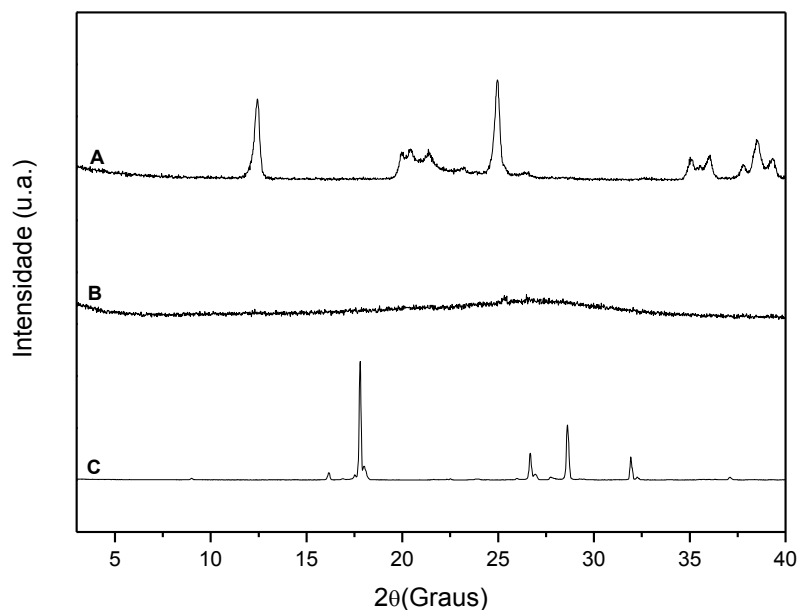


FIGURA 31 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA CAULINITA (A), HIDROGENO FOSFATO DE AMÔNIO (C) E MATERIAL OBTIDO APÓS MOAGEM DA MISTURA EM UM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA POR UM TEMPO DE 600 MINUTOS (B).

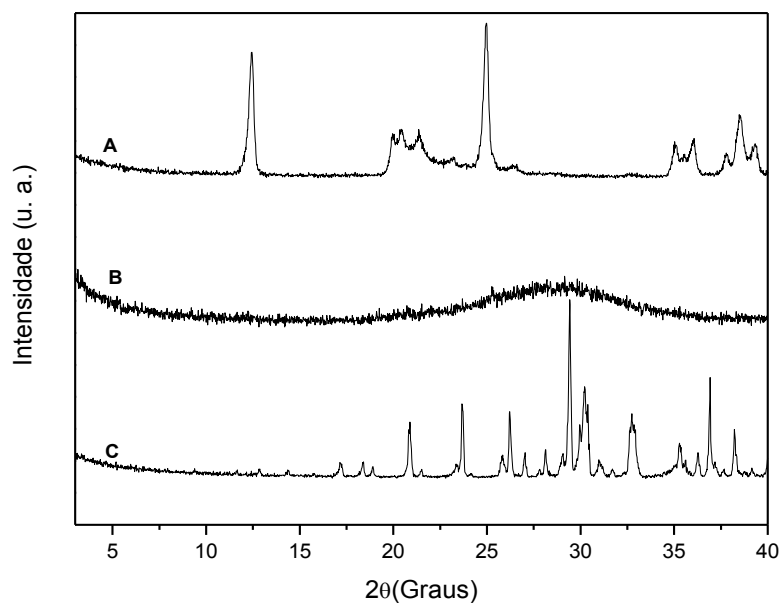


FIGURA 32 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA CAULINITA (A), HIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO (C) E MOAGEM DA MISTURA UM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA POR UM TEMPO DE 600 MINUTOS (B).

Nota-se que as amostras CM600N e CM600K (Figuras 31 e 32) foram amorfizadas seguindo o comportamento já evidenciado para outras amostras moídas em moinho planetário de zircônia, ou seja, os picos de difração dos reagentes não são mais observáveis nos difratogramas de raios X. Lembrando que estas

verificações mostram que o processo de moagem gera estruturas amorfas e, portanto reativas, capazes de interagirem de maneira a atrasar a disponibilidade dos nutrientes constituintes.

Como no moinho de bolas de alta energia há a possibilidade de variar a rotação da moagem, para a mistura de caulinita com hidrogeno fosfato de potássio (mistura 6) foi realizado uma série de experimentos segundo planejamento fatorial tendo como variáveis o tempo e a rotação do moinho (Tabela 5), no objetivo de estabelecer condições de processamento que torne a liberação dos nutrientes o mais lenta possível. Os resultados obtidos por DRX são mostrados na Figura 33.

TABELA 5 – PLANEJAMENTO FATORIAL, 2² COM PONTO CENTRAL EM TRIPLICATA, PARA MOINHO PLANETÁRIO DE ALTA ENERGIA.

| Cód. | Variáveis | | Condições de reação | |
|------|-----------|---|---------------------|-----------|
| | R | T | Rotação (rpm) | Tempo (h) |
| E1 | - | - | 100 (0,4193 g) | 1 |
| E2 | - | + | 100 (0,4193 g) | 3 |
| E3 | + | - | 400 (6,708 g) | 1 |
| E4 | + | + | 400 (6,708 g) | 3 |
| E5 | 0 | 0 | 250 (2,620 g) | 2 |
| E6 | 0 | 0 | 250 (2,620 g) | 2 |
| E7 | 0 | 0 | 250 (2,620 g) | 2 |

NOTA: Cód. = código, R = rotação, T = tempo.

Os difratogramas de raios X referentes ao planejamento fatorial da mistura 6 mostram que, embora os picos referentes ao hidrogeno fosfato de potássio não sejam mais evidentes, para amostras moídas (E1 e E2) em baixas rotações (100 rpm (0,4193 g)) o material não se torna amorfo mesmo para tempos maiores (180 minutos). Para os pontos centrais E5, E6 e E7 verificou-se a amorfização do material, mostrando a influência da rotação. Em rotações ainda maiores (E3 e E4), seguiu-se o comportamento já observado.

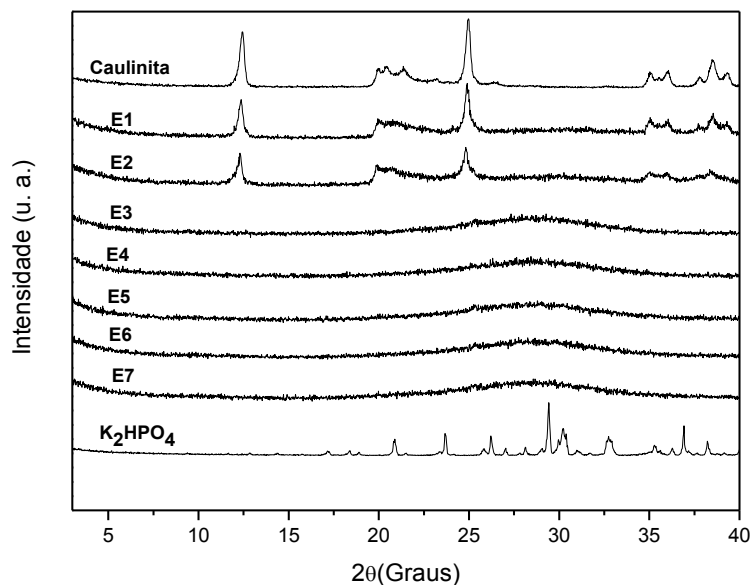


FIGURA 33 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA PLANEJAMENTO FATORIAL REFERENTE A MISTURA DE CAULINITA COM HIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO (MISTURA 6) MOIDOS EM MOINHO DE BOLAS DE ALTA ENERGIA.

Levando em consideração os resultados obtidos por DRX, FTIR, testes preliminares de liberação dos nutrientes e o tratamento estatístico que foram realizados para misturas moídas de caulinite e hidrogeno fosfato de potássio em moinho de bolas de alta energia.

A mistura de caulinite com hidrogeno fosfato de amônio foi moída em moinho de bolas de alta energia por 180 minutos em 400 rpm (6,708 g) e os resultados obtidos por DRX para esta mistura moída são mostrados na Figura 34, na qual para o difratograma de raios X B referente a amostra observa-se a formação de halos amorfos, conseqüência do que vem sendo discutido para as demais amostras amorfas.

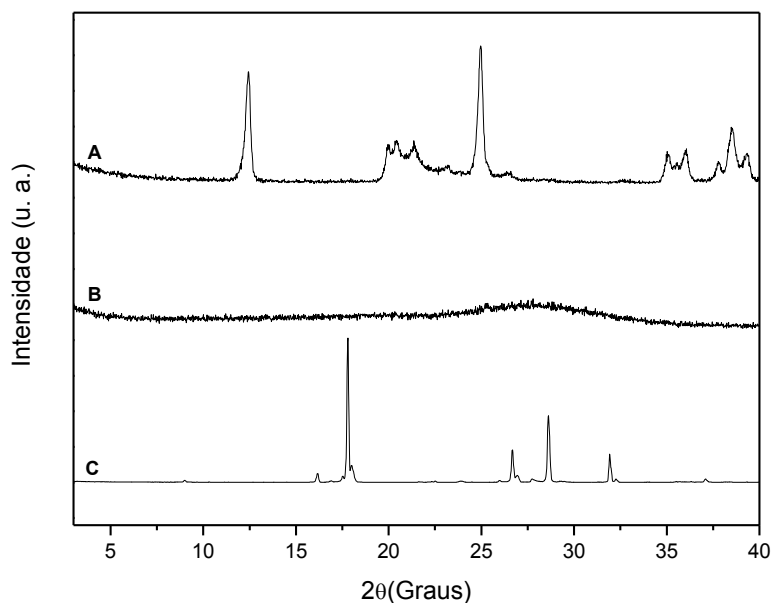


FIGURA 34 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA CAULINITA (A), HIDROGENO FOSFATO DE AMÔNIO (C) E MOAGEM DA MISTURA EM MOINHO DE BOLAS DE ALTA ENERGIA POR UM TEMPO DE 180 MINUTOS E 400 RPM (6,708 G) (B).

6.5 MEDIDAS OBTIDAS POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros de FTIR da mistura de caulinita e hidrogeno fosfato de amônio (CM600N) e da mistura 2 (caulinita e o hidrogeno fosfato de potássio), os quais foram moídos por 600 minutos em moinho planetário de zircônia (CM600K) são mostrados nas figuras 35 e 36, respectivamente.

Nota-se que o perfil do espectro das amostras moídas (Figuras 35 e 36) se assemelha muito, o que sugere que os materiais possam ter características semelhantes. Nas duas figuras é possível perceber que as bandas referentes hidroxilas externas (3700 e em 3652cm^{-1}) e interna (3620cm^{-1}) da caulinita desaparecem, como já demonstrado por difração de raios X. Outras bandas entre 1000 e 400cm^{-1} perdem intensidade e por estarem presentes em ambos os reagentes nesta região do espectro possivelmente se sobrepõem.

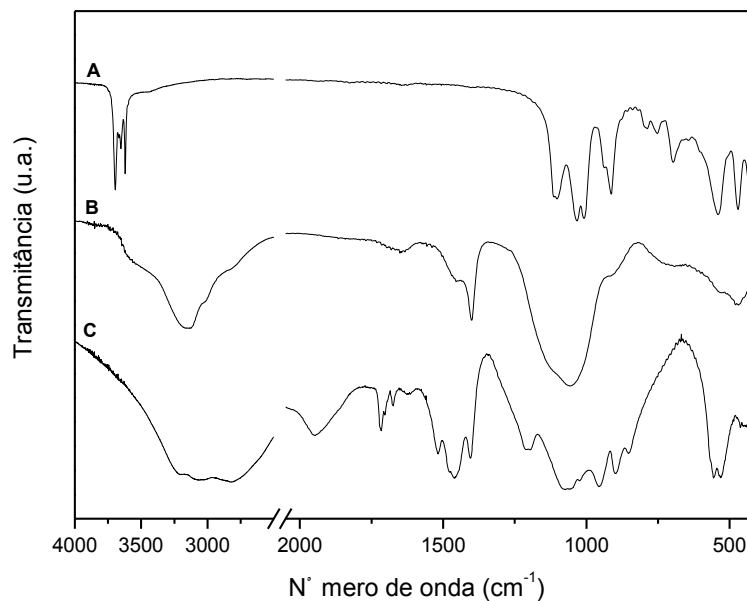


FIGURA 35 - ESPECTROS DE FTIR DA CAULINITA (A), HIDROGENO FOSFATO DE AMÔNIO (C) E MISTURA MOÍDA EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA POR UM TEMPO DE 600 MINUTOS (B).

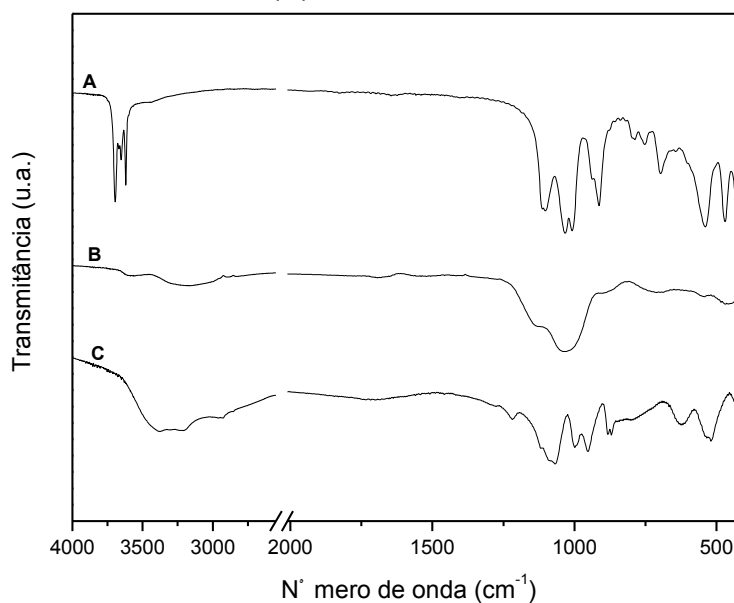


FIGURA 36 – ESPECTROS DE FTIR DA CAULINITA (A), HIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO (C) E MOAGEM DA MISTURA MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA POR UM TEMPO DE 600 MINUTOS (B).

As amostras sintetizadas segundo o planejamento fatorial também foram analisadas por FTIR, os resultados são apresentados na Figura 37, seguindo as referências descritas na Tabela 5, e dos reagentes o espectro A para caulinita e B hidrogeno fosfato de potássio.

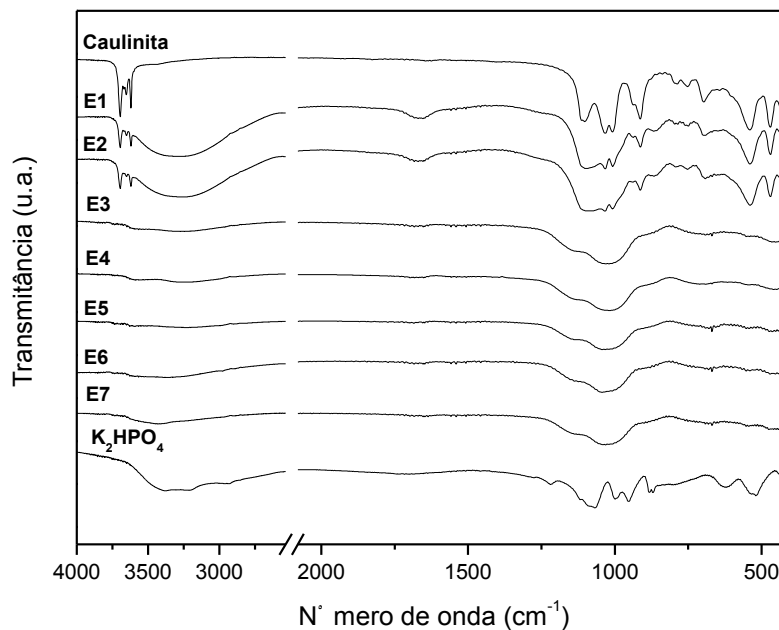


FIGURA 37 – ESPECTROS DE FTIR DO PLANEJAMENTO FATORIAL REFERENTE A MISTURA DE CAULINITA COM HIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO (MISTURA 6) MOIDOS EM MOINHO DE BOLAS DE ALTA ENERGIA.

Os resultados mostrados na Figura 37 indicam que para o moinho de bolas de alta energia em rotações baixas (E1 e E2) os materiais não passam por modificações químicas, os espectros mostram apenas uma sobreposição de bandas referentes aos reagentes, estas amostras possivelmente não apontaram resultados lentos na liberação dos nutrientes. Nas amostras E5, E6 e E7 moídas em 250 rpm (2,620 g) já é possível notar mudanças significativas no espectro quando comparadas aos reagentes iniciais, o perfil dos espectros se assemelha aos da Figura 36 para as amostras moídas, e este aspecto se mantém em rotações maiores (E3 e E4). Os espectros da Figura 37 estão de acordo com os difratogramas de raios X das respectivas amostras, mostrando mudanças significativas apenas para amostras moídas a partir de 250 rpm (2,620 g) e mantendo este comportamento em rotações maiores, indicam que a rotação está influenciando significativamente a reação mecanoquímica entre os reagentes.

Assim como colocado na Figura 34, as condições de moagem da mistura de caulinita com hidrogeno fosfato de amônio são as mesmas para a amostra que apresentou os melhores resultados de acordo com as medidas mencionadas para mistura moída de caulinita com hidrogeno fosfato de potássio. Desse modo os resultados obtidos por FTIR para esta mistura são apresentados na Figura 38. O espectro B referente a amostra, de modo geral, apresenta um perfil muito

semelhante ao da Figura 35, no entanto, é necessário outras medidas que possivelmente tornem a mistura 1 e 5 distintas, por exemplo, quanto ao comportamento de liberação dos nutrientes.

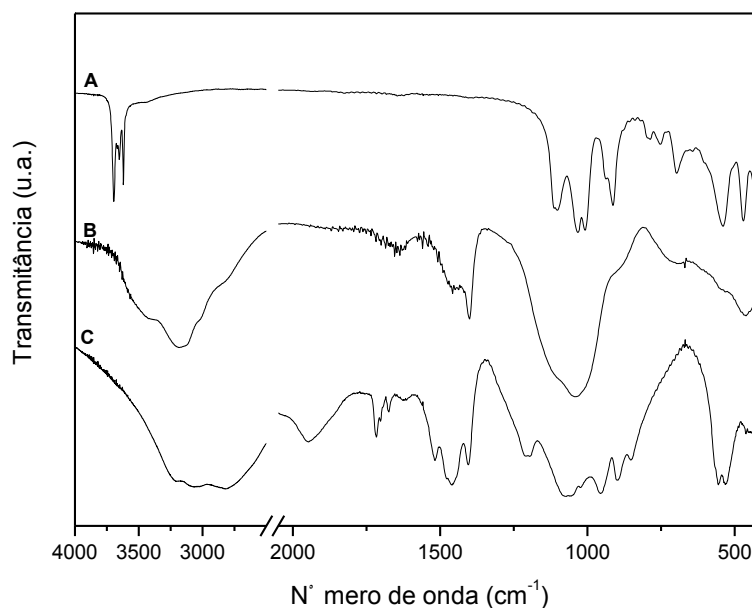


FIGURA 38 - ESPECTROS DE FTIR DA CAULINITA (A), HIDROGENO FOSFATO DE AMÔNIO (C) E MOAGEM DA MISTURA EM MOINHO PLANETÁRIO DE BOLAS DE ALTA ENERGIA POR 180 MINUTOS EM 400 RPM (6,708 G) (B).

6.6 TESTES PRELIMINARES DE LIBERAÇÃO DOS NUTRIENTES

Na Tabela 6 são mostrados os resultados de liberação do fósforo para as novas amostras sintetizadas, a amostra CM600K se refere à caulinita moída com hidrogeno fosfato de potássio por 600 minutos em moinho planetário de zircônia, as demais amostras seguem a referência da Tabela 5. O tempo que o material permaneceu em solução foi de 6 horas.

Observa-se que, para o moinho planetário de zircônia o aumento no tempo de moagem influenciou positivamente os resultados, potencializando no material produzido a característica de fertilizante de liberação lenta, pois em seis horas em solução a amostra CM600K liberou apenas 18,61 % do nutriente fósforo, enquanto que para a mesma mistura moída por 300 minutos a liberação foi de 75,64% no mesmo tempo em solução. Este comportamento mostra que a amostra necessita de determinado tempo em processo de reação mecanoquímica para que o material amorfo gerado a partir da caulinita absorva o sal de potássio e o retenha por mais tempo.

TABELA 6 - RESULTADOS DOS TESTES DE LIBERAÇÃO DE FÓSFORO DOS MOINHOS DE ZIRCÔNIA E DE ALTA ENERGIA.

| Moinho | Amostra | Liberação (%) |
|---------------------|----------------|----------------------|
| Zircônia | CM600K | 18,61 |
| | E1 | 95,39 |
| | E2 | 93,49 |
| | E3 | 37,62 |
| Alta Energia | E4 | 21,01 |
| | E5 | 77,71 |
| | E6 | 76,19 |
| | E7 | 76,14 |

Para as amostras moídas em moinho planetário de alta energia verifica-se a influência da rotação do moinho e também do tempo de moagem, sendo que E3 sintetizada em 400 rpm (6,708 g) por 60 minutos apresentou liberação de 37,62 % e E4 sintetizada em 400 rpm (6,708 g) por 180 minutos teve uma liberação de 21,01 %, ao comparar estas duas amostras com outras sintetizadas em rotações mais baixas, claramente se observa diferenças na liberação, por exemplo, a amostra E2 sintetizada em 100 rpm (0,4193 g) por 180 minutos que teve uma liberação de 93,49 %. Para os pontos centrais percebe-se uma correlação bem próxima quanto aos resultados de liberação, e muito embora os espectros de infravermelho e difratogramas de raios X apresentem-se semelhantes, o percentual de liberação é distinto dos das amostras moídas em rotações e tempos maiores. Semelhante ao observado no moinho planetário de zircônia, este comportamento reflete a necessidade de um maior choque entre os reagentes, possibilitado por altas rotações e também pelo tempo de processamento, para que os nutrientes se agreguem ao material amorfo a partir de caulinita de modo a se desprenderem de forma lenta.

6.7 ANÁLISE DO PLANEJAMENTO FATORIAL

No objetivo de comprovar a influências das variáveis no processo de moagem envolvendo o moinho de bolas de alta energia, e verificar quais das variáveis influenciam mais, foi realizado tratamento estatístico com o auxílio do software

statistica® v.8.0.360, a partir do planejamento fatorial realizado para mistura 6. A seguir será apresentada uma ampla discussão com relação a interação entre os fatores estudados e a significância do ponto de vista estatístico.

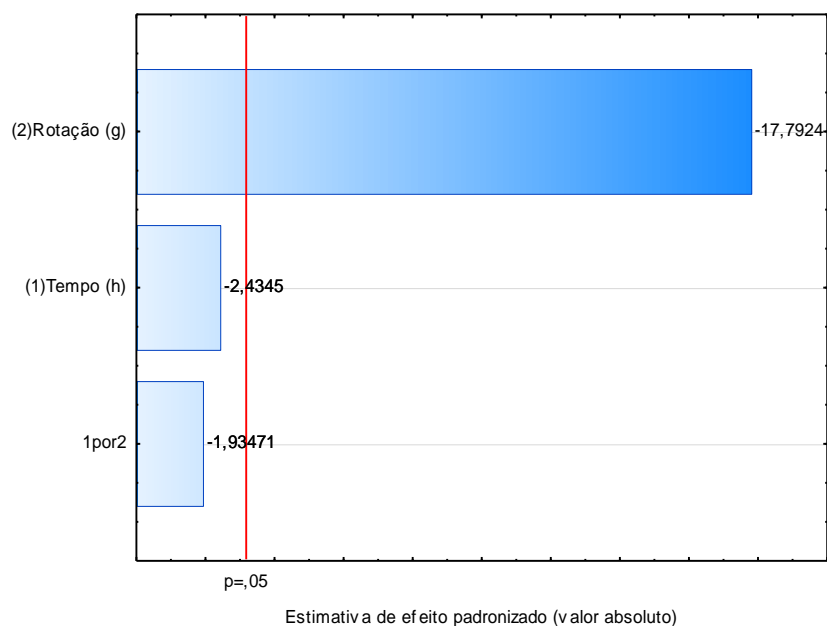


FIGURA 39 - GRÁFICOS DE PARETO PARA OS PRINCIPAIS FATORES E INTERAÇÕES OBTIDOS NA LIBERAÇÃO DO NUTRIENTE FÓSFORO.

A Figura 39 apresenta o gráfico de Pareto para a interação entre fatores tempo e rotação e os fatores isolados. Dentro de um limite de confiança experimental de 95%. Fica evidente que o fator que mais contribui para o atraso na liberação do fósforo é a rotação de moagem, seguida do efeito do tempo e a combinação dos dois fatores, no entanto para estes dois últimos o efeito é praticamente desprezível.

No objetivo de visualizar melhor a influência da interação dos fatores no atraso da liberação de fósforo gerou-se um gráfico de superfície (Figuras 40). Este gráfico é útil do ponto de vista empírico e, inicialmente indica a tendência da liberação frente à variação de níveis experimentais, podendo também ser utilizados para confrontar modelos teóricos e empíricos.

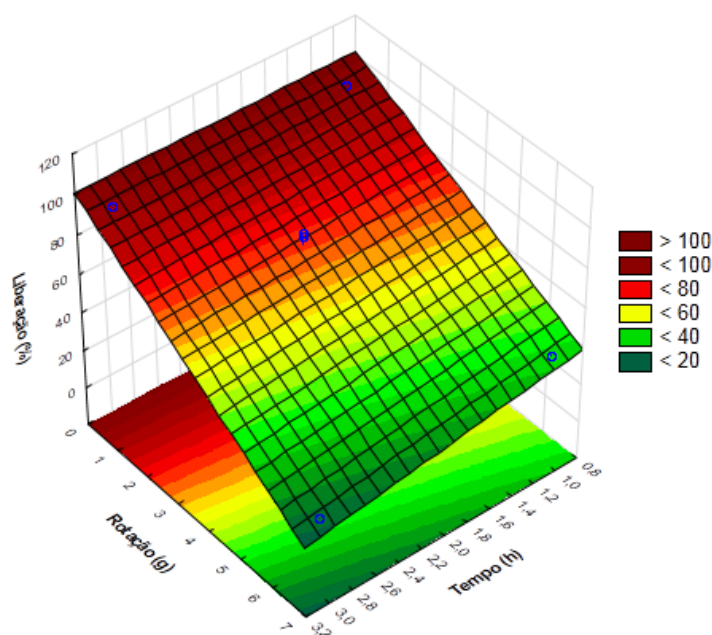


FIGURA 40 - GRÁFICO DAS INTERAÇÕES ENTRE ROTAÇÃO E TEMPO PARA A LIBERAÇÃO DO NUTRIENTE FÓSFORO.

TABELA 7 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) PARA OS DADOS EXPERIMENTAIS DE LIBERAÇÃO DE FÓSFORO.

| FONTES | SQ | GL | MQ | F | F _{tab} |
|----------------|----------|----|----------|----------|------------------|
| (1) Tempo | 85,655 | 1 | 85,655 | 5,9268 | 0,092956 |
| (2) Rotação | 4575,126 | 1 | 4575,126 | 316,5698 | 0,000387 |
| (1) por (2) | 54,096 | 1 | 54,096 | 3,7431 | 0,148479 |
| Erro | 43,357 | 3 | 14,452 | | |
| Total | 4758,233 | 6 | | | |
| R ² | 0,99 | | | | |

*SQ (soma quadrática); GL (grau de liberdade do sistema); MQ (média quadrática); F (fator de rejeição estatístico calculado a partir da MQ e respectivo resíduo).

Pela análise de variância (ANOVA) (Tabela 7), analisando especificamente os valores de F tabelado (F_{tab}) e F verifica-se que os dois fatores e a sua combinação apresentaram-se impactantes no processo de atraso da liberação dos nutrientes, visto que os valores de F se mostram superiores aos valores de F_{tab}. Com relação aos valores de soma quadrática (SQ) da tabela conclui-se que o modelo criado é apropriado para explicar o fenômeno observado, pois apresenta um erro de apenas 43,257 contra um total de 4758,233. Além disso, a partir dos valores de SQ e o comparativo de F com F_{tab} observa-se que o fator 2 é o que descreve melhor o

comportamento analisado. A Figura 41 mostra os resultados preditos pelo modelo gerado a partir dos dados experimentais e os observados.

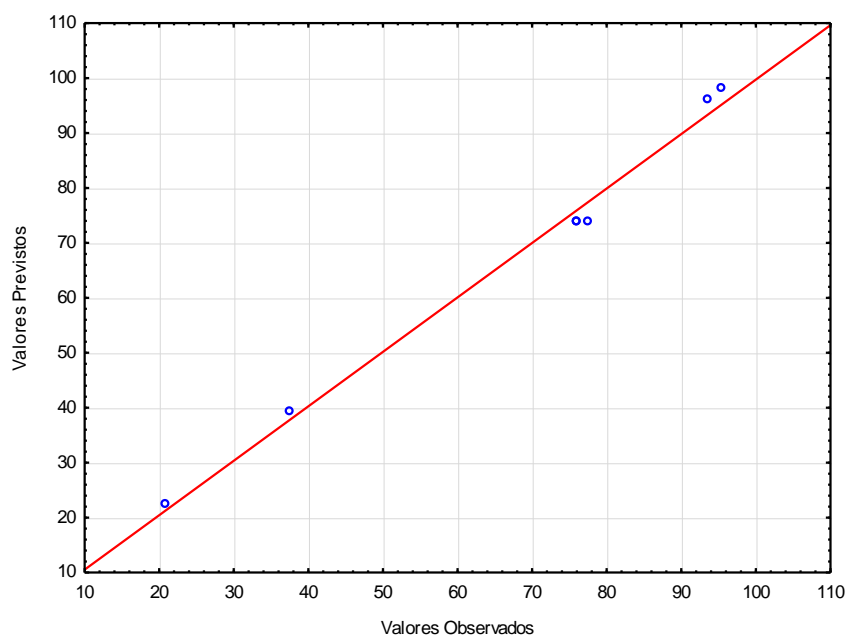


FIGURA 41 - COMPARATIVOS ENTRE OS DADOS OBSERVADOS E PREDITOS PELO MODELO GERADO A PARTIR DOS DADOS EXPERIMENTAIS DA LIBERAÇÃO DO NUTRIENTE FÓSFORO.

6.8 MEDIDAS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Mudanças relacionadas com a morfologia dos materiais foram verificadas pela Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Figuras 42 – 44), nas quais imagens foram geradas com três ampliações distintas (5000, 15000 e 30000 vezes).

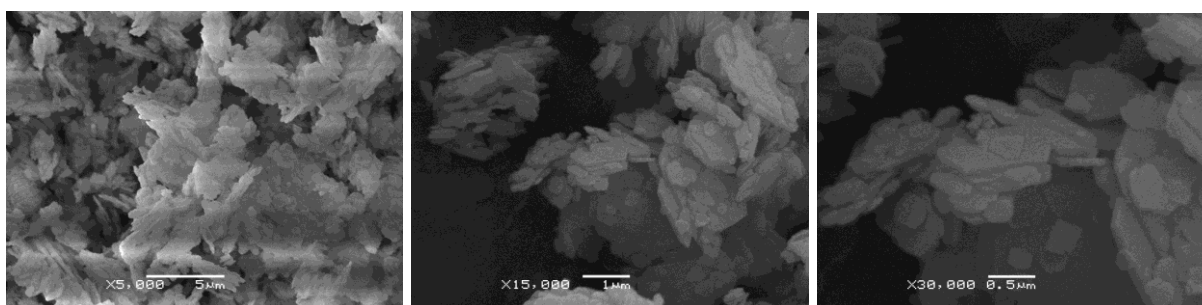


FIGURA 42 – IMAGENS OBTIDAS POR MEV PARA A CAULINITA

Nas micrografias da caulinita (Figura 42) foi possível identificar microcristais com perfil tabular, característicos deste argilomineral. O hidrogeno fosfato de amônio (Figura 43) e o hidrogeno fosfato de potássio (Figura 44) apresentaram morfologia ordenada com cristais compactos típicos já que as amostras analisadas foram

obtidas pingando-se uma solução dos respectivos sais sobre um porta-amostras de alumínio.

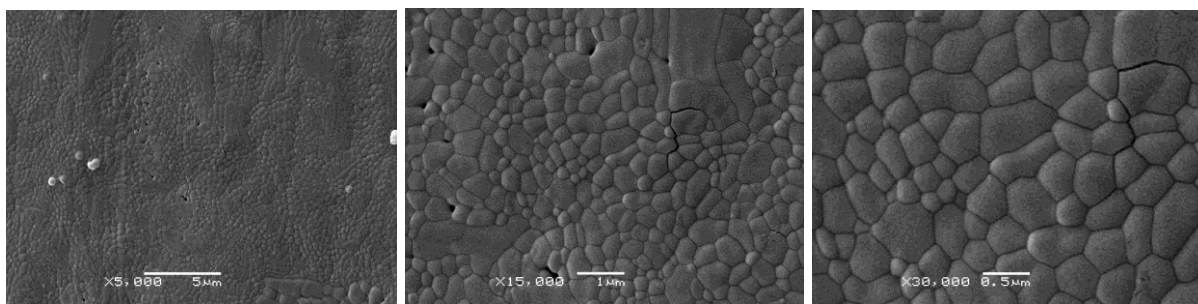


FIGURA 43 - IMAGENS OBTIDAS POR MEV PARA O HIDROGENO FOSFATO DE AMÔNIO.

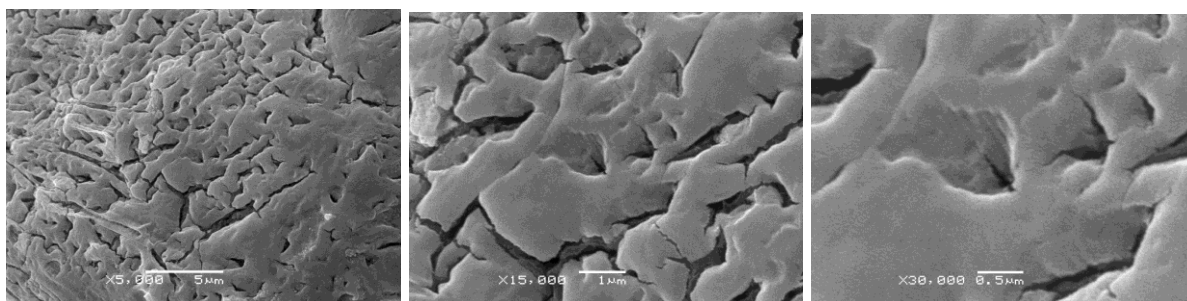


FIGURA 44 - IMAGENS OBTIDAS POR MEV PARA O HIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO.

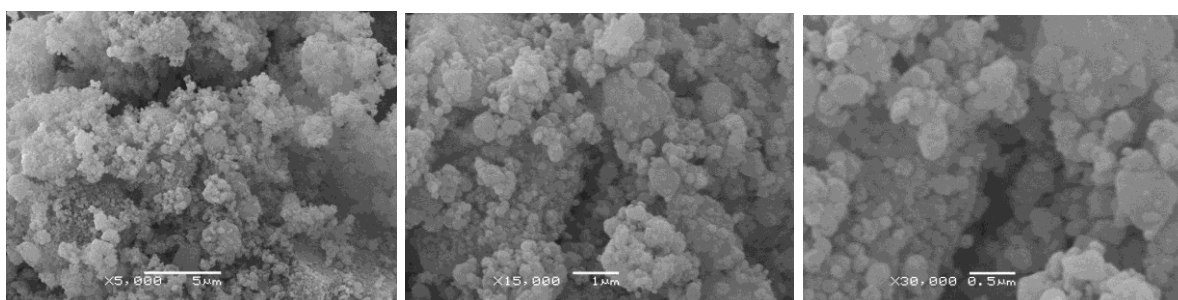


FIGURA 45 - IMAGENS OBTIDAS POR MEV PARA A MISTURA DE CAULINITA E HIDROGENO FOSFATO DE AMÔNIO. MOÍDOS EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA POR 600 MINUTOS.

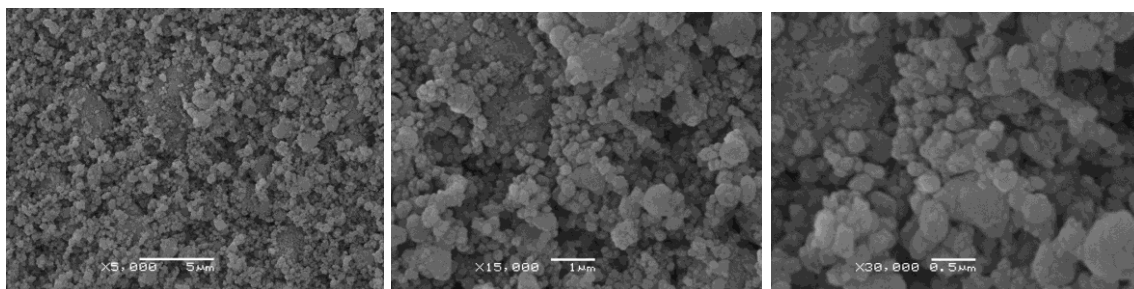


FIGURA 46 - IMAGENS OBTIDAS POR MEV DA MISTURA DE CAULINITA E HIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO MOÍDOS EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA POR 600 MINUTOS.

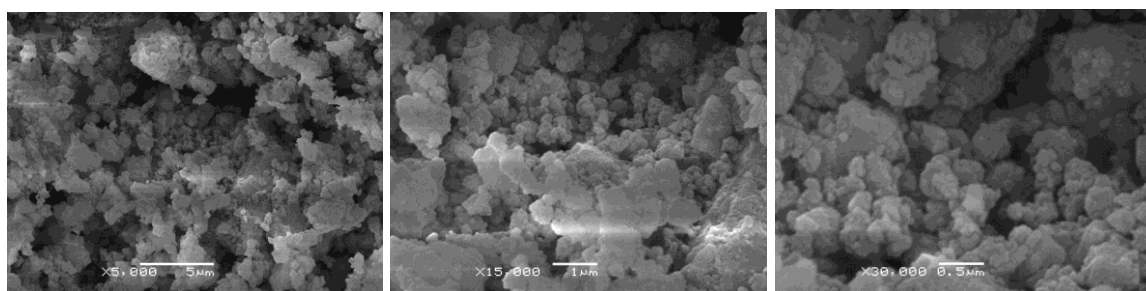


FIGURA 47 - IMAGENS OBTIDAS POR DA MISTURA DE CAULINITA E HIDROGENO FOSFATO DE AMÔNIO MOÍDOS EM MOINHO DE BOLAS DE ALTA ENERGIA EM 400 RPM (6,708 G) POR 180 MINUTOS.

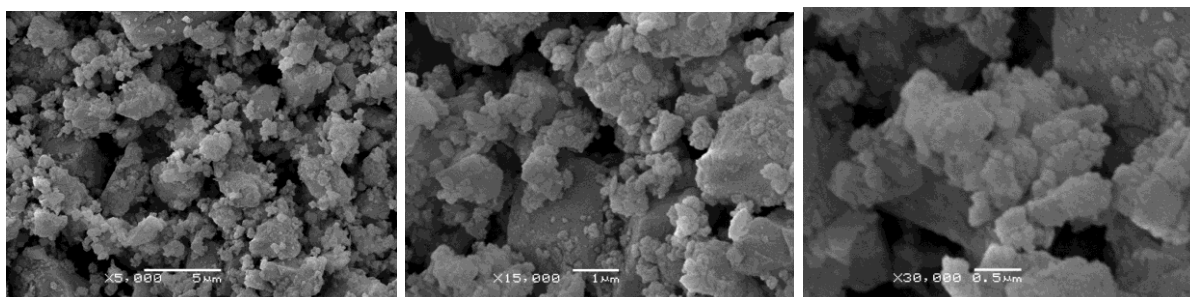


FIGURA 48- IMAGENS OBTIDAS POR MEV DA MISTURA DE CAULINITA E HIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO MOÍDOS EM MOINHO DE BOLAS DE ALTA ENERGIA EM 400 RPM (6,708 G) POR 180 MINUTOS.

Em comparação com as amostras dos materiais puros, observa-se que durante a moagem (Figuras 45 – 48), os reagentes perdem a morfologia característica formam-se materiais aglomerados microparticulados com morfologia indefinida o que poderia justificar os materiais amorfos, conforme constatado por difração de raios X e espectroscopia de FTIR. Mesmo a caulinita, que se apresenta na forma de cristais tabulares hexagonais com cerca de 2 μm de diâmetro, não são mais distinguíveis nas amostras, mesmo em ampliações de 30 mil vezes.

6.9 RESULTADOS OBTIDOS POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

A partir da espectroscopia de energia dispersiva determinou-se de maneira qualitativa a composição química dos reagentes utilizados nos processos de moagem (Figura 49) e das misturas moídas nos diferentes moinhos (Figura 50).

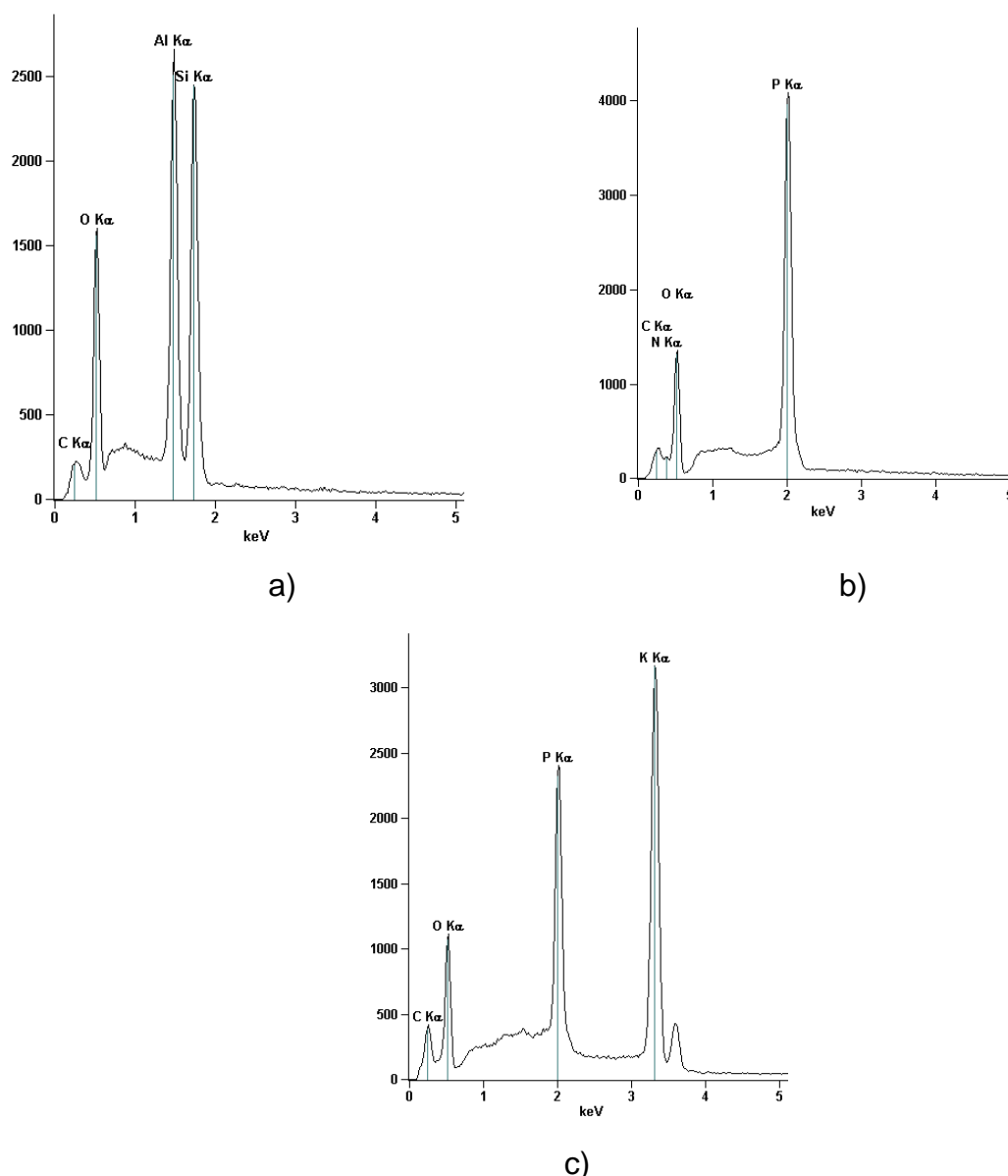


FIGURA 49 – ESPECTROS DE ENERGIA DISPERSIVA DA CAULINITA (a), HIDROGENO FOSFATO DE AMÔNIO (b) E HIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO (c).

Foi possível determinar silício e alumínio, provenientes de caulinita (Figura 49a), e para todas as amostras (Figura 50), para a Figura 50b e a Figura 50d

além destes dois elementos verificou-se a presença de potássio e fósforo que são oriundos do hidrogênio fosfato de potássio. As Figuras 50a e 50c mostram a presença dos elementos presentes na caulinita e também de fósforo, no entanto, o elemento nitrogênio praticamente não é detectado, este fato se refere à característica da técnica de não detectar elementos mais leves como é o caso do nitrogênio e hidrogênio.

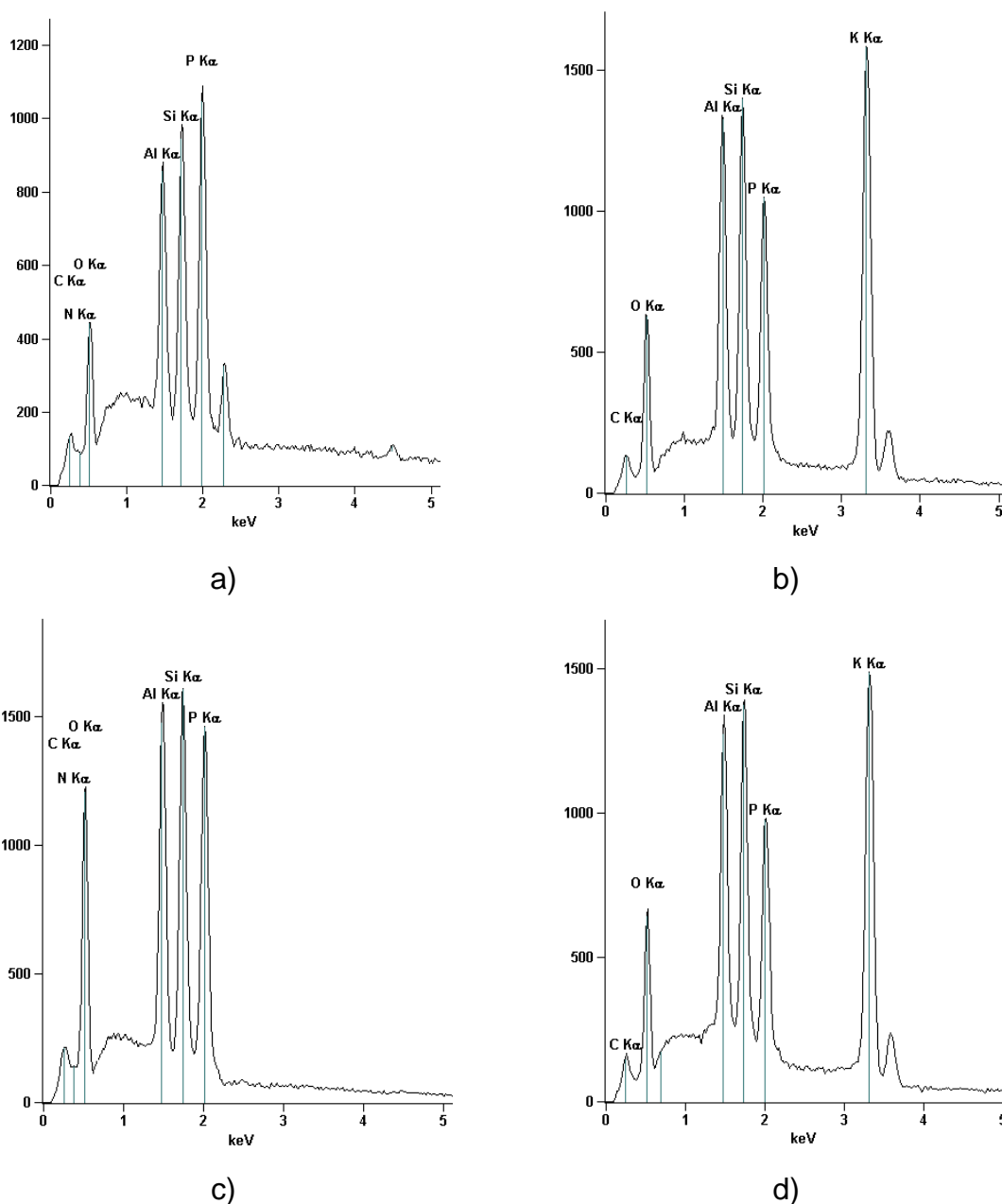


FIGURA 50 – ESPECTROS DE ENERGIA DISPERSIVA PARA: MISTURA DE CAULINITA E HIDROGENO FOSFATO DE AMÔNIO MOÍDA EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA (a), CAULINITA E HIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO MOÍDA EM MOINHO PLANETÁRIO DE ZIRCÔNIA (b), CAULINITA E HIDROGENO FOSFATO DE AMÔNIO MOÍDA EM MOINHO DE BOLAS DE ALTA ENERGIA (c) E CAULINITA E HIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO MOÍDA EM MOINHO DE BOLAS DE ALTA ENERGIA (d).

6.10 MEDIDAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TERMOGRAVIMETRIA - TGA E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL - DTA)

Nas figuras a seguir são mostrados os perfis de decomposição térmica da caulinita (Figura 51), do hidrogeno fosfato de amônio (Figura 52) e do hidrogeno fosfato de potássio (Figura 53), que são os reagentes utilizados nos processos de moagem.

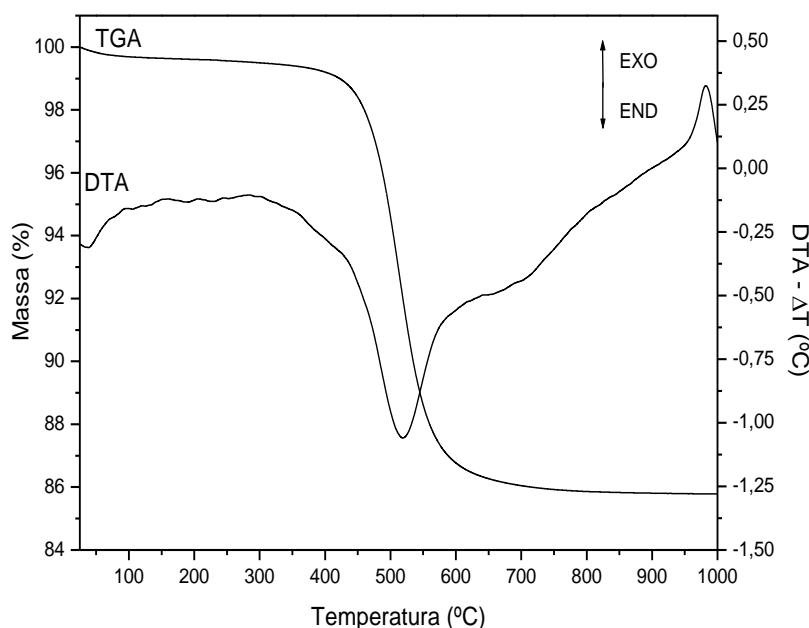
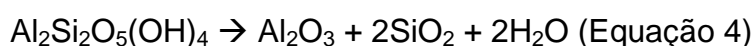


FIGURA 51 – CURVAS DE TGA E DTA DA CAULINITA.

Nas curvas de TGA/DTA da caulinita são verificados três eventos térmicos, o primeiro corresponde à perda de água até 250 °C, representado pela Equação 8. No segundo evento ocorre a desidroxilação térmica de caulinita (Equação 4), associado a um pico endotérmico das curvas de DTA centrado em 512 °C. O terceiro evento presente, representado pelo pico exotérmico próximo a 1000 °C nas curvas de DTA é conferido à cristalização da mulita, que é a transição de fase dos óxidos constituintes da caulinita.



A perda de massa teórica no processo de desidroxilação da caulinita é de 13,96%, considerando a composição proposta $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ e formação apenas de

resíduos Al_2O_3 e 2SiO_2 no final do tratamento térmico. Já o valor total obtido por TGA, descontando-se a massa de água foi de 13,87 %, o que atesta a grande pureza da caulinita utilizada.

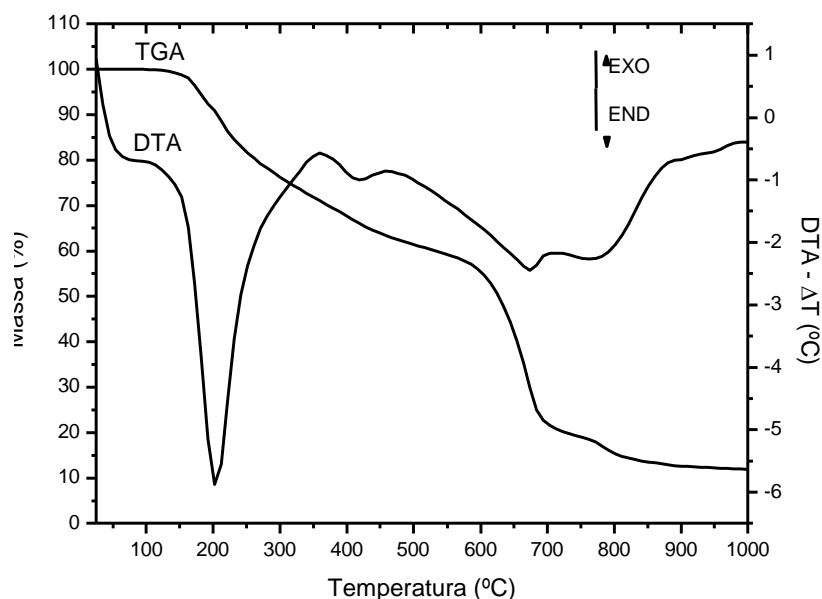


FIGURA 52 – CURVAS DE TGA E DTA PARA HIDROGENO FOSFATO DE AMÔNIO.

Para as curvas de TGA/DTA do hidrogeno fosfato de amônio são observados três eventos principais de decomposição térmica. Primeiramente correspondendo a perda de água, seguido da volatilização de amônia proveniente do cátion amônio do sal e por fim a formação e liberação de água a partir dos componentes restantes da estrutura para a formação de óxido de fósforo. A variação total de massa na decomposição térmica foi de 88,06 %.

São verificados para o hidrogeno fosfato de potássio dois eventos principais nas curvas de TGA e DTA, o primeiro evento é relacionado a eliminação de água possivelmente adsorvida na amostra até cerca de 100 °C, o segundo evento atribuiu-se a remoção de água estrutural e formação de pirofosfato de potássio. A variação total de massa envolvida no processo foi de 35,58 %.

Tendo em vista o comportamento de decomposição térmica dos reagentes envolvidos realizaram-se as medidas de TGA e DTA também para as amostras moídas, respectivamente: caulinita moída com hidrogeno fosfato de amônio em moinho planetário de zircônia (Figura 54), caulinita moída com hidrogeno fosfato de potássio em moinho planetário de zircônia (Figura 55), caulinita moída com hidrogeno fosfato de amônio em moinho de bolas de alta energia (Figura 56) e

caulinita moída com hidrogeno fosfato de potássio em moinho de bolas de alta energia (Figura 57).

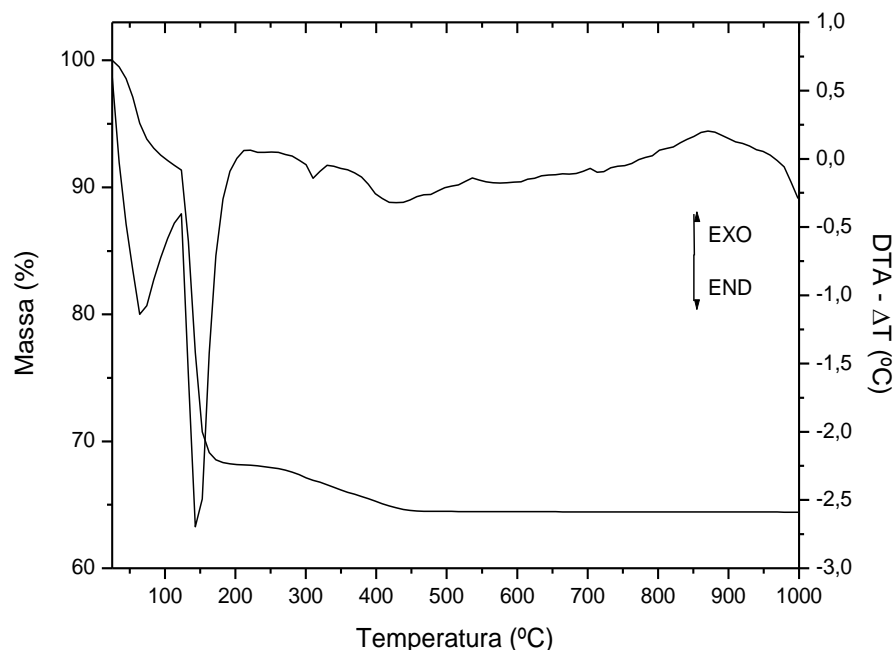


FIGURA 53 - CURVAS DE TGA E DTA PARA HIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO.

Para as amostras analisadas observa-se um comportamento de decomposição térmica muito semelhante entre elas, com um evento de perda de massa que se inicia à temperatura ambiente e se estende até temperaturas de cerca de 500°C. O primeiro evento térmico na curva de DTA tem um máximo em torno de 100°C, o qual é típico de água fisissorvida em um material de alta área superficial. Em seguida ocorrem uma série de eventos endotérmicos na curva de DTA porém sem a caracterização desses eventos como ocorre com as amostras puras. Esse comportamento corrobora também as outras técnicas instrumentais, as quais evidenciam a formação de fases amorfas derivadas dos constituintes misturados.

A variação total de massa no processo de decomposição da amostra CM600N foi de 24,17% e para a amostra CM600K foi de 12,72%, para a amostra CMNMAE foi de 27,70 % e de 11,41% para a amostra CMKMAE.

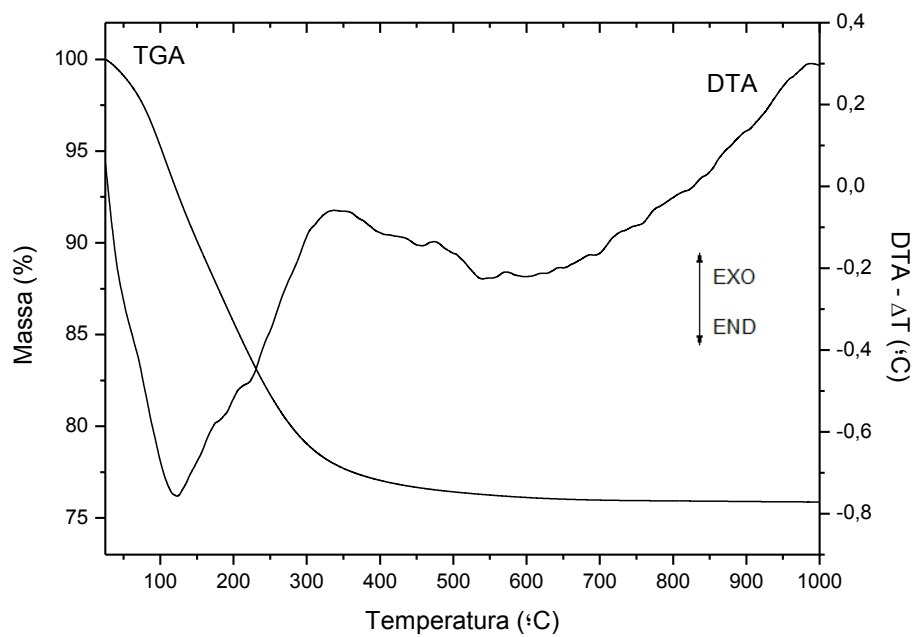


FIGURA 54 – CURVAS DE TGA E DTA PARA A AMOSTRA CM600N.

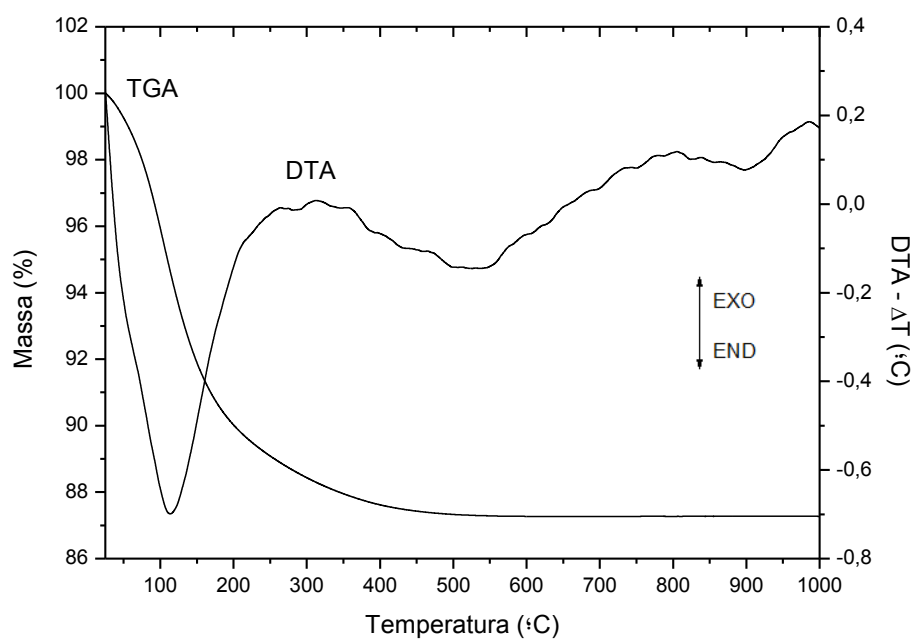


FIGURA 55 – CURVAS DE TGA E DTA PARA A AMOSTRA CM600K.

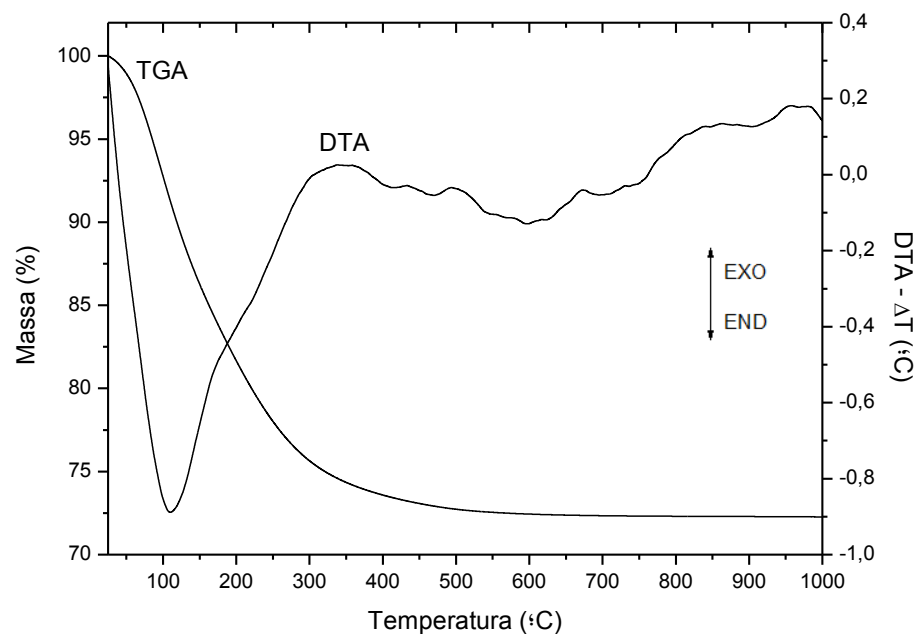


FIGURA 56 – CURVAS DE TGA E DTA PARA A AMOSTRA CMNMAE.

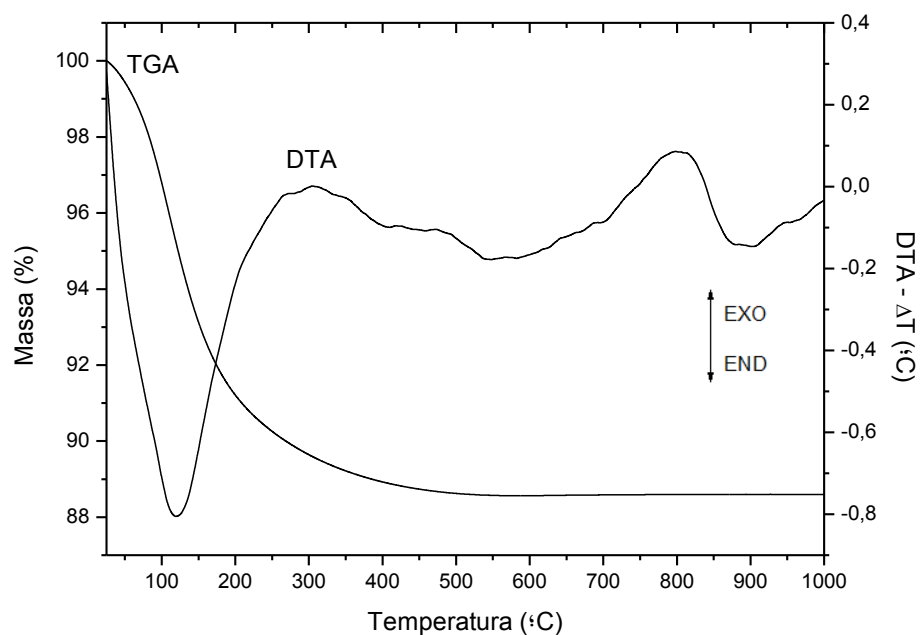


FIGURA 57 – CURVAS DE TGA E DTA PARA A AMOSTRA CMKMAE.

6.11 RESULTADOS DE LIBERAÇÃO DOS NUTRIENTES

6.11.1 Resultados de liberação de nitrogênio e fósforo para a amostra CM600N

Resultados dos experimentos de liberação dos nutrientes nitrogênio (Tabela 8) e fósforo (Tabela 9), para mistura de caulinita e hidrogeno fosfato de amônio

moídos por 10 horas em 70 rpm (0,2876 g), em moinho planetário de zircônia, que foram realizados em triplicata para os tempos de liberação de 6, 12, 24, 36, 48 e 72 horas em solução.

TABELA 8 – RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS DE LIBERAÇÃO DE NITROGÊNIO PARA AMOSTRA CM600N REALIZADOS EM TRIPLICATA.

| Tempo (h) | Liberação (%) | | | Média | Desvio |
|-----------|----------------|----------------|----------------|-------|--------|
| | 1 ^a | 2 ^a | 3 ^a | | |
| 6 | 61,42 | 61,38 | 62,57 | 61,79 | 0,68 |
| 12 | 65,20 | 68,50 | 67,29 | 67,00 | 1,67 |
| 24 | 69,57 | 67,88 | 70,29 | 69,25 | 1,24 |
| 36 | 73,53 | 74,46 | 71,46 | 73,15 | 1,54 |
| 48 | 74,33 | 78,15 | 72,48 | 74,99 | 2,89 |
| 72 | 81,31 | 75,76 | 79,55 | 78,87 | 2,84 |

TABELA 9 - RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS DE LIBERAÇÃO DE FÓSFORO PARA AMOSTRA CM600N REALIZADOS EM TRIPLICATA.

| Tempo (h) | Liberação (%) | | | Média | Desvio |
|-----------|----------------|----------------|----------------|-------|--------|
| | 1 ^a | 2 ^a | 3 ^a | | |
| 6 | 25,49 | 17,15 | 12,83 | 18,49 | 6,44 |
| 12 | 39,20 | 44,46 | 29,41 | 37,69 | 7,64 |
| 24 | 59,59 | 48,94 | 61,78 | 56,77 | 6,87 |
| 36 | 77,52 | 50,35 | 72,57 | 66,81 | 14,5 |
| 48 | 82,29 | 54,66 | 74,95 | 70,63 | 14,3 |
| 72 | 94,03 | 87,01 | 91,93 | 90,99 | 3,60 |

A partir dos valores de média e desvio das Tabelas 8 e 9 foram obtidas as curvas de liberação de nitrogênio (Figura 58) e fósforo (Figura 59), na qual os valores de liberação estão em função do tempo de liberação em solução.

Nota-se pelos dados referentes à liberação de nitrogênio da amostra CM600N que esta tem um comportamento rápido de liberação em tempos iniciais, até cerca de seis horas e a partir disso passa a ter comportamento lento. É importante ressaltar que durante o processo de moagem em moinho planetário de zircônia cerca de 60% do nutriente nitrogênio é perdido pela formação e volatilização de amônia no processo de moagem a partir da decomposição de amônio, desse modo

as medidas de liberação deste nutriente tem como base a quantidade que permaneceu na amostra.

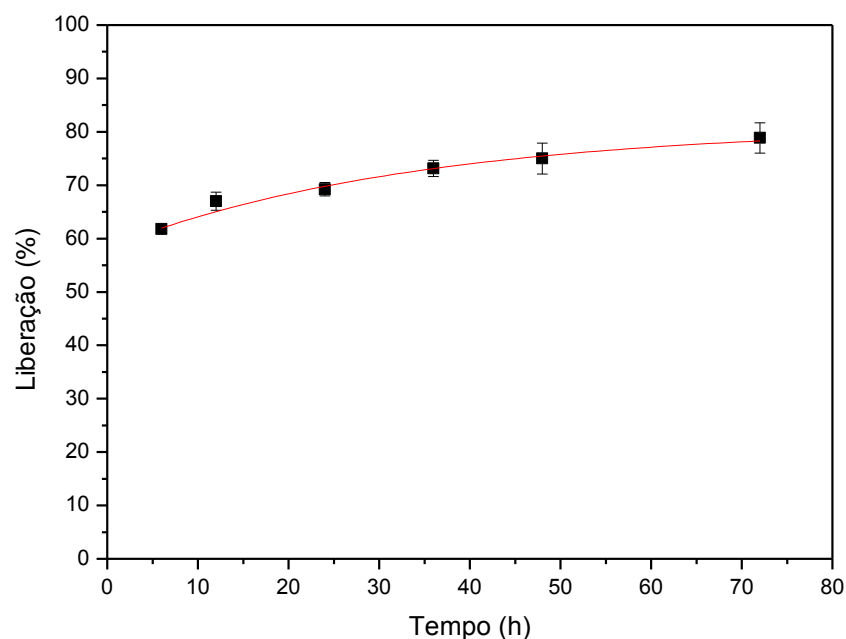


FIGURA 58 – CURVA DE LIBERAÇÃO DE NITROGÊNIO PARA A AMOSTRA CM600N.

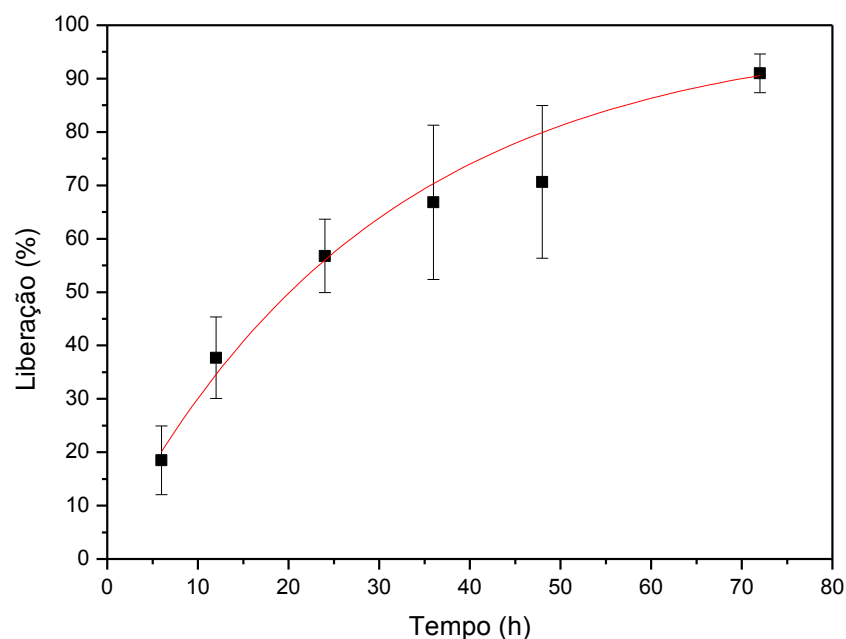


FIGURA 59 - CURVA DE LIBERAÇÃO DE FÓSFORO PARA A AMOSTRA CM600N.

Para os resultados de liberação de fósforo desta mesma amostra verifica-se um comportamento lento de liberação desde tempos iniciais, a curva de liberação mostra uma inclinação muito mais acentuada do que para o nutriente nitrogênio. Isto

mostra que o composto de fósforo utilizado interagiu de maneira mais efetiva com as estruturas amorfas a partir de caulinita, e em consequência disto é liberado de forma mais lenta. Caso fosfatos cristalinos tivessem sido formados, principalmente fosfato de alumínio, baseado na sua constante de produto de solubilidade ($\text{AlPO}_4 = 9,8 \times 10^{-21}$), o processo de liberação de fósforo seria praticamente nulo.

6.11.2 - Resultados de liberação de potássio e fósforo para amostra CM600K

Resultados dos experimentos de liberação dos nutrientes potássio e fósforo para a mistura de caulinita e hidrogeno fosfato de potássio moídos por 10 horas em 70 rpm (0,2876 g), em moinho planetário de zircônia são mostrados nas Tabelas 10 e 11 e Figuras 60 e 61, respectivamente.

TABELA 10- RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS DE LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO PARA AMOSTRA CM600K, REALIZADOS EM TRIPLICATA.

| Tempo (h) | Liberação (%) | | | Média | Desvio |
|-----------|----------------|----------------|----------------|-------|--------|
| | 1 ^a | 2 ^a | 3 ^a | | |
| 6 | 51,09 | 50,60 | 41,84 | 47,84 | 5,21 |
| 12 | 58,21 | 55,43 | 68,35 | 60,66 | 6,80 |
| 24 | 77,97 | 59,79 | 78,43 | 72,06 | 10,6 |
| 36 | 91,62 | 78,44 | 94,67 | 88,24 | 8,63 |
| 48 | 98,62 | 99,10 | 96,85 | 98,19 | 1,19 |
| 72 | 98,73 | 94,97 | 99,5 | 97,73 | 2,42 |

TABELA 11 - RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS DE LIBERAÇÃO DE FÓSFORO PARA AMOSTRA CM600K, REALIZADOS EM TRIPLICATA.

| Tempo (h) | Liberação (%) | | | Média | Desvio |
|-----------|----------------|----------------|----------------|-------|--------|
| | 1 ^a | 2 ^a | 3 ^a | | |
| 6 | 42,53 | 50,22 | 41,65 | 44,80 | 4,71 |
| 12 | 65,64 | 57,97 | 61,02 | 61,54 | 3,86 |
| 24 | 78,63 | 65,77 | 72,52 | 72,31 | 6,43 |
| 36 | 75,74 | 76,33 | 79,50 | 77,19 | 2,02 |
| 48 | 78,97 | 86,98 | 88,36 | 84,77 | 5,07 |
| 72 | 80,64 | 90,45 | 94,02 | 88,37 | 6,93 |

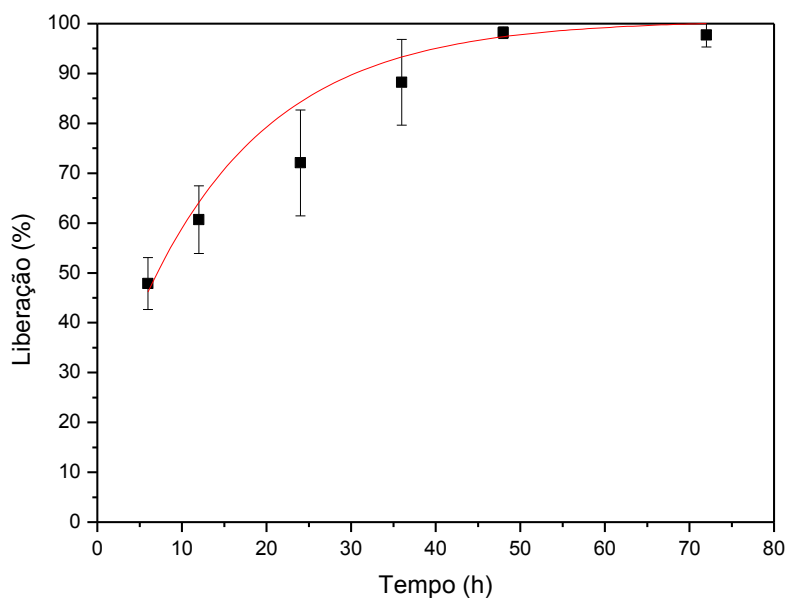


FIGURA 60 - CURVA DE LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO PARA A AMOSTRA CM600K.

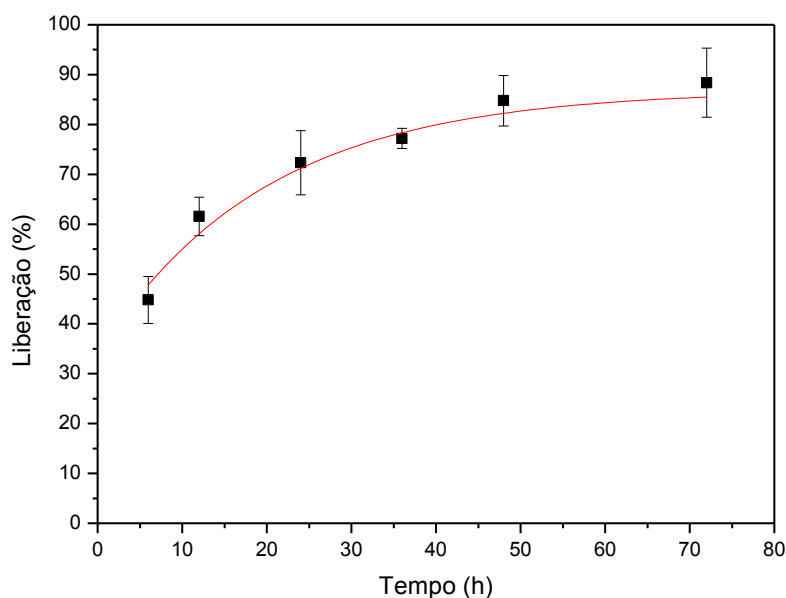


FIGURA 61 - CURVA DE LIBERAÇÃO DE FÓSFORO PARA A AMOSTRA CM600K.

Ambos os nutrientes presentes na amostra CM600K apresentam comportamento lento de liberação. Tanto o potássio como o fósforo são liberados de maneira similar, destacando-se o comportamento do fósforo que mesmo em 72 horas em solução parte deste nutriente permanece na amostra, já para o potássio em torno deste mesmo tempo em solução ele é praticamente liberado para a solução em sua totalidade.

A partir dos resultados de liberação das amostras CM600N e CM600K verifica-se que é possível produzir fertilizantes de liberação lenta pelo processo de moagem de caulinita com os sais de fosfato utilizados, quando os reagentes são submetido à moagem em moinho planetário de zircônia, nas condições de 70 rpm (0,2876 g) por 600 minutos. Este moinho apresenta apenas a velocidade de rotação utilizada, considerada baixa quando comparada as velocidades possíveis para o moinho de bolas de alta energia, o que conseqüentemente implica em tempos mais altos de moagem, disponibilizando aos reagentes a interação necessária para assegurar o atraso da liberação dos nutrientes constituintes.

6.11.3 - Resultados de liberação de nitrogênio e fósforo para amostra CMNMAE

Resultados dos experimentos de liberação dos nutrientes nitrogênio e fósforo obtidos da mistura de caulinita e hidrogeno fosfato de amônio moídos por 3 horas em 400 rpm (6,708 g), em moinho de bolas de alta energia são apresentados nas tabelas 12 e 13), respectivamente.

TABELA 12 - RESULTADO DOS EXPERIMENTOS DE LIBERAÇÃO DE NITROGÊNIO PARA AMOSTRA CMNMAE REALIZADOS EM TRIPLICATA.

| Tempo (h) | Liberação (%) | | | Média | Desvio |
|-----------|----------------|----------------|----------------|-------|--------|
| | 1 ^a | 2 ^a | 3 ^a | | |
| 6 | 66,27 | 56,52 | 56,99 | 59,93 | 5,50 |
| 12 | 68,88 | 61,51 | 58,56 | 62,98 | 5,32 |
| 18 | 70,94 | 63,11 | 65,17 | 66,41 | 4,06 |
| 24 | 78,59 | 64,19 | 68,23 | 70,34 | 7,43 |
| 30 | 80,41 | 64,66 | 66,38 | 70,48 | 8,64 |
| 48 | 82,26 | 67,17 | 68,60 | 72,68 | 8,33 |
| 72 | 85,82 | 65,42 | 75,13 | 75,46 | 10,2 |

Nota-se que a liberação de nitrogênio para amostra CMNMAE ocorre mais rapidamente em tempos iniciais de liberação em solução, e em seguida tendendo a liberar de maneira muito lenta a partir de aproximadamente 6 horas de liberação.

Para esta amostra também se observa a perda de nitrogênio (cerca de 50%) pela decomposição de amônio no processo de moagem. Como visto a moagem dos

sais isolados não compromete as suas estruturas, no entanto quando moídos juntamente com caulinita isto não se verifica.

TABELA 13 – RESULTADO DOS EXPERIMENTOS DE LIBERAÇÃO DE FÓSFORO PARA AMOSTRA CMNMAE REALIZADOS EM TRIPLICATA.

| Tempo (h) | Liberação (%) | | | Média | Desvio |
|-----------|----------------|----------------|----------------|-------|--------|
| | 1 ^a | 2 ^a | 3 ^a | | |
| 6 | 61,74 | 60,05 | 54,58 | 40,31 | 6,04 |
| 12 | 68,99 | 59,66 | 61,78 | 58,79 | 3,74 |
| 18 | 70,17 | 72,18 | 73,44 | 63,48 | 4,89 |
| 24 | 73,85 | 73,33 | 74,95 | 71,93 | 1,65 |
| 30 | 76,67 | 80,42 | 79,11 | 74,04 | 0,83 |
| 48 | 80,00 | 88,12 | 90,92 | 78,73 | 1,90 |
| 72 | 61,74 | 60,05 | 54,58 | 86,35 | 5,67 |

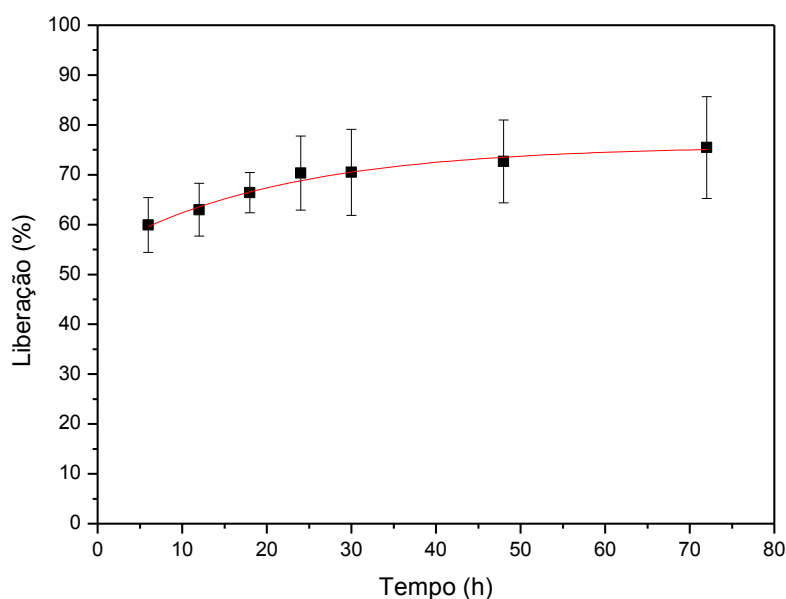


FIGURA 62 - CURVA DE LIBERAÇÃO DE NITROGÊNIO PARA A AMOSTRA CMNMAE.

Para os resultados de fósforo de modo aproximado o comportamento de liberação é semelhante ao da liberação deste mesmo nutriente para amostra CM600K, ou seja, parte de uma etapa de liberação que pode ser descrita como rápida seguida de uma liberação mais lenta e finalmente passa a liberar fósforo muito lentamente.

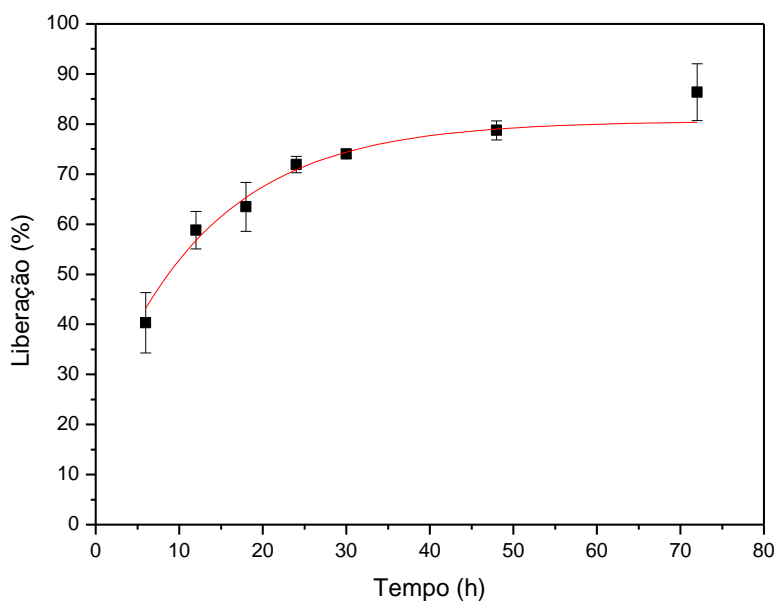


FIGURA 63 – CURVA DE LIBERAÇÃO DE FÓSFORO PARA AMOSTRA CMNMAE.

Com isto, verifica-se que o processo de moagem entre caulinita e hidrogênio fosfato de amônio, utilizando moinho de bolas de alta energia em rotação de moagem de 400 rpm (6,708 g) por 180 minutos, forma a partir de caulinita estruturas amorfas e reativas que absorvem as partes que compõem o sal, e em solução os nutrientes presentes nesta amostra são liberados de maneira lenta, o que agrega a este material o potencial de fertilizante de liberação lenta.

6.11.4 Resultados de liberação de potássio e fósforo para amostra CMKMAE

Resultados dos experimentos de liberação dos nutrientes potássio e fósforo da mistura de caulinita e hidrogênio fosfato de potássio moídos por 3 horas em 400 rpm (6,708 g), em moinho de bolas de alta energia, são mostrados nas tabelas 14 e 15, respectivamente.

A amostra CMKMAE foi a que apresentou o comportamento mais lento de liberação, quando se faz um comparativo entre as quatro amostras apresentadas. Semelhante ao observado para a amostra CM600K os comportamentos de liberação dos dois nutrientes presentes são de maneira aproximada semelhantes, no entanto, ao se comparar as curvas de liberação de potássio das duas amostras citadas, nota-se que para a amostra CMKMAE este nutriente é liberado de forma

significativamente mais lenta do que para a amostra CM600K, e isto se aplica também ao nutriente fósforo, estas diferenças certamente são resultado dos diferentes processos de moagem a que os reagentes foram submetidos, visto que os reagentes são os mesmos para as duas amostras.

TABELA 14 - RESULTADO DOS EXPERIMENTOS DE LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO PARA A AMOSTRA CMKMAE.

| Tempo (h) | Liberação (%) | | | | |
|-----------|----------------|----------------|----------------|-------|--------|
| | 1 ^a | 2 ^a | 3 ^a | Média | Desvio |
| 6 | 33,09 | 33,07 | 23,70 | 29,95 | 5,42 |
| 12 | 50,48 | 37,03 | 32,83 | 40,11 | 9,22 |
| 24 | 54,16 | 42,29 | 37,03 | 44,49 | 8,77 |
| 36 | 59,32 | 50,83 | 41,71 | 50,62 | 8,81 |
| 48 | 64,56 | 56,54 | 50,83 | 57,31 | 6,90 |
| 72 | 60,50 | 68,89 | 70,12 | 66,50 | 5,24 |

TABELA 15 - RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS DE LIBERAÇÃO DE FÓSFORO PARA A AMOSTRA CMKMAE.

| Tempo (h) | Liberação (%) | | | | |
|-----------|----------------|----------------|----------------|-------|--------|
| | 1 ^a | 2 ^a | 3 ^a | Média | Desvio |
| 6 | 21,01 | 16,47 | 6,68 | 14,72 | 7,32 |
| 12 | 25,39 | 23,67 | 10,73 | 19,93 | 8,01 |
| 24 | 32,43 | 27,60 | 24,01 | 28,01 | 4,23 |
| 36 | 37,42 | 29,90 | 29,79 | 32,37 | 4,37 |
| 48 | 43,54 | 32,80 | 34,06 | 36,80 | 5,87 |
| 72 | 47,54 | 38,51 | 37,78 | 41,28 | 5,44 |

Contudo, a liberação dos nutrientes pode diferenciar dependendo também dos reagentes, pois para os resultados de fósforo das amostras CMNMAE e CMKMAE fica evidente as diferenças no perfil de liberação sendo que se trata do mesmo processo de moagem e utilizando o mesmo moinho, porém a amostra CMNMAE utiliza o hidrogeno fosfato de amônio e a amostra CMKMAE utiliza o hidrogeno fosfato de potássio como fonte de fósforo.

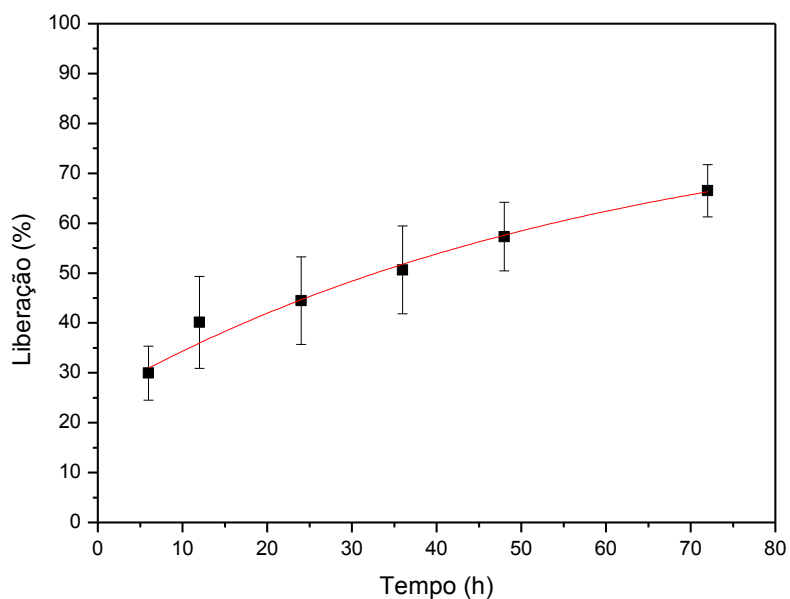


FIGURA 64 - CURVA DE LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO PARA AMOSTRA CMKMAE.

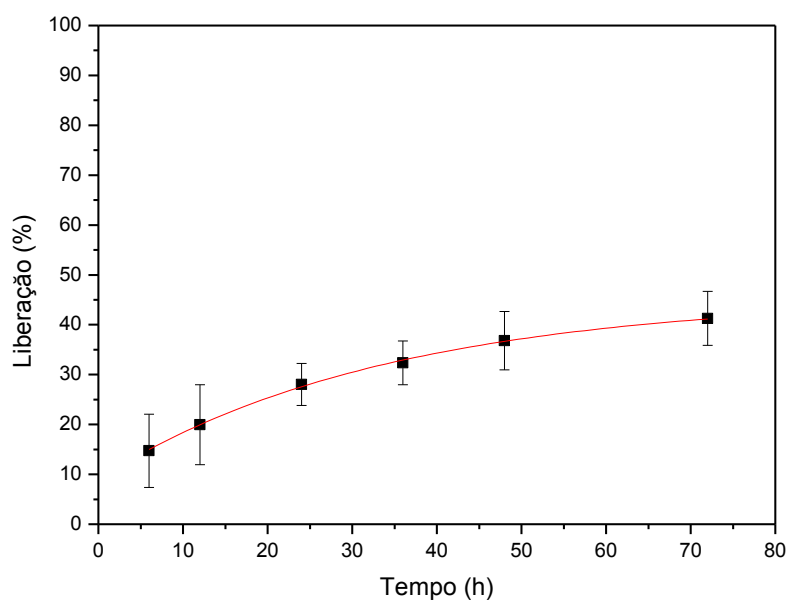


FIGURA 65 -CURVA DE LIBERAÇÃO DE FÓSFORO PARA AMOSTRA CMKMAE.

6.12 RESULTADOS OBTIDOS POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN-sólido)

Os espectros do núcleo de ^{27}Al (Figura 66 e 67) foram obtidos em uma sequência one-pulse (Decaimento de Bloch), com pulso ($\pi/6$) com duração de 1,2 μs , para favorecer a transição central $+1/2 \rightarrow -1/2$. O tempo de relaxação (d_1) foi de

0,5 s e realizou-se 1024 aquisições. Uma amostra sólida de Cloreto de alumínio hexaidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foi utilizada como padrão externo (0 ppm).

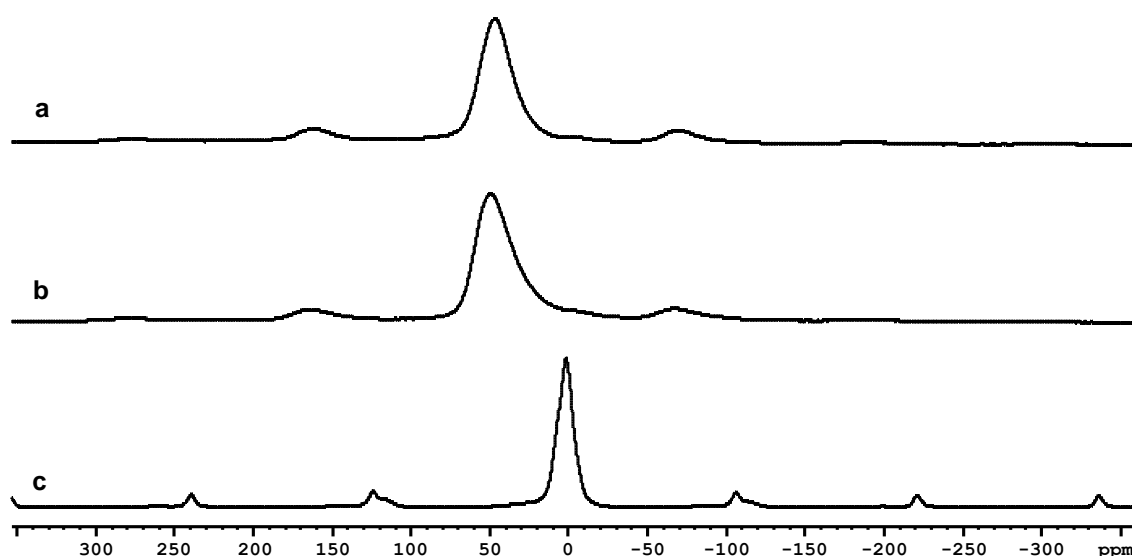


FIGURA 66 - ESPECTROS DE RMN DE ^{27}Al , OBTIDOS PARA A CAULINITA c) E AMOSTRAS: CMNMAE a) E CMKMAE b).

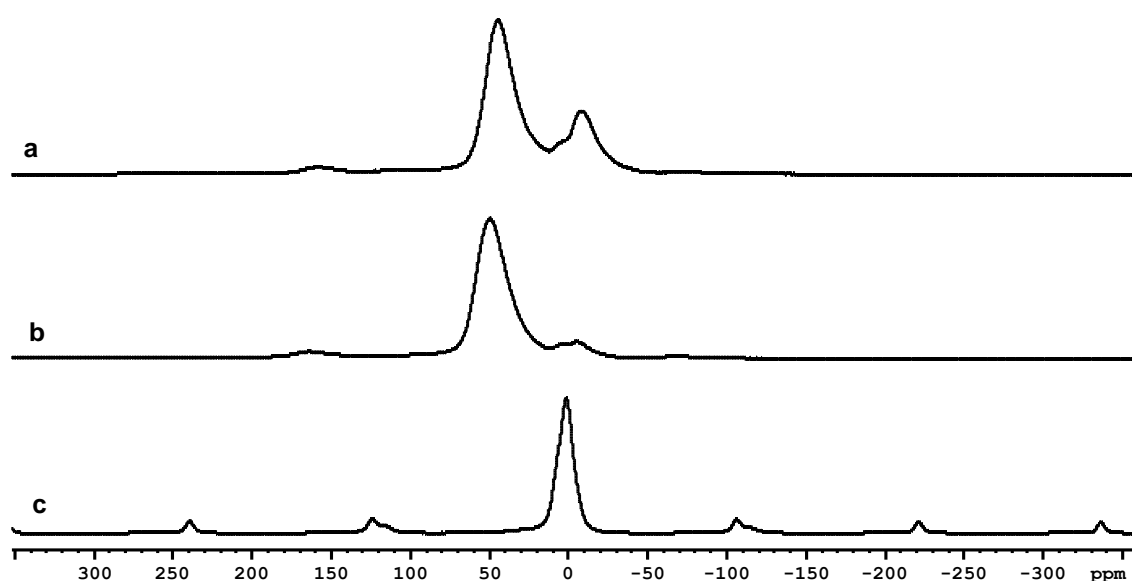


FIGURA 67 - ESPECTROS DE RMN DE ^{27}Al , OBTIDOS PARA A CAULINITA c) E AMOSTRAS: CM600N a) E CM600K b).

Para caulinita verificou-se a presença de um sinal em 1,60 ppm referente aos sítios octaédricos, conforme descrito na literatura por Fernandez e colaboradores (2011). Já para a amostra CMK-MAI verificou-se a presença de dois sinais, o primeiro, equivalente a 10,7% de proporção, e com sinal em d -5,56 ppm, referente a sítios octaédricos, podendo estar relacionados a adsorção do fertilizante fosforado

no aluminossilicato, mais especificamente estão relacionados ao aparecimento de espécies do tipo $\text{Al}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$, conforme descrito por Lookman e colaboradores (1997). O segundo pico, equivalente a 82,3% de proporção dos sítios de Alumínio, com sinal em 49,45 ppm referente aos sítios tetraédricos, e ainda segundo Lookman, no mesmo artigo de 1997 e também descrito por Zhou (2006) e por Wang (2013), os sinais nesta região podem estar relacionados a espécies tetraédricas de AlPO_4 .

Com relação a amostra CM600K o espectro desta amostra apresentou 2 sinais, com proporção de 13,8%, na região de sítios octaédricos. O primeiro sinal em 5,55 ppm é referente aos sítios de alumínio octaédricos da caulinita, enquanto o sinal em d -4,60 ppm é referente aos sítios de alumínio do tipo $\text{Al}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$, conforme descrito para a amostra anterior. Além desses, observou-se um sinal em 49,91 ppm, com 86,2% de proporção, referente aos sítios tetraédricos das espécies AlPO_4 .

Para a amostra CMN-MAI verificou-se a presença de um sinal na região de sítios octaédricos em d -3,43 ppm, com 9,5% de proporção, e um segundo sinal em d 46,54 ppm, com 90,5% de proporção, na região dos sítios tetraédricos (AlPO_4). E para CM600N, na região referente a sítios octaédricos observa-se dois sinais, mais especificamente em d 5,00 ppm e d -7,70 ppm com 30% em proporção. E na região de sítios tetraédricos (AlPO_4) observa-se um sinal em d 44,70 ppm com 69,7% de proporção. As análises das espécies estão de acordo com as realizadas nas amostras anteriores.

Em resumo as análises de RMN de ^{27}Al das amostras obtidas pela reação da caulinita com os fertilizantes apresentou como característica principal a presença de sinal na região de d 45,00 ppm, que está relacionada a com a formação da espécie do tipo AlPO_4 .

Os espectros do núcleo de ^{31}P (Figura 68 e 69) foram obtidos em uma sequência one-pulse desacoplado com o núcleo de hidrogênio (^1H), tempo de relaxação (d1) foi de 60 s e realizou-se 32 aquisições. Uma solução de 85% ácido fosfórico (H_3PO_4) em água foi utilizada como padrão externo (0 ppm).

Os espectros das amostras CMN-MAI, CM600N, CMK-MAI e CM600K apresentam um sinal alargado na região entre d -7,00 a -10,00 ppm que corresponde as espécies de fósforo (PO_4), derivadas da fase amorfa de alumínio-fosfato gerada na reação entre a caulinita e os fertilizantes, conforme descrito por Lookman e colaboradores (Lookman, 1996) e Zhou et al (Zhou, 2006) em artigos

anteriormente mencionados. Esses picos estão deslocados (Tabela 12) em relação aos picos do material de partida (Fosfato de potássio dibásico e Fosfato de amônio dibásico), conforme pode ser visto no espectro de RMN de ^{31}P dos compostos, apresentados na figura a seguir. Este deslocamento indica a formação de uma nova espécie química, no caso derivado da formação da espécie $\text{P}(\text{AlO})_4$.

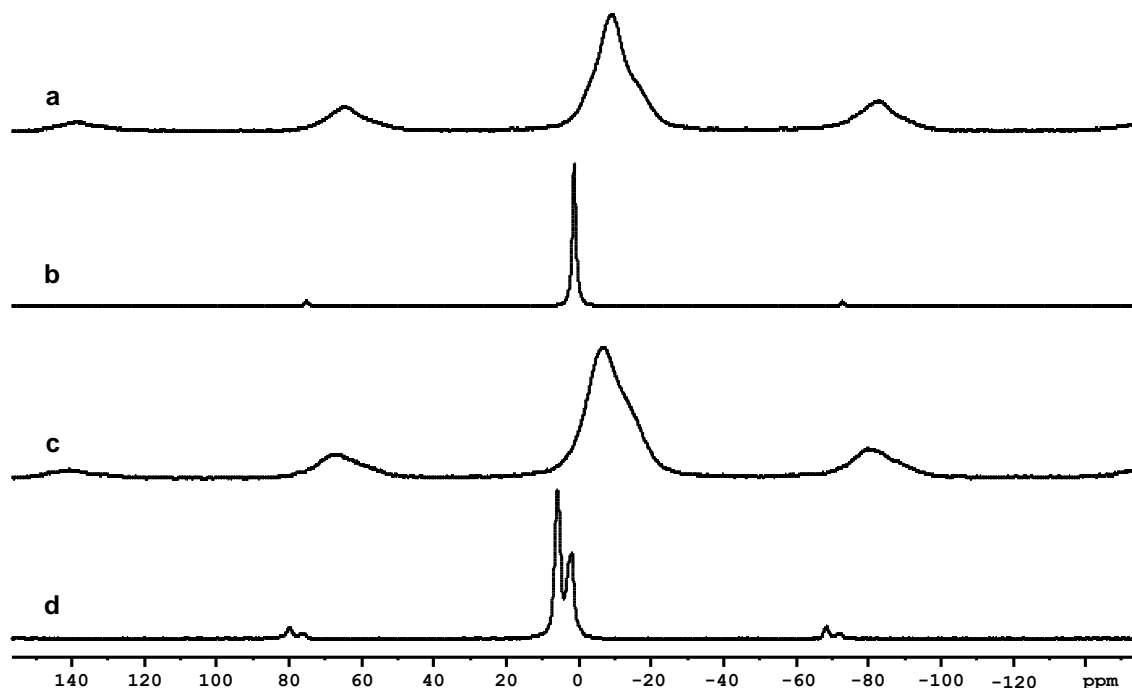


FIGURA 68 - ESPECTROS DE RMN DE ^{31}P , OBTIDOS PARA OS FOSFATOS DE AMÔNIO b) E DE POTÁSSIO d), E AMOSTRAS: CMNMAE a) E CMKMAE c).

TABELA 16 – DESLOCAMENTO QUÍMICO (δ) APRESENTADOS PELO ^{31}P NOS ESPECTROS DAS AMOSTRAS.

| Amostras | Deslocamento químico (δ) em ppm |
|------------------------------|--|
| Fosfato de potássio dibásico | 1,88 e 5,87 |
| Fosfato de amônio dibásico | 1,27 |
| CMN-MAI | -8,99 |
| CM600N | -10,12 |
| CMK-MAI | -6,71 |
| CM600K | -6,59 |

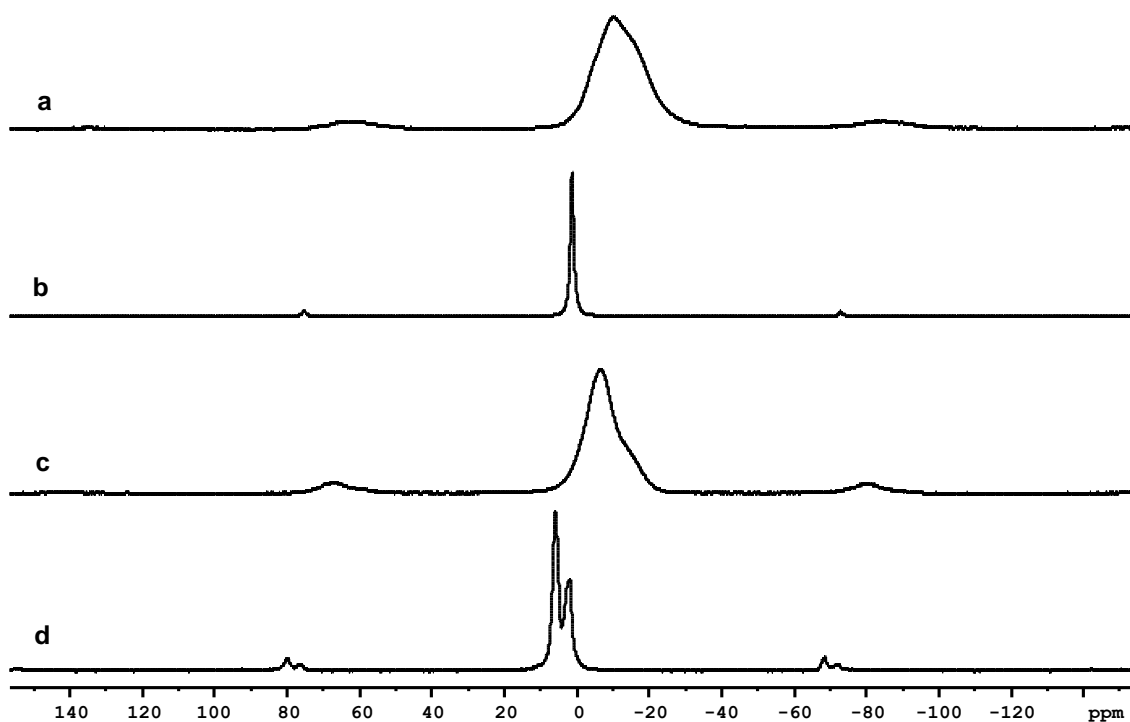


FIGURA 69 - ESPECTROS DE RMN DE ^{31}P , OBTIDOS PARA OS FOSFATOS DE AMÔNIO b) E DE POTÁSSIO d), E AMOSTRAS: CM600N a) E CM600K c).

Os espectros do núcleo de ^{29}Si (Figura 70 e 71) foram obtidos em uma sequência one-pulse desacoplado com o núcleo de hidrogênio (^1H), tempo de relaxação (d1) foi de 60 s e realizou-se 32 aquisições. Uma amostra sólida de caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) foi utilizada como padrão externo (-91,5 ppm).

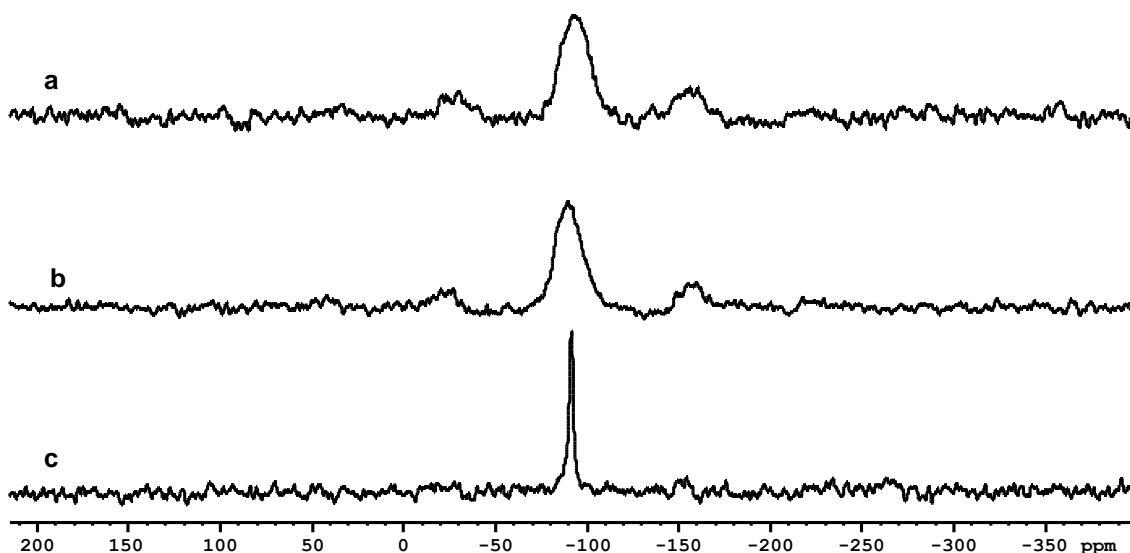


FIGURA 70 - ESPECTROS DE RMN DE ^{29}Si , OBTIDOS PARA A CAULINITA c) E AMOSTRAS: CMNMAE a) E CMKMAE b).

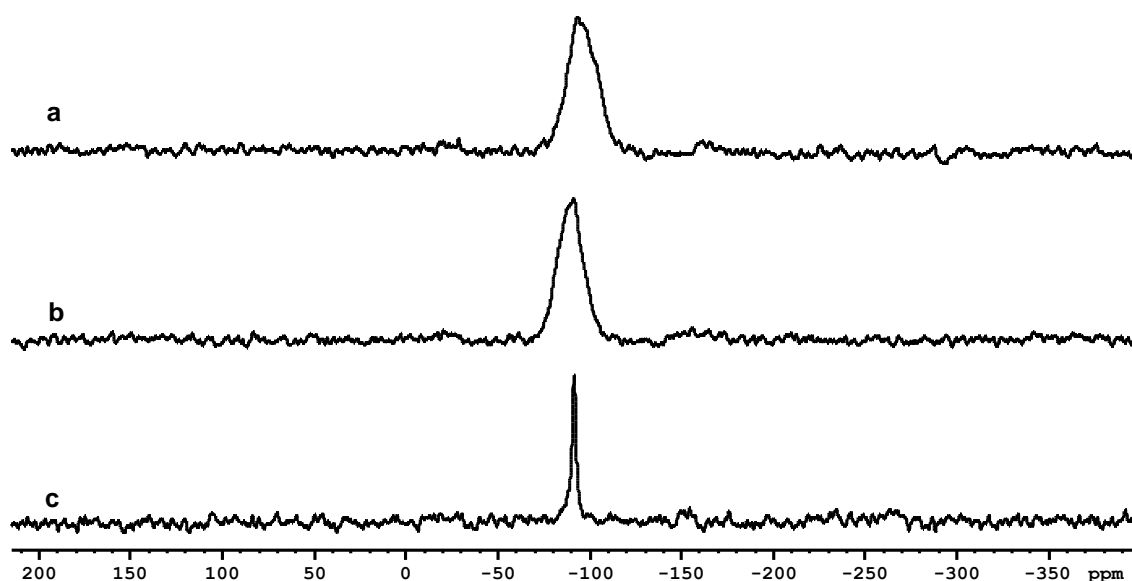


FIGURA 71 - ESPECTROS DE RMN DE ^{29}Si , OBTIDOS PARA A CAULINITA c) E AMOSTRAS: CM600N a) E CM600K b).

Os espectros das amostras CMN-MAI, CM600N e CMK-MAI apresentam um sinal alargado com dois picos, um na região de δ -89 a -94 ppm que corresponde a espécies Si(OAl4) e outro na região de δ -91 a -96 ppm Si(OAl3), conforme indicado pela literatura (Wang, 2013). Já o espectro do composto CM600K apresentou um sinal alargado com sinal centrado em δ -91,18 ppm referentes a espécies Si(OAl4). É comum esse tipo de material, contendo Silício, alumínio e Fósforo, apresentar espectros alargados quando comparados com os materiais de partida, no caso a caulinita (Tabela 17).

TABELA 17 - DESLOCAMENTO QUÍMICO (δ) APRESENTADOS PELO ^{29}Si NOS ESPECTROS DAS AMOSTRAS.

| Amostras | Deslocamento químico (δ) em ppm |
|-----------|--|
| Caulinita | -91,16 |
| CMN-MAI | -92,26; -95,87 |
| CM600N | -93,48; -96,32 |
| CMK-MAI | -89,65; -91,19 |
| CM600K | -91,18 |

Os resultados de RMN para núcleo de ^{29}Si , ^{31}P e ^{27}Al mostram a formação de compostos metaestáveis envolvendo o alumínio e o fósforo, isto certamente justifica o comportamento lento de liberação do fósforo para todas as amostras.

7 CONCLUSÕES

O processo mecanoquímico afeta a estrutura e ligações da caulinita formando um material amorfo, obtendo-se um material semelhante à metacaulinita. Com relação ao estudo realizado para os sais, o monohidrogeno fosfato de amônio e o monohidrogeno fosfato de potássio somente sofrem um processo de fragmentação dos cristais, não se observando nenhum processo de amorfização. Esse fato se deve às diferenças estruturais entre a caulinita (lamelar) e os fosfatos, os quais possuem uma estrutura tridimensional.

Para as misturas envolvendo caulinita com os sais, observou-se que, quando com hidrogeno fosfato de amônio é obtido um material diferente dos reagentes de origem, com estado amorfo predominante a partir de 240 minutos de reação, e quando com hidrogeno fosfato de potássio a partir de 180 minutos de reação. A obtenção do estado amorfo é pertinente, sendo que como já discutido os sais moídos sozinhos não passam por amorfização, isso é um forte indício de que os reagentes envolvidos em cada mistura estão interagindo para formação de novos materiais, mesmo que amorfos.

A metacaulinita obtida por desidroxilação térmica da caulinita não se mostrou reativa para o estudo em questão. Mesmo em altos tempos de moagem em moinho planetário de zircônia a mistura moída não amorfiza os fosfatos, possivelmente pela ausência das hidroxilas que estão presentes na estrutura da caulinita.

A princípio pensava-se que a obtenção do estado amorfo seria o suficiente para que a liberação dos nutrientes ocorresse de maneira lenta, mas testes iniciais envolvendo a liberação de fósforo e potássio mostraram que, embora a liberação dos nutrientes tenha sido atrasada, este atraso não foi tão significativo. Com isso, buscaram-se alternativas para melhorar estes resultados.

A primeira alternativa foi aumentar o tempo de reação mecanoquímica no moinho planetário de zircônia, no objetivo de aumentar a interação dos componentes do material amorfo já obtido em tempos menores de moagem, possibilitando a formação de compostos metaestáveis, que em solução libere os nutrientes de modo mais lento. Pelos resultados percebeu-se que embora o material sintetizado em tempos menores apresente picos de difração na medidas de difratogramas de raios X e os espectros sejam semelhantes com os das amostras moídas em tempos

maiores, o tempo de reação mecanoquímica realmente influencia de forma clara na eficácia de obtenção do fertilizante, visto que a amostra moída por 300 minutos apresentou liberação de cerca de 76 % enquanto que para reação mecanoquímica de 600 minutos apenas 19 % foi liberado em solução.

A segunda alternativa foi a utilização de moinho de bolas de alta energia, após a realização de uma série de experimentos segundo planejamento fatorial, verificou-se que para as condições estudadas a amostra moída por 180 minuto em 400 rpm (6,708 g) apresentou o melhor resultado para o nutriente fósforo. Nota-se também que em rotações menores não é possível se obter um material amorfo e pelo que indicam os resultados de infravermelho não ocorrem modificações que são observadas para rotações maiores.

De forma semelhante ao observado para as amostras moídas em moinho planetário de zircônia, a obtenção do estado amorfo por si só não garante que a liberação vai se proceder de maneira lenta, pois muito embora para os pontos centrais do planejamento fatorial se observa a amorfização do material e estes apresentem espectros de infravermelho muito parecidos às misturas moídas em rotações maiores, o processo de liberação não é significativamente lento. Com relação ao tempo de moagem observa-se influência secundária, visto que para moagem em 400 rpm (6,708 g) e tempo variados, nota-se uma sutil melhora nos resultados, no entanto para este moinho a variável que mais influenciou nos resultados sem dúvida foi a rotação.

Na caracterização das amostras CM600N, CM600K, CMNMAE e CMKMAE os difratogramas de raios X apresentam o estado amorfo predominante, os espectros de infravermelho atestam a desidroxilação mecanoquímica pelo desaparecimento das bandas de hidroxila interna e externa de caulinita, por MEV obteve-se imagens que concordam com o observado por DRXP e FTIR, pois as amostras apresentam-se sem organização estrutural aparente, pela análise térmica confirmou-se a desidroxilação mecanoquímica observada por FTIR, e a RMN mostrou que pela ativação mecanoquímica foi possível obter compostos metaestáveis a partir da estrutura da caulinita e dos sais de fosfato, justificando o comportamento lento de liberação principalmente do fósforo.

As curvas de liberação dos nutrientes para todas as amostras evidenciam que o objetivo principal deste estudo foi alcançado, principalmente para fósforo e potássio, pois mesmo em condições drásticas, comparadas a solos inundados, foi

observada a liberação gradual e lenta, destacando-se as variações de cada material produzido.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Estudos preliminares indicam a liberação de silício, a partir da estrutura amorfa natural da caulinita, isso implica em um potencial estudo do comportamento de liberação deste nutriente para utilização em adução principalmente de gramíneas.

O revestimento dos fertilizantes de liberação lenta deste trabalho por biopolímero possivelmente irá alterar as suas características de fornecimento dos nutrientes, e também no desenvolvimento de embalagens para plantas já com fertilizantes incorporados ao material.

Levando em consideração que a metodologia de liberação criada e utilizada é estreita apenas a culturas inundadas, como as plantações de arroz, que são de modo geral meios drásticos de solubilização de fertilizantes, pretende-se verificar o desempenho dos produtos deste trabalho em cultivos monitorados em casa de vegetação.

Referências

- AKOLEKAR, D.; CHAFEE, A.; HOWE, R. F. The transformation of kaolin to low-silica X zeolite. **Zeolites**, 19, 359-365, 1997.
- ALCARDE, J. C. *Os adubos e a eficiência das adubações*. J. A. Guidolin e A. S. Lopes, 3. ed., São Paulo, ANDA, 1998.
- ARRUDA, O. G.; TARSITANO, M. A. A.; ALVES, M. C.; GIÁCOMO, R. G. Comparação de custos de implantação de eucalipto com resíduo celulósico em substituição ao fertilizante mineral. **Rev. Ceres, Viçosa**, 58(5), 576-583, 2011.
- BALSAN, R. Impactos decorrentes da modernização da agricultura brasileira. **CAMPO-TERRITÓRIO: revista de geografia agrária**, 1(2), 123-151, 2006.
- BENITES, V. M.; MENDONÇA, E. S. Propriedades eletroquímicas de um solo eletropositivo influenciadas pela adição de diferentes fontes de matéria orgânica. **R. Bras. Ci. Solo**, 22, 215-221, 1998.

- BERTOL, O. J.; LANA, M. C.; FEY, E.; RIZZI, N. E. Mobilidade de íons em solo sob sistema de Semeadura direta submetido às adubações mineral e orgânica. **R. Bras. Ci. Solo**, 35, 1311-1321, 2011.
- BORGES, S. S.; ACEVEDO, M. S. M. S. F.; KORN, M. Sistema multicomutado de análise em fluxo para determinação de amônio e monocloramina em águas residuais e produtos de desinfecção. **Quim. Nova**, 32(5), 1175-1179, 2009.
- BRANCO, P. M. CPRM serviço geológico do brasil: os minerais argilosos. Disponível em:
<<http://www.cprm.gov.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?inoid=1255&sid=12>>. Acesso em: 21 de abril 2010.
- 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**. 287, 43–56, 2005.
- CÉSAR & CEZAR. **Biologia 2**. São Paulo, Ed Saraiva, 2002.
- CHONCHOL, J. A soberania alimentar. **Estudos Avançados**, 19(55), 33-48, 2005.
- CONFERÊNCIA BRASILEIRA DE MATERIAIS E TECNOLOGIAS NÃO-CONVENCIONAIS – HABITAÇÕES E INFRA-ESTRUTURA DE INTERESSE SOCIAL – BRASIL NOCMAT, 2004 Pirassununga. *Anais...* Pirassununga: abmten, 2004, 386 p.
- CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10., 2009. Foz do Iguaçu. *Anais...* Foz do Iguaçu, 2009, 10 p.
- CRUZ, A. B.; GONZÁLEZ, R. C.; VIÑAS, M. R. A.; ROBLES, C.; GONZÁLEZ, F. L. Soil fertility properties on *Agave angustifolia* Haw. plantations. **Soil&TillageResearch**.96, 342–349, 2007.
- DÍAZ, F. R. V.; SANTOS, P. de S. Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays. **Quim. Nova**, 24, 345-353, 2001.
- EMBRAPA ALGODÃO. Adubação Química da Mamoneira com Macro e Micronutrientes em Quixeramobim, CE, por Liv Soares Severino e outros. **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento**, Campi Grande, 23p, 61, 2005.
- FERNANDEZ, R.; MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K. L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. **Cement and Concrete Research**, 41,113–122, 2011.

- FIGUEIREDO, M. C. B.; TEIXEIRA, A. S.; ARAÚJO, L F. P.; ROSA, M. F.; PAULINO, W. D.; MOTA, S.; ARAÚJO, J. C. Avaliação da vulnerabilidade ambiental de reservatórios à eutrofização. **Eng. sanit. ambient.** 12(4), 399-409, 2007.
- FONG, S. S.; SENG, L.; CHONG, W. N.; ASING, J.; NOR, M. F. M.; PAUZAN, A. S. M. Characterization of the Coal Derived Humic Acids from Mukah, Sarawak as Soil Conditioner. **J. Braz. Chem. Soc.**, 17(3), 582-587, 2006.
- FROST, R. L.; MAKO, E.; KRISTÓF, J.; HORVÁTH, E. A DRIFT spectroscopic study of potassium acetate intercalated mechanochemically activated kaolinite. **Spectrochimica Acta Part A.** 59, 1183-1194, 2003.
- FROST, R. L.; MAKO, E.; KRISTÓF, J.; HORVÁTH, E.; KLOPROGGE, J. T. Modification of Kaolinite Surfaces by Mechanochemical Treatment. **Langmuir.**17(16), 4731-4738, 2001.
- FUKAMACHI, Cristiane R.B. ; WYPYCH, Fernando; MANGRICH, Antonio S. Use of Fe³⁺ ion probe to study the stability of urea-intercalated kaolinite by electron paramagnetic resonance. **Journal of Colloid and Interface Science**, 1, 1-6, 2007.
- GATIBONI, L. C. **Disponibilidade de formas de fósforo do solo às plantas.** 247 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Setor de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria – RS, 2003.
- HARFMANN, R. G.; CROUCH, S. R. Kinetic study of Berthelot reaction steps in the absence and presence of coupling reagents. **Talanta**, 36, 261, 1989.
- HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental.** 6ª Ed., Porto Alegre: Bookman, 2009.
- LEWIŃSKI, J.; DUTKIEWICZ, M.; LESIUK, M.; ŚLIWIŃSKI, W.; ZELGA, K.; JUSTYNIAK, I.; LIPKOWSKI, J. Solid-State Conversion of the Solvated Dimer $[\{\text{tBuZn}(\mu\text{-OtBu})(\text{thf})\}_2]$ into a Long Overlooked Trimeric $[\{\text{tBuZnOtBu}\}_3]$ Species. **Angewandte Chemie International Edition.**49(44), 8266-8269, 2010.
- LI, Y.; ZHANG, J. Agricultural diffuse pollution from fertilisers and pesticides in China. **Water Science and Technology.**39(3): 25-32. 1999.
- LIANG, R., LIU, M. Preparation and properties of a double coated slow release and water retention urea fertilizer. **J. Agric. Food Chem.** 54(4), 1392-1398, 2006.
- 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. **J. Braz. Chem. Soc.**, 13(2), 270-275, 2002.
- LOOKMAN, R.; GROBET, P.; MERCKX, R.; RIEMSDIJK, W. H. V. Application of ^{31}P and ^{27}Al MAS NMR for phosphate speciation studies in soil and aluminium hydroxides: promises and constraints. **Geoderma**, 80, 369-388, 1997.
- MACHADO, V. J.; SOUZA, C. H. E. Disponibilidade de fósforo em solos com diferentes texturas após aplicação de doses crescentes de fosfatomonoamônico de liberação lenta. **Biosci. J.**28(1), 1-7, 2012.
- MARIA, I. C.; CHIBA, M. K.; COSTA, A.; BERTON, R. S. Sewage sludge application to agricultural land as soil physical conditioner. **R. Bras. Ci. Solo**, 34, 967-974, 2010.
- MATTOS, E. C.; VIGANÓ, I.; DUTRA, R. C. L.; DINIZ, M. F.; IHA, K. Aplicação de metodologias FTIR de transmissão e fotoacústica à caracterização de materiais altamente energéticos – parte II. **Quim. Nova**, 25(50), 722-728, 2002.
- MECHI, M.; SANCHES, D. L. Impactos ambientais da mineração no estado de São Paulo. **Estudos Avançados**. 24 (68),209-220, 2010.
- MENEZES, E. A. **Determinação “in situ” de fósforo, nitrato e amônio em solo**. 102 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) Setor de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP, 2006.
- NASCIMENTO, C. A. C. **Ureia recoberta com S, Cu e B em soca de cana-de-açúcar colhida sem queima**. 72 f. Dissertação (Mestrado em Ciências do Solo Nutrição de Plantas) Setor de Ciências da Terra. Universidade de São Paulo – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba-SP, 2012.
- NICOLINI, K. P. **Produção de fertilizantes de liberação lenta a partir da torta de mamona (*Ricinuscommunis*) e de uréia intercalada em caulins**. 126f. Tese (Doutorado em Química- Química Inorgânica) Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, 2009.
- OKUMURA, F.; CAVALHEIRO, E. T. G.; NÓBREGA, J. A. Experimentos simples usando fotometria de chama para ensino de princípios de espectrometria atômica em cursos de química analítica. **Quim. Nova**, 27(5), 832-836, 2004.

- OLIVEIRA, F.; SALCEDO, I. H.; GALVÃO, S. R. S. Adubação orgânica e inorgânica de batatinha em solos arenosos: Produtividade, nutrientes na planta e lixiviação. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, 15(12), 1228–1234, 2011.
- PAZ, S. P. A; ANGÉLICA, S. R.; NEVES, R. F. Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado. **Quim. Nova**, 33(3), 579-583, 2010.
- PINHEIRO, C. M. **Rocha potássica no crescimento inicial, comportamento fotossintético e colonização micorrízica de duas espécies arbóreas**. 2009, 93 f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Produção Vegetal), Universidade Estadual de Santa Cruz, Ilhéus –BA, 2009.
- ROCHA, M. N. **Estudo de revestimento de fosfato de cálcio em substratos de titânio denso e poroso**. 169 f. Dissertação (Mestrado em Metalúrgica e de Materiais) Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 2010.
- RODRIGUES, O. M. S. **Estudos de flotação de caulinita**. Belo Horizonte, 2009. Dissertação (Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.
- RODRIGUES, O. M. S.; ARAUJO, A. C.; PERES, A. E. C.; Mineração: Microflotação de caulinita utilizando aminas. **R. Esc. Minas**, Ouro Preto, 63(4), 661-666, 2010.
- RODRIGUEZ, M. A.; RUBIOJ.; RUBIOF.; LISOM. J., OTEO J.L. Reacción de γ -aminopropiltriétoxissilano (γ -APS) con partículas de pizarra. **Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio**, 40(2), 101-107, 2001.
- ROSSETO, E.; BERARDIN, R.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C. Caracterização de argilas bentonitas e diatomitas e sua aplicação como adsorventes. **Quim. Nova**, 32(8), 2064-2067, 2009.
- SÁNCHEZ, S.; HERNÁNDEZ, M.; RUZ, F. Alternativas de manejo de la fertilidad del suelo en ecosistemas agropecuarios. **Pastos y Forrajes**. 34(4), 375-392, 2011.
- SANTOS, A. C.; SALCEDO, I. H.; GALVÃO, S. R. S. Relações entre uso do solo, relevo e fertilidade do solo em escala de microbacia. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. 12(5), 458–464, 2008.
- SFREDO, G. J. Soja no Brasil: adubação e nutrição mineral. **Documentos / Embrapa Soja**, Londrina, 148p, 305, 2008.

- SILVA, L. I. D.; CARNEIRO, M. C.; EMÍDIO, V. S.; JUNIOR, S. S. H.; MONTEIRO, M. I. C. Determinação das formas de nitrogênio e nitrogênio total em rochas-reservatório de petróleo por destilação com arraste de vapor e método do indofenol. **Quim. Nova**, 29(1), 46-51, 2006.
- SILVA, P. C. C.; COUTO, J. L.; SANTOS, A. R. Absorção dos íons amônio e nitrato e seus efeitos no desenvolvimento do girassol em solução nutritiva. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, 10(2), 97-104, 2010.
- SILVA, R. F. **Estratégias de Bioestímulo de Sedimento de Manguezal Contaminado com Hidrocarbonetos empregando Fertilizantes de Liberação Lenta**. 2008, 116 f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro –RJ , Brasil, 2008.
- SOLIHIN; ZHANG, Q.; TONGAMP, W.; SAITO, F. Mechanochemical synthesis of kaolin–KH₂PO₄ and kaolin–NH₄H₂PO₄ complexes for application as slow release fertilizer. **Powder Technology**, 212, 354–358, 2011.
- SOUSA, C. D. C. **Síntese e modificação com ferro de zeólita ferrierita visando a redução catalítica de NO_x com propano**. 134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ, 2007.
- STANDARD METHODS for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association. 18.ed. New York: American Water Works Association and Water Environment Federation, 1992.
- UGUÇIONE, C.; FELIX, E. P.; ROCHA, G. O.; CARDOSO, A. A. Processos diurnos e noturnos de remoção de NO₂ e NH₃ atmosféricos na região de Araraquara-SP. **Eclética Química**, 27. 2002.
- WANG, T.; LU, X.; YAN, Y. Synthesis of SAPO-34 from metakaolin: Crystallization mechanism of SAPO-34 and transformation processes of metakaolin. **Microporous and Mesoporous Materials**, 168, 155–163, 2013.
- WENDLING, A. **Recomendação de nitrogênio e potássio para trigo, milho e soja sob sistema plantio direto no Paraguai**. 124 f. Dissertação (Mestrado em Ciências do Solo) – Setor de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria – RS, 2005.

- WU, L., LIU, M., RUI, L. Preparation and properties of a double coated slow release NPK compound fertilizer with superabsorbent and water retention. **Bioresour. Technol.** 99 (3), 547-554, 2008.
- XU, R., LAU, N. L., NG, K. L., OBBARD, J. P. Application of a slow release fertilizer for oil bioremediation in beach sediment. **J. Environ. Qual.** 33 (4), 1210-1216, 2004.
- XU, R., YONG, L. C., LIM, Y. G., OBBARD, J. P. Use of slow release fertilizer and biopolymers for stimulating hydrocarbon biodegradation in oil contaminated beach sediments. **Mar PollutBull.**51(8- 12), 1101-1110, 2005.
- ZATTA, L. **Caulinita e haloisita “in-natura” e ativadas com ácidos minerais como catalisadores heterogêneos para esterificação (m)etílica de ácidos graxos.** 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, 2010.
- ZHOU, D.; XU, J.; YU, J.; CHEIN, L.; DENG, F.; XU, R. Solid-State NMR Spectroscopy of Anionic Framework Alumino phosphates: A New Method to Determine the Al/P Ratio. **J. Phys. Chem. B**, 110, 2131-2137, 2006.

Anexo 1 – Disciplinas Cursadas

| Disciplina | Conceito |
|--|----------|
| - Química Inorgânica Avançada | B |
| - Química Ambiental | B |
| - Tópicos Especiais em Química | |
| II: Métodos Físico-Químicos para Caracterização de Macromoléculas e Interfaces | A |
| - Tópicos Especiais em Química | A |
| - Química Inorgânica de solos | |
| - Seminários A | A |
| - Seminários B | A |
| - Prática da docência | A |

Anexo 2 – Produção Bibliográfica

BORGES, R.; WYPYCH, F.; BRUNATTO, S. F. **Fertilizantes de liberação lenta de fósforo, obtidos por ativação mecanoquímica de misturas de caulinita e monohidrogenofosfato de potássio.** *In: XXXIV Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 2013, Florianópolis, 2013.* (Painel)