UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA
DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

POLYANA MARTINELLO

OBTENÇÃO DE CAULINTA INTERCALADA COM ACETATO DE POTÁSSIO VIA PROCESSOS MECANOQUÍMICOS E IMERSÃO EM SOLUÇÃO

DISSERTAÇÃO

Pato Branco
2014

POLYANA MARTINELLO

OBTENÇÃO DE CAULINTA INTERCALADA COM ACETATO DE POTÁSSIO VIA PROCESSOS MECANOQUÍMICOS E IMERSÃO EM SOLUÇÃO

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos do Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Área do conhecimento: Química de Materiais.

Orientadora: Dra. Cristiane Regina Budziak Parabocz.

Pato Branco
2014

Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Pato Branco
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

TERMO DE APROVAÇÃO Nº 21

Título da Dissertação

OBTENÇÃO DE CAULINITA INTERCALADA COM ACETATO DE POTÁSSIO VIA PROCESSOS MECANOQUÍMICOS E IMERSÃO EM SOLUÇÃO

Autora

POLYANA MARTINELLO

Esta dissertação foi apresentada às 9 horas do dia 17 de dezembro de 2014, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS – Linha de pesquisa em Química de Materiais – no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. A autora foi arguida pela Banca Examinadora abaixo assinada, a qual, após deliberação, considerou o trabalho aprovado.

Profª. Drª. Cristiane Regina Budziak Parabocz –UTFPR
Presidente

Prof. Dr. Leandro Zatta - UTFPR
Examinador

Prof. Dr. Alessandro Francisco Martins – UTFPR
Examinador

Visto da Coordenação

Profª. Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha
Coordenadora do PPGTP

O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do PPGTP

RESUMO

Complexos de caulinita intercalada com acetato de potássio estão em destaque em diversos estudos devido a sua variada aplicação na indústria. A facilidade com que ocorre o processo de intercalação do acetato de potássio na matriz da caulinita corrobora na utilização do material em muitas outras reações e produtos. Duas metodologias de intercalação foram comparadas nesse trabalho, processos mecanoquímico e por imersão. Técnicas de caracterização como Difração de Raios X de pó (DRX), Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF), Espectroscopia Eletrônica por Reflectância Difusa em amostras sólidas (DRUV-Vis) foram utilizadas para a verificação do material preparado. Com o intuito de obter um material possível de ser usado como um fertilizante de liberação controlada de potássio foi realizado o estudo do comportamento térmico por meio de análises térmicas de DSC/TGA/DTG e a avaliação do material após ensaio de lixiviação. Além dos métodos de intercalação, porcentagens diferentes dos reagentes foram comparadas, levando a um resultado de melhor índice de retenção antes e depois da lixiviação juntamente com a estabilidade térmica do produto de intercalação, o material obtido na metodologia de intercalação do KAc foi de 20%, em imersão em solução.

Palavras-chave: caulinita, intercalação, acetato de postássio, mecanoquímico, imersão.

ABSTRACT

Kaolinite complexes interspersed with potassium acetate are highlighted in several studies due to its wide application in industry. The ease with which occurs intercalation process of potassium acetate kaolinite matrix from the material supports the use of many other reactions and products. Merge two procedures were compared in this work, mechanochemical reaction and the wet. Characterization techniques as X-ray powder diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared (FTIR), Diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopic on solid samples (DRUV-Vis) were used for the verification of the material prepared. In order to obtain a material can be used as a potassium fertilizer controlled release was carried out to study the thermal behavior by thermal analysis DSC / TGA / DTG and evaluation of the material after leaching test. In addition to interleaving different methods, percentages of reactants were compared, leading to a better result of the reaction rate before and after leaching along with the thermal stability of the material collating product obtained in KAc the intercalation retention at the best index was 20% by immersion in solution.

Keywords: kaolinite, intercalation, acetate potassium, mechanochemical, immersion.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais fertilizantes potássicos e algumas de suas propriedades. 20
Tabela 2. Valores obtidos para a porcentagem de intercalação nas reações mecanoquímica e por imersão, nas porcentagem de 20 e 30% em massa dos reagentes. 27
Tabela 3. Valores obtidos para o cálculo do espaçamento basal.....32
Tabela 4. Bandas do espectro de IVTF da caulinita, produto de intercalação e respectivas atribuições. 33
Tabela 5. Tabela de eventos e fenômenos da análise térmica DSC realizada com as amostras do produto de intercalação nas metodologias (a) mecanoquímica, 20% (m/m), (b) mecanoquímica, 30% (m/m), (c) via imersão, 20% (m/m) e (d) via imersão, 30% (m/m).....47

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação geométrica da estrutura da caulinita. Fonte: Cheng et al (2012, p. 2) 15
Figura 2. Modelo estrutural da caulinita intercalada com acetato de potássio, proposto por Cheng et al, (2012). 17
Figura 3. Fotos do gral e pistilo de ágata e dos reagentes para o processo de intercalação mecanoquímica. 22
Figura 4. Difratogramas referentes à caulinita pura, KAc puro e a intercalação mecanoquímica da caulinita com KAc à 20% (m/m) nos intervalos de tempo de 3, 5 e 7 horas de moagem. 28
Figura 5. Difratogramas referentes à caulinita pura, KAc puro e a intercalação mecanoquímica da caulinita com KAc à 30% (m/m) nos intervalos de tempo de 3, 5 e 7 horas de moagem. 29
Figura 6. Difratogramas referentes à caulinita pura, KAc puro e a intercalação via úmida da caulinita com KAc à 20% (m/m) durante duas horas. 30
Figura 7. Difratogramas referentes à caulinita pura, KAc puro e a intercalação via úmida da caulinita com KAc à 30% (m/m) durante duas horas. 30
Figura 8. Representação da molécula de acetato de potássio e seus sítios de interação com as camadas da caulinita. 31
Figura 9. Esquema do processo de intercalação de KAc na matriz caulinita, indicando o distanciamento das lamelas após o mecanismo de intercalação. 32
Figura 10. Espectros de IVTF referentes a intercalação de KAc em caulinita, processo mecanoquímico na proporção de 20% (m/m), nos intervalos de tempo de 3, 5 e 7 horas. 34
Figura 11. Espectros de IVTF referentes a intercalação de KAc em caulinita, processo mecanoquímico na proporção de 30% (m/m), nos intervalos de tempo de 3, 5 e 7 horas. 35
Figura 12. Espectros de IVTF referentes a intercalação de KAc em caulinita, processo por imersão de caulinta em solução de KAc, na proporção de 20% (m/m), durante 2 horas. 36

Figura 13. Espectros de IVTF referentes a intercalação de KAc em caulinita, processo por imersão de caulinta em solução de KAc, na proporção de 30% (m/m), durante 2 horas. 37
Figura 14. DRUV-Vis da Segunda Derivada da função Kubelka-Munk, de amostras de caulinita, acetato de potássio e o produto de intercalação. Processo mecanoquímico, 20% (m/m), durante 7 horas 39
Figura 15. DRUV-Vis da Segunda Derivada da função Kubelka-Munk, de amostras de caulinita, acetato de potássio e o produto de intercalação. Processo mecanoquímico, 30% (m/m), durante 7 horas.....40
Figura 16. DRUV-Vis da Segunda Derivada da função Kubelka-Munk, das amostras de caulinita, acetato de potássio e o produto de intercalação. Processo úmido, 20% (m/m), durante 2 horas. 40
Figura 17.DRUV-Vis amostras de caulinita, acetato de potássio e o produto de intercalação. Processo úmido, 30%. 41
Figura 18. Curvas de DTG e TGA da caulinita pura. 42
Figura 19. Curvas DTG/TGA do produto de intercalação da caulinita com KAc, processo mecanoquímico, 20% (m/m), durante 7 horas. 43
Figura 20. Curvas DTG/TGA do produto de intercalação da caulinita com KAc, processo mecanoquímico, 30% (m/m), durante 7 horas. 43
Figura 21. Curvas DTG/TGA do produto de intercalação da caulinita com KAc, processo via imersão, 20% (m/m), durante 2 horas. 44
Figura 22. Curvas DTG/TGA do produto de intercalação da caulinita com KAc, processo via imersão, 30% (m/m), durante 2 horas. 45
Figura 23. Curvas de DSC para os produtos de intercalação de acetato de potássio em caulinita (a) processo mecanoquímico, 20% (m/m), (b) processo mecanoquímico, 30% (m/m), (c) processo via imersão, 20% (m/m), (d) processo via imersão, 30% (m/m).....46
Figura 24. Difratogramas referentes ao processo de lixiviação das amostras. Submersão das amostras do produto de intercalação em água sob agitação, durante 1 hora. Amostras intercaladas via seca, 20 e 30%, moagem de 7 horas. Amostras intercaladas via úmida, 20 e 30%.....48
Figura 25. Espectros de IVTF para as amostras intercaladas nas metodologias mecanoquimica e por imersão e lixiviadas, nas porcentagens de 20 e 30% com o maior tempo de intercalação. 49

LISTA DE ABREVIATURAS

DRUV-VIS - Espectroscopia Eletrônica por Reflectância Difusa em amostras sólidas

DRX - Difração de Raios X

IVTF - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

K - Potássio

KAc – Acetato de potássio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 12
2 OBJETIVOS 13
2.1 OBJETIVO GERAL 13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 13
3. REFERENCIAL TEÓRICO 15
3.1 MINERALOGIA – CAULINITA 15
3.2 INTERCALAÇÕES DA CAULINITA 16
3.4 FISIOLOGIA VEGETAL 18
3.5 FERTILIZANTES POTÁSSICOS E DE LIBERAÇÃO CONTROLADA 19
4 MÉTODOS 21
4.1 MATERIAIS 21
4.2 METODOLOGIA 21
4.2.1 Intercalação mecanoquímica a seco 21
4.2.2 Intercalação por imersão em solução 22
4.3 TÉCNICAS DE ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO 23
4.3.1 Difração de Raios X de pó (DRX) 23
4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) 24
4.3.3 Espectroscopia Eletrônica por Reflectância Difusa (DRUV-VIS) em amostras sólidas 25
4.3.4 Análise Térmica 25
4.3.5 Lixiviação 26
5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE PÓ (DRX) 27
5.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (IVTF) 33
5.3 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA POR REFLECTÂNCIA DIFUSA (DRUV-VIS) EM AMOSTRAS SÓLIDAS 38
5.4 ANÁLISE TÉRMICA 41
5.5 LIXIVIAÇÃO 47
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS 50
7 REFERÊNCIAS 51

1 INTRODUÇÃO

A modificação da caulinita com a inserção interlamelar de moléculas orgânicas ou inorgânicas tem sido amplamente estudada devido a sua aplicação na indústria, tais como: a produção de novos materiais de enchimento, pigmentação de tintas, aditivos funcionais de polímeros, aplicação em cerâmicas, catalisador de processor de craqueamento de petróleo, precursor em outras reações de intercalação entre outras. A sua importante aplicabilidade esta relacionada com algumas propriedades da caulinita: distribuição do tamanho da partícula, forma, ordem estrutural, cristalinidade, área superficial e biodisponibilidade do argilomineral na litosfera.

A intercalação da caulinita ou sua modificação, normalmente estão relacionadas com um melhoramento ou aplicação específica de suas propriedades. Essa modificação resulta na maioria das vezes na perda da sua cristalinidade e um aumento da sua área superficial devido à inserção de uma molécula entre suas lamelas. A obtenção da caulinita intercalada com acetato de potássio tem como principal característica alterações na estrutura de sua superfície, resultado de interações de hidrogênio de hidroxilas superficiais com o íon acetato.

O potássio é um macronutriente essencial nas plantas para o seu desenvolvimento, crescimento, realização da fotossíntese, resistência a doenças entre outras. Devido a sua importância e a falta ou dificuldade da biodisponibilidade do nutriente a planta, entre outros problemas relacionados à liberação de K no solo, o estudo de fertilizantes de liberação controlada como fonte de potássio para as plantas é de suma relevância.

A agricultura busca novos recursos para o melhoramento da produtividade dos cultivos, levando em consideração o baixo custo de produção, a degradação do meio ambiente pela diminuição da poluição das fontes fluviais com a lixiviação de produtos contaminantes contidos em fertilizantes e insumos. Portanto, a avaliação de um método eficaz de obtenção de um material como fonte de potássio, que atenda as necessidades fisiológicas das plantas e um melhoramento na sua função na agricultura, será alvo de estudos no presente trabalho, tendo como objetivo principal a intercalação da caulinita com acetato de potássio comparando diferentes metodologias.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Tem-se como objetivo comparar a eficiência na intercalação da caulinita com acetato de potássio, via processos mecanoquímico a seco e imersão da caulinita em solução de acetato de potássio, variando a porcentagem de caulinita/KAc e em seguida estudar o comportamento do produto de intercalação em condições de lixiviação e degradação térmica.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Intercalar a caulinita com acetato de potássio via moagem a seco durante sete horas;
- Variar a porcentagem da caulinita / KAc, entre 20 e 30%, para o processo mecanoquímico;
- Intercalar a caulinita com acetato de potássio por imersão em solução de acetato de potássio durante duas horas;
- Acompanhar o índice de reação no processo de intercalação mecanoquímico retirando alíquotas para análises de caracterização em tempos de três e cinco horas.
- Variar a porcentagem da caulinita / KAc, entre 20 e 30%, para a reação em imersão;
- Estudar o comportamento em lixiviação, com a imersão do produto de intercalação em água sob agitação;
- Estudar o comportamento térmico do produto de intercalação por meio de Análise Térmica, DCS/TGA/DTG;
- Caracterizar a microestrutura do material, assim como o índice de intercalação e a distância interplanar basal, por intermédio de análise de Difração de Raios X (DRX);
- Caracterizar a formação do produto de intercalação por Espectroscopia Vibracional2 na região do Infravermelho com transformada de Fourier (IVTF);

- Caracterizar o lote da caulinita utilizada no presente estudo, verificando a presença do íon Fe^{3+} como impureza na estrutura da caulinita, por meio da Espectroscopia Eletrônica por Reflectância Difusa (DRUV-VIS) em amostras sólidas;

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 MINERALOGIA – CAULINITA

Um mineral é definido segundo Neves, Schentato e Bachi (2008, p. 19) mediante sua composição química e propriedades cristalográficas, podendo ser constituídos por elementos ou compostos químicos com estrutura e composição definidas. São provenientes de processos geológicos, ou de acordo com Klein e Hurlbut (2008, p.3) se formam por intermédio de processos inorgânicos e encontrados naturalmente na litosfera. A estrutura cristalina está relacionada com a disposição ordenada dos átomos. A distribuição interna dos átomos forma o retículo cristalino, o qual é formado por unidades atômicas ou iônicas que ao longo de uma cadeia se repetem nas três dimensões. Ao seguir um modelo geométrico regular são denominadas celas unitárias. (POPP, 2010, p. 44)

A caulinita é um argilomineral de fórmula untária $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, formada pela decomposição de feldspatos de processos geológicos encontrada em abundância no Brasil. Sua estrutura segundo Frost et al. (2000, p.7421) é formada pela sobreposição de folhas de octaedros de silício e tetraedros de alumínio na proporção 1:1 (**Figura 1**), onde aproximadamente 40% é alumina, 47% sílica e 13% de sua composição é água. Considerada um material lamelar, onde há empilhamento de camadas bidimensionais ligadas por de interações de hidrogênio, apresenta entre suas lamelas um espaço propício para a inserção de compostos de interesse (moléculas neutras, íons anidros ou solvatados). (MURRAY, 1991, p.381)(SANTOS, 1989, p.498)

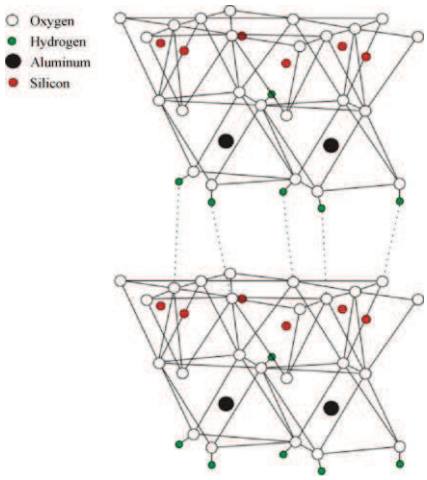

Figura 1. Representação geométrica da estrutura da caulinita. Fonte: Cheng et al (2012, p. 2)

A caulinita é alvo de muitos estudos devido à química das reações que ocorrem entre as suas lamelas e também devido a importantes características estruturais principalmente em sua superfície. As camadas sobrepostas da caulinita são ligadas por forças de Van der Waals e interações hidrogênio tendo como principal fonte de reações químicas grupos funcionais como hidroxilas. (CHENG et al.,2010, p. 16-20). Além da questão estrutural dos minerais do grupo do caulim, existe o fator custo que é relativamente baixo e a quantidade de produção que é considerada grande. (MATUSIK e KLAPYTA, 2013, p. 433)

3.2 INTERCALAÇÕES DA CAULINITA

Uma reação de intercalação, segundo Ouvrard e Guyomard (1996, p. 260), é definida como uma reação reversível, onde uma espécie hóspede, seja ela íon, átomo ou molécula, ocupa um espaço vazio em uma estrutura sólida. O primeiro relato da reação de intercalação de minerais de caulim com sais de potássio é do estudo feito por Wada (1961, p. 78-91), utilizando a metodologia via úmida.

Devido as suas características físico-químicas a caulinita tem sido amplamente estudada proporcionando várias aplicações industriais. Segundo Cheng et al. (2010, p. 16-20) a intercalação de moléculas no espaçamento interlamelar está entre os processos de modificação do argilomineral mais pesquisados.

As aplicações estão diretamente relacionadas com as modificações estruturais da caulinita. O aumento na sua área superficial promove significativos efeitos quando se trata de reações de intercalação, e para que ocorra esse aumento, facilitando a disponibilidade para que as reações ocorram, métodos de intercalação estão sendo estudadas, tais como a moagem a seco. (FRANCO, PÉREZ-MAQUEDA e PÉREZ-RODRÍGUEZ, 2004, p. 107-117)

A caulinita quando tratada com soluções aquosas de diferentes compostos sofre expansão entre suas camadas, devido à inserção das moléculas de interesse nos espaços interlamelares. Tal processo é chamado de intercalação, também denominado por Frost et al. (2001, p.603) como um processo que modifica quimicamente a estrutura da superfície interna da caulinita. Comumente são

encontrados como produtos de intercalação com caulinita, moléculas como uréia, formamida e acetato de potássio (FROST et al. 2000, p. 7421-7428)

De acordo com Frost et al (2000, p. 7422) a reação de intercalação do argilomineral em estudo com KAc ocorre com facilidade, resultando na interação hidrogênio entre o íon acetato e as hidroxilas na superfície interna da caulinita. O acetato de potássio é um dos reagentes mais comuns e quando intercalado em caulinita proporciona um maior espaçamento basal segundo Makó, Rutkai e Kristóf, (2010, p. 442-445), daí o surgimento de um grande interesse na utilização desse material para diferentes aplicações.

A **Figura 2** é um modelo que representa a estrutura da intercalação da caulinta com o KAc, proposto por Cheng et al, (2012, p. 55). Podem-se observar as interações de hidrogênio das hidroxilas na parte interna das camadas da caulinita com o íon acetato e interações ácido-base com K^+.

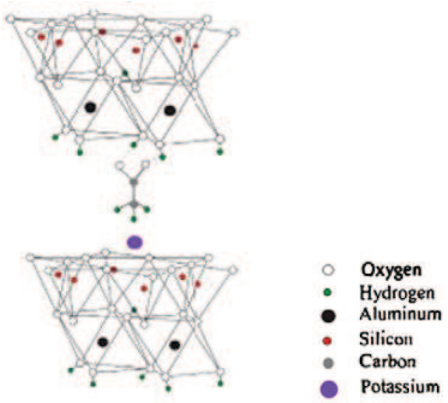

Figura 2. Modelo estrutural da caulinita intercalada com acetato de potássio, proposto por Cheng et al, (2012).

De acordo com Crzechowski ,Slonka e Glowinski (2006, p. 915-919) utilizando metodologia via úmida, obteve-se 81% de eficácia na intercalação da caulinita com KAc. O autor compara a intercalação com outras moléculas e conclui que devido ao acetato ter apenas a capacidade de aceitar um próton, da hidroxila interna da caulinita, possui interações de hidrogênio somente com a folha de gibbsita, não obtendo 100% de intercalação comparada, por exemplo, com N-metilformamida. A N-metilformamida possui um sítio de interação receptor de próton e outro doador de próton, podendo interagir com ambas as camadas da caulinita. Comparado com o acetato a N-metilformamida tem maior facilidade no processo de intercalação na caulinita.

Segundo Frost et al (2003, p. 1185), usando o método da reação via úmida, porém tratando a caulinita pura com moagem a seco, fez com que o processo de moagem da caulinita resultasse na delaminação da mesma, ou seja, na perda no empilhamento das camadas e não somente a intercalação da caulinita com KAc.

Para efeito de comparação, estudos feitos por Cheng et al, (2010, p. 476-480) e Cheng et al (2012, p. 47-56), utilizando metodologia de intercalação via úmida, a reação se efetivou nas porcentagem entre 30 e 75%, porém a melhor porcentagem obtida foi 30% (m/m).

Os trabalhos feitos utilizando a reação via úmida descrevem um tempo de imersão da caulinita na solução de acetato de potássio bem variada, algumas com apenas dez minutos, duas horas chegando até vinte e quatro horas de reação sob agitação. (CHENG et al, 2010, p. 16-20) (CHENG, et al, 2012, p. 47-56).

O trabalho feito por Budziak-Fukamachi,Wypych e Mangrich (2007, p. 537-541), onde a reação de intercalação foi mecanoquímica obteve em sete horas de moagem o produto de intercalação, utilizando caulinita e uréia.

3.4 FISIOLOGIA VEGETAL

O desenvolvimento dos vegetais se dá por diversos fatores, entre eles a absorção de água e nutrientes, os quais estão divididos em duas classes: macro e micronutrientes. O potássio é um importante macronutriente para as plantas, assim como os elementos: N, P, Ca, Mg e S. As funções as quais estão associadas ao potássio são, segundo Gierth e Maser (2007, p. 2348-2356), fotossíntese, biossíntese de proteínas, regulagem osmótica, manutenção do potencial de membrana.

Interações do solo e processos biológicos definem a disponibilidade de potássio no meio em que os cultivos se encontram. De acordo com Simonsson et al, (2007, p. 188-198) muitos estudos para elucidar a liberação, seus mecanismos e a forma como o potássio se encontra e é absorvido pelas plantas, tem sido feitos a fim de compreender melhor a fisiologia vegetal.

A movimentação e processo para que ocorra a liberação de potássio no solo e posterior absorção pelas plantas, tem diversas contribuições, dependendo principalmente da concentração do nutriente no meio biológico. Estudos feitos por Rosolem, Vicentini e Steiner (2011, p.1508), indicam que são quatro as formas de

potássio presentes no solo para a absorção das plantas e todas as diferentes disponibilidades devem ser levadas em conta quando se trata de fertilização potássica. As formas encontradas de K no solo são: K em solução, trocável, não trocável e estrutural. (WERLE, GARCIA e ROSOLEM, 2008, p. 2298). A distribuição do K disponível ao solo, em suas quatro formas, varia de acordo com as características dos solos, tais como: superfície de contato, mineralogia de que o solo é proveniente, densidade e camadas intermediárias de argilas contidas no solo. (JALALI, 2010, p. 293-294)(ZÖRB, SENBAYRAM e PEITER, 2014, p. 656)

3.5 FERTILIZANTES POTÁSSICOS E DE LIBERAÇÃO CONTROLADA

De acordo com o Decreto nº 4.954, de 14 de Janeiro de 2004, fertilizante é: “substância mineral ou orgânica, natural ou sintética, fornecedora de um ou mais nutrientes de plantas”. Quando o fertilizante é constituído por apenas um macronutriente é chamado de fertilizante monotruiente (“fertilizante mononutriente: produto que contém um só dos macronutrientes primários”).(BRASIL, 2004)

Fertilizantes são, de acordo com Santos et al. (2013, p. 297-300), responsáveis em grande parte pelo aumento na produção agrícola. O uso de K em fertilizantes influencia no aumento da produção dos grãos, o que é de grande valia já que há uma tendência de aumento da produção de grãos e cultivos com o passar dos anos com o aumento da população. (ZÖRB, SENBAYRAM e PEITER, 2014, p. 656)

A inovação de fertilizantes de liberação controlada tem tido grande importância tanto para economizar no consumo do mesmo quanto para minimizar a poluição ambiental segundo estudo de Wu e Liu, (2008, p. 240-247). Estudos apontam que mais da metade dos nutrientes aplicados nos cultivos por meio de fertilizantes não completam seu destino, pois são levados pela água das chuvas. (RASHIDZADEH e OLAD, 2014, p. 269). A lixiviação tanto pela água das chuvas como por irrigação faz com que ocorra baixa produtividade na agricultura e a contaminação dos solos e redes fluviais pelo excesso de algumas substâncias. Um dos principais fatores que contribuem com a baixa qualidade das águas subterrâneas é a perda por lixiviação dos nutrientes utilizados em fertilizantes e adubos. (PINO et al., 1995, p. 25-29)(JALALI, 2010, p.293)

Com a finalidade de melhorar a eficiência dos fertilizantes e reduzir a perda dos nutrientes, muitos estudos sobre os fertilizantes de liberação lenta têm sido feitos. (YUAN et al, 2014, p. 22). Fertilizantes de liberação controlada têm como principal objetivo a liberação gradual do nutriente coincidindo com a exigência das plantas, já que cerca de 50 a 70% do potássio liberado pelos fertilizantes comuns são perdidos para o solo e redes fluviais e não absorvidos pelas plantas. (WU e LIU, 2008, p. 240).

Existem três classes de fertilizantes de liberação controlada relatadas na literatura e com grande relevância em estudos. O primeiro grupo são fertilizantes de composição do tipo matricial, a segunda classe os revestidos e a terceira categoria os fertilizantes cuja a liberação dos nutrientes é feita com a adição de substâncias químicas. (LIANG, LIU e WU, 2007, p. 770). Yuan et al, (2014, p. 22-26) estudou a reação de moagem em moinho de bolas dos reagentes secos (KOH, CaO e SiO_2) para a produção de um material com a finalidade da liberação lenta de potássio, utilizando materiais de baixo custo e reação simples para obtenção de um fertilizante de liberação controlada.

Os principais fertilizantes potássicos comercialmente utilizados, estão listados na Tabela 1.

Tabela 1. **Principais fertilizantes potássicos e algumas de suas propriedades.**

Fertilizante	Fórmula química	Teor de KO_2 (%)	Solubilidade em água (%)
Cloreto de potássio	KCl	58	100
Sulfato de potássio	K_2SO_4	50	100
Sulfato de potássio e magnésio	$K_2SO_42MgSO_4$	23	100
Nitrato de potássio	KNO_3	44	100

Fonte: FAGERIA, N. K.; STONE, L. F.; SANTOS, A. B. dos. Manejo da fertilidade do solo. Santo Antônio de Goiás: Embrapa Arroz e Feijão, 250 p., 2003.

O acetato de potássio não aparece na Tabela 1 como um dos principais fertilizantes potássicos, pois sua liberação de K como K_2O é de somente 38%, inferior ao KCl que é o principal fertilizante potássio e tem liberação de 58% de K_2O, dados das especificações dos fertilizantes minerais simples.(BRASIL (Anexo II), 2007)

4 MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados foram caulinita seca, proveniente da Bacia do Rio Capim do estado do Pará (PA), Brasil, acetato de potássio P.A proveniente de Vetec Química Fina e água destilada.

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Intercalação mecanoquímica a seco

Para o processo de intercalação mecanoquímica a seco foi utilizada a caulinita seca, e acetato de potássio P.A, ambos sem purificação prévia. As proporções utilizadas para tal método foram de 20% e 30% (m/m) de acetato de potássio em caulinita. De acordo com o estudo feito por Budziak-Fukamachi et al. (2007, p. 538) e Petrikoski et al (2011), o tempo de intercalação selecionado foi de 7 horas, com retirada de alíquotas em 3 horas e 5 horas para o acompanhamento da porcentagem de intercalação.

As porcentagens selecionadas para o presente estudo foram de acordo com as metodologias dos estudos feitos por Cheng et al (2010, p. 17) e Cheng et al (2010, p. 476) onde confirmaram que a melhor porcentagem entre os reagentes foi de 30%. Para a confirmação e comparação foram escolhidas as porcentagens de 20 e 30%.

Primeiramente foi pesado em uma balança analítica, 2 g de acetato de potássio e 8 g de caulinita, na proporção de 20% (m/m), ambos colocados no gral e moídos com o pistilo **(Figura 3)**. As moagens foram realizadas em um gral e pistilo de ágata, para que não ocorresse contaminação ou modificação do material. A moagem ocorreu até 7 horas, com a retirada de amostras em 3 e 5 horas para análises e acompanhamento do índice de intercalação. Na segunda etapa, 3 g de acetato de potássio foi pesado e moído com 7g de caulinita, na proporção de 30% (m/m), no gral de ágata seguindo a dinâmica anterior.

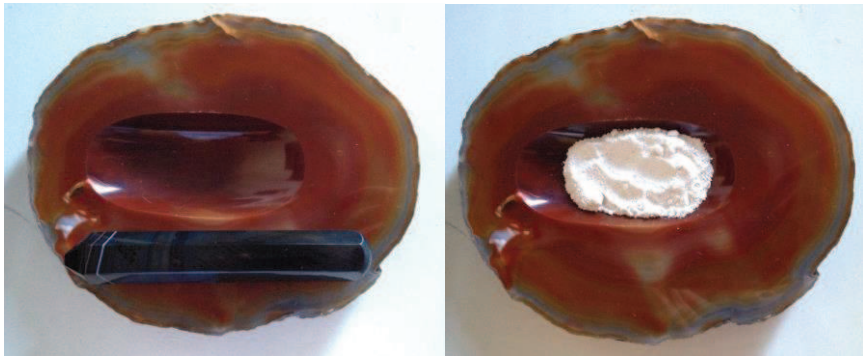

Figura 3. Fotos do gral e pistilo de ágata e dos reagentes para o processo de intercalação mecanoquímica.

Todas as amostras foram analisadas através dos métodos de caracterização propostos e seus resultados discutidos e comparados.

4.2.2 Intercalação por imersão em solução

A metodologia de intercalação em via úmida utilizou a caulinita seca e acetato de potássio P.A., ambos sem purificação prévia. As proporções utilizadas para tal método foram de 20% e 30% (m/m) de acetato de potássio em caulinita. A metodologia utilizada procedeu-se de acordo com estudos feitos por Cheng et al. (2010, p. 477)

Primeiramente 12 g de caulinita foi imerso em uma solução de KAc, 30 mL de água destilada e 3g de KAc, proporção de 20% (m/m), deixados sob agitação em temperatura ambiente durante 2 horas. Após o período de imersão e agitação o produto de intercalação foi seco a temperatura ambiente durante 72 horas para análises de caracterização.

Muitos estudos foram realizados para diversas aplicações da intercalação de compostos em caulinita. Tais estudos utilizaram diferentes tempos de agitação da caulinita nas soluções de interesse. Cheng et al (2010, p. 356) agitou a mistura da caulinita com solução de KAc durante dez minutos e adicionou a solução em um moinho de bolas por duas horas para que ocorresse a delaminação da caulinita. Todo o processo foi feito a temperatura ambiente. Xu et al (2009, p. 201) para preparar o produto de intercalação de KAc em metacaulinita moeu os reagentes com água durante 1,5 horas, para então proceder com o restante da metodologia utilizada em seu estudo. No estudo de decomposição térmica da caulinita intercalada com KAc, Cheng et al (2010, p. 17) agitou a caulinita em solução de KAc

durante 10 minutos, deixando secar a temperatura ambiente. Cheng et al (2012, p.47) para o processo de intercalação de KAc na caulinita utilizou a imersão da mesma em solução agitando por 2 horas, obtendo o produto de intercalação. Para o presente estudo foi selecionado o tempo de reação de 2 horas, para que houvesse a garantia da obtenção da intercalação.

Analogamente ao procedimento anterior foi realizada a intercalação via úmida utilizando 10,5 g de caulinita em solução de KAc (30 mL de água destilada mais 4,5 g de KAc) indicando a concentração de 30% (m/m). As demais etapas iguais as anteriores.

Após a intercalação e a secagem das amostras, procedeu-se com as análises de caracterização.

4.3 TÉCNICAS DE ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Difração de Raios X de pó (DRX)

A principal técnica de avaliação na efetividade da intercalação da caulinita com KAc é a difração de raios X. Muito se sabe sobre os arranjos atômicos e moleculares devido a essa técnica. A DRX é uma técnica que permite por meio da interpretação de seus resultados, verificar a localização de núcleos atômicos ou da densidade eletrônica, mostrando detalhes da estrutura interna dos materiais na ordem de 10^{-7} m de tamanho. Através dessa técnica é possível medir as distâncias médias entre camadas ou linhas de átomos desde que o plano se repita, determinar a orientação de um único cristal ou grão, encontrar a estrutura cristalina de um material desconhecido e medir o tamanho, a forma e a tensão interna de pequenas regiões de materiais cristalinos. Os raios-X encontram-se entre os raios gama e ultravioleta no espectro eletromagnético. (CALLISTER, 2000)

As difrações de raios X de todos os produtos de intercalação foram feitas utilizando-se um difratômetro Shimadzu, modelo XRD 7000, com fonte de radiação CuKα (lambda = 1,5418 Å). Os dados foram coletados na faixa de 2θ entre 3 e 70°. As análises foram realizadas no Departamento Acadêmico de Mecânica, UTFPR campus Curitiba. Já os difratogramas da caulinita pura e KAc puro foram realizados em um equipamento Bruker, com fonte de radiação CuKα (lambda = 1,5418 Å). Os

dados foram coletados na faixa de 2θ entre 3 e 50°, no Departamento de Química da Universidade Estadual do Centro-Oeste, Campus Guarapuava.

4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (IVTF)

As reações de intercalação foram caracterizadas através da técnica de IVTF. Todas as moléculas possuem certa quantidade de energia vibracional distribuída em sua estrutura, tal energia provoca contrações e estiramentos das ligações deformando-se em uma frequência específica. A técnica de espectroscopia no infravermelho faz com que a radiação eletromagnética irradiada nas moléculas seja absorvida quando a frequência de radiação corresponde à frequência da vibração. Sendo cada frequência característica de cada movimento vibracional. (McMURRY, 2006) A transformação matemática feita pela Transformada de Fourier no sinal de infravermelho, converte o interferograma em um espectro de absorção de energia em função da frequência. (SHRIVER E ATKINS, 2003)

A faixa do espectro eletromagnético que compreende a região do infravermelho vai de 7,8 x 10^{-7}m até 7,8 x 10^{-4}m. A quantidade de energia distribuída na estrutura das moléculas, faz com que estiramentos e contrações de ligações ou movimentação de átomos ou grupos sejam expostas e identificadas através da técnica de espectroscopia de infravermelho. (Mc MURRY, 2005)

Para a elucidação das bandas vibracionais das amostras, em várias etapas da metodologia, foram registrados os espectros de infravermelho com transformada de Fourier. A caulinita apresenta quatro grupos hidroxilas indicando quatro bandas distintas no espectro do infravermelho, três na faixa de frequência mais alta (3695, 3668 e 3650 cm^{-1}) referentes aos estiramentos das hidroxilas da superfície e outra em 3620 cm^{-1} a vibração da hidroxila interna. Após a intercalação do KAc há o surgimento de uma banda na região de 3604 cm^{-1} caracterizando a ligação da hidroxila interna com o íon acetato. A ampla faixa abaixo de 3600 cm^{-1} caracteriza as vibrações da coordenação das moléculas de água com KAc.(CHENG et al, 2012, p. 50-51) (SILVERSTEIN, WEBSTER E KIEMLE, 2005)

As medidas de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em um espectrofotômetro PerkinElmer FT-IR Spectrometer Frontier. As análises foram realizadas no modo de transmissão na faixa de 4000 a 400 cm^{-1}, com uma resolução de 4 cm^{-1} e acumulação de 16

varreduras, em pastilhas de KBr, na Central de análises da UTFPR campus Pato Branco.

4.3.3 Espectroscopia Eletrônica por Reflectância Difusa (DRUV-VIS) em amostras sólidas

A caulinita possui uma baixa capacidade de troca catiônica, porém o íon Fe(III) pode participar de sua estrutura como contaminante em substituição estrutural do Al(III). A DRUV-Vis foi utilizada para a verificação de ligações entre o material inserido com impurezas de ferro presente na caulinita, bem como no produto de intercalação. (BUDZIAK-FUKAMACHI, WYPYCH e MANGRICH, 2007, p. 537)

Para a caracterização do lote de caulinita utilizado no presente estudo a técnica de DRUV-Vis confirmará as características do reagente.

As análises de DRUV-Vis foram realizadas em um equipamento da marca Shimadzu, modelo UV – 2401 PC UV-Vis Recording Spectrophotometer, no laboratório LabPPAm, Universidade Federal do Paraná em Curitiba.

4.3.4 Análise Térmica

O conjunto de técnicas e estudo do comportamento térmico, Análise Térmica, dos materiais foi definido por Mackenzie (1979, p.1) como "*um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida, enquanto a amostra é submetida a uma programação de temperatura*".

A estabilidade térmica das amostras foi estudada pelas das técnicas de Análise Termogravimétrica (TGA), Análise de Termogravimetria Derivada (DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Análise de TGA consiste na medida da variação da massa de uma substância com a alteração da temperatura, utilizando uma programação controlada de temperatura. (HATAKEYAMA e QUINN, 1999). DTG é um tratamento matemático no qual acompanha a derivada da variação e massa de uma substância com a mudança da derivada da temperatura, ou seja, é a derivada da técnica TGA. Já a análise de DSC é uma técnica que mede a variação de entalpia de uma amostra em relação a um material de referência em função de um programa controlado de temperatura. (SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 2001, p. 864-866)

A análise térmica foi realizada em um equipamento SDT Q600 V20.9, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, uma faixa de temperatura de 30 a 1000°C, sob atmosfera de ar sintético e a massa das amostras analisadas variou entre 5 e 6 mg. As análises foram realizadas na Central de Análises, UTFPR campus Pato Branco.

Com o objetivo de aplicação em um fertilizante de liberação controlada de potássio, o estudo do comportamento térmico da caulinita pura e de seu produto de intercalação com KAc pode prever a decomposição térmica e a perda do material intercalado quando submetido a um aumento de temperatura. Tal aumento ocorre nos cultivos devido à radiação solar e condições climáticas.

4.3.5 Lixiviação

Para a simulação da lixiviação decorrente das chuvas, ensaios foram feitos com as amostras de caulinita intercalada com acetato de potássio. Para tais estudos a metodologia foi similar à realizada por Petrikoski et al (2011), onde amostras do produto de intercalação foram imersos em água destilada e permaneceram sob agitação durante 14, 24, 48 e 72 horas. No presente trabalho o início da retirada de alíquotas para a avaliação da permanência do KAc intercalado na caulinita foi de 1 hora de agitação em água destilada, pois no estudo feito por Petrikoski et al (2011) a caulinita intercalada com ureia foi adicionada a um biofilme de amido antes do estudo de lixiviação. O produto de intercalação, após a imersão em água, foi seco a temperatura ambiente e submetida à análise de DRX para a verificação da intercalação ou não do acetato de potássio da caulinita.

As análises de DRX para as amostras lixiviadas foram realizadas no Departamento Acadêmico de Mecânica, UTFPR campus Curitiba, utilizando-se um difratômetro Shimadzu, modelo XRD 7000, com fonte de radiação CuKα (lambda = 1,5418 Å). Os dados foram coletados na faixa de 2θ entre 3 e 70°.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE PÓ (DRX)

Tal técnica foi realizada para a confirmação da cristalinidade do produto de intercalação, a eficácia da metodologia utilizada, o cálculo do espaçamento basal após a inserção do reagente em estudo e o grau de intercalação para cada etapa do processo. O grau ou porcentagem de intercalação (G.I.) aparente foi calculado através da Equação 1, onde $I_{(001)produto}$ é a área integrada da intensidade do pico do produto de intercalação e $I_{(001)caulinita}$ a área integrada da intensidade do pico correspondente a caulinita pura. (CHENG et al, 2010, p. 477)

$$G.I.= [I_{(001)produto}/(I_{(001)produto} + I_{(001)caulinita}] \times 100\% \quad \text{Eq. (1)}$$

Com as análises de difração de raios X, a principal técnica de caracterização, pode-se verificar o aumento na distância interlamelar da caulinita pura e a obtenção do produto de intercalação, devido a inserção do KAc.

Utilizando os dados dos difratogramas obtidos, calculou-se o grau ou porcentagem de intercalação das amostras, através da Equação (1) e os valores encontrados dispõem-se na Tabela 2. Observa-se com os resultados do índice de reação ou porcentagem de intercalação uma maior efetividade de metodologia por imersão na porcentagem de 20%, com apenas 10% de diferença para a reação via seca em 30% dos reagentes. Os valores que se sobressaem (via úmida 20% e via seca 30%) possuem uma diferença maior entre as outras metodologias, tal diferença pode ser constatada na análise estatística.

Tabela 2. Valores obtidos para a porcentagem de intercalação nas reações mecanoquímica e por imersão, nas porcentagem de 20 e 30% em massa dos reagentes.

Amostra	Grau de Intercalação
Caulina/KAc - 20% – 3 horas de moagem	37%
Caulina/KAc - 20% – 5 horas de moagem	36%
Caulina/KAc - 20% – 7 horas de moagem	37%
Caulina/KAc - 30% – 3 horas de moagem	48%
Caulina/KAc - 30% – 5 horas de moagem	50%
Caulina/KAc - 30% – 7 horas de moagem	43%
Caulina/KAc - 20% – 2 horas de imersão	60%
Caulina/KAc - 30% – 2 horas de imersão	32%

A **Figura 4** refere-se aos difratogramas do primeiro ensaio do processo mecanoquímico da intercalação da caulinita com KAc, na proporção 20% (m/m). Pode-se observar que houve a intercalação do reagente na matriz desejada pelo aumento da distância basal e aparecimento do pico referente ao produto de intercalação em aproximadamente 6,1° de 2θ, porém ainda permaneceu caulinita pura, caracterizado pelo pico na intensidade 12,3° de 2θ.

Observa-se no difratrograma da caulinita pura a presença do pico em 24,9° de 2θ referente ao plano $d_{(020)}$. Nos difratrogramas dos produtos de intercalação o mesmo pico está presente, significando que não houve alteração na estrutura das lamelas da caulinita, somente o distanciamento das mesmas com a intercalação do KAc.

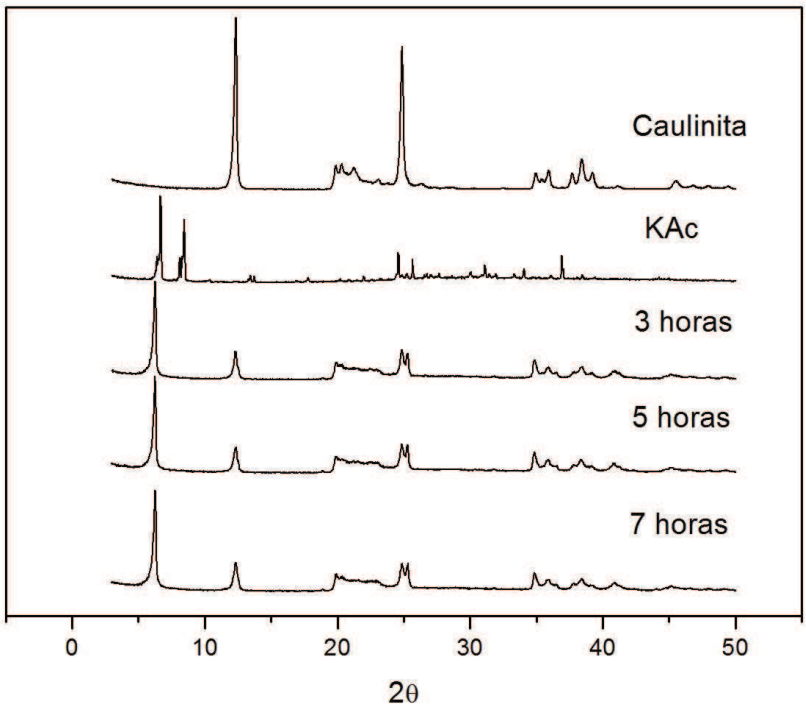

Figura 4. Difratogramas referentes à caulinita pura, KAc puro e a intercalação mecanoquímica da caulinita com KAc à 20% (m/m) nos intervalos de tempo de 3, 5 e 7 horas de moagem.

Como no método a 20% seco, a porcentagem de 30% apresentou o pico referente ao produto de intercalação mostrado no difratograma da **Figura 5**. A intensidade do pico referente ao produto de intercalação em 6,1° de 2θ porém é mais intenso na porcentagem de 30%, fato esse que pode ser atribuído a maior quantidade de acetato de potássio no processo, ou seja, maior quantidade de acetato de potássio pode ser inserido na massa de caulinita utilizada.

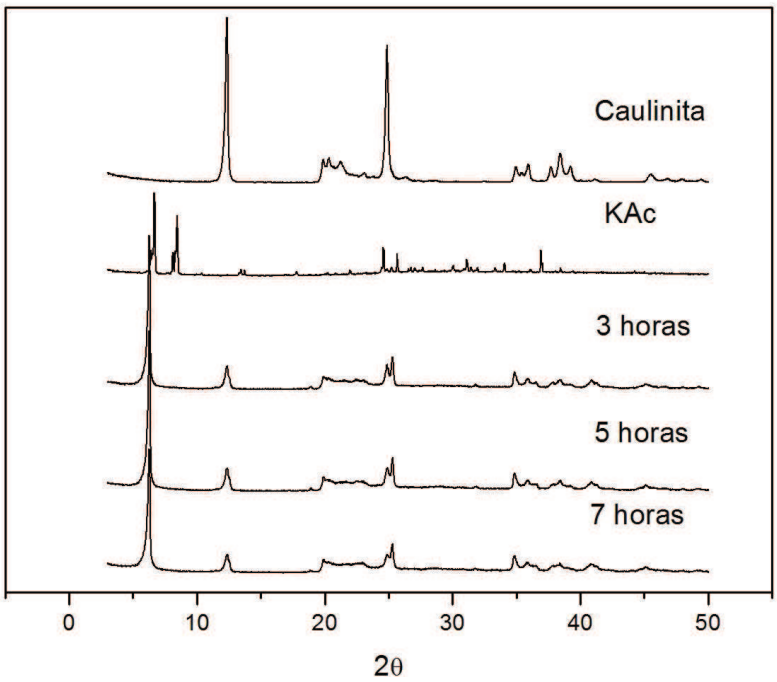

Figura 5. Difratogramas referentes à caulinita pura, KAc puro e a intercalação mecanoquímica da caulinita com KAc à 30% (m/m) nos intervalos de tempo de 3, 5 e 7 horas de moagem.

Os difratogramas das metodologias com a imersão da caulinita em solução de acetato de potássio são mostrados nas **Figuras 6** e **7**. Como na metodologia via processo mecanoquímico, pode-se observar o pico referente ao produto de intercalação em ambas as porcentagens utilizadas, ainda com a permanência de caulinita pura, porém com mais intensidade em 20%. A maior porcentagem de intercalação relacionada com maior intensidade no pico de 6,1° em 2θ ocorrem em 20%.

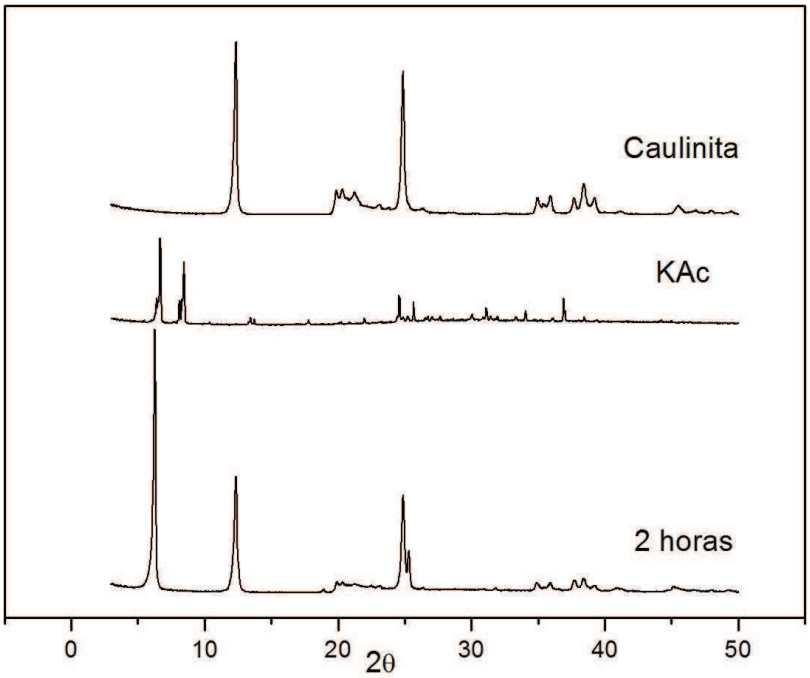

Figura 6. Difratogramas referentes à caulinita pura, KAc puro e a intercalação via úmida da caulinita com KAc à 20% (m/m) durante duas horas.

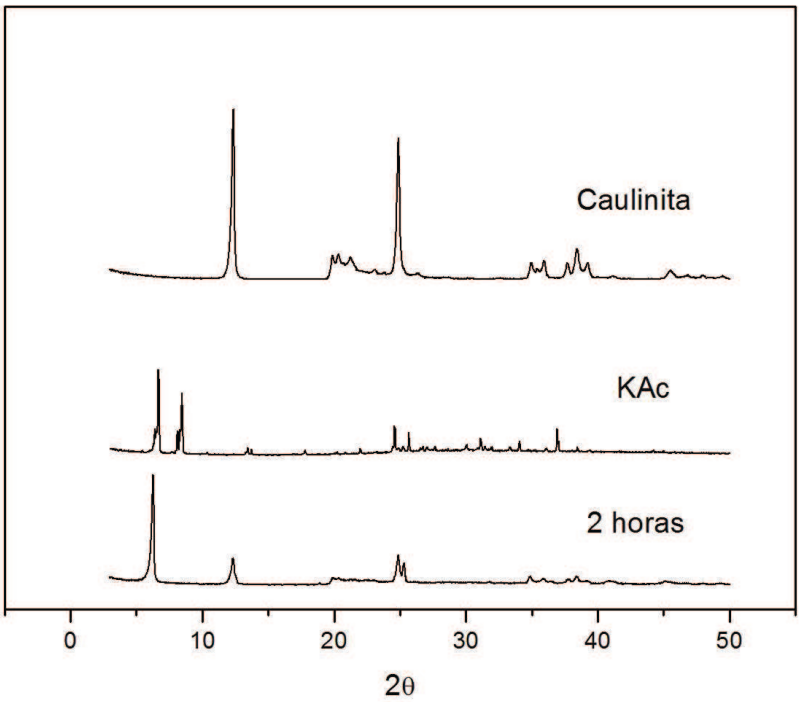

Figura 7. Difratogramas referentes à caulinita pura, KAc puro e a intercalação via úmida da caulinita com KAc à 30% (m/m) durante duas horas.

Algumas alternativas para a permanência do pico referente a caulinita pura nas amostras já intercaladas, podem ser relacionadas a quantidade de reagente não ter sido suficiente para que ocorresse a intercalação de toda a caulinita ou o tempo

de moagem foi inferior ao necessário. (XU et al., 2011 p.25)(CHENG et al., 2010, p.18)

As baixas porcentagens na intercalação pode ser atribuído pela dificuldade de intercalação do KAc em caulinita comparado a outros reagentes. A caulinita possui dois sítios de interação entre suas camadas, receptor de elétrons na camada de silicato e doador de elétrons na camada de gibsita. Moléculas como o KAc possuem somente um sítio receptor de elétrons, podendo somente esse interagir com a caulinita, em comparação por exemplo, com ureia que possui três sítios de interação de hidrogênio ao ser inserida entre as camadas da caulinita. Os sítios de interação, receptor de prótons, na molécula de KAc estão ilustradas na **Figura 8** indicados pelas setas azuis. (ORZECHOWSKI, SLONKA e GLOWINSKI, p.918, 2006). Os sítios de interação da caulinita com o acetato de potássio hidratado ou não, são de caráter ácido-base.

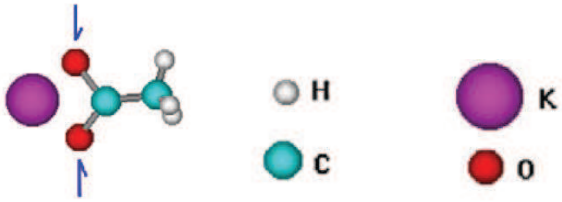

Figura 8. Representação da molécula de acetato de potássio e seus sítios de interação com as camadas da caulinita.
Fonte: Adaptado de ORZECHOWSKI, SLONKA e GLOWINSKI, p.918, 2006

Com o cálculo do índice de reação chega-se a um resultado onde se obteve maior rendimento e efetividade de reação na metodologia via úmida e não sendo possível relacionar os tempos de reação com essa maior efetividade. Juntamente com o grau de intercalação o aumento no espaçamento interplanar basal indica o processo de intercalação.

A distância no espaçamento interplanar basal antes e após a inserção do íon acetato foi calculado de acordo com a Lei de Bragg, utilizando a Equação (2). A média do aumento do espaçamento interlamelar foi de 0,67 nm ou 6,7 Å, confirmando assim que houve o processo de intercalação.

$$d_{(001)} = \lambda/2 \text{ sen}\theta \qquad \text{Eq. (2)}$$

A Tabela 3 mostra os valores do distanciamento basal calculado para a caulinita pura e para os produtos de intercalação, nas metodologias via seca e via úmida e nas porcentagens de 20 e 30% dos reagentes em massa. Em todos os produtos obtidos é possível verificar que houve então o aumento no espaço interlamelar caracterizando o processo de intercalação do KAc na caulinita. Tais valores estão de acordo dos estudos feitos por Cheng et al (2010, p.477) e Cheng et al (2012, p.49).

Tabela 3. Valores obtidos para o cálculo do espaçamento basal

Amostras	$d_{(001)}$ (nm)
Caulinita	0,72
Caulina/KAc - 20% – 3 horas de	1,39
Caulina/KAc - 20% – 5 horas de	1,39
Caulina/KAc - 20% – 7 horas de	1,39
Caulina/KAc - 30% – 3 horas de	1,43
Caulina/KAc - 30% – 5 horas de	1,39
Caulina/KAc - 30% – 7 horas de	1,43
Caulina/KAc - 20% – 2 horas de	1,39
Caulina/KAc - 30% – 2 horas de	1,39

A **Figura 9** demonstra o mecanismo de intercalação e a expansão entre as lamelas da caulinita devido à intercalação do KAc no espaço interlamelar. O espaço entre as lamelas aumenta de 0,72 nm para 1,39 nm como indicado na figura. A diferença no aumento das lamelas é de 0,67 nm após a inserção do KAc.

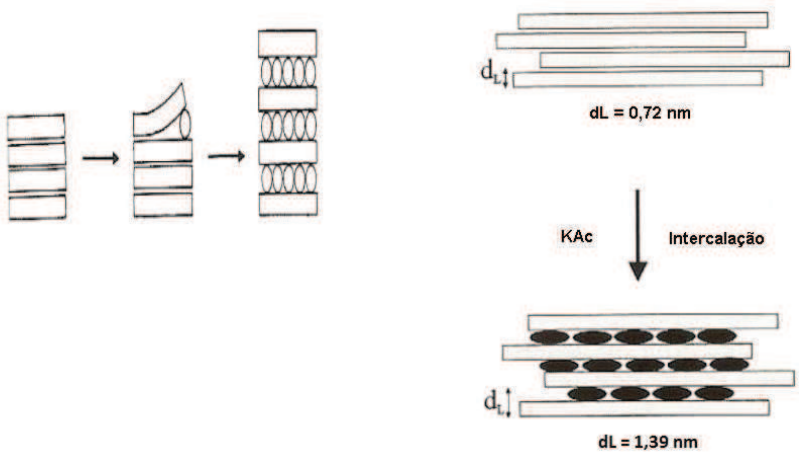

Figura 9. Esquema do processo de intercalação de KAc na matriz caulinita, indicando o distanciamento das lamelas após o mecanismo de intercalação.
Fonte: Adaptado de WASEDA, MATSUBARA E SHINODA (p.16, 2011).

5.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (IVTF)

Os espectros de FTIR estão apresentados nas **Figuras 13** a **16**, das metodologias e porcentagem de caulinita/KAc estudadas. Assim como nos difratogramas em todos os espectros é possível observar as bandas referentes aos estiramentos das hidroxilas da superfície externa e da hidroxila interna da caulinita antes e após as interações com o KAc. A tabela 4 apresenta um resumo das bandas características da caulinita e do produto de intercalação da caulinita com KAc encontrados na literatura e que foram determinadas pela técnica de IVTF nas amostras analisadas.

Tabela 4. Bandas do espectro de IVTF da caulinita, produto de intercalação e respectivas atribuições.

Banda e número de onda (cm^{-1})	Atribuição
3695, 3668, 3650	Estiramentos das hidroxilas superficiais da caulinita
3620	Estiramentos das hidroxilas internas da caulinita
1643	Referente a água na camada intermediária do produto de intercalação
1560	Estiramento antissimétrico do grupo C=O
1409	Estiramento simétrico C=O do acetato de potássio
1340	Deformação simétrica do grupo CH_3
1124	Estiramento Si-O
998 e 1031	Vibração planar do grupo Si-O-Si
912 e 943	Dobramento das hidroxilas
742 e 784	Translação das hidroxilas

Fonte: CHENG et al. (2012) e SILVERSTEIN et al. (2005)

Apos a intercalação com KAc tem-se a diminuição das bandas em 3695, 3668, 3650 cm^{-1} mas a permanência da banda em 3605 cm^{-1}, caracterizando a interação do KAc com as hidroxilas da superfície (entre as lamelas) como descrito por Cheng et al (2012). Os picos formados na região de 1600 a 1400 cm^{-1} após o mecanismo de intercalação se devem aos estiramentos simétrico e antissimétrico do grupo O-C-O inseridos entre as lamelas da matriz.

As **Figuras 13** e **14** mostram os espectros de IVTF das amostras de caulinita e KAc puros e dos produtos de intercalação da metodologia mecanoquímica. Todas as bandas mais significativas relacionadas com a intercalação do KAc na caulinita estão em destaques e confirmam junto com as análises de DRX que o método é eficaz na reação de intercalação.

De acordo com Frost et al (2003, p. 1189) as bandas em 3696, 3661 e 3616 cm^{-1} (**Figura 10 e 11**) referem-se as vibrações das hidroxilas da superfície externa da caulinita. Já a banda em 3605 cm^{-1} refere-se ao alongamento da hidroxila interna. Quando ocorre o a intercalação com o KAc observa-se a diminuição das bandas das hidroxilas externas e a permanência da banda em 3605 cm^{-1} devido a interação ácido-base e interações hidrogênio das hidroxilas internas com o íon acetato após a intercalação do KAc. Assim como no cálculo do índice de reação feito com os dados de DRX, nos espectros é possível observar também que na concentração de 30% dos reagentes ocorre uma maior interação com o KAc devido a maior diminuição das bandas característica da caulinita pura.

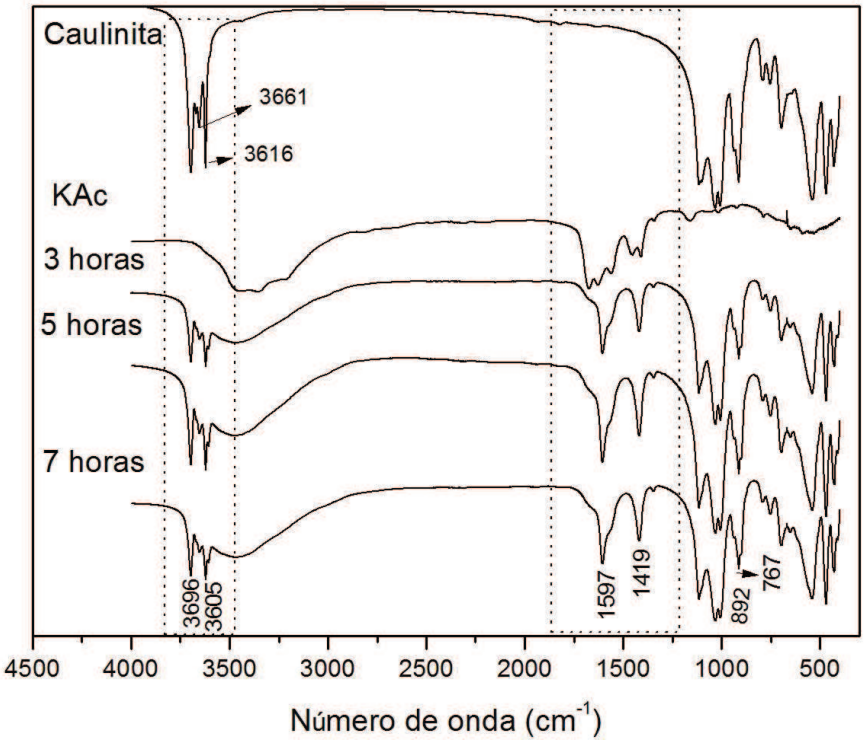

Figura 10. Espectros de IVTF referentes a intercalação de KAc em caulinita, processo mecanoquímico na proporção de 20% (m/m), nos intervalos de tempo de 3, 5 e 7 horas.

Outra informação importante obtida a partir dos espectros de IVTF é o aparecimento das bandas em 1597 cm^{-1} (**Figura 10**) e 1578 cm^{-1} (**Figura 11**) referentes ao estiramento antissimétrico do grupo O-C-O e a banda em 1419 cm^{-1} (**Figura 10**) e 1415 cm^{-1} (**Figura 11**) para a metodologia mecanoquímica, referente ao estiramento simétrico do grupo O-C-O, os quais caracterizam a interação do íon acetato com a caulinita após a intercalação.

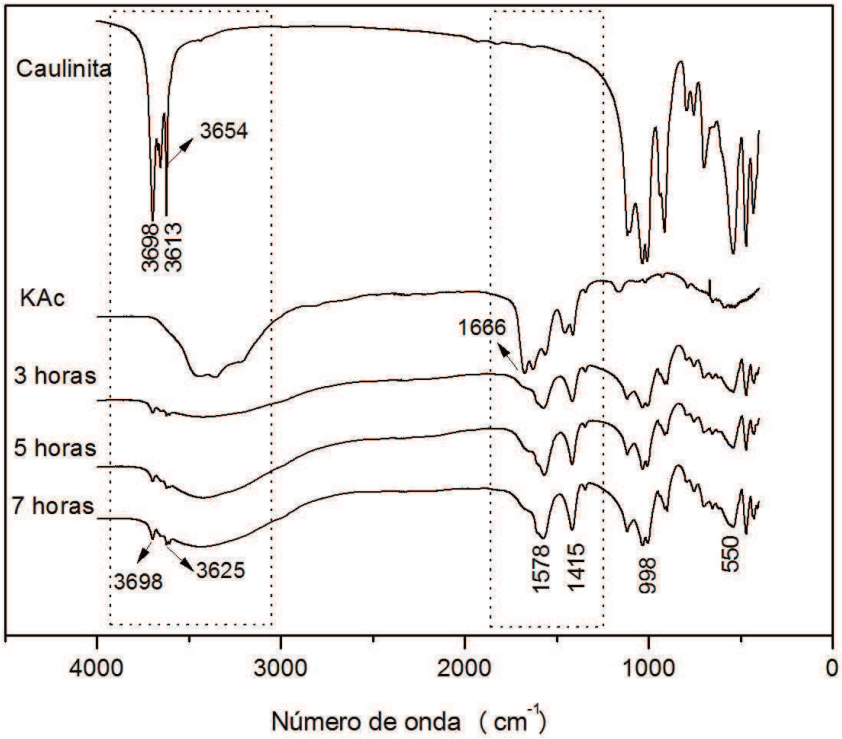

Figura 11. Espectros de IVTF referentes a intercalação de KAc em caulinita, processo mecanoquímico na proporção de 30% (m/m), nos intervalos de tempo de 3, 5 e 7 horas.

Nos espectros de IVTF obtidos para a metodologia de intercalação via úmida (**Figuras 12** e **13**), é possível observar também as bandas características as hidroxilas externas em 3696, 3649 e 3616 cm^{-1} e a banda referente a hidroxila interna em 3605 cm^{-1}. A diminuição dessas bandas e a permanência da banda em 3605 cm^{-1} indicam a interação da hidroxila interna com o íon acetato caracterizando a intercalação, porém não é possível observar uma diferença na intensidade das bandas quando comparamos a concentração dos reagentes. (FROST et al, p. 1189, 2003)

Assim como nos difratrogramas, o aumento no tempo de moagem fez com que as bandas referentes a caulinita pura sofressem uma maior diminuição quando o processo de intercalação foi realizado com 30% em massa dos reagentes.

Outra indicação do equilíbrio existente entre a água e o grupo COO^- após o processo de intercalação é o surgimento do ombro nas bandas em 1597 cm^{-1} (**Figura 10**) e 1578 cm^{-1} (**Figura 11**). A melhor interação ácido-base do KAc com a caulinita é observada na porcentagem de 30% do processo mecanoquímico, confirmado também com o cálculo grau de reação dos difratogramas obtidos para a metodologia.

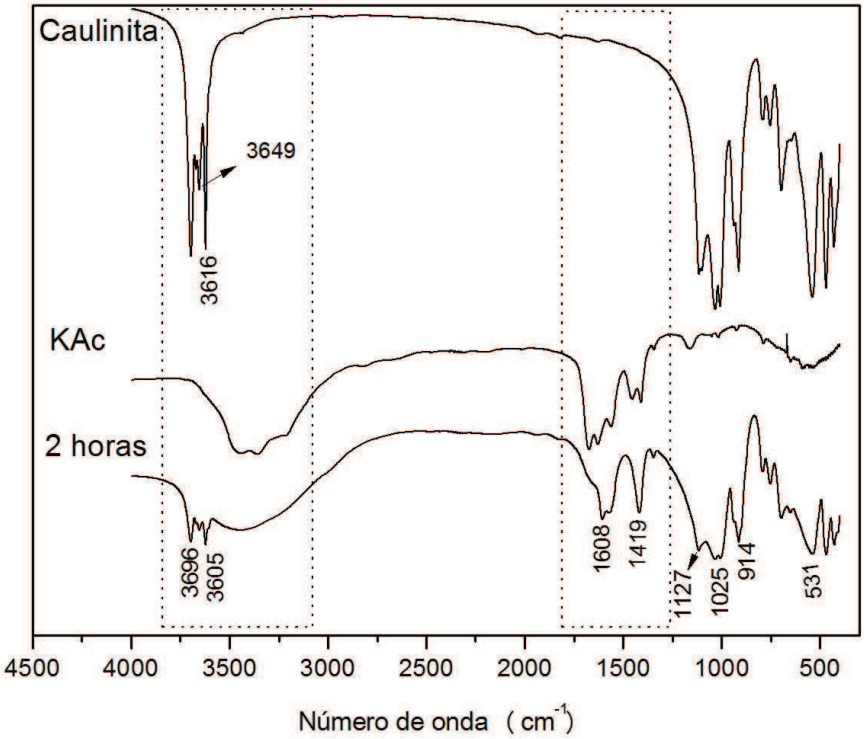

Figura 12. Espectros de IVTF referentes a intercalação de KAc em caulinita, processo por imersão de caulinta em solução de KAc, na proporção de 20% (m/m), durante 2 horas.

Assim como nos espectros da metodologia via seca, os espectros do método por imersão também se observa as bandas referentes aos estiramentos antissimétricos e simétricos do grupo O-C-O obtidos pela interação do íon acetato após a intercalação. Tais bandas aparecem em 1608 cm^{-1} (**Figura 12**) e 1586 cm^{-1} (**Figura 13**) para o estiramento antissimétrico e 1419 cm^{-1} para os dois espectros, para o estiramento simétrico, assim como na metodologia via seca.

O surgimento de um ombro próximo as bandas em 1608 cm^{-1} (**Figura 12**) e 1586 cm^{-1} (**Figura 13**), sugerem o equilíbrio formado pela água e o grupo COO^- após o processo de intercalação. Tal equilíbrio refere-se a interação ácido-base favorecida pela presença de água no meio.

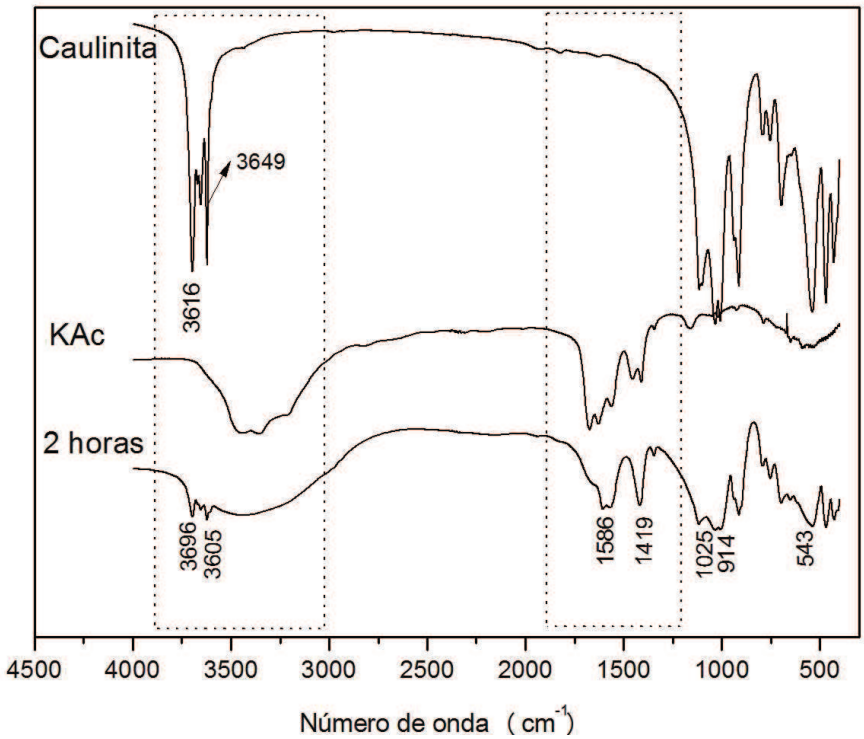

Figura 13. Espectros de IVTF referentes a intercalação de KAc em caulinita, processo por imersão de caulinta em solução de KAc, na proporção de 30% (m/m), durante 2 horas.

O alargamento das bandas em 3500 cm^{-1} em todas as amostras do produto de intercalação refere-se a grande quantidade de água presente no composto, já que o KAc o torna higroscópico, interferindo na estrutura da caulinita.(ORZECHOWSKI, SLONKA e GLOWINSKI, p.918, 2006). O alargamento da banda também se remete a água estrutural presente na matriz da caulinita.

De acordo com os resultados dos difratogramas, os espectros de IVTF para o processo via úmido indicou uma maior intensidade nas bandas referente as interações com KAc na porcentagem de 20% em massa dos reagentes. Assim como a diminuição das bandas características da caulinita pura em 1025 e 531/546 cm^{-1} é maior na mesma porcentagem.

Tais resultados indicam que com menor quantidade de reagentes e um tempo de intercalação relativamente baixo em relação ao processo mecanoquímico é possível obter o produto de intercalação de KAc em caulinita com o método úmido em 20% (m/m).

5.3 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA POR REFLECTÂNCIA DIFUSA (DRUV-VIS) EM AMOSTRAS SÓLIDAS

A caulinita, como composto lamelar, tem suas folhas constituídas por camadas de octaedros de silício e tetraedros de alumínio. As interações entre as folhas de sua composição são de caráter covalente, e interações de hidrogênio unem as várias lamelas de sua estrutura, tornando difícil o rompimento de tal interação para a inserção de moléculas no processo de intercalação. A substituição isomórfica do Si^{4+} ou do Al^{3+} em sua estrutura são raros devido à baixa capacidade de troca catiônica. (BUDZIAK-FUKAMACHI, WYPYCH e MANGRICH, p.537-541, 2007)

Estudos feitos com a caulinita proveniente da Bacia do Rio Capim no estado do Pará, por Budziak-Fukamachi, Wypych e Mangrich, 2007, detectaram por meio da técnica de Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) a presença no íon Fe^{3+} como contaminante presente na estrutura da caulinita. Outra técnica também utilizada para a confirmação do substituinte Fe^{3+} no sítio de coordenação do Al^{3+} foi DRUV-Vis, tal técnica foi realizada no presente trabalho para a avaliação da caulinita proveniente do mesmo local. Nos espectros de DRUV-Vis (Figuras 16 a 19) pode-se observar a banda característica da transferência de carga ligante→metal (O^{2-}→Fe^{3+}) que ocorre devido à presença do Fe^{3+}, tal banda ocorre em aproximadamente 260 nm. As bandas em aproximadamente 334 nm segundo estudo feito por Nicolini et al, (p.477, 2009), com a caulinita oriunda do mesmo local, caracterizam as transições $^6A_1 \rightarrow {}^4T_1(^4P)$ e no comprimento de onda por volta de 407 nm transições $^6A_1 \rightarrow {}^4E(^4D)$, do campo ligante das interações nos sítios onde estão os íons Fe^{3+}, esses mesmos resultados podem ser observados para as **Figuras 14** a **17** abaixo.

A espectroscopia eletrônica por reflectância difusa (DRUV-Vis) converte o sinal recebido de reflectância em um espectro de transmitância. Entre os modelos mais utilizados para descrever e linearizar o fenômeno da reflectância está o modelo de Kubleka-Munk, originalmente obtida por P. Kubelka e F. Munk a fim de prever as propriedades ópticas dos materiais. (CHRISTY, KVALHEIM e VELAPOLDI, p. 19-27, 1995) (LANA, HOGENKAMP e KOEHORST, p.303, 2006). Os dados de DRUV-Vis obtidos no presente estudo, foram convertidos para a função de remissão de

Kubelka-Munk dada pela equação f(KM) = $(1-R)^2/2R$ = k/s, em que R é a reflectância, k o coeficiente de absorção e s o coeficiente de dispersão. Para os espectros das **Figuras 14 a 17** foi utilizado a segunda derivada da Função Kubelka-Munk.(NICOLINI et al, p. 477, 2009)

Somente como método para avaliar as características da caulinita utilizada do presente estudo foi realizada a análise de DRUV-Vis.

É possível observar em todos os espectros de DRUV-Vis analisados as bandas características da contaminação de Fe^{3+} na caulinita proveniente da Bacia do Rio Capim-PA utilizado no presente trabalho. Os espectros da caulinita pura, KAc puro e dos produtos de intercalação via seca, em 3, 5 e 7 horas podem ser observados nas **Figuras 14)** 20% (m/m) dos reagentes e **15)** 30% (m/m) dos reagentes. Já os resultados obtidos a partir dos processos de intercalação úmido são mostrados nas **Figuras 16)** 20% (m/m) dos reagentes e **17)** 30% (m/m) dos reagentes.

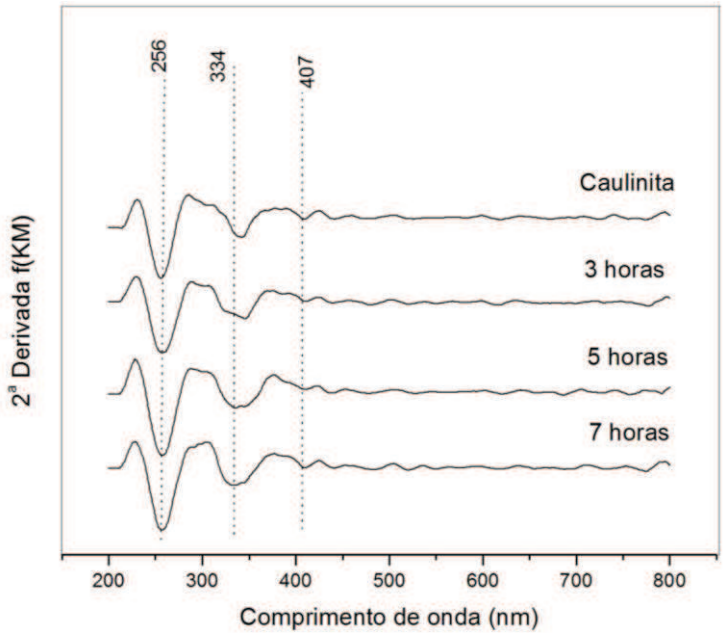

Figura 14. DRUV-Vis da Segunda Derivada da função Kubelka-Munk, de amostras de caulinita, acetato de potássio e o produto de intercalação. Processo mecanoquímico, 20% (m/m), durante 7 horas .

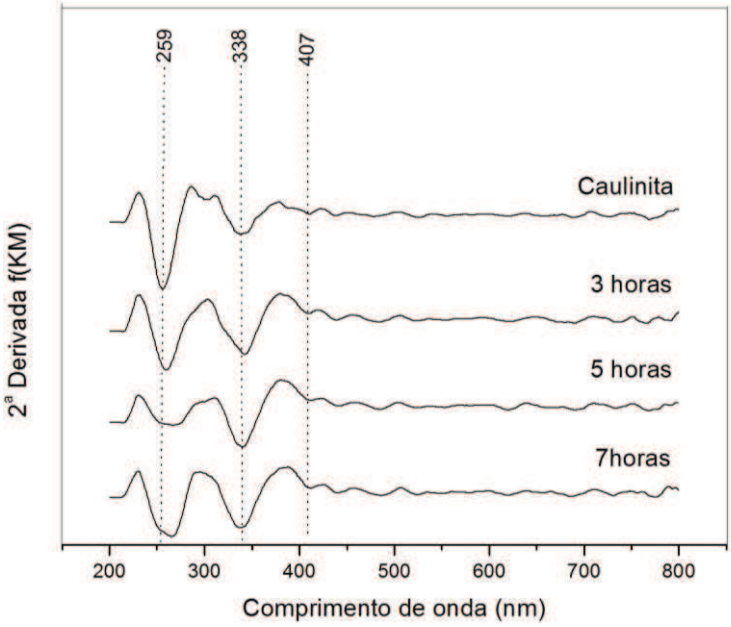

Figura 15. DRUV-Vis da Segunda Derivada da função Kubelka-Munk, de amostras de caulinita, acetato de potássio e o produto de intercalação. Processo mecanoquímico, 30% (m/m), durante 7 horas.

Nota-se que com o passar do tempo de intercalação os espectros não sofreram alteração, não havendo diminuição ou aumento do contaminante nas amostras.

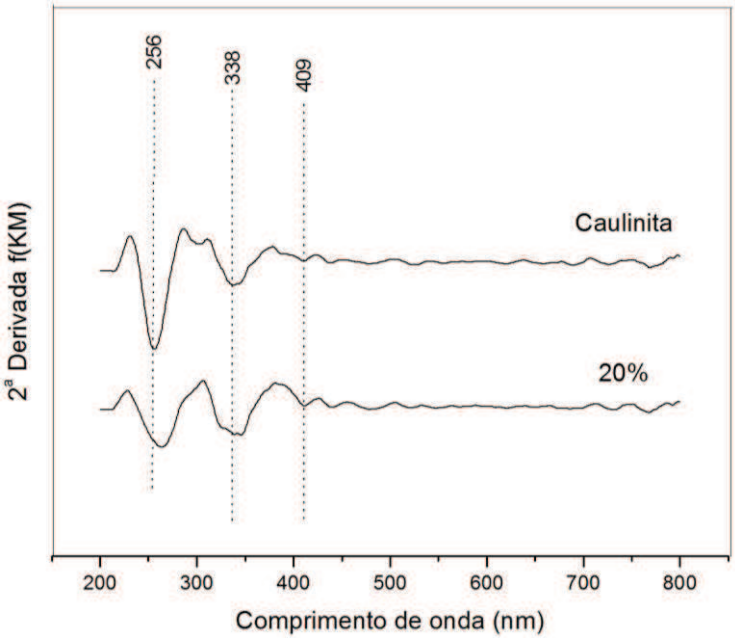

Figura 16. DRUV-Vis da Segunda Derivada da função Kubelka-Munk, das amostras de caulinita, acetato de potássio e o produto de intercalação. Processo úmido, 20% (m/m), durante 2 horas.

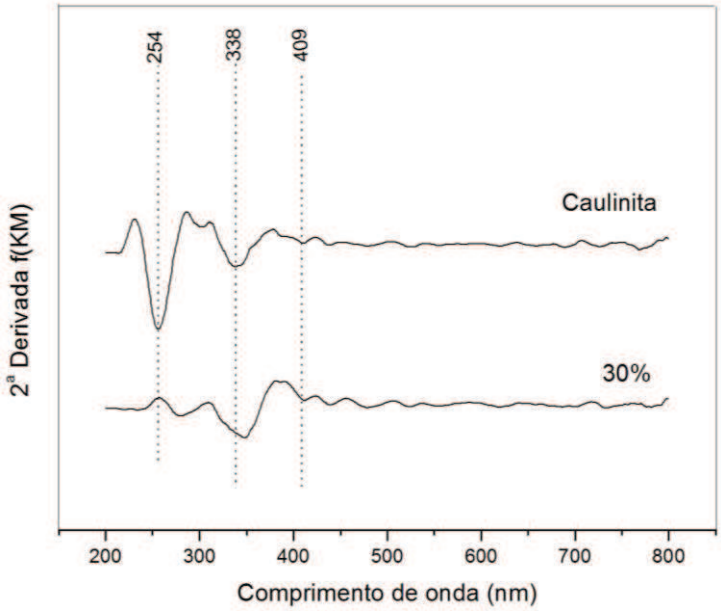

Figura 17.DRUV-Vis amostras de caulinita, acetato de potássio e o produto de intercalação. Processo úmido, 30%.

5.4 ANÁLISE TÉRMICA

O comportamento térmico traz informações importantes sobre a caulinita pura e seu produto de intercalação com KAc. Tais informações serão utilizadas no processo de aplicação do material de intercalação como um possível fertilizante potássico de liberação controlada.

A **Figura 18** mostra as curvas de DTG e TGA para a amostra de caulinita pura. Tais análises revelam um evento em 497°C referente à desidroxilação da caulinita e um evento de perda de massa. O evento que ocorre em 50°C está relacionado com a perda de água estrutural da caulinita. É possível observar um evento com menor intensidade para tal perda.

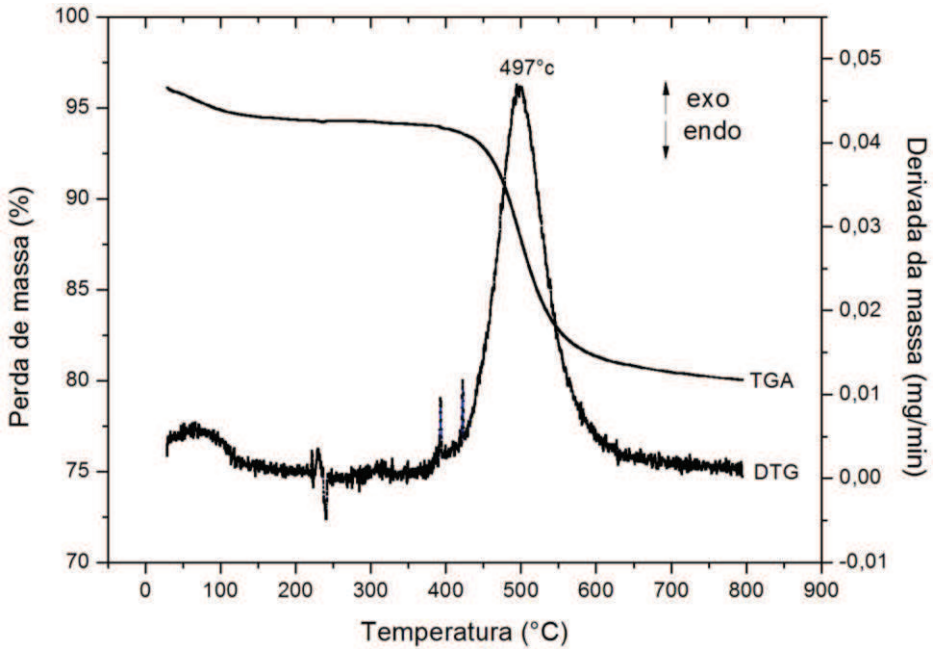

Figura 18. Curvas de DTG e TGA da caulinita pura.

As curvas DTG e TGA para as amostras intercaladas pelo método mecanoquímico mostram três eventos principais. Em 55°C para as duas concentrações de reagentes estudadas, o pico é relacionado a perda de água, porém é mais intenso na concentração de 20% (m/m) (**Figura 19**). Outro evento em 360°C para a **Figura 19** e 357°C para a amostra da **Figura 20** referente à decomposição do acetato de potássio. A mudança da curva em 300 e 400°C esta relacionada com a perda do KAc e a água associada a intercalação do mesmo, do espaço interlamelar em que foi inserido. (CHENG et al, p. 17, 2010). O último evento relacionado a descarboxilação do KAc está evidenciado em 459°C para a reação em 20% dos reagentes e em 450°C para 30%. Não é possível prever uma comparação entre as porcentagens para tal metodologia estudada, somente afirmar que o produto de intercalação é estável em até aproximadamente 300°C. Tal estabilidade mostra que para a aplicação em fertilizantes o material obtido pode ser útil, já que essa temperatura não é obtida por condições climáticas nas plantações.

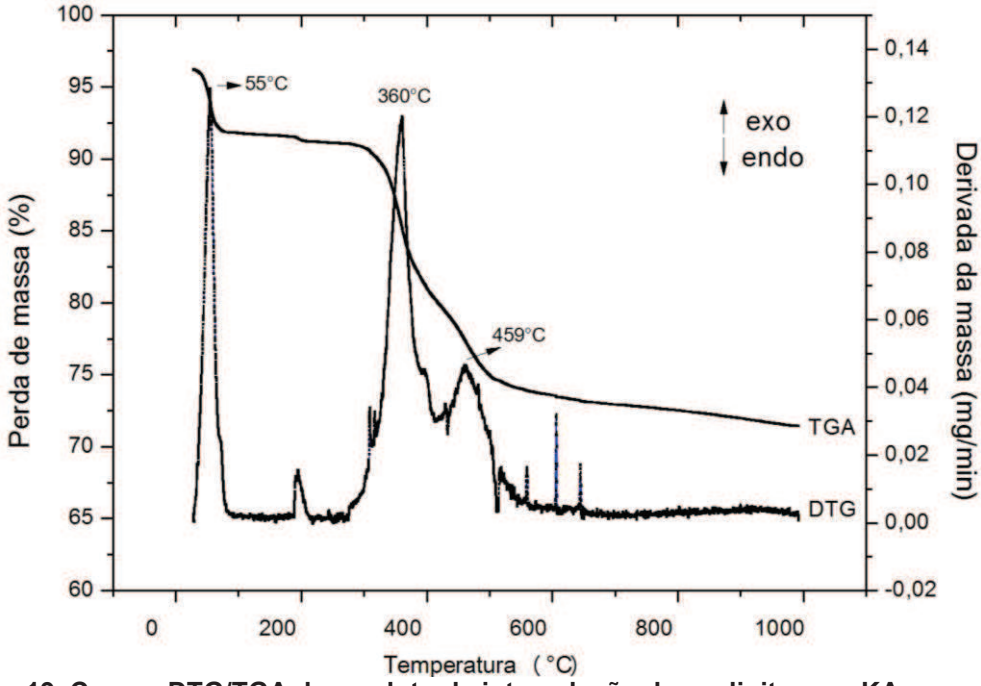

Figura 19. Curvas DTG/TGA do produto de intercalação da caulinita com KAc, processo mecanoquímico, 20% (m/m), durante 7 horas.

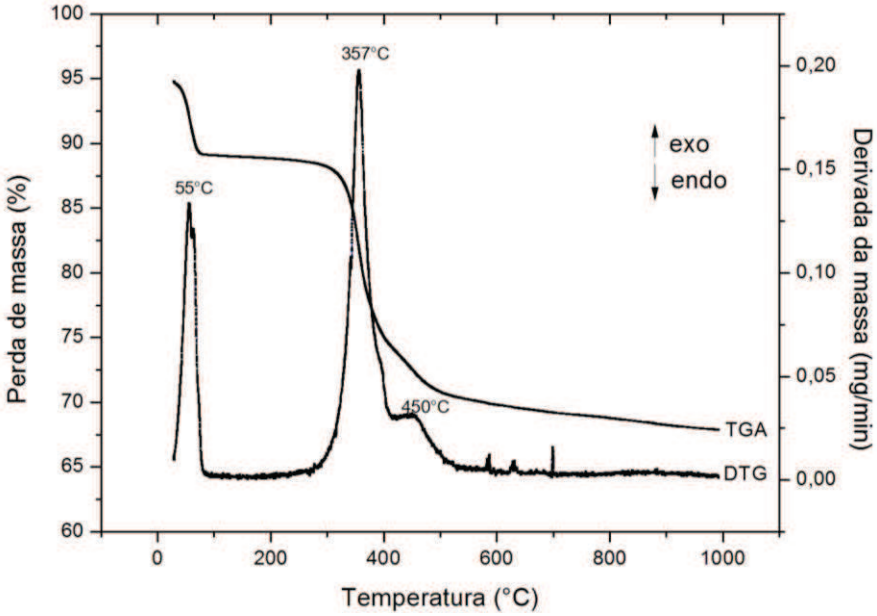

Figura 20. Curvas DTG/TGA do produto de intercalação da caulinita com KAc, processo mecanoquímico, 30% (m/m), durante 7 horas.

O mesmo foi observado para as curvas DTG e TGA para a metodologia de intercalação via úmida. Nas **Figuras 21** e **22** é possível observar o evento da remoção da água em 59°C, o evento em 370°C para a porcentagem de 20% e 376°C para 30% da concentração dos reagentes, referentes à decomposição do KAc. A diminuição expressiva de 300 a 400°C relacionada com a perda do KAc e a água associada a intercalação do mesmo. O evento relacionado com a

descarboxilação do KAc ocorre em 475°C no método por imersão com 20% (m/m) de concentração dos reagentes enquanto que para 30% (m/m) o evento ocorre em 466°C, ou seja, apesar de pouca diferença o KAc se decompõe com menor temperatura quando sua concentração é maior. Porém o cálculo do índice de reação mostrou que para a reação via úmida o máximo de intercalação foi obtido para a reação em 20% de concentração dos reagentes, por isso a temperatura de descarboxilação do KAc foi maior nessa condição.

O desaparecimento do evento em 497°Cdecorrente na caulinita pura nas análises dos produtos de intercalação referem-se a mudança de ordem estrutural na caulinita quando se dá o processo de intercalação.

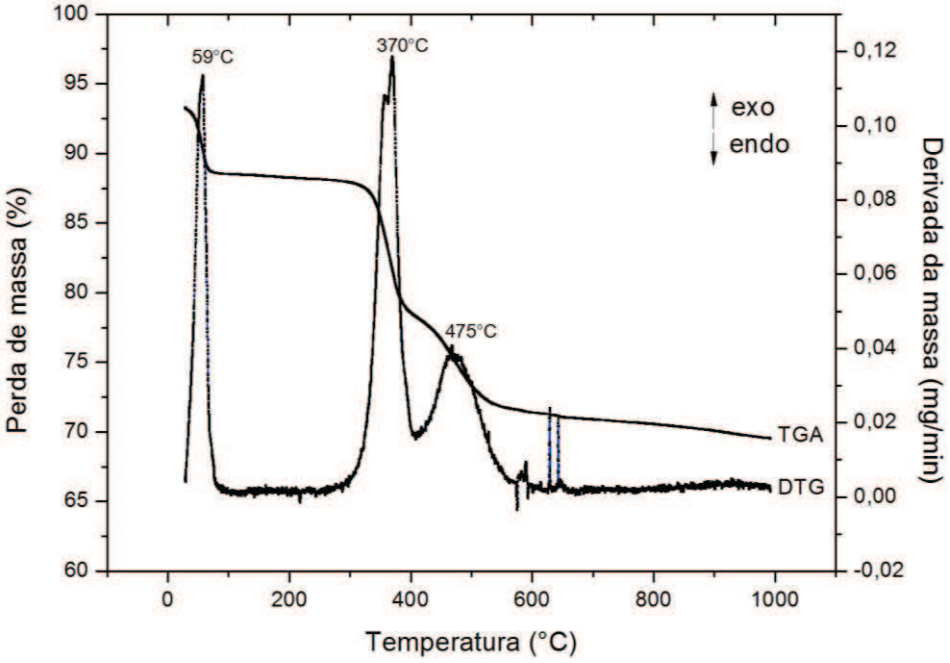

Figura 21. Curvas DTG/TGA do produto de intercalação da caulinita com KAc, processo via imersão, 20% (m/m), durante 2 horas.

As curvas de TGA e DTG estão relacionadas diretamente com a massa das amostras analisadas. Curvas de TGA, porém nos revelam características de decomposição do material e DTG relaciona os eventos térmicos com a desidratação e oxidação.

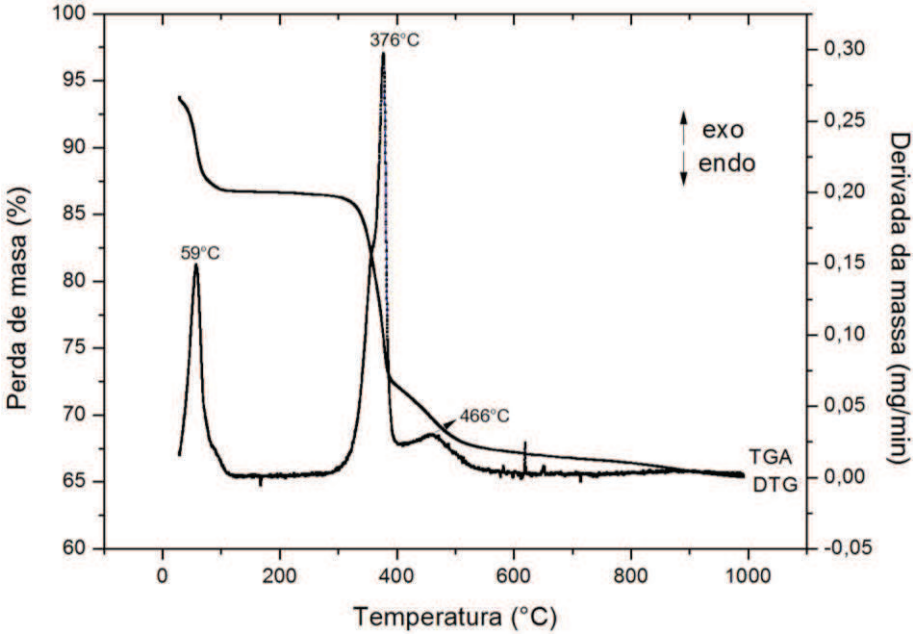

Figura 22. Curvas DTG/TGA do produto de intercalação da caulinita com KAc, processo via imersão, 30% (m/m), durante 2 horas.

A **Figura 23** mostra as curvas de DSC para os produtos de intercalação dos processos mecanoquimico e via imersão. Nas curvas da metodologia mecanoquimica em 30% (b) e via úmida 20% (c) observa-se dois eventos endotérmicos em 61°C e 358°C referentes respectivamente a decomposição da água e a decomposição do KAc no espaço interlamelar.

Observam-se com os gráficos de DSC um primeiro evento endotérmico em 61°C, em todas as amostras analisadas, referente à remoção da água presente. Nas amostras: (a), (b), (c) e (d), o evento endotérmico em aproximadamente 299°C indica a decomposição do KAc do espaço entre as lamelas da caulinita. Os eventos exotérmicos em aproximadamente 380°C referem-se à descarboxilação do KAc, tal processo ocorre em 358°C num evento endotérmico para a amostra (a). A mudança do pico de endotérmico para exotérmico, pode ser atribuída à uma decomposição oxidativa, em função da presença de oxigênio na atmosfera, tal mudança não pode ser observada para a amostra (a) o que levou a possível diminuição na temperatura de descarboxilação do KAc em relação as outras amostras. (CHENG et al, p. 17, 2010)(CHENG et al, p. 4, 2012)

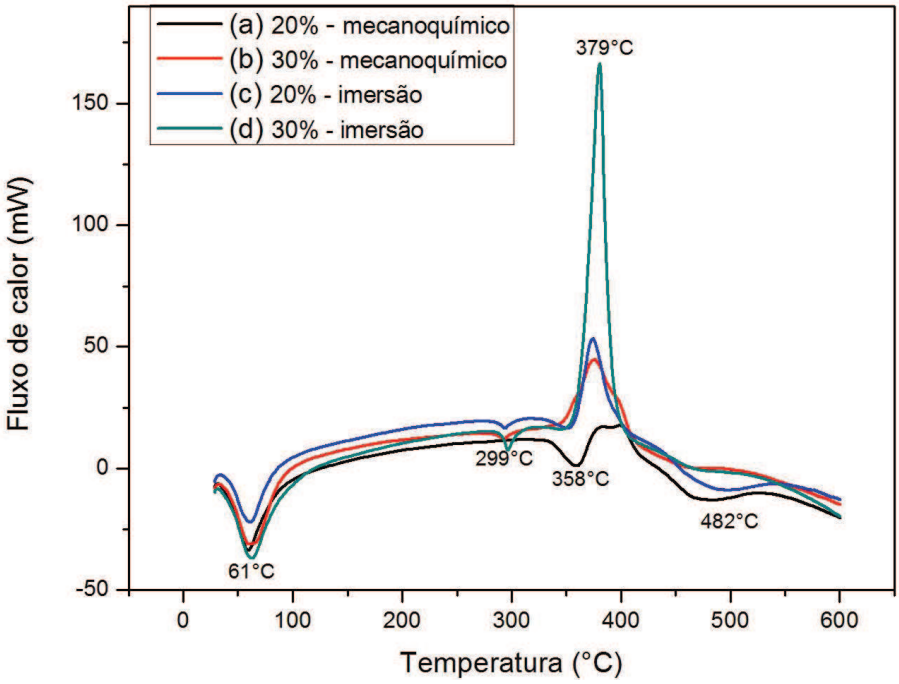

Figura 23. Curvas de DSC para os produtos de intercalação de acetato de potássio em caulinita (a) processo mecanoquímico, 20% (m/m), (b) processo mecanoquímico, 30% (m/m), (c) processo via imersão, 20% (m/m), (d) processo via imersão, 30% (m/m)

A Tabela 5 apresenta os dados da análise de DSC realizada com os produtos de intercalação das diferentes metodologias e porcentagens de reagentes. Comparando o início e fim dos eventos observa-se que a remoção da água ocorre com uma menor temperatura para as amostras do processo mecanoquímico, 20% (m/m) e via úmida, 30% (m/m). A decomposição do KAc ocorre com aproximadamente a mesma temperatura de inicio e término para todas as amostras. Já a descarboxilação do KAc ocorre com menor temperatura para a amostra do método mecanoquímico, 20% (m/m) dos reagentes e com a principal diferença na mudança do pico de exotérmico para endotérmico.

Os eventos observados em aproximadamente 482°C, para todas as amostras analisadas, sugerem a perda de hidroxilas da matriz da caulinita. Evento esse que foi observado na análise da caulinita pura em 497°C (**Figura 18**).

Tabela 5. Tabela de eventos e fenômenos da análise térmica DSC realizada com as amostras do produto de intercalação nas metodologias (a) mecanoquímica, 20% (m/m), (b) mecanoquímica, 30% (m/m), (c) via imersão, 20% (m/m) e (d) via imersão, 30% (m/m).

			Evento		Variação de entalpia	
Amostras	Pico máximo (°C)	Fenômeno	Início	Fim	Endotérmico	Exotérmico
(a)	61	Remoção da água	34°C	85°C	x	
(a)	299	Decomposição do KAc	289°C	307°C	x	
(a)	358	Descarboxilação do KAc	341°C	373°C	x	
(b)	61	Remoção da água	38°C	79°C	x	
(b)	297	Decomposição do KAc	289°C	299°C	x	
(b)	376	Descarboxilação do KAc	353°C	389°C		x
(c)	61	Remoção da água	38°C	79°C	x	
(c)	299	Decomposição do KAc	288°C	301°C	x	
(c)	374	Descarboxilação do KAc	353°C	389°C		x
(d)	61	Remoção da água	32°C	90°C	x	
(d)	299	Decomposição do KAc	287°C	306°C	x	
(d)	379	Descarboxilação do KAc	356°C	396°C		x

Todos os produtos de intercalação obtiveram um mesmo comportamento frente ao tratamento térmico, mostrando-se estável em até aproximadamente 300°C.

5.5 LIXIVIAÇÃO

Após o processo de intercalação, as amostras de maior tempo de intercalação nas metodologias mecanoquímica e por imersão foram então submetidas ao processo de lixiviação. As amostras foram submergidas em água sob agitação durante 1 hora e secas a temperatura ambiente. Os difratogramas representados na **Figura 24** mostram a análise de DRX após o processo de lixiviação.

Utilizando os difratogramas obtidos foi calculada a porcentagem de intercalação de KAc na matriz da caulinita através da Equação (1). Observa-se que as amostras das reações via seca após a lixiviação não apresentam o pico referente ao produto de intercalação (6,1° de 2θ) e nem o pico referente ao KAc puro (6,8° de 2θ), somente o pico referente a caulinita pura (12,3° de 2θ), caracterizando o material puro e com ausência do produto de intercalação com KAc. Sendo assim após a imersão das amostras em água todo o KAc intercalado foi retirado do espaço onde estava intercalado e dissolvido na água. Nas amostras intercaladas na metodologia de intercalação via úmida, obteve-se uma porcentagem de intercalação de 14% para a porcentagem de 20% (m/m) e 13% de material intercalado na porcentagem de 30% (m/m) dos reagentes.

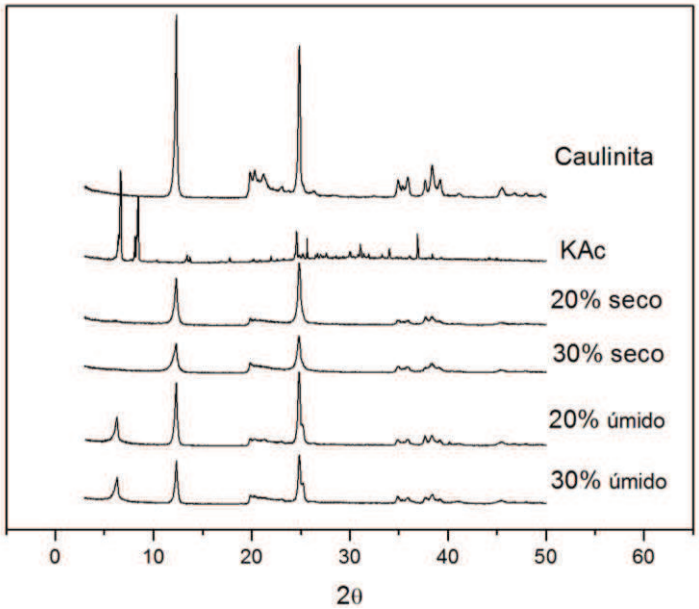

Figura 24. Difratogramas referentes ao processo de lixiviação das amostras. Submersão das amostras do produto de intercalação em água sob agitação, durante 1 hora. Amostras intercaladas via seca, 20 e 30%, moagem de 7 horas. Amostras intercaladas via úmida, 20 e 30%.

As amostras lixiviadas também foram analisadas por IVTF e seus espectros estão apresentados na **Figura 25**, neles é possível observar as duas principais regiões que caracterizam o produto de intercalação nas faixas de 3698 a 3613 cm^{-1}, referente às hidroxilas internas e externas da caulinita, e 1606 a 1415 cm^{-1}, referente aos estiramentos antissimétrico e simétrico do grupo C=O após a intercalação do KAc na caulinita. Confirmando os resultados dos difratogramas observa-se bandas com maior intensidade em 1606 e 1415 cm^{-1} para as amostras intercaladas sob imersão em solução de KAc. Ou seja, para a finalidade de maior retenção do material intercalado a reação de intercalação de imersão da caulinita em solução de KAc mostrou-se mais eficiente que a reação mecanoquímica. Mesmo após a lixiviação do produto de intercalação, uma fração do composto de interesse ainda permaneceu inserida entre as lamelas da caulinita.

Para as amostras que passaram pelo processo de intercalação via moagem a seco e posterior processo de lixiviação não foi possível observar o pico relativo ao produto de intercalação nos difratogramas. Porém as bandas referentes ao KAc em 1606 e 1415 cm^{-1} permaneceram nas análises de IVTF (**Figura 25**), indicando que o KAc foi retirado do espaço interlamelar e dissolvido em água. O que difere das amostras intercaladas pelo via imersão, os quais apresentaram o pico referente ao

produto de intercalação nos difratogramas e as bandas características da intercalação do KAc com maior intensidade nas analises de IVTF.

Outro indicativo da permanência de KAc intercalado nas amostras intercaladas via processo úmido é o surgimento do ombro na banda em 1606 cm^{-1}, indicando a interação ácido-base do KAc com a caulinita.

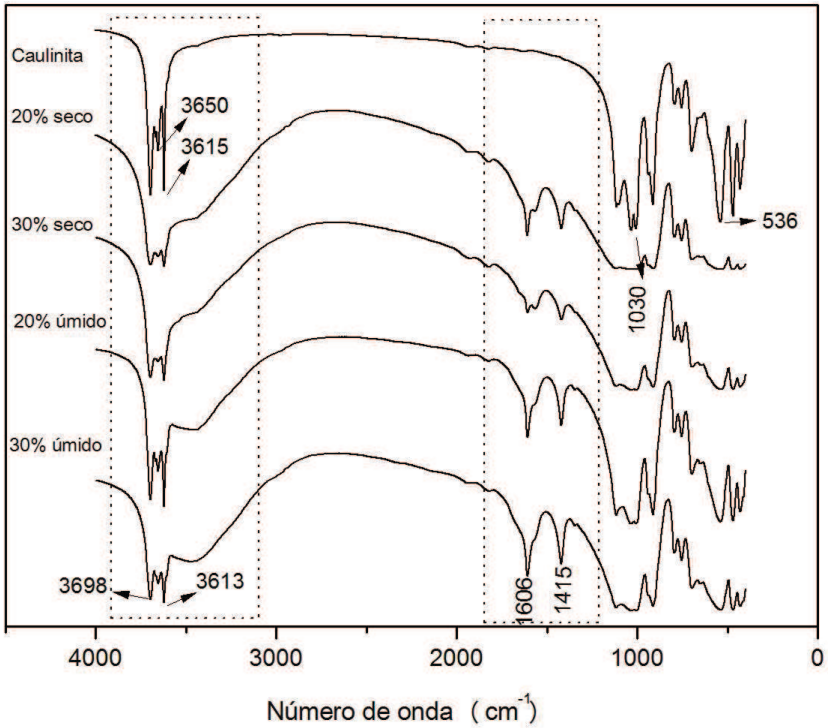

Figura 25. Espectros de IVTF para as amostras intercaladas nas metodologias mecanoquimica e por imersão e lixiviadas, nas porcentagens de 20 e 30% com o maior tempo de intercalação.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir das análises feitas e dos métodos de caracterizações, pode-se considerar que foram obtidos os produtos de intercalação de KAc em caulinita a partir das técnicas de moagem a seco dos reagentes e imersão da caulinita em solução de KAC. Obteve-se uma diferença significativa entre as duas metodologias estudadas com uma maior eficiência, mostrado pela maior porcentagem no índice de reação calculado, quando utilizado o método via úmido. A distância interlamelar dos produtos obtidos estão de acordo com o aumento do espaço interplanar basal da caulinita pura quando há a inserção do KAc entre suas lamelas que é de 0,67 nm indicando assim que o processo de intercalação foi efetivo. A partir das análises de DRUV-Vis observou-se que a caulinita utilizada no presente trabalho, proveniente do Rio Capim – PA, apresenta Fe^{3+} como contaminante em sua estrutura, confirmado pelo estudo de Budziak-Fukamachi, Wypych e Mangrich (2007) com o reagente oriundo do mesmo local. Espectros de IFTV apresentaram as bandas características da caulinita e KAc puros, bem como as bandas surgidas com o processo de intercalação do material de interesse.

O estudo do comportamento térmico mostrou uma avaliação importante do material obtido para sua aplicação de interesse em fertilizantes de liberação controlada, sua estabilidade é mantida até 300°C, o que para as condições climáticas nos cultivos é um valor superior ao normal. Após a lixiviação obteve-se ainda KAc intercalado na matriz da caulinita quando a metodologia de intercalação utilizada foi de imersão em solução. Tal resultado juntamente com a avalição térmica determina que as melhores condições para a obtenção de um material a ser utilizado em um fertilizante de liberação lenta de potássio é a intercalação de KAc em caulinita, sob imersão em uma solução de 20% em massa dos reagentes. Essas condições tornam o processo de preparo do material com menor custo e tempo de reação, barateando o produto final com um consumo consciente e econômico dos reagentes.

7 REFERÊNCIAS

BRASIL. Decreto nº 4.954, de 14 de janeiro de 2004. Aprova o Regulamento da Lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980, que dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes ou biofertilizantes destinados à agricultura, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**. Brasília, 14 de janeiro de 2004. Disponivel em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2004/decreto/d4954.htm>. Acessado em: 10 de outubro. 2014.

BRASIL. Anexo II. Instrução Normativa nº 5, de 23 de fevereiro de 2007. *ESPECIFICAÇÕES DOS FERTILIZANTES MINERAIS SIMPLES.* **Diário Oficial da União**. Brasília, 1 de março de 2007. Disponível em: < http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=recuperarTextoAtoTematicaPortal&codigoTematica=1229260>. Acessado em: 05 de novembro de 2014.

BUDZIAK-FUKAMACH, Cristiane R.; 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.** n. 313, p. 537–541, 2007.

CALLISTER Jr., W. D.; Materials Science and Engineering: an introduction. 5 ed. New York: John Wiley and Sons, 2000.

CHENG, Hongfei; LIU, Qinfu; CUI, Xiaonan; ZHANG, Qian; ZHANG, Zhiliang; FROST, Ray L. Mechanism of dehydroxylation temperature decrease and high temperature phase transition of coal-bearing strata kaolinite intercalated by potassium acetate. **Journal of Colloid and Interface Science**. v 376, p. 47-56, 2012.

CHENG, Hongfei; LIU, Qinfu; YANG, Jing; ZHANG, Qian; FROST, Ray L. Thermal behavior and decomposition of kaolinite–potassium acetate intercalation composite. **Thermochimica Acta**. v. 503-504, p. 16-20, 2010.

CHENG , Hongfei ; LIU, Qinfu ; YANG ,Jing ; DU, Xiaoman ; FROST ,Ray L. Influencing factors on kaolinite–potassium acetate intercalation complexes. **Applied Clay Science**. v 50, p. 476-480, 2010.

CHENG, Hongfei; LIU, Qinfu; ZHANG, Jinshan; YANG, Jing; FROST, Ray L. Delamination of kaolinite–potassium acetate intercalates by ball-milling. **Journal of Colloid and Interface Science**. v.348, p.355–359, 2010.

CHENG, Hongfei; LIU, Qinfu; YANG, Jing; MA, Songjiang; FROST, Ray L.. The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes-A review. **Thermochimica Acta**. v. 545, p. 1– 13, 2012.

CHRISTY, Alfred A.; KVALHEIM, Olav M.; VELAPOLDI, Rance A. Quantitative analysis in diffuse reflectance spectrometry: A modified Kubelka-Munk equation. **Vibrational Spectroscopy.** v. 9, p.19-27, 1995.

FAGERIA, N. K.; STONE, L. F.; SANTOS, A. B. dos. Manejo da fertilidade do solo. Santo Antônio de Goiás: **Embrapa Arroz e Feijão**, 250 p., 2003.

FRANCO, F.; PÉREZ-MAQUEDA, L.A.; PÉREZ-RODRÍGUEZ, J.L. The effect of ultrasound on the particle size and structural disorder of a well-ordered kaolinite. **Journal of Colloid and Interface Science**. v.274, p. 107–117, 2004.

FROST, Ray L.; KRISTOF, Janos; MAKO, Eva; KLOPROGGE, J. Theo. Modification of the Hydroxyl Surface in Potassium-Acetate-Intercalated Kaolinite between 25 and 300 °C. **Langmuir.** n. 16, p. 7421-7428, 2000.

FROST, Ray L; KRISTOF, Janos; MAKO, Eva ; HORVATH, Erzsebet. A DRIFT spectroscopic study of potassium acetate intercalated mechanochemically activated kaolinite. **Spectrochimica Acta Part A**. v 59, p. 1183-1194, 2003.

FROST, Ray L.; KRISTOF, Janos; SCHMIDT, Jolene M.; KLOPROGGE, J. Theo. Raman spectroscopy of potassium acetate-intercalated kaolinites at liquid nitrogen temperature. **Spectrochimica Acta Part A.** v.57,p.603–609, 2001.

GARDOLINSKI , José E.; WYPYCH, Fernando. Esfoliação e hidratação da caulinita após intercalação com uréia. ***Quim. Nova,*** v. 24, n. 6, p.761-767, 2001.

GIERTH, Markus; MASER, Pascal. Potassium transporters in plants – Involvement in K^+ acquisition, redistribution and homeostasis. **FEBS Letters**.v. 581, p. 2348–2356, 2007.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F.X.. Thermal Analysis- Fundamentals and Applications to Polymer Science. 2 ed. Chichester. Ed. John Wiley and Sons. 1999.

JALALI, M. Multivariate Statistical Analysis of Potassium Status in Agricultural Soils in Hamadan, Western Iran. **Pedosphere.** v. 20, p. 293–303, 2010

KLEIN, Cornelis; HURLBUT, Corneluis S. Jr. **Manual de Mineralogía**. 4. ed. Barcelona: Ed. Reverté, S.A., 2008.

LANA, M.M.; HOGENKAMP, M. e KOEHORST, R.B.M. Application of Kubelka–Munk analysis to the study of translucency in fresh-cut tomato. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**. v. 7, p.302–308, 2006).

LIANG, Rui; LIU, Mingzhu; WU, Lan. Controlled release NPK compound fertilizer with the function of water retention. **Reactive & Functional Polymers.** v.67 , p. 769–779, 2007.

MACKENZIE, R. C. Nomenclature in termal analysis, part IV. **Thermochimica Acta**, v.28, p.1-6, 1979.

MAKÓ, Eva; RUTKAI, Gabor; KRISTOF, Tamas. Simulation-assisted evidence for the existence of two stable kaolinite/potassium acetate intercalate complexes. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 349, p.442–445, 2010.

MATUSIK , Jakub; KŁAPYTA, Zenon. Characterization of kaolinite intercalation compounds with benzylalkylammonium chlorides using XRD, TGA/DTA and CHNS elemental analysis. **Applied Clay Science**. v. 83–84, p. 433–440, 2013.

MCMURRY, John. **Química Orgânica**. 6 ed. São Paulo: Ed. THOMSON, 2006.

MURRAY, Haydn H..Overview – Clay mineral applications. **Applied Clay Science**. v. 5, p. 379-395, 1991.

NEVES, Paulo C. P das.; SCHENATO, Flávia; BACHI, Flávio A. **Introdução à mineralogia prática.** 2. ed. Canoas: Ed. ULBRA, 2008.

NICOLINI, Keller Paulo; FUKAMACHI, Cristiane Regina Budziak; WYPYCH, Fernando; MANGRICH, Antonio Salvio. Dehydrated halloysite intercalated mechanochemically with urea: Thermal behavior and structural aspects. **Journal of Colloid and Interface Science**. v.338, p. 474–479, 2009.

ORZECHOWSKI, K.; SLONKA, T.; GLOWINSKI, J.. Dielectric properties of intercalated kaolinite. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. n. 67, p. 915–919, 2006.

OUVRARD, Guy; GUYOMARDT, Dominique. Intercalation Chemistry. **Current Opinion in Solid State & Materials Science.** v.1, p. 260-267, 1996.

PETRIKOSKI, Ana Paula; BORGES, Roger; MARQUES, Patrícia Teixeira; BUDZIAK-FUKAMACHI, Cristiane Regina . Estudos preliminares do desenvolvimento de um fertilizante de liberação lenta de nitrogênio recoberto a partir de fonte biodegradável de polímero**. Synergismus Scyentifica UTFPR** , Pato Branco, v.06, 2011

PINO, J.S. Notario Del; PADRÓN, I.J. Arteaga; MARTIN, M.M. Gonzdlez; HERNDNDEZ, J.E. Garcfa. Phosphorus and potassium release from phillipsite-based slow-release fertilizers**. Journal of Controlled Release**. v.34, p.25-29, 1995.

POPP, José Henrique. Geologia Geral. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2010.

RASHIDZADEH, Azam; OLAD, Ali. Slow-released NPK fertilizer encapsulated by NaAlg-g-poly(AA-co-AAm)/MMT superabsorbent nanocomposite. **Carbohydrate Polymers**. v. 114, p. 269–278, 2014.

ROSOLEM, Ciro A.; VICENTINI, João Paulo T. M. M.; STEINER, Fábio. Suprimento de potássio em função da adubação potássica residual em um latossolo vermelho do cerrado. R. Bras. Ci. Solo. v.36, p.1507-1515, 2011.

SANTOS, P. S. Ciência e tecnologia de argilas. Revisada e ampliada. Editora Edgard Blucher. São Paulo, v.1,. p.498-510, 1989.

SHRIVER, D. F. e ATKINS, P. W.. **Química Inorgânica**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2003.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David. **Identification of Organic Compounds.** 7 ed. United States of America: Ed. John Wiley & Sons, ICN. 72-108, 2005.

SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; NIEMAN, Timothy A.. **Principios de Analisis Instrumental**. Traducido de 5. ed. Em inglês de Principles of Instrumental Analysis. España: Concepción Fernández Madrid, 2001.

SIMONSSON, M.; ANDERSSON, S.; ANDRIST-RANGEL , Y.; HILLIER, S.; MATTSSON, L.; ÖBORN, I.. Potassium release and fixation as a function of fertilizer application rate and soil parent material. **Geoderma**. v. 140, p. 188–198, 2007.
THENG, B.K.G.. Polymer – Clay Nanocomposites. **Developments in clay science**. v.4, p. 201-241, 2012

WADA, Koji. Lattice expansion of kaolin minerals by treatment with potassium acetate. **The American Mineralogist.** v. 46, p. 78-91, 1961.

WASEDA, Yoshio; MATSUBARA, Eiichiro; SHINODA, Kozo. X-Ray Diffraction Crystallography. Japan: Ed. Springer. 2011.

WERLE, Rodrigo; GARCIA, Rodrigo A.; ROSOLEM, Ciro A.. Lixiviação de potássio em função da textura e da disponibilidade do nutriente no solo. **R. Bras. Ci. Solo**. v.32, p. 2297-2305, 2008.

WU, Lan; LIU, Mingzhu. Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention. **Carbohydrate Polymers**. v. 72, p. 240–247, 2008.

XU, Hongliang; WANG, Meng; LIU, Qinfu; CHEN, Deliang; WANG, Hailong; YANG, Kaijun; LU, Hongxia; ZHANG, Rui; GUAN, Shaokang. Stability of the compounds obtained by intercalating potassium acetate molecules into kaolinite from coal measures. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. v.72, p.24–28, 2011.

XU, Tao; HAN, Wei; CHEN, Jing-Zhong; LI, Zhen; ZOU, Tao. Preparation of potassium acetate intercalated metakaolinite. Applied Clay Science. v. 45, p. 201–205, 2009.

YUAN, Wenyi ; SOLIHIN; ZHANG, Qiwu; KANO, Junya ; SAITO, Fumio . Mechanochemical formation of K–Si–Ca–O compound as a slow-release fertilizer. **Powder Technology**. v.260, p. 22–26, 2014.

ZHANG, Jinshan; CHENG, Hongfei; LIU, Qinfu; HE, Junkai; FROST, Ray L. Mid-infrared and near-infrared spectroscopic study of kaolinite-potassium acetate intercalation complex. **Journal of Molecular Structure.** v. 994, p. 55-60, 2011**.**

ZÖRB, Christian; SENBAYRAM, Mehmet; PEITER, Edgar. Potassium in agriculture – Status and perspectives. **Journal of Plant Physiology**. v. 171, p.656–669, 2014.