

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

**Sal básico lamelar de cobre e zinco intercalado com ânions borato: síntese,
caracterização e aplicabilidade agronômica**

Laís Quintão Castro
Magister Scientiae

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2025**

LAÍS QUINTÃO CASTRO

Sal básico lamelar de cobre e zinco intercalado com ânions borato: síntese, caracterização e aplicabilidade agronômica

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientador: Gustavo Franco de Castro

Coorientadores: Fabiane C. Ballotin
Jairo Tronto

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2025**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

C355s
2025
Castro, Laís Quintão, 1996-
Sal básico lamelar de cobre e zinco intercalado com ânions borato: síntese, caracterização e aplicabilidade agronômica / Laís Quintão Castro. – Viçosa, MG, 2025.
1 dissertação eletrônica (55 f.): il. (algumas color.).

Inclui apêndices.

Orientador: Gustavo Franco de Castro.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Agronomia, 2025.

Referências bibliográficas: f. 45-50.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2025.366>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Adubos e fertilizantes. 2. Fertilizantes de liberação lenta. 3. Sustentabilidade. 4. Micronutrientes. I. Castro, Gustavo Franco de, 1989-. II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Agronomia. Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia. III. Título.

CDD 22. ed. 631.8

Bibliotecário(a) responsável: Bruna Silva CRB-6/2552

LAÍS QUINTÃO CASTRO

Sal básico lamelar de cobre e zinco intercalado com ânions borato: síntese, caracterização e aplicabilidade agronômica

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 25 de fevereiro de 2025.

Assentimento:

Laís Quintão Castro
Autora

Gustavo Franco de Castro
Orientador

Essa dissertação foi assinada digitalmente pela autora em 09/06/2025 às 10:20:16 e pelo orientador em 10/06/2025 às 16:53:59. As assinaturas têm validade legal, conforme o disposto na Medida Provisória 2.200-2/2001 e na Resolução nº 37/2012 do CONARQ. Para conferir a autenticidade, acesse <https://siadoc.ufv.br/validar-documento>. No campo 'Código de registro', informe o código **LJIU.WVA4.5CVQ** e clique no botão 'Validar documento'.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, pela vida e saúde.

Às minhas filhas. Maria, que me acompanhou desde o primeiro momento (ainda na barriga), mesmo pequena e sem compreender, me deu forças para seguir. E Cecília, que veio para nos completar e dar mais disposição no fim dessa jornada.

Ao Italo, meu marido, por ser meu maior incentivador e apoiador.

Aos meus pais, José Epifânio e Claudina, e ao meu irmão, André, pela torcida constante.

À Universidade Federal de Viçosa, por ser minha casa há tantos anos e pela formação de excelência.

Ao Prof. Gustavo, pela orientação, paciência e ensinamentos durante todo o desenvolvimento do trabalho.

À todos os envolvidos na pesquisa, que se fizeram presentes quando precisei me afastar e foram meus braços e mãos no processo.

Este trabalho foi realizado com o apoio das seguintes agências de pesquisa brasileiras: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

RESUMO

CASTRO, Laís Quintão, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2025. **Sal básico lamelar de cobre e zinco intercalado com ânions borato: síntese, caracterização e aplicabilidade agronômica.** Orientador: Gustavo Franco de Castro. Coorientadores: Fabiane Carvalho Ballotin e Jairo Tronto.

Cobre (Cu), zinco (Zn) e boro (B) são essenciais para as plantas e pequenas variações em suas concentrações no solo podem causar deficiências ou toxicidade, comprometendo a produtividade e a qualidade dos alimentos. O desenvolvimento de materiais capazes de fornecer nutrientes de forma eficiente, minimizando perdas e aumentando sua disponibilidade para as plantas, representa uma alternativa sustentável e promissora para a agricultura. Os Sais Básicos Lamelares (SBLs) podem ser uma alternativa de fertilizante de liberação lenta capaz de reduzir a necessidade de fertilizantes convencionais, uma vez que podem facilitar a absorção e aproveitamento de nutrientes no solo. Sugere-se que os SBLs podem reduzir a lixiviação no solo, diminuir a toxicidade e aumentar a absorção pelas plantas. Desta forma, este trabalho tem os seguintes objetivos: sintetizar e caracterizar um SBL de Cu e Zn intercalado com ânion borato; analisar sua dinâmica no solo, com relação à liberação e lixiviação dos micronutrientes; e avaliar seu uso como fertilizante alternativo em comparação às fontes convencionais. Os materiais produzidos foram caracterizados por difração de raios X (DRXP), espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise química elementar. Em laboratório, foi realizado estudo de liberação composto por fontes solúveis de cada micronutriente: ácido bórico (H_3BO_3), sulfato de Cu ($CuSO_4$) e sulfato de Zn ($ZnSO_4$), e fontes não solúveis como ulexita, óxido de Cu (CuO) e óxido de Zn (ZnO), um controle, e o SBL sintetizado (CuZn- BO_3 -SBL). O teste foi realizado com 2 pHs tamponantes (5,5 e 7,5) e coletadas alíquotas em doze momentos distintos (0,25; 0,50; 0,75; 1; 1,5; 2; 4; 6; 12; 24; 48 e 72 h. Em laboratório, foi realizado estudo de lixiviação em coluna de solo, usando um Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico arenoso com pH ajustado para 5,5 e 7,5. As avaliações do lixiviado ocorreram nos dias 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 40 de incubação do solo, utilizando as mesmas fontes supracitadas. Um experimento em casa de vegetação com cultivos sucessivos de milho e girassol foi conduzido utilizando um esquema fatorial 2x4 com 4 repetições. Os fatores em estudo foram: dois níveis de pH do solo (5,5 e 7,5); 3 fontes para cada micronutriente ($CuSO_4$, CuO e SBL para o Cu; $ZnSO_4$, ZnO e SBL para o Zn; e H_3BO_3 , Ulexita e SBL para o

B), um tratamento controle sem aplicação dos micronutrientes e 4 repetições. A caracterização química por DRXP, FTIR e MEV mostrou que o método de síntese utilizado foi eficiente, produzindo um material adequado para o uso como fertilizante de liberação lenta, apresentando boa cristalinidade, interações químicas consistentes com a incorporação dos nutrientes e morfologia adequada com porosidade e estruturas bem formadas. Os estudos de liberação e lixiviação demonstraram que o $\text{CuZn-BO}_3\text{-SBL}$ apresentou liberação lenta e lixiviação nula ou muito baixa, sendo equivalente ou superior às fontes de liberação lenta avaliadas, o que destaca seu potencial para uso eficiente como fertilizante dos micronutrientes estudados. Adicionalmente, os resultados do estudo agrônômico com cultivos sucessivos sugerem que os nutrientes liberados pelo $\text{CuZn-BO}_3\text{-SBL}$ foram absorvidos pelas plantas de forma gradativa, sendo bem aproveitados e não causando toxicidade, resultando em maior conteúdo de Cu nas plantas tanto nas avaliações individuais dos cultivos de milho e girassol, quanto neles somados. Sendo assim, foi possível concluir que o $\text{CuZn-BO}_3\text{-SBL}$ é um material promissor para a liberação sustentada de Cu em solos arenosos. Sua aplicação pode fornecer nutrientes de maneira eficaz, contribuindo para a redução de perdas por lixiviação e minimizando a frequência de aplicação de fertilizantes convencionais.

Palavras-chave: Material lamelar; Fertilizante; Liberação lenta; Sustentabilidade; Micronutriente

ABSTRACT

CASTRO, Laís Quintão, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2025. **Lamellar basic salts of copper and zinc intercalated with borate anions: synthesis, characterization, and agronomic applicability.** Adviser: Gustavo Franco de Castro. Co-advisers: Fabiane Carvalho Ballotin and Jairo Tronto.

Copper (Cu), zinc (Zn) and boron (B) are essential for plants and small variations in their concentrations in the soil can cause deficiencies or toxicity, compromising productivity and food quality. The development of materials capable of supplying nutrients efficiently, minimizing losses and increasing their availability to plants, represents a sustainable and promising alternative for agriculture. Lamellar Basic Salts (LBSs) can be a slow-release fertilizer alternative capable of reducing the need for conventional fertilizers, since they can facilitate the absorption and use of nutrients in the soil. It is suggested that LBSs can reduce soil leaching, decrease toxicity and increase plant uptake. Thus, this work has the following objectives: to synthesize and characterize a Cu and Zn LBS intercalated with borate anion; to analyze its dynamics in the soil, regarding the release and leaching of micronutrients; and to evaluate its use as an alternative fertilizer compared to conventional sources. The materials produced were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Fourier-Transform Infrared Molecular Absorption Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and elemental chemical analysis. A release study was carried out in the laboratory consisting of soluble sources of each micro-nutrient: boric acid (H_3BO_3), Cu sulfate (CuSO_4) and Zn sulfate (ZnSO_4), and insoluble sources such as ulexite, Cu oxide (CuO) and Zn oxide (ZnO), a control, and the synthesized LBS (CuZn- BO_3 -LBS). The test was carried out with 2 buffer pHs (5.5 and 7.5) and aliquots were collected at twelve different times (0.25; 0.50; 0.75; 1; 1.5; 2; 4; 6; 12; 24; 48 and 72 h). In the laboratory, a soil column leaching study was also carried out in the laboratory using a sandy Dystrophic Red Yellow Latosol with pH adjusted to 5.5 and 7.5. Leachate evaluations were performed on days 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30 and 40 of soil incubation, using the same sources mentioned above. A greenhouse experiment with successive crops of corn and sun-flower was conducted using a 2x4 factorial scheme with 4 replicates. The factors under study were: two soil pH levels (5.5 and 7.5), 3 sources for each micronutrient (CuSO_4 , CuO and LBS for Cu; ZnSO_4 , ZnO and LBS for Zn; and H_3BO_3 , Ulexite and LBS for B), a control treatment without application of micronutrients and 4 replicates. The chemical characterization by XRD, FTIR and SEM showed that the synthesis method used was efficient, producing a material suitable for use as a slow-release

fertilizer, presenting good crystallinity, chemical interactions consistent with the incorporation of nutrients and adequate morphology with porosity and well-formed structures.. The release and leaching studies demonstrated that CuZn-BO₃-LBS presented slow release and zero or very low leaching, being equivalent or superior to the slow-release sources evaluated, which highlighting its potential for efficient use as a fertilizer for the micronutrients studied. Additionally, the results of the agronomic study with successive crops suggest that the nutrients released by CuZn-BO₃-LBS were gradually absorbed by the plants, being well utilized and not causing toxicity, resulting in higher Cu content in the plants both in the individual evaluations of the corn and sunflower crops, and in their combined evaluations. Therefore, it was possible to conclude that CuZn-BO₃-LBS is a promising material for the sustained release of Cu in sandy soils. Its application can provide nutrients effectively, contributing to the reduction of leaching losses and minimizing the frequency of application of conventional fertilizers.

Keywords: Lamellar material; Fertilizer; Slow-release; Sustainability; Micronutrient

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	10
2.	OBJETIVOS.....	12
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
3.1.	Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs).....	13
3.2.	Sais Básicos Lamelares (SBLs).....	14
3.3.	Cobre (Cu).....	16
3.4.	Zinco (Zn).....	17
3.5.	Boro (B).....	18
3.6.	Aplicabilidade agronômica dos SBLs.....	19
4.	MATERIAL E MÉTODOS.....	21
4.1.	Síntese do material.....	21
4.2.	Síntese do SBL intercalado com borato.....	21
4.3.	Caracterização do CuZn-BO ₃ -SBL.....	21
4.3.1	Difração de Raios X (DRXP).....	21
4.3.2	Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	21
4.3.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	21
4.3.4	Análise química elementar.....	22
4.4.	Teste de liberação em laboratório.....	22
4.5.	Teste de lixiviação em colunas de solo.....	22
4.6.	Avaliação agronômica do SBL em casa de vegetação.....	23
4.6.1	Cultivo de milho.....	23
4.6.2	Cultivo de girassol.....	24
4.7.	Análise estatística.....	25
5.	RESULTADOS.....	26
5.1.	Caracterização.....	26
5.2.	Teste de liberação.....	29
5.3.	Teste de lixiviação.....	31
5.4.	Avaliação agronômica.....	34
6.	DISCUSSÃO.....	37
7.	CONCLUSÃO.....	43
8.	REFERÊNCIAS.....	44
	APÊNDICE A – EDS 2.....	50
	APÊNDICE B – Primeiro cultivo do estudo agronômico com plantas de milho.....	51

APÊNDICE C – Segundo cultivo do estudo agrônômico com plantas de girassol.....	52
APÊNDICE D – Sal básico lamelar sintetizado	54
APÊNDICE E – Figuras representativas da estrutura do SBL ao ocorrer a troca dos íons nitrato por borato.....	55

1. INTRODUÇÃO

A busca por maior produtividade agrícola está diretamente relacionada à disponibilidade equilibrada e balanceada de nutrientes no solo. Os micronutrientes, embora requeridos em menores quantidades em comparação aos macronutrientes, desempenham funções essenciais no metabolismo vegetal. No entanto, a disponibilidade desses elementos nem sempre é suficiente para atender à demanda das plantas, o que pode comprometer significativamente a atividade fisiológica e, conseqüentemente, reduzir a produtividade das culturas. Entre esses micronutrientes, destacam-se o cobre (Cu), o zinco (Zn) e o boro (B), que atuam em processos fisiológicos e bioquímicos fundamentais, como a fotossíntese, a síntese de proteínas e a ativação enzimática. Diante da importância desses elementos e da sua limitada disponibilidade natural no solo, a aplicação via fertilizantes torna-se indispensável. Contudo, a aplicação inadequada pode resultar em deficiências ou toxicidade para as plantas. Esse cenário reforça a necessidade do desenvolvimento de fertilizantes que forneçam esses micronutrientes de forma gradual e controlada, garantindo seu suprimento eficiente ao longo do ciclo de cultivo..

Micronutrientes catiônicos, como o Cu e o Zn, tornam-se menos solúveis na solução do solo quando ocorre a calagem para ajustar o pH à faixa ideal, reduzindo sua disponibilidade para as plantas. Um estudo conduzido por Oliveira et al., (1999) demonstrou que a elevação do pH do solo, promovida pela aplicação de calcário, reduziu em até vinte e seis vezes a disponibilidade de Cu e Zn na solução do solo. Em solos quimicamente pobres, essa limitação é ainda mais acentuada, pois a baixa fertilidade química e a alta afinidade dos cátions Zn^{2+} e Cu^{2+} pelos coloides do solo limitam significativamente a absorção destes pelas plantas. Nessas condições, o fluxo difusivo torna-se a principal forma de transporte desses nutrientes, como destacado por Barber (1995). Este mecanismo, no entanto, é insuficiente para suprir as necessidades das plantas em solos de baixa fertilidade, reforçando a importância do desenvolvimento de fertilizantes que possam disponibilizar esses micronutrientes de maneira gradual e controlada, mesmo em condições adversas de solo.

De modo semelhante, a calagem também interfere na disponibilidade de B, ao elevar o pH do solo e intensificar a mineralização da matéria orgânica. A matéria orgânica é a principal fonte de B do solo, o que explica a alta deficiência desse micronutriente em solos arenosos (Troeh & Thompson, 2007). Esses solos, caracterizados por baixa capacidade de troca catiônica (CTC) e escassez de coloides, apresentam concentração limitada de B, agravada pela elevação do pH, sobretudo em valores acima de 7,5, comprometendo sua disponibilidade para as plantas. Assim, a aplicação de fertilizantes de forma correta e localizada, associada à escolha adequada

de fórmula e quantidade, torna-se indispensável para garantir a disponibilidade eficiente desse micronutriente e otimizar o manejo agrícola (Malavolta, 1980).

Uma alternativa sustentável para suprir a demanda da planta é o uso de fertilizantes de liberação lenta para fornecimento de micronutrientes, materiais capazes de aumentar a eficiência quando comparados as fontes solúveis convencionais. Após a sua aplicação, eles conseguem aumentar o tempo de disponibilidade dos nutrientes no solo, reduzindo tanto a quantidade e a frequência de aplicação quanto os riscos de superdosagem e seus efeitos adversos.

Diversos materiais vêm sendo desenvolvidos para esse fim, com destaque para nanomateriais bidimensionais (2-D) como as argilas silicatadas, os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) e os sais básicos lamelares (SBLs). Esses materiais têm sido estudados para o armazenamento e a liberação lenta de compostos aplicados a agricultura (Bruna et al., 2009; Silva et al., 2014; Almeida et al., 2019). Trabalhos recentes demonstraram o potencial para aplicação como matrizes para armazenamento e liberação lenta de agroquímicos, fertilizantes, reguladores de crescimento, etc (Benicio et al., 2015; Castro et al., 2020; Malheiro et al., 2024). Os HDLs, por exemplo, são compostos inorgânicos que apresentam estruturas bidimensionais organizadas em camadas, capazes de incorporar espécies negativas na região interlamelar de modo a neutralizar as cargas positivas das lamelas. Essa característica proporciona estabilidade extra às espécies inseridas nos espaços interlamelares a partir de interações eletrostáticas (Cunha et al., 2009). Apresentam fórmula geral $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{m-})_{x/m \cdot n} \cdot nH_2O$, onde M^{2+} é um íon metálico bivalente, como Ca^{2+} , Mg^{2+} e Zn^{2+} , M^{3+} é um íon metálico trivalente, como Fe^{3+} , Al^{3+} e Mn^{3+} e A^{m-} é um ânion intercalado com carga $m-$. A estrutura dos HDLs é semelhante à da brucita, $Mg(OH)_2$, que é baseada em camadas individuais de octaedros centrados em Mg^{2+} com grupos hidroxila nos vértices, formando camadas planas e neutras, mantidas empilhadas por meio de ligações de hidrogênio.

Os SBLs pertencem a família dos HDLs, possuindo uma estrutura semelhante, caracterizada pela presença de camadas, porém com a vantagem de facilidade na síntese por não necessitarem de íons trivalentes para sua formação. Essas camadas possuem um quarto dos sítios octaédricos com vacância, sendo necessária a ocupação de cátions bivalentes, como o Zn^{2+} , para compensar a densidade de cargas da estrutura, todos eles coordenados por tetraedros constituídos por, no mínimo, três grupos hidroxilas, de acordo com Newman et al., (1999). Os SBLs têm como formula geral: $M^{2+}(OH)_{2-x}(A^{m-})_{x/m \cdot n} \cdot nH_2O$; onde M^{2+} representa um cátion bivalente e A^{m-} representa um ânion intercalado com carga $m-$. Outro ponto positivo é a

possibilidade da intercalação de ânions que também são nutrientes para as plantas, tornando-os promissores como fertilizantes de liberação lenta.

Com base no exposto, este trabalho propõe a síntese, caracterização e avaliação da aplicabilidade agronômica de um SBL de cobre e zinco intercalado com ânions borato, visando seu uso como fonte de micronutrientes. Embora a literatura apresente diversos estudos sobre o uso de HDLs para o armazenamento e a liberação de macro e micronutrientes na agricultura, os SBLs ainda são pouco explorados nesse contexto. Nos trabalhos disponíveis sobre SBLs, o foco predominante recai sobre sua síntese e caracterização estrutural, como destacado por Lerf (2004).

2. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como principal objetivo desenvolver um SBL para aplicação como fertilizante de liberação lenta com o fim de fornecer Cu, Zn e B às plantas.

Especificamente, os objetivos foram:

- (i) sintetizar um SBL de Cu e Zn intercalado com ânions borato;
- (ii) caracterizar os materiais produzidos utilizando diferentes técnicas de análise, como, por exemplo, difração de raios X, espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura, e análise química elementar;
- (iii) avaliar por meio de experimentos de liberação “in vitro” a liberação de Cu, Zn e B em soluções com diferentes valores de pH (5,5 e 7,5);
- (iv) avaliar por meio de experimentos de lixiviação em colunas de solo, a liberação de Cu, Zn e B em solos com diferentes valores de pH; e
- (v) realizar cultivos sucessivos com plantas em casa de vegetação para avaliar o efeito residual do SBL e fontes comerciais de alta e baixa solubilidade no solo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs)

Os HDLs são materiais formados pelo empilhamento de lamelas de hidróxidos mistos de cátions bivalentes e trivalentes contendo ânions hidratados intercalados entre essas lamelas. Estes compostos podem ser representados pela seguinte fórmula geral: $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]_{x+} (A^{m-})_{x/m \cdot n} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Onde, M^{2+} representa um cátion bivalente, M^{3+} representa um cátion trivalente e A^{m-} representa o ânion intercalado com carga $m-$. A estrutura das lamelas de um HDL é similar à do mineral brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, onde os cátions magnésio estão localizados no centro de octaedros, que possuem em seus vértices ânions hidroxila. Estes octaedros compartilham suas arestas formando camadas planas e neutras, que se mantem juntas por ligações de hidrogênio. Na estrutura do HDL, alguns cátions bivalentes são isomorficamente substituídos por cátions trivalentes e a lamela passa a apresentar uma carga residual positiva. Para que o sistema adquira a eletroneutralidade, é necessária a presença de ânions entre as lamelas, que juntamente com moléculas de H_2O , promovem o empilhamento das camadas com um domínio interlamelar pouco ordenado. Neste caso, as lamelas são mantidas juntas não apenas por ligações de hidrogênio, como ocorre no caso da brucita, mas pela atração eletrostática entre as lamelas positivamente carregadas e os ânions interlamelares. A Figura 1 apresenta a representação esquemática da estrutura de um HDL.

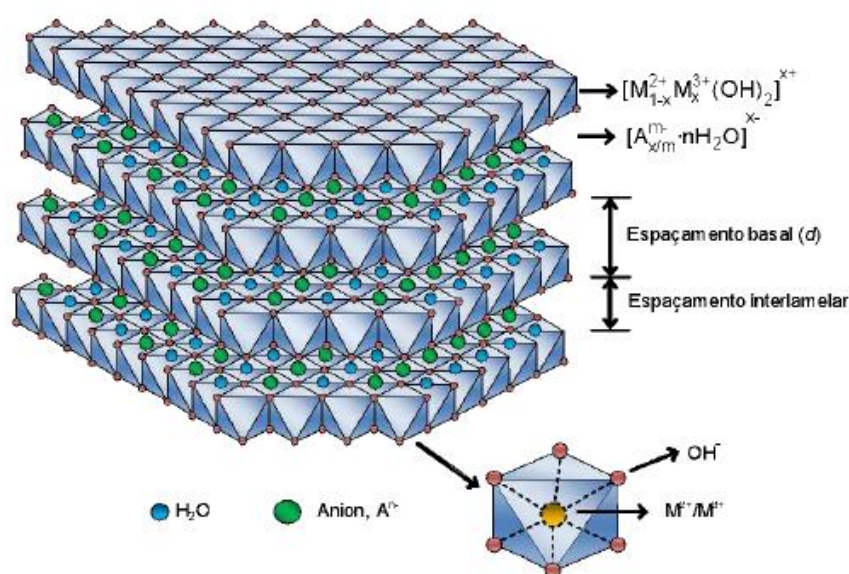


Figura 1. Representação esquemática da estrutura de um HDL. Fonte: Tronto et al., (2013).

Devido a possibilidade de combinação de diversos cátions e ânions uma grande variedade de HDL pode ser preparada. Porém, para a síntese destes materiais com boa organização

estrutural e pureza de fase é necessário o controle de diversos parâmetros, como, por exemplo, a razão entre os cátions bivalentes e trivalentes $M(II)/M(III)$, o valor do pH, a temperatura de cristalização (tratamento hidrotérmico), etc (Reichle, 1986).

Castro et al., (2020) produziram HDLs intercalados com ânions borato para serem aplicados como novo fertilizante boratado objetivando a liberação lenta do micronutriente no solo para as plantas. Os autores concluíram que a liberação de boro para as plantas, a partir da matriz lamelar, ocorreu de forma mais lenta em comparação com as demais fontes (solúveis e menos solúveis), e a lixiviação foi menor quando o HDL foi aplicado no solo. Devido a liberação sustentada e menor lixiviação do micronutriente, este se acumulou na zona radicular das plantas, aumentando a eficiência de absorção de boro pela planta.

3.2. Sais Básicos Lamelares (SBLs)

Os SBLs são bastante semelhantes aos HDLs, pois também derivam do mineral brucita $Mg(OH)_2$. No entanto, os SBLs provêm da troca dos grupos hidróxidos da brucita por ânions ou por moléculas de água. A diferença entre o mineral e os SBLs é que as camadas destes possuem um quarto dos sítios octaédricos com vacância, sendo necessária a ocupação de cátions bivalentes como o Zn^{2+} nos espaços vazios dos octaedros para compensação na densidade de cargas da estrutura, todos eles coordenados por tetraedros constituídos por no mínimo três grupos hidroxilas, de acordo com Newman et al., (1999).

Segundo o modelo de Löuer, os SBLs podem ser classificados conforme representado na Figura 2. A estrutura é formada por lamelas com sítios octaédricos preenchidos ou vazios e o contra-íon está ligado diretamente a ela (Figura 2a). Já as estruturas das figuras 2b e 2c, representam o deslocamento dos metais bivalentes dos sítios octaédricos para a posição tetraédrica acima e abaixo da vacância octaédrica, o que por consequência gera cargas positivas nas lamelas. Na estrutura (2b), o contra-íon se conecta diretamente ao metal bivalente localizado no sítio tetraédrico. Por outro lado, na estrutura (2c), uma molécula de H_2O está associada ao sítio tetraédrico, atuando como uma "ponte" que conecta a lamela ao contra-íon.

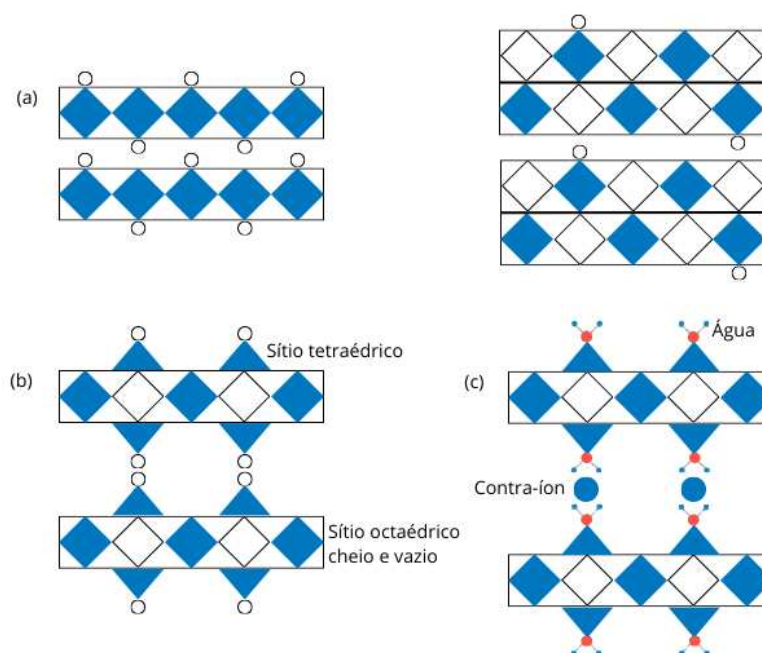


Figura 2. Estrutura representativa do SBL. Fonte: Adaptada de Jaerger (2013).

Durante a formação dos SBLs, ao tentar preparar um hidróxido simples por meio do processo de precipitação, podem ocorrer mudanças estruturais que resultem em vacância dos octaedros. Isso é corrigido pela criação de tetraedros com cátions bivalentes, que se posicionam acima e abaixo dos octaedros vazios, os quais são substituídos por água ou ânions. Contudo, é necessário um íon na segunda esfera de desenvolvimento metálico para estabilizar a carga eletrostática e formar o SBL. Quando um hidroxissal tem suas camadas de coordenação octaédricas substituídas por um átomo de M^{2+} , com íons coordenados tetraedricamente a três ânions hidroxilas e uma molécula de água, o nitrato presente entre as camadas pode ser trocado (Jaerger, 2013; Oliveira, 2016).

Os SBLs têm como fórmula geral: $M^{2+}(OH)^{2-x}(A^{m-})_x/m \cdot nH_2O$; onde M^{2+} representa um cátion bivalente como por exemplo: Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} e Cu^{2+} e A^{m-} representa um ânion intercalado, tendo por exemplo: cloreto (Cl^-), nitrato (NO_3^-), sulfato (SO_4^{2-}), borato (BO_3^{3-}) e acetato (CH_3COO^-) (Ferreira, 2023).

Estudos que exploram especificamente os SBLs para o armazenamento e a liberação de macro e micronutrientes na agricultura são raros, visto que, na maioria dos casos, concentram-se em outros tipos de compostos lamelares, enquanto para os SBLs, o foco principal é somente sua síntese e caracterização estrutural (Lerf, 2004). O interesse em utilizar esses materiais nanoestruturados é grande, uma vez que eles possuem notável potencial para o aumento da eficiência do uso de fertilizantes quando comparados com fontes solúveis (Morgan et al., 2009).

Khadiran et al., (2021) sintetizou um novo composto lamelar de zinco contendo fosfato, a partir de um SBL precursor contendo nitrato. O estudo teve como foco o desenvolvimento desses materiais como fertilizantes de liberação lenta para os macronutrientes nitrogênio e fósforo, sem avaliar seu potencial como fonte de micronutrientes. Segundo os autores, as porcentagens de nitrogênio e fósforo intercaladas nos materiais lamelares foram de 1,21% e 12,58%, respectivamente. Os estudos mostraram que os SBLs apresentaram um comportamento de liberação sustentada dos nutrientes e o teste de fitotoxicidade realizado com sementes de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.), mostrou que a taxa de germinação foi superior nas sementes tratadas com os SBLs em comparação com aquelas submetidas ao fertilizante comercial, sugerindo que os materiais desenvolvidos são seguros para aplicação agrícola.

3.3. Cobre (Cu)

O reconhecimento da essencialidade dos micronutrientes impulsionou sua valorização entre técnicos e agricultores. A partir dessa constatação, diversos estudos sobre toxidez e deficiência desses elementos se iniciaram, com o objetivo de entender sua dinâmica no solo e na planta. Em geral, as deficiências de micronutrientes estão associadas à baixa fertilidade natural dos solos, às práticas de calagem e ao aumento do pH, que afetam negativamente sua disponibilidade (Abreu et al., 2007).

Estudos demonstraram respostas positivas no rendimento de várias culturas quando os micronutrientes são aplicados em conjunto com os macronutrientes (Rietra et al., 2015). O interesse por esses elementos aumentou nos últimos anos devido a diversos fatores: maior remoção de nutrientes por cultivares de alto rendimento (Maharjan et al., 2018), doses inadequadas e incorreta incorporação de calcário, e avanços nas técnicas de análise de solo e tecido foliar, que possibilitaram diagnósticos mais precisos (Informações Agronômicas, 2016).

O Cu destaca-se como um micronutriente mesmo sendo requerido em concentrações muito baixas. Ele é indispensável para o metabolismo vegetal, pois atua como componente estrutural de diversas enzimas e coenzimas envolvidas no metabolismo de nitrogênio, carboidratos e na fotossíntese (Fernandes; Henriques, 1991; Yruela, 2009). Além disso, o Cu é importante na lignificação, sendo fundamental para a formação de paredes celulares em plantas (Kirkby; Römheld, 2007).

O Cu pode ser fornecido às culturas de diversas maneiras, tais quais: adubação foliar, tratamento de sementes e via solo. Caso não seja atendida a demanda da planta, pode causar grandes perdas de produtividade. Saber a quantidade de micronutriente disponível no solo através de uma análise química é de fundamental importância para a recomendação de adubação do micronutriente, prevenindo problemas de deficiência ou toxidez.

Quando em altas concentrações, o Cu afeta negativamente a produção da lavoura (Sonmez et al., 2006), visto que causa grandes danos às membranas celulares (Bueno; Piqueras, 2002) e à assimilação e absorção de nutrientes (Llorens et al., 2000; Devriese et al., 2001). Em solos com teor acima de 300 mg kg⁻¹, também há prejuízos, pois, as raízes perdem vigor, não crescem e escurecem (Dechen; Nachtigall, 2007). A utilização excessiva de fungicidas cúpricos é o que mais favorece o aumento da concentração de Cu no solo (Pietrzak; McPhail, 2004; Mirlean et al., 2007).

Por outro lado, a ausência de Cu resulta em graves consequências para as plantas, como redução na lignificação, abortamento de flores em cereais (formando espigas com poucos grãos), clorose e murchamento de folhas jovens (Dechen; Nachtigall, 2007). Quando suprido em níveis adequados, o Cu desempenha seu papel bioquímico e fisiológico de forma eficiente, participando de processos metabólicos essenciais (Marschner, 1995).

No solo, o Cu é predominantemente encontrado na solução sob a forma de quelatos orgânicos solúveis (Kabata-Pendias; Pendias, 1992), o que caracteriza sua baixa mobilidade. Em solos com altos teores de matéria orgânica, sua disponibilidade é reduzida devido à formação de complexos estáveis com a fração orgânica (Luchese et al., 2002). Além disso, a adubação fosfatada é outro fator determinante na disponibilidade de Cu, visto que esta aplicação forma precipitados poucos solúveis de H₂PO₄ com cátions metálicos, como o Cu (Vitti; Trevisan, 2000).

3.4. Zinco (Zn)

A dinâmica do Zn, assim como a do Cu, tem sido amplamente estudada devido à sua importância e necessidade para o metabolismo vegetal. Ele desempenha um papel essencial no crescimento das plantas, destacando-se por sua função na ativação de enzimas, como a triptofano sintetase, precursora do ácido indolacético (AIA) (Mascarenhas et al., 2014). A deficiência de Zn pode ocasionar prejuízos significativos ao metabolismo das plantas, comprometendo a produtividade vegetal e impactando negativamente o rendimento agrícola (Taiz et al., 2017).

Para assegurar uma boa produtividade da lavoura, a aplicação de calcário é fundamental para ajustar o pH do solo ao nível ideal, favorecendo a máxima disponibilidade de nutrientes. No entanto, essa prática pode reduzir a disponibilidade de micronutrientes catiônicos, como o Zn e Cu. Em um estudo que avaliou diferentes doses de calcário para elevação do pH do solo, observou-se uma redução de vinte e seis vezes a disponibilidade do mesmo na solução do solo (Oliveira et al., 1999). Isso ocorre porque, à medida que o pH aumenta, esses elementos tornam-se menos solúveis na solução do solo. Além disso, a elevação do pH promovida pela calagem intensifica a mineralização da matéria orgânica, resultado do aumento da atividade microbiana

estimulada pelo pH mais elevado. Esses processos desencadeiam dois efeitos principais: um que favorece a liberação de alguns nutrientes (maior atividade microbiana) e outro que reduz a disponibilidade de outros (mineralização da matéria orgânica) (Luchese, 2002).

Em solos quimicamente pobres, a disponibilidade de micronutrientes, como Zn e Cu, é ainda mais limitada. A baixa fertilidade química, aliada à elevada afinidade desses cátions pelos colóides do solo, reduz significativamente sua absorção pelas plantas. Nessas condições, o fluxo difusivo torna-se o principal mecanismo de transporte desses nutrientes no solo, desempenhando um papel crucial no suprimento às raízes (Barber, 1995).

Embora a deficiência de Zn seja frequentemente associada a solos alcalinos, ela não ocorre em todos os casos. Isso porque o Zn pode ser disponibilizado por meio de quelatos formados com substâncias orgânicas, compensando sua baixa solubilidade em condições de pH elevado. Em solos alcalinos, a difusão de Zn é geralmente muito menor do que em solos ácidos. No entanto, a aplicação de calcário em solos ácidos pode reduzir a taxa de difusão de Zn, fazendo com que ela reduza e se torne comparável à observada em solos alcalinos.

Com a evolução das pesquisas, foi identificada uma correlação significativa entre os micronutrientes e a matéria orgânica do solo (Silveira; Cunha, 2002). De maneira geral, quanto maior o teor de matéria orgânica, maior é a disponibilidade de micronutrientes. Esse aumento ocorre devido à formação de complexos solúveis com a matéria orgânica e seus produtos de decomposição (Jones et al., 2003). Nesse contexto, presume-se que sistemas conservacionistas favoreçam uma maior disponibilidade desses nutrientes.

3.5. Boro (B)

O B está intimamente relacionado ao crescimento e desenvolvimento celular, além de desempenhar um papel fundamental na estruturação da parede celular (Power; Woods, 1997). Sua importância se estende ao metabolismo de carboidratos, ao crescimento meristemático, ao funcionamento das membranas celulares e à síntese de diversos hormônios (Malavolta et al., 1997). O B também participa da síntese de lignina, proteínas e ácidos nucleicos, bem como do transporte de carboidratos e do processo de absorção iônica (Alleoni et al., 1998).

No solo, o B pode ser encontrado em várias formas na solução: na forma de ácido bórico e borato; associado a minerais secundários como a argila; adsorvido na superfície de hidróxidos; presente na biomassa microbiana e na matéria orgânica; e em minerais primários, como turmalinas e micas (Shorrocks, 1997). Predominantemente, o B é absorvido pelas plantas na forma de ácido bórico. Contudo, em solos alcalinos, com pH superior a 7, ele pode ser absorvido na forma de borato (Dechen; Nachtigall, 2006).

A sua mobilidade nas plantas ocorre predominantemente através do xilema, devido à sua ligação com compostos de configuração cis-diol (itóis) formados durante a fotossíntese e transportados pelo floema (Loescher et al., 1995). No entanto, essa mobilidade varia entre espécies, enquanto em algumas é restrita, em outras pode ser bastante elevada, como observado em macieiras, brócolis, cerejeiras e ameixeiras (Brown; Shelp, 1997). Nas plantas em que o B apresenta baixa mobilidade no floema, sua correção deve ser realizada via sistema radicular (Malavolta, 1980), o que é aplicável à maioria das culturas.

Os sintomas da deficiência de B estão diretamente relacionados à sua mobilidade, geralmente baixa ou limitada no floema, como mencionado. Esses sintomas se manifestam primeiramente em folhas jovens. Um efeito severo de sua ausência é a deformação do tubo polínico, que impede a fertilização e resulta na produção de sementes mal formadas (Borba, 2012). A falta de B também afeta o sistema radicular, inibindo o crescimento e o alongamento das raízes, o que pode levar à senescência precoce da planta (Gupta, 2007).

A matéria orgânica é a principal fonte de B do solo, o que explica a ocorrência de deficiências agudas desse micronutriente em solos arenosos (Troeh; Thompson, 2007). Esses solos possuem baixa capacidade de troca catiônica (CTC) e reduzida quantidade de coloides, limitando a concentração de B nesses solos. Para o adequado desenvolvimento das plantas, a correção do pH do solo é essencial, já que este é um fator determinante para a disponibilidade do B, tanto na fase líquida quanto na fase sólida. Em geral, à medida que o pH do solo aumenta, especialmente acima de 7,5, o B torna-se menos disponível para as plantas. Assim, a aplicação correta de fertilizantes, considerando o local, a quantidade e a fórmula adequada, é indispensável para garantir a eficiência e evitar perdas (Malavolta, 1980).

3.6. Aplicabilidade agrônômica dos SBLs

Os estudos sobre a utilização de HDLs na agricultura já são difundidos e demonstraram a eficácia dos HDLs em diferentes contextos agrícolas (Benício et al., 2015). O uso de SBLs tem emergido como uma estratégia inovadora e promissora. A estrutura química em camadas, oferece uma série de benefícios, que podem contribuir com a capacidade de interação entre elementos do solo, melhoria da fertilidade, conservação e aproveitamento de nutrientes. Além disso, a utilização dos SBLs pode reduzir a necessidade de fertilizantes convencionais, uma vez que podem facilitar a absorção e aproveitamento de nutrientes que são liberados de maneira controlada no solo. Isso ajuda a evitar problemas de lixiviação e promove um crescimento mais equilibrado e saudável das plantas.

Gomes (2021) avaliou o tratamento de minitoletes de cana-de-açúcar com ácido indol-3-butírico (AIB) e ácido 1-naftalenoacético (ANA) intercalados em HDLs de zinco e alumínio

e em SBLs de zinco e cobre. A autora concluiu que estes materiais podem ser utilizados como filmes para o recobrimento de minitoletes de cana-de-açúcar, pois, os revestimentos contribuíram para uma boa retenção de água, além de ter proporcionado o aumento do efeito de barreira diminuindo a troca de gases e com isso, favorecendo o processo de brotação devido à baixa oxidação dos açúcares presentes nos minitoletes. Além disso, os HDLs e SBLs incorporados aos filmes, estimularam o desenvolvimento dessas plantas, liberando lentamente os biorreguladores ANA e AIB.

Ferreira (2023) objetivou a síntese e a caracterização de SBLs contendo nitrato e fosfato como fonte de macronutrientes para as plantas. Como resultado das reações de síntese o autor obteve um SBL de zinco e cobre intercalado com fósforo (SBL-ZnCu-PO₄). Seu estudo de liberação “in vitro” mostrou que em solução-tampão de pH 5,0, o SBL-ZnCu-PO₄ teve alta liberação de Cu e baixa liberação de fósforo e em soluções-tampão de pH 6,0 e 7,0 apresentaram baixa liberação de Cu e uma liberação de fósforo mais significativa. Em bioensaio utilizando solo arenoso o SBL-ZnCu-PO₄ apresentou um resultado satisfatório quando comparado com as fontes solúveis de Cu, uma vez que a liberação a partir do SBL mostrou um crescimento progressivo. Para este mesmo material, a liberação de fósforo também foi crescente. Foi verificado um ganho significativo na matéria seca da parte aérea e raízes das plantas avaliadas. Assim, o autor concluiu que o SBL-ZnCu-PO₄ é um material promissor como fertilizante de liberação lenta de Cu e suplementação adicional de fósforo para as plantas.

Os SBLs podem representar uma alternativa viável e de bom custo-benefício para os agricultores favorecendo a redução da necessidade de fertilizantes químicos e não apenas diminui os custos diretos com os insumos, mas também pode resultar em menores despesas relacionadas ao manejo ambiental, contribuindo com a mitigação de impactos causados pela lixiviação de nutrientes. Além disso, a melhoria na fertilidade do solo promove uma maior produtividade das culturas a longo prazo, aumentando a rentabilidade das atividades agrícolas.

Apesar dos benefícios, a adoção dos SBLs na agricultura enfrenta alguns desafios. As pesquisas ainda são incipientes, sendo necessário maior esforço para poder aumentar a compreensão dos mecanismos de ação e desenvolvimento de diretrizes práticas para a aplicação. Dessa forma é preciso aprofundar o conhecimento sobre esses materiais, já que seu uso consciente se apresenta como uma ferramenta poderosa para o manejo agrícola, sendo capaz de favorecer tanto a produtividade quanto alinhando-se às demandas contemporâneas por práticas mais sustentáveis e eficientes.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Síntese do material

A síntese do SBL, foi realizada pelo método direto, em que uma solução de cátions contendo 0,025 mols de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e 0,025 mol de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi preparada em 0,1 L de água Milli-Q. A essa solução foi adicionado, gota a gota, 12,5 mL de NaOH na concentração de $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ sob agitação constante. O material foi nomeado $\text{CuZn-NO}_3\text{-SBL}$.

4.2. Síntese do SBL intercalado com borato

O material obtido a partir do processo de síntese direta foi lavado e seco em dessecador sob pressão reduzida na presença de sílica gel ativada. A troca iônica de íons nitrato por borato, consistiu na adição de 1 g de $\text{CuZn-NO}_3\text{-SBL}$ em 100 mL de solução contendo 6,5 g de H_3BO_3 . O sistema foi mantido em agitação constante em atmosfera inerte durante 24 horas. O material resultante da reação de troca foi nomeado como $\text{CuZn-BO}_3\text{-SBL}$.

4.3. Caracterização do $\text{CuZn-BO}_3\text{-SBL}$

4.3.1 Difração de Raios X (DRXP)

A fase cristalina do SBL foi avaliada por meio da análise de DRXP. Para isso, as amostras foram previamente maceradas e em seguida foi feita a análise. Foi utilizado o equipamento Shimadzu XRD-6000, usando um cristal de grafite como monocromador para selecionar a radiação do $\text{Cu-K}\alpha 1$ com $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ e com velocidade de varredura de um passo de $0,02^\circ$ a cada 1,2 s, com potência de 30 kv e 30 mA de corrente, rotação de 30 rpm e faixa de varredura (2θ) de 4 a 70° .

4.3.2 Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A identificação dos grupos funcionais presentes no material produzido foi feita através da análise de FTIR. Foi realizada em um espectrofotômetro Jasco, modelo FT/IR- 4100. As varreduras aconteceram em uma faixa de comprimento de onda de 500 a 4.000 cm^{-1} .

4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Imagens de alta resolução da superfície do $\text{CuZn-BO}_3\text{-SBL}$ foram geradas por MEV, através delas foi possível visualizar características como o tamanho das partículas e a porosidade do material. Amostras do $\text{CuZn-BO}_3\text{-SBL}$ foram fixadas em um suporte de amostra (stub), utilizando uma fita condutora dupla face de carbono. Em seguida, o conjunto foi revestido com ouro em uma metalizadora de plasma, metalizador Sputter Q150R ES da Quorum Technologies. A morfologia superficial foi examinada usando um Microscópio Eletrônico de Varredura

da HITACHI modelo TM-3000. As imagens foram obtidas usando uma tensão de aceleração de 15kV e resolução de 5 μm e 10 μm .

4.3.4 Análise química elementar

O material CuZn-BO₃-SBL obtido foi submetido a digestão com H₂SO₄ (0,5 mol L⁻¹). Os teores de Cu e Zn foram determinados por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) usando Equipamento Varian AA240FS. As concentrações de B foram determinadas utilizando espectrofotômetro de absorção molecular na região do ultravioleta-visível (Thermo scientific, modelo Evolution 300) segundo metodologia proposta por Reis et al., (2006).

4.4. Teste de liberação em laboratório

O experimento foi conduzido em blocos casualizados com 3 repetições, sendo composto por uma fonte solúvel de cada micronutriente (CuSO₄, ZnSO₄ e o H₃BO₃) e outra não solúvel (CuO, ZnO e Ulexita), o CuZn-BO₃-SBL, um controle e com 2 pHs de soluções tamponantes (5,5 e 7,5), sendo um mais ácido e outro mais alcalino. A escolha das fontes foi feita baseada no princípio de serem diferentes fontes de Cu, Zn e B encontradas no mercado, com altas e baixas solubilidades, respectivamente.

Para realização do teste, cada uma das fontes foi colocada em um Becker e adicionado 50 mL da solução tamponante, nos dados tempos foi coletada 0,5 mL de cada solução e armazenado em eppendorfs para a posterior dosagem de cada micronutriente. Foram realizadas coletas nos tempos 0,25; 0,50; 0,75; 1; 1,5; 2; 4; 6; 12; 24; 48 e 72 h.

Os valores de pH das soluções tampão foram ajustados usando 0,14 mol L⁻¹ de HCl ou 0,1 mol L⁻¹ de NaOH e a água utilizada nos testes de liberação foi deionizada.

Foram utilizados valores proporcionais das fontes solúveis e não solúveis de cada micronutriente, garantindo que possuiriam as mesmas concentrações na solução. A padronização foi realizada considerando a maior porcentagem de Cu na composição do SBL (40,5 %) e a dose dos demais micronutrientes foi calculada em função desse nutriente.

4.5. Teste de lixiviação em colunas de solo

Para o teste de lixiviação foi utilizada uma amostra de solo retirada da camada de 0-20 cm de profundidade de um Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico, localizado na região de Três Marias-MG. O solo foi passado em peneira de abertura de 4 mm, homogeneizado e seco.

A amostra coletada apresentou as seguintes propriedades físicas e químicas: 21,3 dag/kg de argila; 7,3 dag/kg de silte; 71,4 dag/kg de areia grossa + areia fina; classe textural Franco-Argilo-Arenosa; teores iniciais de B 0,33 mg/dm³, Cu 0,69 mg/dm³ e Zn 0,40 mg/dm³, acidez trocável 0,29 cmol_c/dm³, acidez potencial 3 cmol_c/dm³, capacidade de troca catiônica

3,31 cmol/dm^3 , capacidade de troca catiônica efetiva 0,6 cmol/dm^3 , saturação por bases 9,4 %, teor de matéria orgânica 0,92 dag/kg e fósforo remanescente 20,8 mg/L .

Foram realizados os cálculos para o ajuste de pH, sendo que os pHs desejados para o estudo foram de aproximadamente 5,5 e 7,5. Para tanto foi feita uma mistura de Ca:Mg 4:1, em que foi misturado 404,04 g de CaCO_3 e 85,15g de MgCO_3 para obter um PRNT de 103,2 %. Após 30 dias de incubação do solo com umidade na capacidade de campo, as amostras de solo foram secas ao ar e peneiradas (2 mm).

O teste de lixiviação foi realizado em colunas de seringas com 3 cm de diâmetro e uma altura de 12 cm, preenchidas com 60 cm^3 de solo e no seu fundo foi utilizada lã de vidro para evitar perda do solo, assim como em sua parte superior. Para a “estabilização” do solo nas colunas, uma quantidade de água corresponde ao volume de seus poros foi adicionada (20 mL) e drenada na base da seringa. Após a drenagem, em cada seringa foram adicionadas as fontes avaliadas no teste, foram utilizadas as mesmas fontes do teste de liberação. A incorporação aconteceu nos 0,5 cm superficiais do solo com as seguintes massas: 0,075 g de Ulexita; 0,507 g de CuO ; 0,059 g de ZnO ; 0,100 g de SBL e para a mistura: 1,591 g de CuSO_4 , 0,211 g de ZnSO_4 e 0,057 g de H_3BO_3 , posteriormente aconteceu a incubação. Nos dias 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 40 de incubação, adicionou-se 30 mL de água na coluna e o lixiviado em cada dia foi coletado, armazenado em tubos falcon e, posteriormente, as concentrações dos micronutrientes foram dosadas via espectrometria de absorção atômica e espectrofotômetro de absorção molecular na região do ultravioleta-visível.

4.6. Avaliação agrônômica do SBL em casa de vegetação

4.6.1 Cultivo de milho

O experimento foi conduzido em uma casa de vegetação na Universidade Federal de Viçosa, utilizando as mesmas fontes de Cu, Zn e B utilizadas para os testes de liberação e lixiviação. Foi montado um esquema fatorial 2x4 com 4 repetições: sendo avaliados dois níveis de pH do solo (5,5 e 7,5); 3 fontes para cada micronutriente (CuSO_4 , CuO e SBL para o Cu; ZnSO_4 , ZnO e SBL para o Zn; e H_3BO_3 , Ulexita e SBL para o B) e um tratamento controle sem aplicação dos micronutrientes. Foi adotado o delineamento experimental em blocos casualizados.

Os cálculos da adubação foram padronizados a partir do nutriente de maior concentração do $\text{CuZn-BO}_3\text{-SBL}$, o Cu. O SBL apresentou 40,5% de Cu, 4,8% de Zn e 1% de B, o CuSO_4 25,44% de Cu, o ZnSO_4 22,73% de Zn, o CuO 79,88% de Cu, o ZnO 80,34% de Zn, o H_3BO_3 17,48% de B e a Ulexita 13,34% de B. Foi pré-estabelecida a recomendação de 4 mg/dm^3 de Cu, dose superior a dose padrão usada (1,32 mg/dm^3 de solo) já pensando em ter um residual para o segundo cultivo. Partindo da recomendação do Cu, foi calculada a quantidade de CuZn-

BO₃-SBL que seria aplicado por vaso. A partir dela, foram obtidas as doses dos demais micronutrientes em estudo: 0,475 mg/dm³ de Zn e 0,0988 mg/dm³ de B.

A avaliação foi feita em 2 cultivos consecutivos, milho (*Zea mays*) e girassol (*Helianthus annuus*). Foi realizada uma adubação de plantio com nitrogênio (N), fósforo (P), potássio (K) e enxofre (S), nas doses de 100 mg/dm³, 200 mg/dm³, 70 mg/dm³, e 40 mg/dm³, respectivamente. As fontes utilizadas foram: fosfato monoamônico (NH₄H₂PO₄), sulfato de amônio ((NH₄)₂SO₄) e cloreto de potássio (KCl). Após a adubação, o solo foi homogeneizado em sacos plásticos, e posteriormente colocado em vasos plásticos com capacidade de 2 dm³.

Foi utilizado o híbrido de milho 20A44 VIP33, semeando 8 sementes por vaso, espaçadas de forma uniforme e com uma profundidade de plantio de 2 cm da superfície do solo. Após a emergência das plantas, realizou-se o desbaste, mantendo 4 plantas por vaso. Foi realizada a irrigação diária, fornecendo água nas quantidades requeridas por cada planta/vaso individualmente. Após o desbaste, foi realizada a adubação de cobertura com N, K, S, Fe, Mn e Mo, com as seguintes doses: 100 mg/dm³ de N, 70 mg/dm³ de K, 40 mg/dm³ de S, 1,55 mg/dm³ de Fe, 3,66 mg/dm³ de Mn e 0,15 mg/dm³ de Mo, subdivididas em 2 parcelas de aplicação. As fontes de micronutrientes utilizadas foram o cloreto de ferro (FeCl₃), cloreto de manganês (MnCl₂) e molibdato de sódio (NaMoO₄). As fontes de macronutrientes utilizadas foram: (NH₄)₂SO₄ e KCl.

Decorridos 42 dias da emergência, as plantas foram cortadas, secas em estufa a 65°C e pesadas para a obtenção de matéria seca. O material obtido, foi moído para a avaliação dos teores de Cu, Zn e B na parte aérea, seguindo a metodologia da Embrapa (2000).

4.6.2 Cultivo de girassol

Após o cultivo do milho e a retirada das plantas dos vasos, foi feita a semeadura do girassol. Foram usadas 10 sementes por vaso, espaçadas de forma uniforme, com profundidade de plantio de 3 cm. Após a emergência das plantas, foi feito o desbaste, mantendo 2 plantas por vaso. A adubação de plantio e de cobertura foi feita de maneira semelhante à realizada no milho, seguindo os mesmos procedimentos, com as mesmas fontes de nutrientes e obedecendo as mesmas dosagens de cada nutriente. No entanto, no cultivo de girassol, não foram aplicadas as fontes de Cu, Zn e B, objetivando avaliar o efeito residual das fontes aplicadas no primeiro cultivo.

Decorridos 72 dias da emergência, as plantas foram cortadas, secadas em estufa a 65°C e pesadas para a obtenção de matéria seca. O material obtido, foi moído para a avaliação dos teores residuais de Cu, Zn e B na parte aérea, seguindo a metodologia da Embrapa (2000).

4.7. Análise estatística

Os dados coletados dos testes de lixiviação e liberação, foram submetidos à análise de variância e as variações entre os tratamentos foram avaliadas pelo teste de Tukey $P < 5\%$. Os resultados foram aplicados ao programa R (R Core Team, 2020) Os gráficos foram gerados utilizando o programa SigmaPlot 14.0.

Os dados obtidos com os experimentos para avaliação agronômica que forneceram a matéria seca e o conteúdo de Cu, Zn e B nas plantas foram submetidos a análise de variância e as variações entre os tratamentos foram avaliadas pelo teste de Tukey, $P < 10\%$ com auxílio do software Speed Stat 3.4. Os dados foram analisados separadamente para cada cultivo e também considerando o somatório dos dois.

5. RESULTADOS

5.1. Caracterização

Os DRXP dos materiais sintetizados são apresentados na Figura 3. A substituição parcial do nitrato pelo borato reduziu a cristalinidade do SBL, com deslocamento dos picos à direita e redução do valor do pico basal d(003) calculado pela equação de Bragg para o SBL nitrato de 6,86 Å para 6,00 Å no SBL borato. Para o difratograma do SBL contendo íons borato não foi observado um deslocamento significativo em 2θ graus para o pico d(001). A presença dos picos basais (003), (006), com 2θ próximos a 12 e 25 graus, respectivamente, evidenciam a intercalação de íons nitrato.

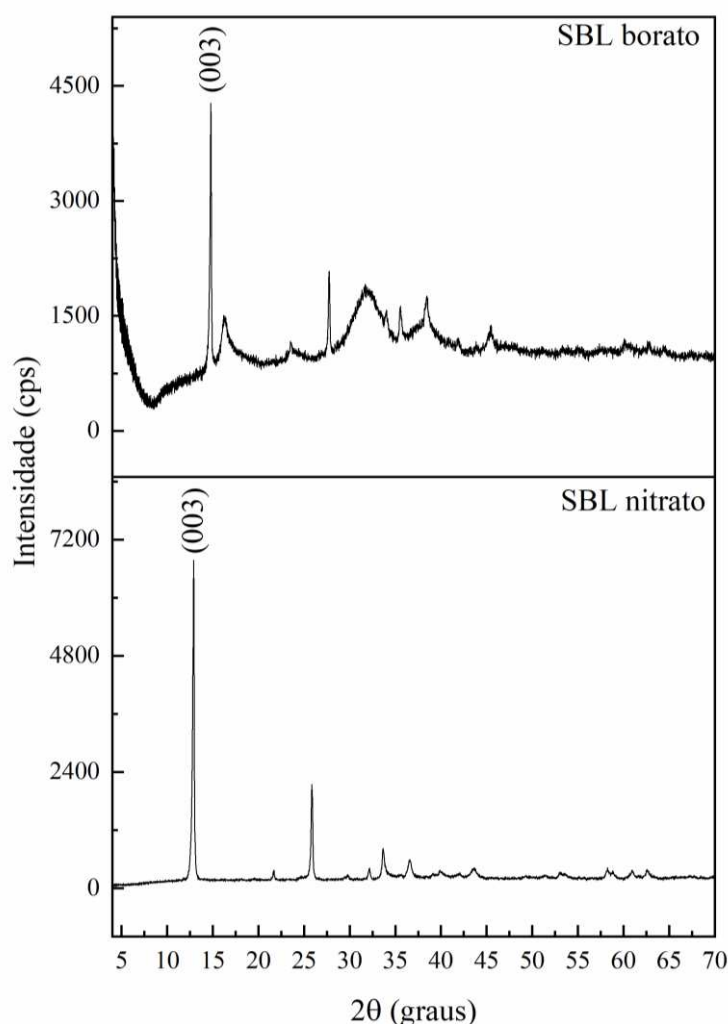


Figura 3. Difratogramas de raios X para SBL nitrato e SBL borato.

A análise de FTIR do SBL borato e SBL nitrato está exposta na Figura 4. É possível observar a presença de bandas nas regiões entre 1600 e 500 cm^{-1} referentes à presença de íons borato, bem como entre 3600 cm^{-1} e 3300 cm^{-1} provenientes do estiramento de O-H. Além

disso, foram identificadas bandas em 1630 cm^{-1} , referente à deformação angular da molécula de água, em 1760 cm^{-1} , devido a vibração H-OH, e em 1024 cm^{-1} , relacionada ao alongamento da ligação N-O. O espectro FTIR do SBL nitrato também revelou ainda uma banda em 1333 cm^{-1} , correspondente ao alongamento simétrico de NO_2 , enquanto o do SBL borato apresentou em 1560 cm^{-1} atribuída ao pico de vibração de alongamento assimétrico de $-\text{COO}-$, 1340 cm^{-1} , em 1240 cm^{-1} e em 780 cm^{-1} relacionado à presença de ânions borato. Por fim, diversas bandas foram observadas abaixo de 700 cm^{-1} associadas a vibrações das ligações entre o metal presente nas lamelas e o oxigênio.

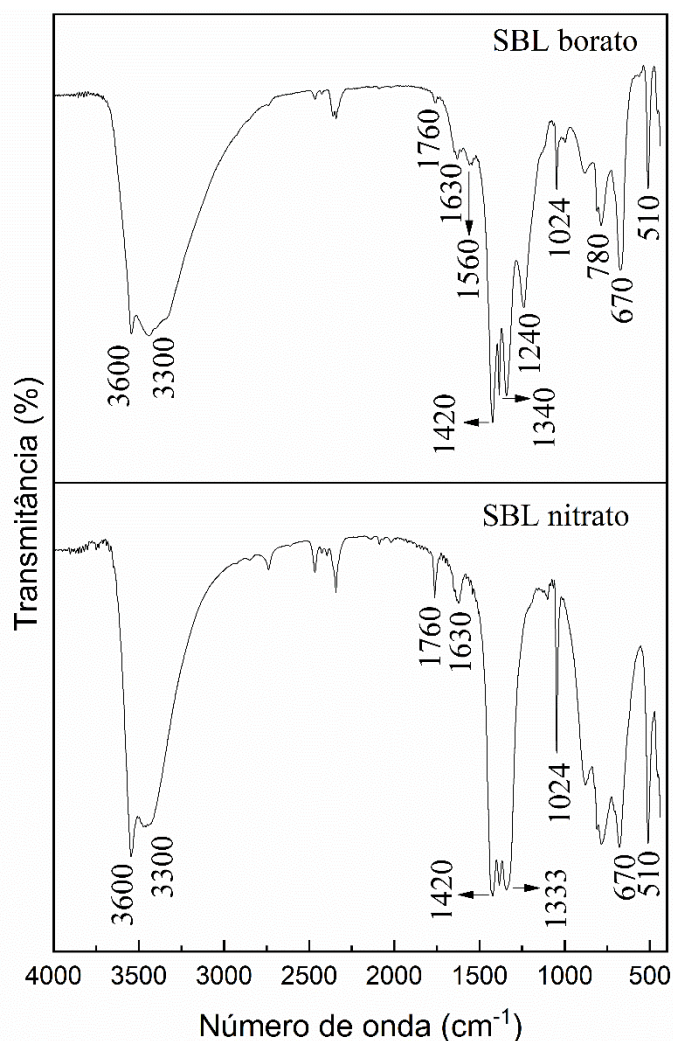


Figura 4. Análise FTIR para o SBL nitrato e SBL borato.

As imagens representativas da morfologia do $\text{CuZn-BO}_3\text{-SBL}$ obtidas por MEV são apresentadas na Figura 5. A presença de partículas foi observada com tamanho variando de 3 a $30\mu\text{m}$, com superfícies irregulares, envoltas de partículas agregadas e com grande quantidade de poros. A Figura 5 (a), (b), (c) e (d) apresenta a formação de placas e densa quantidade de cristalitos aglomerados, destacados em azul. Na Figura 5 (c) e (f) encontra-se cristalitos

hexagonais, com pequenas partículas (tamanho inferior a $10\ \mu\text{m}$) agregadas na superfície, destacados em branco.

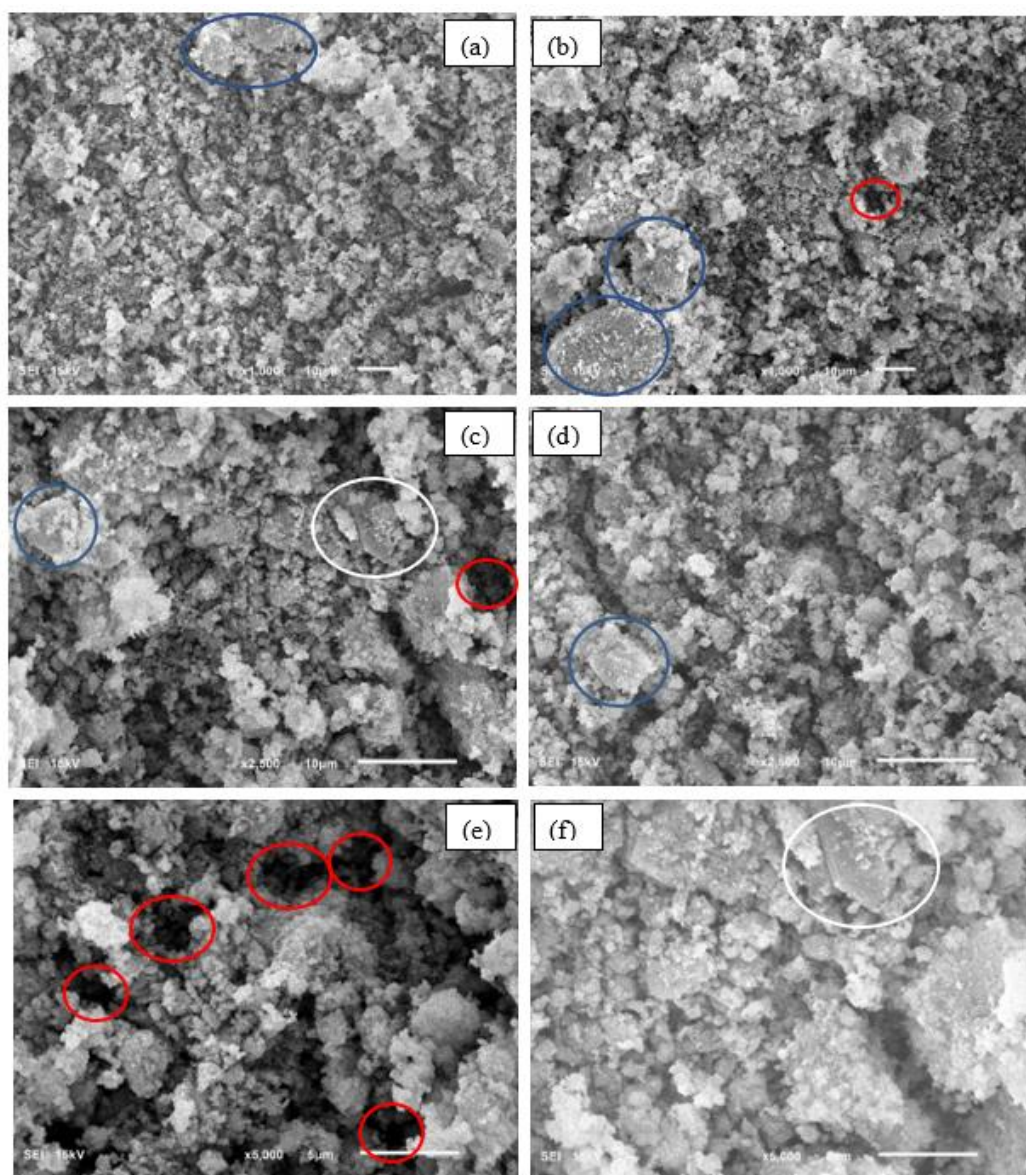


Figura 5. Imagens obtidas pelo MEV do ZnCu-BO₃-SBL com as ampliações x1000 (a) e (b), x2500 (c) e (d) e x5000 (e) e (f)..

De acordo com os resultados da análise elementar, o CuZn-BO₃-SBL apresentou 405 mg/g de Cu, 48 mg/g de Zn e 10 mg/g de B, representando 40,5%, 4,8% e 1%, respectivamente. Essas concentrações evidenciaram o grande potencial do SBL produzido como fonte de Cu, Zn e B. A porcentagem de Cu foi bem superior aos demais nutrientes, o que certamente será importante nos cálculos de recomendação em uma futura utilização deste material como um novo fertilizante.

5.2. Teste de liberação

A liberação de Cu a partir das fontes convencionais e do SBL está representada na Figura 6. A liberação do Cu por meio do CuSO_4 foi maior em ambos os valores de pH quando comparado ao CuO e ao SBL.

A liberação de Cu no pH 5,5 pelo CuSO_4 foi de 9,88% em 0,25h, valor significativamente superior ao observado para o CuO (0,05%) e para o SBL (1,30%) no mesmo tempo. Após 1,5 horas foi observado o ápice da liberação acumulada de Cu a partir do CuSO_4 , chegando a 97,25% enquanto o CuO apresentou 0,06% e o SBL 5,42%.

No pH 7,5 as liberações das três fontes foram análogas ao pH 5,5, em que o CuSO_4 liberou 10,17% em 0,25 h, enquanto o SBL apresentou liberação de 1,11%. Por outro lado, não foi observada liberação a partir do CuO nesse tempo. O ápice da liberação acumulada de CuSO_4 foi de 91,85% e também aconteceu no tempo de 1,5 h, enquanto o CuO liberou 0,01% e o SBL 5,87%.

Para o SBL e CuO, a liberação foi semelhante nos dois pHs, diferenciando-os estatisticamente do CuSO_4 . Mantiveram valores baixos e próximos (0% para o CuO e variando de 1 a 12% para o SBL,) em todos os tempos analisados.

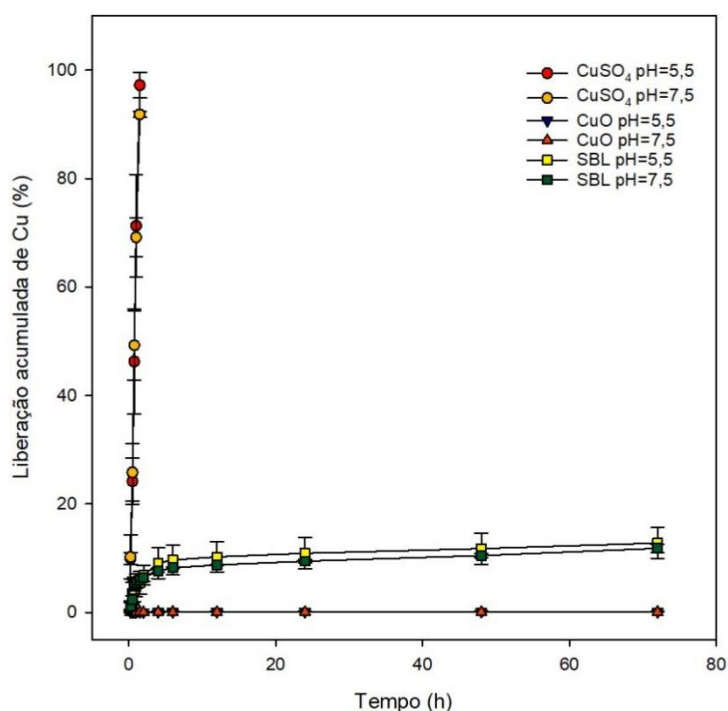


Figura 6. Liberação acumulada de Cu por CuSO_4 , CuO e $\text{CuZn-BO}_3\text{-SBL}$ nos pHs 5,5 e 7,5.

A liberação acumulada de Zn está representada na Figura 7. Para o pH 5,5 a liberação de Zn pelo ZnSO_4 foi bem semelhante ao comportamento do CuSO_4 para o Cu, atingindo 12,72% em 0,25 h, valor superior ao observado para o ZnO (0,24%) e para o SBL (0,09%) no

mesmo tempo. Após 4 horas foi observado o ápice de liberação de ZnSO_4 , chegando a 95,35%, enquanto o ZnO apresentou 2,58% e o de SBL 0,74%.

Para o pH de 7,5, a liberação de Zn pelo ZnSO_4 foi de 14,03% em 0,25 h, valor superior ao ZnO (0,41%) e ao SBL (0,08%). Observou-se, assim como no pH 5,5, a maior liberação de Zn pelo ZnSO_4 após 4 horas, chegando a 90,94%, enquanto o ZnO e o SBL registraram liberações de 2,45% e 0,68%, respectivamente.

O SBL e o ZnO apresentaram liberação muito menor nos dois pHs avaliados, comparado ao ZnSO_4 , com liberação de ambos próxima de zero em todos os tempos analisados com ligeira inferioridade de liberação do SBL.

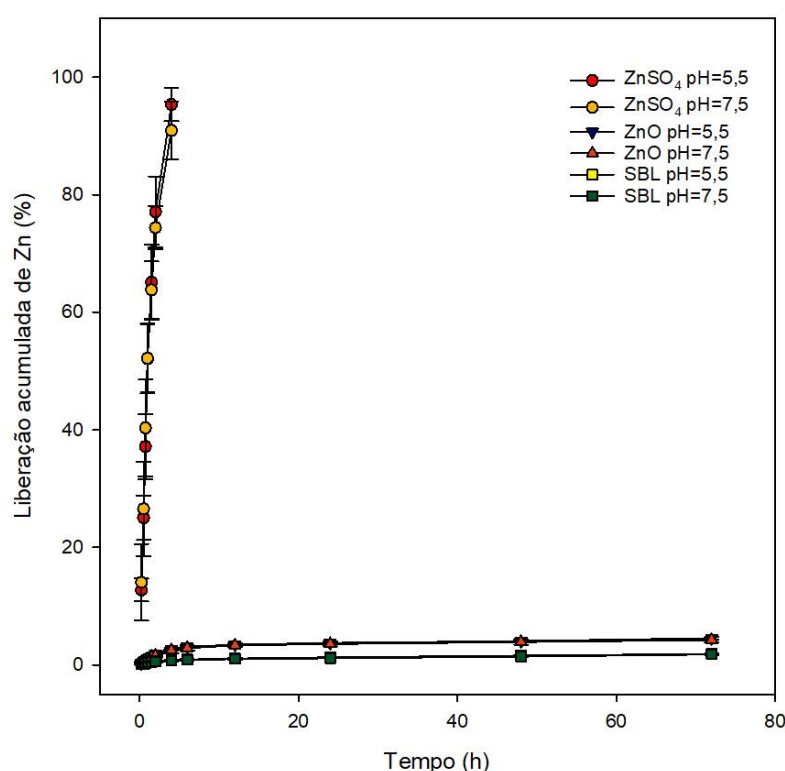


Figura 7. Liberação acumulada de Zn por ZnSO_4 , ZnO e $\text{CuZn-BO}_3\text{-SBL}$ nos pHs 5,5 e 7,5.

A liberação de B dos materiais estudados é apresentada na Figura 8. A liberação de B no pH 5,5 pelo H_3BO_3 em 0,25 h foi de 10,65%, superior a observada para a ulexita (3,40%) e para o SBL (0,89%). O ápice ocorreu em 2 horas, atingindo 99,67%, enquanto a ulexita liberou 33,93% e o SBL 5,10%.

Assim como a liberação do Cu e do Zn, para o B também não houve efeito do pH. No pH 7,5 o H_3BO_3 liberou 8,43% em 0,25 h, superando a ulexita (2,9%) e o SBL (0,66%). O ápice de liberação aconteceu em 2 horas, com 90,85% e superando mais uma vez a ulexita (30,9%) e o SBL (5%).

Para a ulexita e para o SBL, os maiores valores de liberação observados ocorreram no tempo de 72 horas para os dois pHs. No pH 5,5 a ulexita liberou 78,49% enquanto o SBL apresentou uma liberação de 8,25%. Já no pH 7,5 o valor observado foi de 74,40% para a ulexita e 8,16% para o SBL.

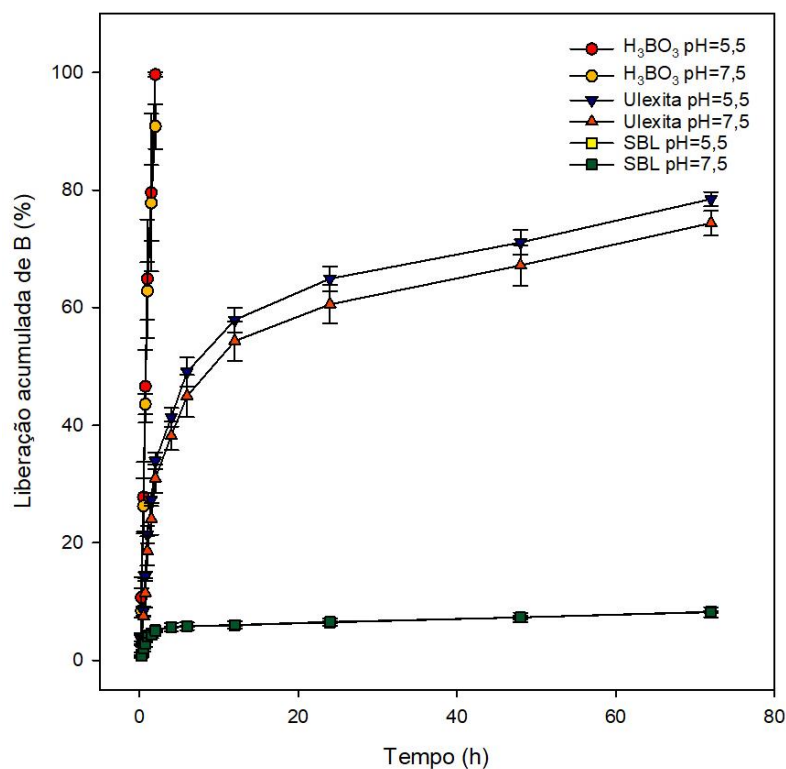


Figura 8. Liberação acumulada de B por H₃BO₃, Ulexita e CuZn-BO₃-SBL nos pHs 5,5 e 7,5.

5.3. Teste de lixiviação

Os testes de lixiviação para as fontes de Cu não apresentaram efeito de pH conforme apresentado na Figura 9. Por outro lado, houve superioridade de lixiviação da fonte solúvel (CuSO₄), enquanto o teor de Cu acumulado no lixiviado foi nulo para o CuO e SBL em todos os dias avaliados. Decorridos 40 dias de teste, o CuSO₄ apresentou 13,94% de Cu lixiviado no pH 5,5 e 15,24% no pH 7,5.

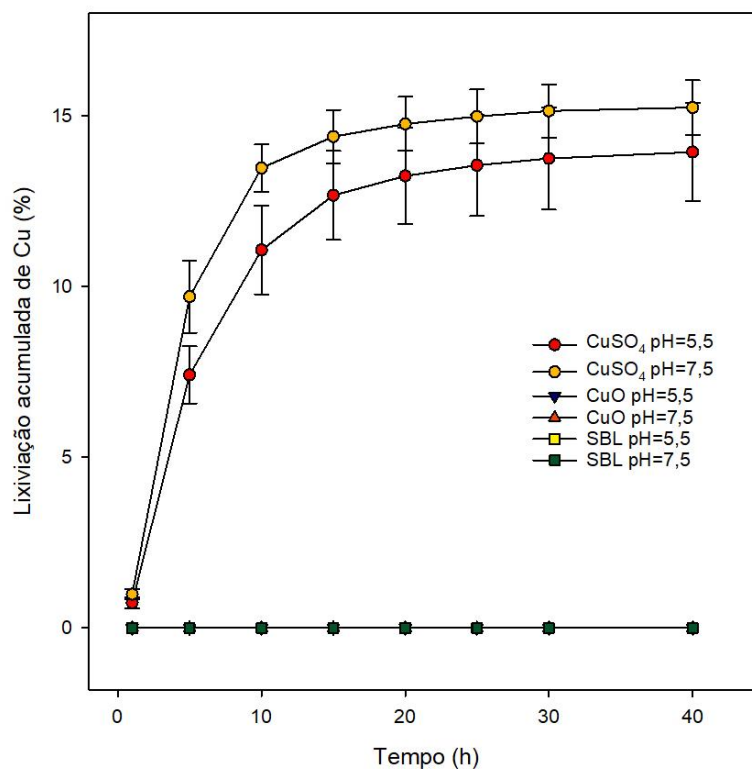


Figura 9. Lixiviação acumulada de Cu por CuSO₄, CuO e CuZn-BO₃-SBL nos pHs 5,5 e 7,5.

Os testes de lixiviação para as fontes de Zn não apresentaram variação com relação ao efeito do pH e as fontes se comportaram de forma semelhante às fontes de Cu (Figura 10). Mais uma vez, houve superioridade de lixiviação da fonte solúvel e o teor de Zn no lixiviado foi próximo de zero para o SBL e ZnO.

A lixiviação de Zn a partir do ZnSO₄ foi de 6,18% no pH 5,5 e 5,95% no pH 7,5 no primeiro dia. No quinto dia o lixiviado acumulado chegou a 13,99% no pH 5,5 e 16,65% no pH 7,5. A partir do décimo dia de teste, os valores de Zn no lixiviado foram baixos e permaneceram praticamente constante, chegando a 14,15% no pH 5,5 e 17,11% no pH 7,5 no quadragésimo dia.

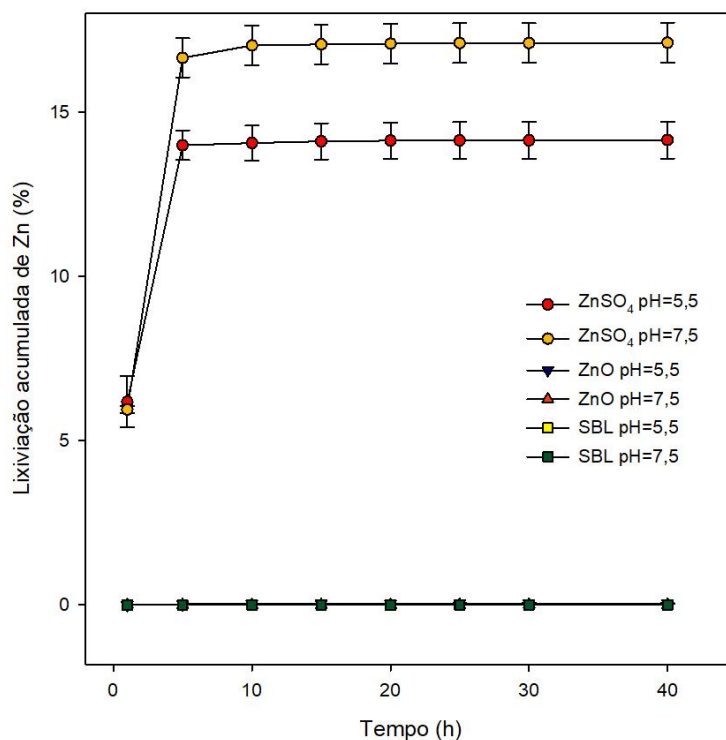


Figura 10. Lixiviação acumulada de Zn por ZnSO₄, ZnO e CuZn-BO₃-SBL nos pHs 5,5 e 7,5.

Os testes de lixiviação em coluna das fontes de B não apresentaram variação com o efeito de pH e mostraram que houve uma maior lixiviação de B a partir do H₃BO₃, seguido da Ulexita e SBL (Figura 11). No primeiro dia, o H₃BO₃ lixiviou 3,28% no pH 5,5 e 4,78% no pH 7,5, superando o lixiviado pela ulexita no pH 5,5 (0,84%) e 4,1 vezes no pH 7,5 (0,80%). No quinto dia, para o pH 5,5, a lixiviação do H₃BO₃ (13,31%) foi superior à da ulexita (2,34%) e significativamente maior que a do SBL (0,21%) e para o pH 7,5, o valor de 16,41%, mais uma vez superou a ulexita (2,36%) e o SBL (0,13%). Já no quadragésimo dia, a lixiviação acumulada pelo H₃BO₃ no pH 5,5 (18,87%) superou a ulexita (7,23%) e o SBL (0,83%), enquanto no pH 7,5 (20,59%) o valor superou a ulexita (7,23%) e o SBL (0,69%).

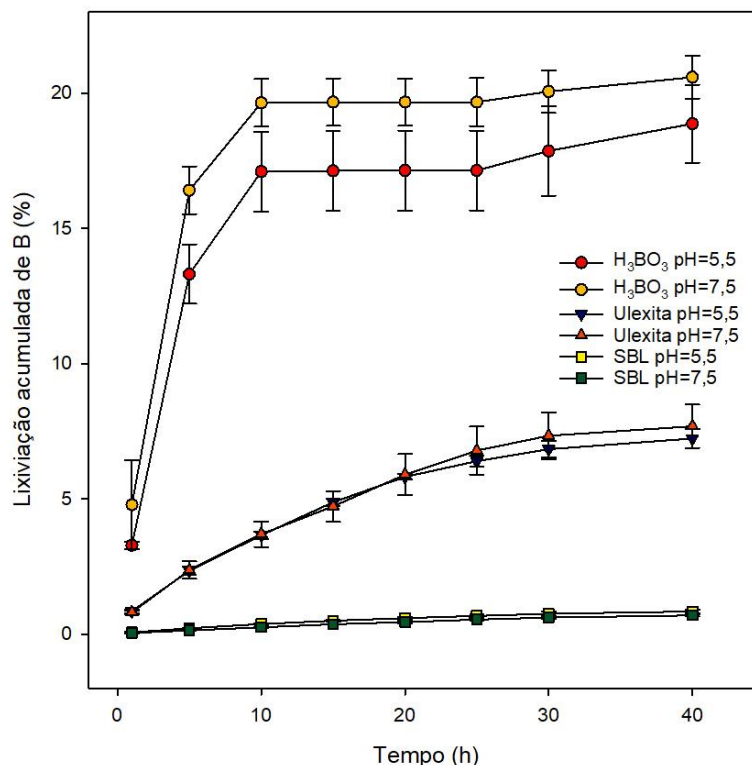


Figura 11. Lixiviação acumulada de B por H₃BO₃, Ulexita e CuZn-BO₃-SBL nos pHs 5,5 e 7,5.

5.4. Avaliação agrônômica

Os dados obtidos a partir dos cultivos em casa de vegetação estão apresentados na Tabela 1. No cultivo do milho, houve efeito significativo do pH do solo na produção de matéria seca, sendo que o pH 5,5 apresentou em um rendimento superior em comparação ao pH 7,5 para todos os fertilizantes. Nesse pH, o tratamento que recebeu SBL apresentou a maior massa de matéria seca (9,35 g), superando o controle. Em relação aos conteúdos de Cu, Zn e B, não foram observadas diferenças estatísticas entre as fontes testadas. Já no pH 7,5, nenhuma das variáveis apresentou diferença significativa entre as fontes.

No segundo cultivo, a matéria seca não apresentou diferenças estatísticas entre as fontes no pH de 5,5. No pH 7,5, o pH influenciou significativamente a matéria seca, porém, apenas as fontes comerciais e o controle mostraram variação estatística, enquanto o SBL manteve-se estável. Em relação aos conteúdos de micronutrientes, no pH 5,5, não houve diferença estatística no teor de Zn entre as fontes. No entanto, o conteúdo de Cu no SBL (0,235 mg/vaso) foi superior ao encontrado no controle e nas fontes comerciais. No pH 7,5, a única variável que apresentou diferença estatística foi o conteúdo de Cu, em que o SBL superou o controle e obteve valores equivalentes aos das fontes comerciais, atingindo 0,200 mg/vaso. Além disso, o pH

influenciou o conteúdo de Zn no SBL, que foi maior no pH 5,5, e o conteúdo de B nas fontes comerciais solúveis, que foi menor nesse mesmo pH.

Ao analisar o somatório dos dois cultivos, a variável matéria seca não foi influenciada pelos diferentes pHs avaliados e não apresentou diferença estatística entre as fontes. Para o pH 5,5, apenas o conteúdo de Cu apresentou diferença estatística entre as fontes, com o SBL atingindo 0,322 mg/vaso, valor superior às demais fontes. No pH 7,5, também foi observada diferença apenas para o conteúdo de Cu, onde o SBL obteve 0,311 mg/vaso, desempenho superior ao controle e equivalente às fontes comerciais.

Tabela 1. Dados de matéria seca e conteúdo de Cu, Zn e B para os dois pHs avaliados nos dois cultivos.

Fonte	Matéria Seca (g)		Conteúdo na planta (mg/vaso)					
	pH 5,5	pH 7,5	pH 5,5			pH 7,5		
			Cu	Zn	B	Cu	Zn	B
Primeiro cultivo (milho)								
Controle	7,375Ab	3,525Ba	0,062Aa	0,074Aa	0,017Aa	0,073Aa	0,050Aa	0,016Aa
SBL	9,350Aa	5,050Ba	0,087Aa	0,101Aa	0,016Aa	0,111Aa	0,066Aa	0,014Aa
CuSO ₄ /ZnSO ₄ / H ₃ BO ₃	8,950Aab	5,400Ba	0,069Aa	0,096Aa	0,018Aa	0,088Aa	0,061Aa	0,016Aa
CuO/ZnO/Ulexita	8,500Aab	4,400Ba	0,075Aa	0,090Aa	0,015Aa	0,090Aa	0,058Aa	0,016Aa
Segundo cultivo (girassol)								
Controle	20,343Ba	25,605Aa	0,081Ab	0,168Aa	0,056Aa	0,088Ab	0,123Aa	0,067Aa
SBL	21,910Aa	23,688Aa	0,235Aa	0,217Aa	0,062Aa	0,200Aa	0,160Ba	0,072Aa
CuSO ₄ /ZnSO ₄ /H ₃ BO ₃	19,248Ba	26,540Aa	0,143Ab	0,192Aa	0,046Ba	0,134Aab	0,151Aa	0,071Aa
CuO/ZnO/Ulexita	21,475Ba	27,215Aa	0,119Ab	0,172Aa	0,054Aa	0,121Aab	0,134Aa	0,065Aa
Somatório cultivos								
Controle	27,718Aa	29,130Aa	0,144Ab	0,241Aa	0,073Aa	0,161Ab	0,174Ba	0,083Aa
SBL	31,260Aa	28,738Aa	0,322Aa	0,318Aa	0,078Aa	0,311Aa	0,226Ba	0,086Aa
CuSO ₄ /ZnSO ₄ /H ₃ BO ₃	28,198Aa	31,940Aa	0,212Ab	0,288Aa	0,064Ba	0,222Aab	0,212Ba	0,087Aa
CuO/ZnO/Ulexita	29,975Aa	31,615Aa	0,194Ab	0,262Aa	0,068Aa	0,210Aab	0,192Ba	0,081Aa

Letras maiúsculas nas linhas comparam as fontes para os pH 5,5 e 7,5 respectivamente. Letras minúsculas na coluna comparam as fontes dentro do mesmo pH. Médias seguidas da mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 10% de probabilidade. Sal Básico Lamelar = SBL, Sulfato de Cobre = CuSO₄, Sulfato de Zinco = ZnSO₄, Ácido bórico = H₃BO₃, Óxido de Cobre = CuO e Óxido de Zinco = ZnO.

6. DISCUSSÃO

Os valores dos picos basais observados no difratograma do SBL contendo íons borato são consistentes com os reportados na literatura, apresentando-se próximos a 6,88, 6,91 e 6,94 Å, conforme descrito por Ferreira (2023), Newman; Jones (1999) e Meyn et al., (1993), respectivamente. Esses valores indicam a distância entre as camadas que compõem o material e o resultado obtido evidencia que houve uma troca parcial entre os íons envolvidos no processo (NO_3^- e BO_3^-). Essa característica é particularmente relevante para o uso do SBL como fertilizante, pois, além de fornecer os micronutrientes Cu, Zn e B, ele também contribui com nitrogênio, um macronutriente para as plantas. O resultado do EDS apresentado no apêndice A corrobora o discutido acima, uma vez que apresenta a composição química do material produzido. Embora a tabela 2 (Apêndice) não demonstre a presença do B, sua detecção é evidente no espectro EDS (Figura A1 b). Essa discrepância ocorre devido à baixa concentração de B no material, dificultando sua identificação em algumas análises. No entanto, a presença do elemento no espectro EDS reforça a eficácia do método na caracterização de materiais com traços de elementos em baixas concentrações.

A análise dos picos basais apresentados no difratograma da Figura 3 evidencia que o $\text{CuZn-BO}_3\text{-SBL}$ possui uma boa organização estrutural e elevado grau de cristalinidade. Esses atributos estão em consonância com as observações da micrografia apresentada na Figura 5, que revela cristalitos hexagonais bem definidos, apesar da coexistência de material amorfo. Resultados semelhantes foram relatados por Ferreira (2023) na caracterização do SBL-ZnCu-PO_4 , desenvolvido como uma nova fonte de fertilizante para a cultura do milho e por Marques et al., (2020) ao caracterizar um HDL de Zn e alumínio para ser usado como material adsorvente para remoção de o-nitrofenol de efluentes aquosos.

Após o processo de troca aniônica é possível observar que não houve uma troca total do íon nitrato pelo borato, e sim parcial. Isso pode ser observado através dos espectros de FTIR mostrados na Figura 4. Há bandas referentes a presença de íons borato em regiões entre 1600 e 500 cm^{-1} , mesma região em que pode ser encontrada bandas referentes aos íons nitrato, precursores da síntese de $\text{CuZn-BO}_3\text{-SBL}$. As bandas observadas entre 3600 cm^{-1} e 3300 cm^{-1} são provenientes do estiramento de O-H, conforme prescreve Nora; Dotto; Meile, (2020). A banda de absorção em 1560 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento assimétrico de $-\text{COO}-$ segundo Liu et al., (2017), a banda em 1630 cm^{-1} refere-se à deformação angular da molécula de água de acordo com Angelos (2018) e Ferreira (2023), já a banda em 1760 cm^{-1} ocorre devido a vibração H-OH, de acordo com Khadiran et al., (2021); Rajamathi; Britto; Rajamathi, (2005).

A banda observada em 1333 cm^{-1} corresponde ao alongamento simétrico de NO_2 , enquanto em 1340 cm^{-1} pode ser encontrada uma banda referente ao estiramento B-O, porém devido a presença de nitrato, essas bandas podem estar comprimidas em consequência da baixa concentração de B no SBL. A banda de absorção situada em 1420 cm^{-1} se refere ao alongamento assimétrico de NO_2 , a banda em 1024 cm^{-1} está relacionada ao estiramento da ligação N-O. Por fim, bandas próximas a 780 e 880 cm^{-1} são provenientes dos modos de vibração relacionado à presença de ânions borato conforme descrito por Castro et al., (2020) e às vibrações de flexão da superfície de B-OH de acordo com Leroux; Besse, (2001), respectivamente. Enquanto as bandas de baixa intensidade presentes abaixo de 700 cm^{-1} são associadas a vibrações das ligações entre o metal presente nas lamelas e o oxigênio (Newman; Jones, 1999; Al-Rbaihat et al., 2019), a ligação Zn-O em 650 cm^{-1} conforme identificada por Ferreira (2023) e Cu-O em 670 cm^{-1} de acordo com Arizaga; Satyanarayana; Wypych, (2007).

A liberação de Cu pelo CuSO_4 foi significativamente maior quando comparado ao CuO e SBL, o que era esperado por se tratar de uma fonte de alta solubilidade. O SBL apresentou uma ligeira superioridade na liberação frente ao CuO (mesmo que não diferenciando estatisticamente), ou seja, ao comparar ambos como fontes de liberação lenta, o CuO por não ter liberado nada, apresentou desvantagem, pois não entregaria a quantidade exigida de nutriente, nem de forma gradual no período analisado. Apesar disso, há relatos de que o CuO pode interagir com o solo e haver liberação do Cu (Adeley et al., 2014).

A liberação de Zn pelo ZnSO_4 foi significativamente maior em ambos os valores de pH, quando comparada às outras fontes, o que era esperado devido à sua alta solubilidade, conforme descrito por Vale (2001). Em contraste, o SBL e o ZnO apresentaram liberação de Zn consideravelmente menor nos dois pHs avaliados, com valores próximos de zero em todos os tempos analisados e uma ligeira inferioridade do SBL em relação ao ZnO. Esses dados destacam o potencial do SBL como uma fonte de liberação lenta de Zn, dado que, assim como o ZnO, apresentou liberação substancialmente menor em comparação com o ZnSO_4 no período avaliado. Não foi observado efeito significativo do pH sobre a liberação de Zn para nenhuma das fontes analisadas. A maior liberação de Zn pelo ZnSO_4 (Figura 7) em todos os tempos confirma seu comportamento como uma fonte de liberação rápida, alinhada à sua alta solubilidade em água (Abreu et al., 2007). Por outro lado, tanto o ZnO quanto o SBL apresentaram um comportamento semelhante, com baixa liberação de Zn ao longo do tempo, corroborando os estudos de Plotegher (2017), que relatam a baixa solubilidade do ZnO em água. Esses resultados reforçam a viabilidade do SBL como alternativa para aplicações que requerem a liberação controlada de Zn.

A liberação de B pelo H_3BO_3 foi significativamente maior em comparação com as outras fontes, o que era esperado devido à sua alta solubilidade, conforme descrito por Barão (2021). Em contrapartida, o SBL apresentou uma liberação de B consideravelmente menor quando comparado tanto ao H_3BO_3 quanto à Ulexita. Vale ressaltar que a Ulexita é considerada uma fonte de liberação lenta, devido a sua baixa solubilidade em água (Byers et al., 2001). A escolha da Ulexita neste estudo, contudo, não se baseia apenas em suas características agrônômicas favoráveis para liberação controlada de B, mas também em aspectos práticos relacionados à sua ampla disponibilidade no mercado brasileiro. Embora a Colemanita seja frequentemente apontada na literatura como uma fonte de liberação ainda mais lenta de B devido à sua solubilidade inferior (Silva et al., 2018), sua oferta limitada no Brasil dificulta seu uso em pesquisas.

A intercalação dos íons borato entre as lamelas do SBL contribui para uma maior eficiência na liberação gradual de B, uma vez que sua posição interna dificulta a liberação em comparação com os íons Zn e Cu, que estão localizados nas extremidades externas da estrutura lamelar do SBL. Estudos prévios de solubilização e lixiviação de B contidos em materiais lamelares/alginato e em fertilizantes comerciais de alta e baixa solubilidade no solo foram apresentados por Castro et al., (2020a, 2020b). Os autores observaram baixa solubilização em água e menor lixiviação de B pelos materiais lamelares em comparação aos fertilizantes comerciais, e atribuíram os resultados tanto à proteção dos ânions borato encontrados nos espaços interlamelares dos HDLs, quanto à proteção física do HDL produzida pelo polímero alginato e também à menor taxa de difusão de água nas microesferas (Castro et al., 2020a, 2020b). Para a liberação de B, não foi observado efeito significativo do pH. O H_3BO_3 demonstrou a maior liberação entre as fontes avaliadas, corroborando os resultados da literatura (Castro et al., 2020).

Os testes de lixiviação realizados com as diferentes fontes de Cu não evidenciaram efeito significativo do pH. Entre as fontes avaliadas, o $CuSO_4$ apresentou os maiores índices de lixiviação, resultado esperado por ser o fertilizante comercial com alta solubilidade. Em contraste, o CuO e o SBL não apresentaram lixiviação detectável em nenhum dos dias analisados, corroborando os resultados de baixa solubilidade do CuO em água, conforme observado nos testes de liberação. Esses resultados destacam o SBL como uma fonte promissora de liberação lenta de Cu.

Para o Zn, houve superioridade de lixiviação da fonte solúvel. Nos primeiros dias aconteceu um pico e depois foi estabilizado. O teor de Zn no lixiviado foi próximo de zero para o SBL e ZnO . De acordo com Vale (2001), a solubilidade do $ZnSO_4$ é significativamente maior

do que a do ZnO, o que foi corroborado pelos resultados deste teste, que demonstraram baixos índices de lixiviação para as fontes de menor solubilidade. A ausência de lixiviação do SBL ao longo dos dias analisados evidencia seu grande potencial como fertilizante de liberação lenta, oferecendo uma solução eficiente para o fornecimento gradual de Zn no solo.

Os testes de lixiviação em coluna das fontes de B não apresentaram influência significativa do pH e revelaram que a maior lixiviação de B ocorreu a partir do H_3BO_3 , seguido pela Ulexita e pelo SBL. A elevada lixiviação do H_3BO_3 pode ser atribuída à sua alta solubilidade, como já destacado nos testes de liberação e corroborado por Castro et al., (2018). Em contraste, o SBL apresentou uma lixiviação substancialmente menor, inferior à da Ulexita, um fertilizante comercial de baixa solubilidade. Esse comportamento era esperado, considerando que, nos experimentos de cinética de liberação em água, o teor liberado de B pelo SBL também foi reduzido. Além disso, o B liberado pelo SBL pode ter interagido com a matriz do solo, reduzindo ainda mais sua lixiviação. Esses resultados destacam o notável potencial do SBL como fertilizante de liberação lenta de B, com sua baixa lixiviação representando uma característica desejável para aplicações agrícolas que demandam disponibilização gradual e eficiente do micronutriente.

Entre as variáveis avaliadas no experimento agrônomico, a matéria seca foi a mais sensível às variações de pH. Essa influência pode ser explicada pela menor disponibilidade dos micronutrientes estudados em condições de pH alcalino, o que compromete a absorção pelas plantas. Nesse contexto, o pH de 5,5 mostrou-se mais favorável para o desenvolvimento vegetal, resultando nos melhores desempenhos observados para o primeiro cultivo. No entanto, no segundo cultivo no solo com pH inicial de 7,5 foi obtido maior matéria seca, tal fato pode ser atribuído a própria acidificação do solo após o primeiro cultivo devido a remoção de bases de caráter catiônico pela absorção pelas plantas e acidificação da rizosfera (Luna et al., 2017; Udeigwe et al., 2016). Essa acidificação é intensificada pela exsudação de ácidos orgânicos e prótons pelas raízes durante o crescimento vegetal, processo que altera a composição química do solo na região da rizosfera, promovendo a redução do pH (Hinsinger et al., 2009; Dakora & Phillips, 2002).

Castro et al., (2020), encontraram resultados similares ao utilizarem HDLs intercalados com borato em cultivos sucessivos de girassol e algodão, conduzidos em solos com pH iniciais de 6,5 e 7,5. No primeiro cultivo, os autores observaram maior produção de matéria seca de girassol nos solos com pH inicial de 6,5. Já no segundo cultivo, com algodão, os maiores valores de matéria seca foram registrados nos solos com pH inicial de 7,5, independentemente das fontes testadas. No presente trabalho, o SBL mostrou-se uma fonte mais estável ao apresentar

valores equivalentes de matéria seca em ambos os pHs avaliados. Esse comportamento reforça sua eficácia e confiabilidade como fonte de micronutrientes, independentemente das variações nos níveis de alcalinidade do solo, tornando-o uma alternativa promissora para sistemas agrícolas em diferentes condições de pH.

O conteúdo de Cu também se destacou como a variável mais afetada. Isso se deve à padronização da adubação com base nesse micronutriente, aliado ao fato de o material produzido para o estudo apresentar a maior concentração de Cu. O CuZn-BO₃-SBL apresentou uma liberação eficiente de Cu, controlada ao longo do tempo, o que possibilitou um melhor aproveitamento do nutriente pelas plantas, refletindo-se no conteúdo acumulado nas plantas. Outro ponto relevante é o comportamento do Cu como micronutriente catiônico, que tende a precipitar em pH alcalino, no entanto o SBL proporcionou boa utilização do nutriente pelas plantas, evidenciado mais uma vez pelo conteúdo de Cu encontrados nos tecidos vegetais. Isso ressalta a eficácia da sua utilização como fertilizante de liberação controlada, melhorando a disponibilidade dos micronutrientes e eficiência de uso em condições diversas de pH. Castro et al., (2020) justificaram o uso de fontes com propriedades de liberação lenta, destacando que podem reduzir a demanda de nutrientes proveniente dos fertilizantes comerciais, e, conseqüentemente, diminuir sua frequência de aplicação.

Embora a dose de Cu aplicada no estudo (4 mg·dm⁻³) tenha sido três vezes superior à dose recomendada por Novais et al., (1991) e Marcato et al., (2005) em cultivos de ambiente protegido (1,32 mg·dm⁻³ de Cu), as plantas absorveram o micronutriente sem apresentar sinais de toxidez, evidenciando um aproveitamento eficiente. Esse resultado pode ser atribuído à liberação controlada do Cu, que promoveu uma disponibilização gradual no solo, favorecendo a absorção pelas plantas e minimizando perdas por lixiviação.

Para o conteúdo de Zn, verificou-se um efeito significativo do pH do solo, independentemente das fontes utilizadas, para o segundo cultivo e no somatório dos dois cultivos. O pH de 5,5 proporcionou um maior acúmulo de Zn nas plantas, reforçando que o pH do solo é um fator determinante na disponibilidade desse nutriente e evidenciando que em solos mais alcalinos há redução na sua disponibilidade para as plantas.

O baixo potencial de liberação dos micronutrientes pelo SBL é uma propriedade fundamental para prolongar o tempo de residência de Cu, Zn e B na zona radicular. Essa característica aumenta a probabilidade de absorção dos nutrientes pelas plantas, assegurando que outros fatores, como: temperatura, pH, característica física do solo estejam viáveis para a disponibilização.

Por fim, os resultados demonstram que o pH do solo influenciou o conteúdo de B apenas quando a fonte solúvel (H_3BO_3) foi utilizada, tanto no cultivo de girassol quanto no somatório dos dois cultivos. Corroborando os estudos de Castro et al., (2019), que evidenciaram a liberação mais lenta de materiais lamelares, como o SBL, em comparação às fontes solúveis, resultando em menor lixiviação no perfil do solo. Essa característica é especialmente relevante para o manejo da adubação boratada, particularmente em solos arenosos, onde a lixiviação é um problema crítico. Para o SBL e a ulexita, não foram observadas diferenças significativas no conteúdo de B. Esses resultados fortalecem as conclusões obtidas por Castro et al., (2020), que destacam o potencial dos materiais lamelares como fontes promissoras de B, capazes de fornecer o micronutriente de maneira eficiente e comparável a uma fonte de baixa solubilidade já consolidada no mercado, como a ulexita.

A escassez de estudos avaliando a aplicabilidade agrônômica dos SBLs, particularmente no contexto de seu uso como fertilizantes de liberação lenta, limita o acesso a dados comparativos e evidencia a relevância e o caráter pioneiro do presente trabalho. Essa lacuna na literatura científica reforça a necessidade de pesquisas que explorem as propriedades, o comportamento e os benefícios potenciais desses materiais no manejo de nutrientes.

Nesse contexto, o presente estudo assume um papel crucial no avanço desse campo de conhecimento, ao oferecer dados sobre o desempenho dos SBLs em um contexto agrônômico. Além de contribuir para a base científica, os resultados apresentados podem servir como base e ajudar a orientar práticas agrícolas mais eficientes, sustentáveis e economicamente viáveis, promovendo o uso racional de recursos naturais e a mitigação de impactos ambientais associados ao manejo de fertilizantes.

7. CONCLUSÃO

O CuZn-BO₃-SBL foi sintetizado e caracterizado com sucesso por DRXP, FTIR, MEV e análise química elementar. A liberação lenta de Cu, Zn e B do material mostrou desempenho semelhante ao de fertilizantes comerciais de baixa solubilidade, destacando seu potencial como uma fonte eficiente de micronutrientes de liberação controlada. O que somado a ausência de lixiviação ao longo dos dias analisados prolonga a disponibilidade dos nutrientes na zona radicular, aumentando sua absorção pelas plantas.

A avaliação agrônômica com cultivos sucessivos de milho e girassol, em ambiente controlado, confirmou que o CuZn-BO₃-SBL é eficiente em fornecer Cu, Zn e B para plantas, demonstrando ser uma alternativa viável ao ser comparado às fontes convencionais.

Em conclusão, o CuZn-BO₃-SBL apresenta-se como uma solução promissora para ser utilizado como fertilizante de liberação lenta, com potencial para uso seguro e eficiente no espaço de tempo avaliado. Este trabalho fornece uma base sólida para o desenvolvimento de futuras pesquisas de campo, que serão fundamentais para validar sua aplicação em larga escala em ambientes agrícolas. A continuidade dessas investigações é crucial para promover práticas agrícolas mais sustentáveis e atender às crescentes demandas por sistemas produtivos mais responsáveis.

8. REFERÊNCIAS

- ABREU, C.A.; LOPES, A.S. & SANTOS, G. Micronutrientes. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B. & NEVES, J.C.L., eds. Fertilidade do solo. Viçosa, MG, **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**. p.645-736, 2007.
- ADELEYE, A. S.; CONWAY, J. R.; PEREZ, T.; RUTEN, P.; KELLER, A. A. Influence of extracellular polymeric substances on the long-term fate, dissolution, and speciation of copper-based nanoparticles. **Environmental Science Technology**, Washington, v. 48, n. 21, p. 12561–12568, 2014.
- ALLEONI, L.R.F. et al., Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. **Scientia agricola**. Piracicaba, v. 55, n. 3, 1998.
- ALMEIDA, U.O.; NETO, R.C.A.; ARAUJO, J.M.; COSTA, D.A.; JÚNIOR, D.J.T. Fertilizantes de liberação lenta na produção de mudas de frutíferas. **SAJEBTT**, Rio Branco, UFAC v.6, n.1, p. 518-527, 2019.
- AL-RBAIHAT, E. A. et al. An FTIR Spectroscopic Study of a Novel Kaolinite-NPK Mixture. **J Eng Sci Comput**, v. 1, n. 1, p. 81–93, 2019.
- ANGELOS, M. A. Obtenção de hidróxidos duplos lamelares como carreadores de fármacos através de secagem por spray-drying. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Pernambuco, 2018.
- ARIZAGA, G. G. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications. **Solid State Ionics**, v. 178, n. 15–18, p. 1143–1162, 2007.
- BARÃO, Carine Freitas et al. Fracionamento de boro em solos de plantio de Oliveiras (*olea europaea* l.) 2021.
- BARBER, S.A. Soil nutrient bioavailability: A mechanistic approach. 2.ed. New York, **John Wiley & Sons**, p. 414,1995.
- BENÍCIO, L. P. F. et al. Layered double hydroxides: Nanomaterials for applications in agriculture | Hidróxidos duplos lamelares: Nanomateriais para aplicações na agricultura. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 39, n. 1, p. 1–13, 2015.
- BORBA, T. C. Produção de alfafa e teor de boro e nitrogênio na planta e em solo submetido a níveis de boro. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2012.
- BROWN, P.H.; SHELPS, B.J. Boron mobility in plants. In: DELL, B.; BROWN, P.H.; BELL, R.W. (Eds.). Boron in soil and plants: reviews. Dordrecht: **Kluwer Academic**. p. 85-102, 1997.
- BRUNA, F.; CELIS, R.; PAVLOVIC, I.; BARRIGA, C.; CORNEJO, J.; ULIBARRI, M.A. Layered double hydroxides as adsorbents and carriers of the herbicide (4-chloro-2-methylphenoxy)acetic acid (MCPA): systems Mg-Al, Mg-Fe and Mg-Al-Fe. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, p. 1476-1481, 2009.

- BUENO, P.; PIQUERAS, A. Effect of transition metals on stress, lipid peroxidation and antioxidant enzyme activities in tobacco cell cultures. **Plant Growth Regulation**, v.36, p.161-167, 2002.
- BYERS, D.E.; MIKKELSEN, R.L.; COX, F.R. Greenhouse evaluation of four boron fertilizer material. **Journal of Plant Nutrition**. Monticello, v.24, n.4/5, p.717-725, 2001.
- CASTRO, G. F. DE et al. Alginate beads containing layered double hydroxide intercalated with borate: A potential slow-release boron fertilizer for application in sandy soils. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 39, p. 16965-16976, 2020.
- CASTRO, G. F. DE et al. Layered double hydroxides intercalated with borate: Effect of fertilization on boron leaching and successive sunflower cultivations. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 24, p. 10042–10049, 2020.
- CASTRO, G. F. DE et al. Layered double hydroxides: matrices for storage and source of boron for plant growth. **Clay Minerals**, v. 53, n. 1, p. 79-89, 2018.
- CASTRO, G. F. DE et al. Synthesis, characterization and agronomic use of alginate microspheres containing layered double hydroxides intercalated with borate. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 24, p. 10066-10075, 2020.
- CUNHA, V.R.R.; FERREIRA, A.M.C.; CONSTANTINO, V.R.L.; TRONTO, J.; VALIM, J.B. Layered double hydroxides: inorganic nanoparticles for storage and release of species of biological and therapeutic interest. **Quim Nova**. 33:159-71, 2010.
- DAKORA, F. D. & PHILLIPS, D. A. Root exudates as mediators of mineral acquisition in low-nutrient environments. **Plant and Soil**, 245(1), p. 35-47, 2002.
- DECHEN, A.R. & NACHTIGALL, G.R. Elementos requeridos à nutrição de plantas. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ, V.H.A.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. eds. Fertilidade do Solo. Viçosa: **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, UFV, p. 91-132, 2007.
- DECHEN, A.R.; NACHTIGALL, G.R., Micronutrientes. In: FERNANDES, M. S. Nutrição Mineral de Plantas. Ed. **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, 432p., 2006.
- DEVRIESE, M.; TSAKALLOUDIB, V.; GARBAYOC, I.; LEÓN, R.; VILCHEZEC, C.; VIGARAC, J. Effect of heavy metals on nitrate assimilation in the eukaryotic microalga *Chlamydomonas reinhardtii*. **Plant Physiology and Biochemistry**, v.39, p.443-448, 2001.
- FERNANDES, J.C.; HENRIQUES, F.S. Biochemical, physiological and structural effects of excess copper in plants. **The Botanical Review**, v.57, p.246-273, 1991.
- FERREIRA, J. A. Sais básicos lamelares de zinco e cobre como nova fonte de fertilizante para a cultura do milho. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Viçosa – Campus Rio Paranaíba. 2023.
- GOMES, A. L. A. G. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos derivados de interação entre alginato, argilas sintéticas e biorreguladores de crescimento: filmes para o revestimento de minitoletes de cana-de-açúcar. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Viçosa – Campus Rio Paranaíba. 2021.

GUPTA, U. C. Boron. In: BARKER A.V.; PILBEAM, D. J. **Handbook of Plant Nutrition**. Boca Raton, FL, USA: Taylor & Francis Group, 2007.

HINSINGER, P.; BENGOUGH, A.G.; VETTERLEIN, D.; YOUNG, I. M. *Rhizosphere: biophysics, biogeochemistry and ecological relevance*. **Plant and Soil**, 321, p. 117-152, 2009.

INFORMAÇÕES AGRONÔMICAS. **International Plant Nutrition Institute (IPNI)**. Nº 156 – Dezembro/2016.

JAERGER, S. Compósitos de Polietileno de baixa densidade contendo Hidróxidos Duplos e Hidroxissais Lamelares organofílicos e organofóbicos. 2013.

JONES, D.L.; DENNIS, P.G.; OWEN, A.G. & van HEES, P.A.W. Organic acid behavior in soils - Misconceptions and knowledge gaps. **Plant Soil**, 248:31-41, 2003.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 2. ed. Boca Raton: CRC Press. 315 p. 1992

KHADIRAN, N. F.; HUSSEIN, M.Z.; AHMAD, R.; KHADIRAN, T.; ZAINAL, Z.; KADIR, W.R.W.A.; HASHIM, S.S. Preparation and properties of zinc layered hydroxide with nitrate and phosphate as the counter anion, a novel control release fertilizer formulation. **Journal of Porous Materials**, v. 28, n. 6, p. 1797–1811, 2021.

KIRKBY, E. A.; RÖMHELD, V. Micronutrientes na fisiologia de plantas: funções, absorção e mobilidade. **Encarte técnico Informações Agronômicas**. Piracicaba, nº 118, p. 1-24, Jun. 2007.

LERF, A. Different modes and consequences of electron transfer in intercalation compounds. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, n. 2-3, p. 553-563, 2004.

LEROUX, F.; BESSE, JP. Hidróxido duplo em camadas intercaladas de polímero: Uma nova classe emergente de nanocompósitos. **Chem. Mater**, 13, p. 3507-3515. 2001.

LIU, J.; WANG, BN; WANG, Y.; ZHOU, JG; ZHANG, J. Modificação de superfície de ZnAl-LDHs retardantes de chama e sua aplicação ao ABS. **Eng. Prog.** 36, p. 361-365, 2017.

LOESCHER, W.H.; EVERARD, J.D.; CANTINI, C. & GRUMET, R. Sugar alcohol metabolism in source leaves. In: MADORE, M.A. & LUCAS, W.J., eds. Carbon partitioning and source sink interactions in plants: Current topics in plant physiology. Am. **Soc. Plant Physiol. Series**, 13:170- 179, 1995.

LORENS, N.; AROLA, L.; BLADÉ, C.; MAS, A. Effects of copper exposure upon nitrogen metabolism in tissue cultured *Vitis vinifera*. **Plant Science**, v.160, p.159-163, 2000.

LUCHESE, A. V. et al. Emergência e absorção de cobre por plantas de milho (*Zea mays*) em resposta ao tratamento de sementes com cobre. **Ciência Rural**, v. 34, p. 1949-1952, 2004.

LUNA, D.F. et al. Nutrient deficiency and hypoxia as constraints to *Panicum coloratum* growth in alkaline soils. **Grass and Forage Science**, v. 72, p. 640–653. 2017.

MAHARJAN, B.; Shaver, TM; Wortmann, CS; Shapiro, CA; Ferguson, RB; Krienke, BT; Swewart, ZP Gestão de micronutrientes em Nebraska, **Nebraska Extension**; Universidade de Nebraska—Lincoln: Lincoln, NE, EUA, 2018.

- MALAVOLTA, E. Elementos de nutrição mineral de plantas. São Paulo, **Ceres**, 251p. 1980.
- MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S.A. Avaliação do estado nutricional de plantas: princípios e aplicações. Piracicaba: **Potafos**, p 308. 1997.
- MALHEIRO, C.; PRODANA, M.; CARDOSO, D.N.; MORGADO, R.G.; LOUREIRO, S. Ageing influences the toxicity of two innovative nanofertilizers to the soil invertebrates *Enchytraeus crypticus* and *Folsomia candida*. **Environmental Pollution**, v. 350, 123989, 2024.
- MARCATO, S. R. C.; REISSMANN, C. B.; MARQUES, R.; OLIVEIRA, E. D.; TAFFAREL, A. D. Effect of polymers associated with N and K fertilizer sources on *Dendrothema grandiflorum* growth and K, Ca and Mg relations. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 48, p. 335-342, 2005.
- MARQUES, B.S.; DALMAGRO, K.; MOREIRA, K.S.; OLIVEIRA, M.L.S.; JAHN, S.L.; BURGO, T.A.B.; DOTTO, G.L. Pós de Ca-Al, Ni-Al e Zn-Al HDL como materiais eficientes para tratar efluentes sintéticos contendo o-nitrofenol. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 838, 155628, 2020.
- MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. 2.ed. San Diego: Academic, p. 902, 1995.
- MASCARENHAS, H. A. A.; ESTEVES, J. A. S.; WUTKE, E. B.; GALLO, P. B. Micronutrientes em soja no estado de São Paulo. **Nucleus**, v. 11, n. 1, p. 323-342, 2014.
- MEYN, M.; BENEKE, K.; LAGALY, G. Anion-Exchange Reactions of Hydroxy Double Salts. **Inorganic Chemistry**, v. 32, n. 7, p. 1209–1215, 1993.
- MIRLEAN, N.; ROISENBERG, A.; CHIES, J.O. Metal contamination of vineyard soils in wet subtropics (southern Brazil). **Environmental Pollution**, v.149, p.10-17, 2007.
- MORGAN, K. T. et al. Release mechanisms for slow and controlled release fertilizers and strategies for their use in vegetable production. **HortTechnology**, v.19, n.1, p. 10-12, 2009.
- NEWMAN, Steven P.; JONES, William. Comparative Study of Some Layered Hydroxide Salts Containing Exchangeable Interlayer Anions. **Journal of Solid State Chemistry**, [S. l.], v. 148, n. 1, p. 26–40, 1999.
- NORA, F.; DOTTO, G. L.; MEILI, L. REMOÇÃO DE 2-NITROFENOL DE SOLUÇÕES AQUOSAS USANDO HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR DE MG-FE. **Anais do Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão**, v. 11, n. 2 SE-Artigos, 28 ago. 2020.
- NOVAIS, R. F.; NEVES, J. C. L.; BARROS, N. F. Ensaio em ambiente controlado. In: OLIVEIRA, A. J.; GARRIDO, W. E.; ARAÚJO, J. D.; LOURENÇO, S. (Ed.). **Métodos de pesquisa em fertilidade do solo**. p. 189-254. EMBRA-SEA, 1991.
- OLIVEIRA, H. B. Síntese, caracterização de hidroxissais de zn e hidroxissais duplos lamelares de Zn/Ni e aplicação na remoção de íons cromato de águas. **Resma**, v. 3, n. 2, p. 13–22, 2016
- OLIVEIRA, M.F.G.; NOVAIS, R.F.; NEVES, J.C.L.; ALVES, V.M.C. & VASCONCELLOS, C.A. Fluxo difusivo de zinco em amostras de solo influenciado por textura, íon acompanhante e pH do solo. **R. Bras. Ci. Solo**, 23:609-615, 1999.

PIETRZAK, U.; McPHAIL, D.C. Copper accumulation, distribution and fractionation in vineyard soils of Victoria, Australia. **Geoderma**, v.122, p.151-166, 2004.

PLOTEGHER, F. et al. Recobrimento de fertilizantes: uma estratégia para a veiculação e liberação controlada de nutrientes, In: **Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio**, 9.,2017.

POWER, P. P; WOODS, W. G. The chemistry of boron and its speciation in plants. **Plant and Soil**, Dordrecht, v.193, n.1/2, p.1-14, jun. 1997.

R Core Team, 2020. R: A Language and Environment for Statistical Computing.

RAJAMATHI, J. T.; BRITTO, S.; RAJAMATHI, M. Synthesis and anion exchange reactions of a layered copper-zinc hydroxy double salt, $\text{Cu}_{1.6}\text{Zn}_{0.4}(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$. **Journal of Chemical Sciences**, [S. l.], v. 117, n. 6, p. 629–633, 2005.

REICHLER WT. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). **Solid State Ion**. 22:135-41. 1986.

REIS, C.; REIS, E. L.; SILVA, C. A. DA. “Modificação de Procedimentos Para Extração de Boro Em Solos.” **RECIE** 15(1/2): 91–94, 2006.

RIETRA, RPJJ; Heinen, M.; Dimkpa, CO; Bindraban, PS Efeitos do antagonismo e sinergismo de nutrientes no uso de fertilizantes; Relatório VFRC 2015/5; **Virtual Fertilizer Research Center**: Washington, DC, EUA, 2015.

SHORROCKS, V.M. The occurrence and correction of boron deficiency. **Boron Agric.**, v. 17, p. 3-5, 1997.

SILVA, R. C.; BAIRD, R.; DEGRYSE, F.; MCLAUGHLIN, M.J. Slow and Fast-Release Boron Sources in Potash Fertilizers: Spatial Variability, Nutrient Dissolution and Plant Uptake. **Soil Science Society of America Journal**, v.82(6), p. 1481–1490, 2018.

SILVA, V.; KAMOGAWA, M.Y.; MARANGONI, R.; MANGRICH, A.S.; WYPYCH, F. Hidróxidos duplos lamelares como matrizes para fertilizantes de liberação lenta de nitrato. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, p. 272-277, 2014.

SILVEIRA, P.M.; CUNHA, A.A. Variabilidade de micronutrientes, matéria orgânica e argila de um Latossolo submetido a sistemas de preparo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 37, n. 9, p. 1325-1332, 2002.

SONMEZ, S.; KAPLAN, M.; SONMEZ, N.K.; KAYA, H.; UZ, I. High Level of Copper application to soil and leaves reduce the growth and yield of tomato plants. **Scientia Agricola**, v.63, p.213- 218, 2006.

TAIZ, L., Zeiger, E., Moller, I.A. e Murphy, A. **Fisiologia e desenvolvimento vegetal**. 6.ed. Porto Alegre: Artmed. 888p. 2017.

TROEH, F.R.; THOMPSON, L.M. **Solos e fertilidade do solo**. São Paulo: Andrei Editora, 718p, 2007.

TRONTO, J. et al. Conducting polymers/layered double hydroxides intercalated nanocomposites. **Materials Science-Advanced Topics**, p. 3–30, 2013.

UDEIGWE, T.K. et al. Copper micronutrient fixation kinetics and interactions with soil constituents in semi-arid alkaline soils. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 62, p. 289–296, 2016.

VALE, F. Avaliação e caracterização da disponibilidade do boro e zinco contidos em fertilizantes. **Tese de Doutorado**. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2001.

VITTI, G.C.; TREVISAN, W. Manejo de macro e micronutrientes, para alta produtividade da soja. **Informativo agrônômico**, Piracicaba: Potafos, n. 90, p.12, 2000.

YRUELA, I. Copper in plants: acquisition, transport and interactions. **Functional Plant Biology**, v.36, p.409-430, 2009.

APÊNDICE A – EDS 2

A Figura A1 apresenta a imagem obtida pelo EDS do material sintetizado com ampliação de x1000. O espectro EDS revelou a presença dos elementos Cu, Zn, O, N, e C. O B, apesar de não aparecer na composição da tabela 2, podemos observar a presença no espectro EDS da figura A1 (b). Na micrografia da figura A1 (a) foi possível observar a presença de partículas com superfície irregular e tamanhos variados, além de grande porosidade.

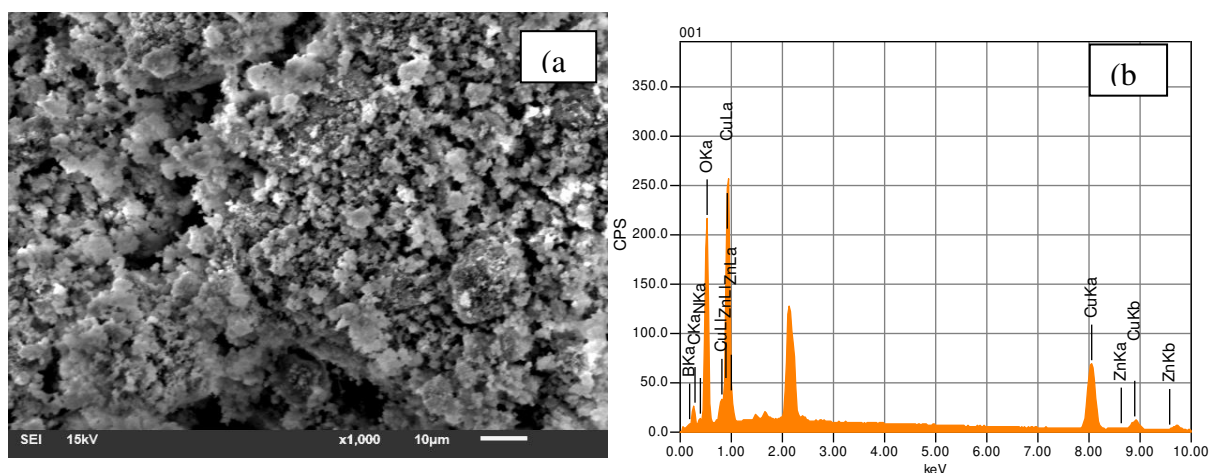


Figura A1. Imagem da morfologia da superfície do SBL com ampliação (a) x1.000 e (b) Espectro EDS.

Tabela 2. Análise química por mapeamento com a técnica de microanálise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) do SBL.

Chemical formula	Mass(%)	Atom(%)	Sigma	Net	K ratio	Line
B	nd	nd				K
C	6.56	18.06	0.01	29146	0.0106834	K
N	2.55	6.02	0.03	10166	0.0457884	K
O	18.57	38.35	0.02	330284	0.3967730	K
Cu	70.97	36.90	0.18	308098	2.6282458	K
Zn*	1.34	0.68	0.09	4892	0.0494943	K
Total	100.00	100.00				

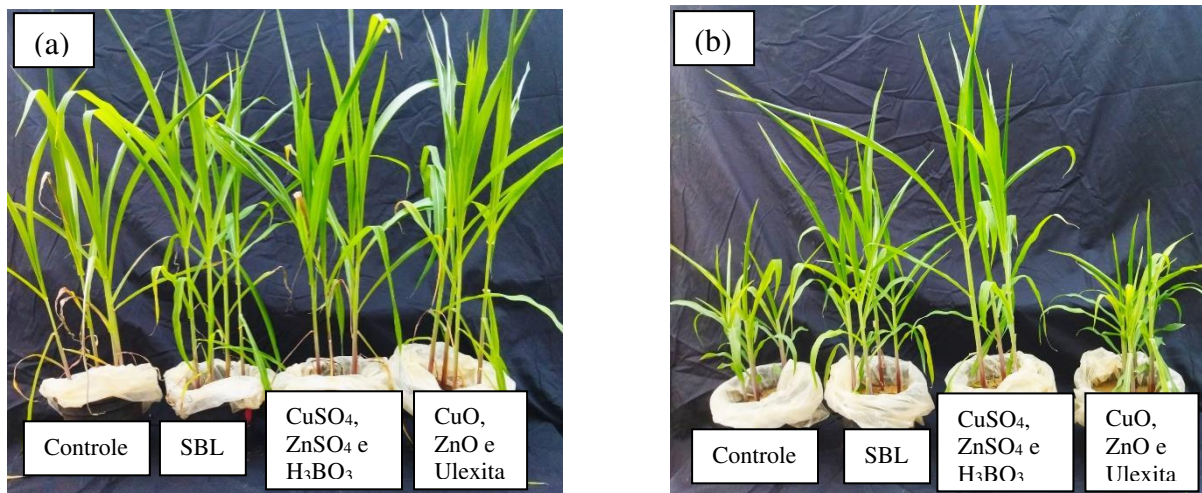
APÊNDICE B – Primeiro cultivo do estudo agrônômico com plantas de milho

Figura B1. Fotos representativas das diferentes fontes avaliadas no pH 5,5 (a) e 7,5 (b) ao final do experimento.

APÊNDICE C – Segundo cultivo do estudo agrônômico com plantas de girassol

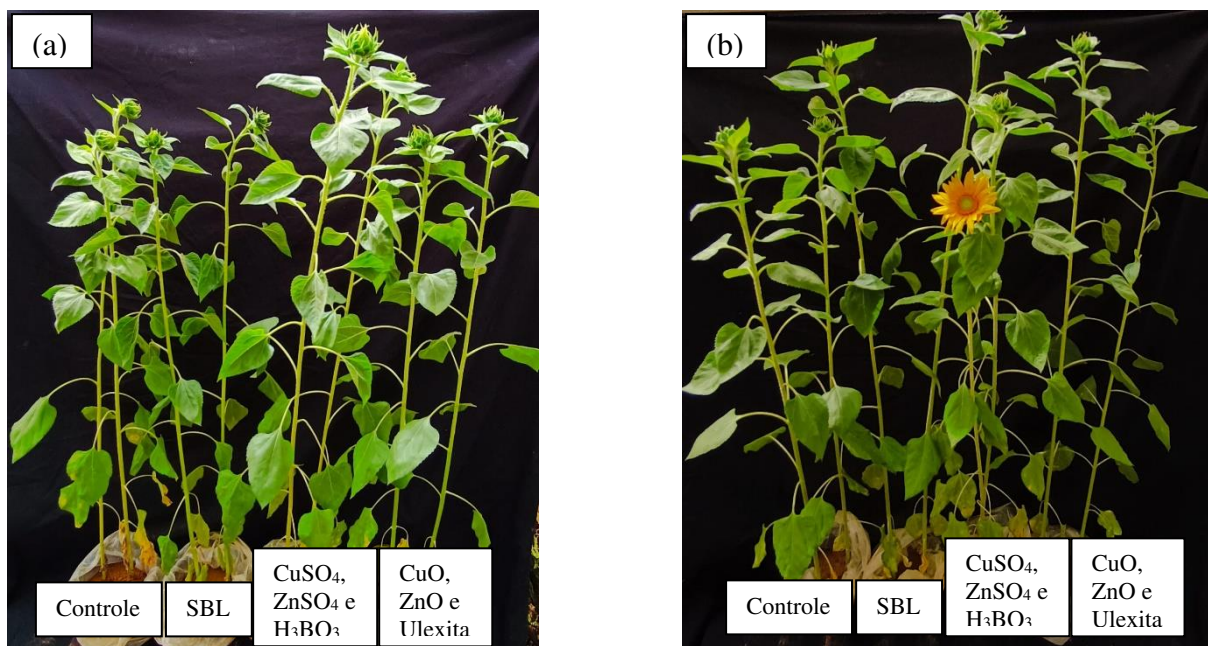


Figura C1. Fotos representativas das diferentes fontes avaliadas no pH 5,5 (a) e 7,5 (b) ao final do experimento.



Figura C2. Controle pH 5,5 e 7,5.



Figura C3. CuO, ZnO e Ulexita pH 5,5 e 7,5.



Figura C4. SBL pH 5,5 e 7,5.



Figura C5. CuSO_4 , ZnSO_4 e H_3BO_3 pH 5,5 e 7,5.

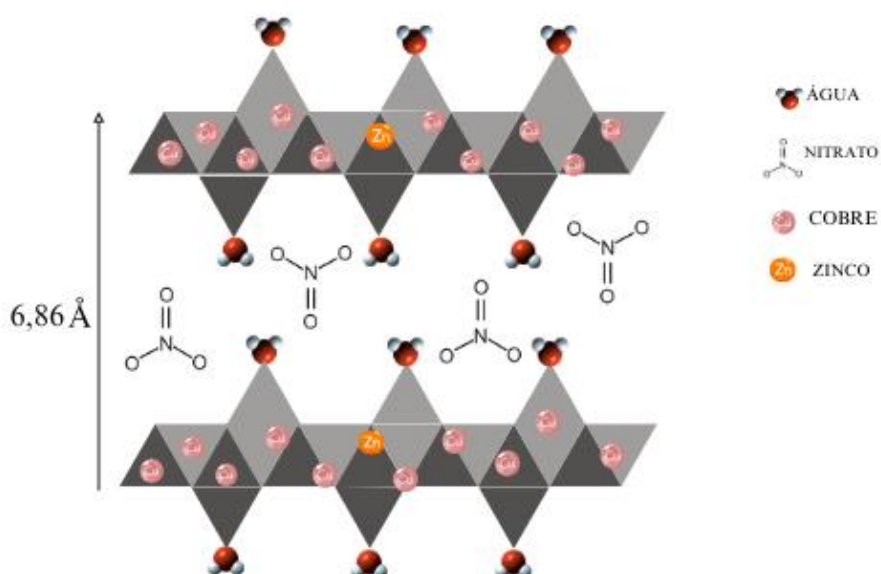
APÊNDICE D – Sal básico lamelar sintetizado

Figura D1. Fotos do SBL sintetizado no presente trabalho.

APÊNDICE E – Figuras representativas da estrutura do SBL ao ocorrer a troca dos íons nitrato por borato

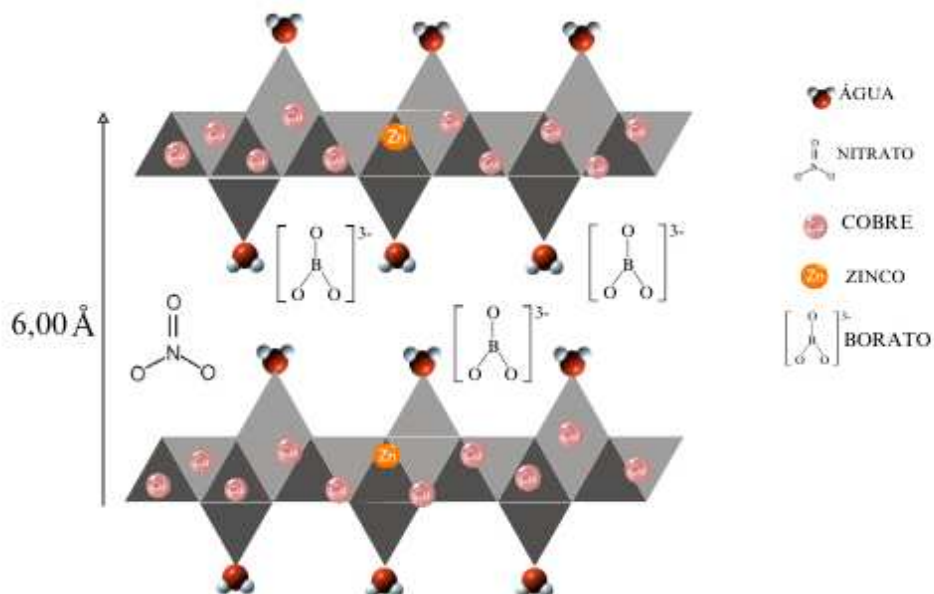
A Figura E1 representa a estrutura de um SBL ainda com o nitrato entre as camadas, em seguida a Figura E2 mostra a formação de um SBL borato, após parte dos íons nitratos serem trocados pelos íons borato.

Figura E1 - Representação de SBL nitrato (precursor) com cátions cobre e zinco nas lamelas.



Fonte: A autora.

Figura E2 - Representação de SBL borato com cátions cobre e zinco nas lamelas.



Fonte: A autora.