

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

LUÍZ PAULO FIGUEREDO BENÍCIO

**HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES COMO MATRIZES HOSPEDEIRAS
DE FOSFATO E COMO FONTE DE FÓSFORO PARA PLANTAS**

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2016

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

B467h
2016

Benício, Luíz Paulo Figueredo, 1987-
Hidróxidos duplos lamerales como matrizes hospedeiras de
fosfato e como fonte de fósforo para plantas / Luíz Paulo
Figueredo Benício. – Viçosa, MG, 2016.
xi, 115f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndices.

Orientador: Liovando Marciano da Costa.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Fertilidade do solo. 2. Nanotecnologia. 3. Fertilizantes
fosfatados. 4. Fósforo. 5. Solos - Teor de Fósforo. 6. Solos - Teor
de compostos orgânicos. I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Solos. Programa de Pós-graduação em Solos e
Nutrição de Plantas. II. Título.

CDD 22 ed. 631.422

LUÍZ PAULO FIGUEREDO BENÍCIO

**HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES COMO MATRIZES HOSPEDEIRAS
DE FOSFATO E COMO FONTE DE FÓSFORO PARA PLANTAS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de Doctor Scientiae.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL

2016

LUÍZ PAULO FIGUEREDO BENÍCIO

**HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES COMO MATRIZES HOSPEDEIRAS
DE FOSFATO E COMO FONTE DE FÓSFORO PARA PLANTAS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de Doctor Scientiae.

Jairo Tronto
(Coorientador)

Frederico Garcia Pinto

Walter A. P. Abrahão

Marialva Alvarenga Moreira

Liovando Marciano da Costa
(Orientador)

São as perguntas que não sabemos responder que mais nos ensinam. Elas nos ensinam a pensar. Se você dá uma resposta a um homem, tudo o que ele ganha é um fato qualquer. Mas, se você lhe der uma pergunta, ele procurará suas próprias respostas. Assim, quando ele encontrar as respostas, elas lhe serão preciosas. Quanto mais difícil a pergunta, com mais empenho procuramos a resposta. Quanto mais a procuramos, mais aprendemos.

Patrick Rothfuss

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a DEUS pelo dom da vida, saúde e disposição. Pois com tua infinita graça consegui chegar até aqui.

Gostaria de agradecer a minha amada mãe *Elizabeth Figueredo*, que sempre batalhou para que eu me tornasse um cidadão de bem. Me ensinou também que somente através da luta, dedicação e humildades alcançamos os nossos objetivos.

A minha noiva *Daniella* pelo companheirismo e amor ao longo destes anos. Mesmo com toda a distância e ausência, soube ter paciência e suportar os momentos de crise. Obrigado amor por fazer parte dessa minha história.

A família que é a instituição mais importante que um homem pode ter na vida. Meu irmão *Paulo Henrique*, minha avó Cecília, minhas tias Olinda e Maria. A todos os meus tios em especial Valcimar, por sempre acreditar no meu potencial e ser um grande incentivador. Ao meu pai Luíz Cláudio e sua esposa Magda que sempre me apoiaram. Aos primos Kesley, Lúcio, Robson, Wemerson, Lenna, Daniel, Mariana e Júnior. Todos vocês, mesmo que distantes mesmo não nos vendo frequentemente são parte desta história também e merecem serem lembrados.

Aos amigos, aqui é um parágrafo que fica um pouco extenso, pois ao longo da vida acadêmica construí diversas amizades, se existe um dom que acho que Deus me concedeu, foi o de fazer amigos, e graças a Deus tenho muitos, e muitos deles, são mais que amigos são família. Então gostaria de agradecer imensamente aos amigos (Irmãos) de Pequizeiro: Andinha, Leopoldo, Junielton, Ivon, Raimundo Júnior, Jardel e Pablu. Ao meu grande amigo Júnior (Gugu). Aos eternos amigos de Viçosa companheiros de República: Rafael Viana, Conrado Vieira, Cícero Lima, Djair Félix, Cristhian Conde, Gustavo Santos e Newton Sanches, conhecer e conviver com vocês ao longo destes quatro anos, me rendeu muito aprendizado e umas boas rizadas. Aos amigos do Departamento de Solo: Cristiano Marcelo, Luis Paulo Patente, Silmara Costa, Luísa Poyares, Adriana Dias, Nathalie Sena, Maiara

Cazzotti, Anderson Pacheco, Luiz Aníbal; Nicolás Stahringer, Renato Veloso, Roberto Junio, Miranda, Luiz dos Santos e Pablo Azevedo. Foi uma honra compartilhar com vocês o mesmo ambiente de trabalho, e também conviver com vocês no dia-a-dia.

Aos professores que contribuíram imensamente para minha formação nesta etapa. Meu orientador e grande amigo professor Liovando, meu co-orientador Jairo Tronto. Também não poderia esquecer alguns professores como Victo Hugo Alvarez, Leonardus Vergutz, Frederico Garcia, João Carlos Ker e Walter Abrahão. Aos pós Doutorandos Fernanda Schultais e Luiz Francisco.

Aos Técnicos de Laboratório do Departamento de Solos, muito obrigado pela disponibilidade e ajuda, sem vocês não seria capaz de desenvolver esse trabalho: Geraldo Robésio, Carlos Fonseca, Edimaldo Garcia, Antônio Carlos, Cláudio, Luiz Fernando, Lula, Giovanni Copati, Júlio Nunes, João Milagres e Humberto.

E por fim, também não poderia esquecer o pessoal do Campus Rio Paranaíba que também foram de grande importância neste trabalho: Jader, Denise Eulálio, Roberta e Rejane Alvarenga.

BIOGRAFIA

LUÍZ PAULO FIGUEREDO BENÍCIO, filho de Luíz Cláudio Gonçalves Benício e Elizabeth Figueredo, nasceu em 28 de julho de 1987 em Conceição do Araguaia, Pará. Em 2005 iniciou o curso de Agronomia pela Universidade Federal do Tocantins – Campus de Gurupi (UFT-CAUG), encerrando a graduação em julho de 2010. Em agosto do mesmo ano ingressou no Programa de Pós-graduação em Produção Vegetal da Universidade Federal do Tocantins (UFT), obtendo o título de *Magister Science* em julho de 2012. Em novembro de 2012 ingressou no programa de Pós-graduação e Solos e Nutrição de Solos da Universidade Federal de Viçosa (UFV), realizando a defesa da Tese em agosto de 2016.

Resumo Geral

BENÍCIO, Luíz Paulo Figueredo, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, Agosto de 2016. **Hidróxidos Duplos Lamelares como Matrizes Hospedeiras de Fosfato e como Fonte de Fósforo para Plantas**. Orientador: Liovando Marciano da Costa. Co-orientador: Jairo Tronto.

O fósforo é um importante elemento para o crescimento e desenvolvimento das plantas. No entanto em regiões tropicais apresenta limitações devido aos fenômenos de fixação e adsorção pelas partículas minerais do solo. Este fenômeno, faz com que seja gastas grandes quantidades de fertilizantes, visando corrigir uma deficiência do solo e também suprir a necessidade das plantas. No entanto os fertilizantes fosfatados são oriundos de um recurso não renovável, as rochas fosfáticas, as quais as reservas andam em eminente esgotamento. Por isso é necessário que se desenvolvam tecnologias capazes de melhorar a utilização do fósforo na agricultura. Uma forma de realizar isto é o desenvolvimento de materiais capazes de suprir a demanda de fósforo das plantas, sem que hajam perdas elevadas deste elemento para o solo. O objetivo deste trabalho a intercalação de fosfato em Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs), e testar estes materiais como uma nova tecnologia de fertilizante fosfatado. A tese é composta por três capítulos, onde o primeiro é uma revisão detalhada sobre os HDLs desde sua síntese, caracterização, aplicabilidade até suas potencialidades. O segundo capítulo foi desenvolvida uma investigação científica onde foram sintetizados diferentes HDLs, com diferentes composições (MgAl, MgFe e MgFeAl) em diferentes razões molares entre estes elementos contendo fosfato em sua estrutura. Depois da síntese, estes materiais foram caracterizados quanto a sua composição química e sua estrutura. Depois foram submetidos a testes de cinética de liberação do fósforo, para verificar o caráter de liberação sustentada destes materiais, e qual apresenta melhores características para ser utilizado como fertilizante. No terceiro capítulo também foi desenvolvida uma investigação

científica onde a partir dos resultados do segundo capítulo, foi selecionado o melhor material, e sintetizado para que fosse utilizado em um ensaio biológico como fertilizante fosfatado. O ensaio consistiu em utilização de diferentes doses de fósforo em dois solos com textura diferentes, utilizando como fonte de fósforo um HDL e o superfosfatotriplo. Os resultados obtidos mostraram que nas condições que o ensaio foi desenvolvido, o HDL obteve melhores resultados para produção de matéria seca, altura e conteúdo foliar de fósforo, quando comparado ao supertriplo. O HDL também apresentou melhor eficiência agrônômica, mantendo-se bem semelhante independente do tipo de solo, enquanto o supertriplo tem sua eficiência reduzida quando é utilizado em solo argiloso, ou seja aquele com maior capacidade de retenção de fósforo. Com os resultados obtidos nos experimentos, pode-se concluir que os HDL, apresentam como materiais potenciais a serem utilizados como fertilizantes fosfatados. No entanto, necessita de mais estudos para contornar algumas limitações e validar a tecnologia.

Palavras Chave: Adubação fosfatada, liberação lenta, slow-release, Neubauer, hidrotalcita, milho, fertilizantes inteligentes.

Abstract

BENÍCIO, Luiz Paulo Figueredo, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, August 2016. **Layered double hydroxides as phosphate host Matrices and as phosphorus source for plants.** Advisor: Liovando Marciano da Costa. Committee Members: Jairo Tronto.

Phosphorus is an important element for the growth and development of plants. However in tropical regions it presents limitations due to the phenomena of fixation and adsorption by the mineral particles of the soil. This phenomenon causes large amounts of fertilizer to be used to correct soil deficiencies and to meet the need of plants. However phosphate fertilizers come from a non-renewable resource, the phosphate rocks, which reserves are in imminent exhaustion. It is therefore necessary to develop technologies capable of improving the use of phosphorus in agriculture. One way to accomplish this is to develop materials capable of meeting the demand for phosphorus from the plants without high losses from this element to the soil. The objective of this work is to intercalate phosphate in Layered Double Hydroxides (LDH), and test these materials as a new phosphate fertilizer technology. The thesis is composed of three chapters, where the first is a detailed review of the LDH from their synthesis, characterization, applicability to their potentialities. The second chapter was developed a scientific investigation where different LDH with different compositions (MgAl, MgFe and MgFeAl) were synthesized in different molar ratios between these phosphate-containing elements in their structure. After the synthesis, these materials were characterized as to their chemical composition and structure. Afterwards they were submitted to phosphorus release kinetics tests to verify the sustained release character of these materials, and which presents better characteristics to be used as fertilizer. In the third chapter was also developed a scientific research where from the results of the second chapter, the best material was selected and synthesized to be used in a biological assay as a phosphate fertilizer. The experiment consisted in the use of different doses of phosphorus in two soils with different texture, using as phosphorus source an LDH and the triple super phosphate. The results showed that under the conditions that the test was developed, the LDH obtained better results for dry matter yield, height and leaf content of phosphorus when compared to the triple

super phosphate. LDH also presented better agronomic efficiency, remaining very similar independent of the soil type, while the supertriple has its efficiency reduced when it is used in clay soil, that is the one with greater capacity of retention of phosphorus. With the results obtained in the experiments, it can be concluded that LDH present as potential materials to be used as phosphate fertilizers. However, it needs more studies to circumvent some limitations and validate the technology.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL.....	3
CAPÍTULO 1.....	4
1. REVISÃO DE LITERATURA.....	4
1.1 Nanopartículas.....	4
1.2 Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs).....	5
1.2.1 <i>Propriedades</i>	8
1.3 Síntese De Hidróxidos Duplos Lamelares.....	11
1.3.1 <i>Métodos de Síntese Direta</i>	12
1.3.2 <i>Métodos de Síntese Indireta</i>	15
1.4 Métodos De Caracterização.....	17
1.4.1 <i>Difração de Raios X no Pó (DRXP)</i>	17
1.4.2 <i>Espectrofotometria de Absorção Molecular na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF)</i>	19
1.4.3 <i>Análise Termogravimétrica Acoplada a Calorimetria Exploratória Diferencial (TGA-DSC)</i>	20
1.4.4 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	21
1.4.5 <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i>	22
1.4.6 <i>Área Superficial Específica BET e Porosidade</i>	24
1.4.7 <i>Métodos analíticos para determinação da composição química dos HDLs</i>	25
1.5 Aplicações Dos Hidróxidos Duplos Lamelares Na Agricultura.....	26
1.5.1 <i>Matrizes para Armazenamento e Liberação Lenta de Agroquímicos</i>	26
1.5.2 <i>Matrizes para Armazenamento e Liberação de Nutrientes para Plantas</i> ...	27
1.5.3 <i>Adsorventes</i>	31
2. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	34
3. REFERÊNCIAS.....	35
CAPÍTULO 2.....	40
RESUMO.....	40
ABSTRACT.....	42

1. INTRODUÇÃO	43
2. MATERIAL E MÉTODOS	45
2.1 Parte experimental.....	45
2.2 Síntese dos hidróxidos duplos lamelares.....	46
2.3 Caracterização dos Materiais	47
2.4 Cinética de Liberação de P	49
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
3.1 Difratogramas de Raios X (DRXP).....	50
3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR/ATR).....	55
3.3 Espectroscopia Raman.....	57
3.4 Área Superficial BET.....	59
3.5 Caracterização Química	61
3.6 Cinética de Liberação de P	63
4. CONCLUSÕES	69
5. REFERÊNCIAS.....	70
CAPÍTULO 3.....	77
RESUMO	77
ABSTRACT	78
1. INTRODUÇÃO	79
2. MATERIAL E MÉTODOS	82
2.1 Síntese dos Hidróxidos Duplos Lamelares	82
2.2 Caracterização.....	83
2.3 Bioensaios	84
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	87
3.1 Caracterização.....	87
3.2 Bioensaios	94
4. CONCLUSÕES	105
5. REFERÊNCIAS.....	106
ANEXOS.....	113

INTRODUÇÃO GERAL

O crescimento populacional nos próximos anos terá impacto direto na agricultura mundial. O aumento na produção de alimentos aliado à preservação do meio ambiente serão fatores decisivos para a constante inovação agrícola. Aumentar a quantidade de terras agricultáveis, ainda não exploradas, pode ser um dos caminhos para resolver este problema. Outra possibilidade é o desenvolvimento de novos produtos com tecnologias inovadoras que permita aumentar o rendimento das culturas usando uma química ambientalmente limpa, também denominada por diversos autores como “química verde”.

Alguns estudos têm demonstrado a utilização de nanopartículas inorgânicas como matrizes hospedeiras para o armazenamento e a liberação lenta e, ou, sustentada de produtos biologicamente ativos, denominados, neste caso, como hóspedes. O efeito sinérgico entre a matriz hospedeira e o hospede, que pode ser um fármaco, um hormônio, um agroquímico, dentre outros, resulta em um material com propriedades químicas e físicas únicas, não encontradas em nenhuma das partes individuais tanto da matriz hospedeira quanto do hóspede.

Nestatese será abordada a utilização de Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) como fertilizantes. Será apresentada uma revisão sobre os HDLs como nanopartículas de suporte com potencial de aplicação na agricultura, com ênfase aos solos e nutrição de plantas. São apresentados os aspectos estruturais dos HDLs, suas principais propriedades, além dos principais métodos de síntese e de caracterização. São também reportadas as potenciais aplicações destes materiais no crescimento de plantas e como sistemas de liberação lenta de nutrientes. Além disso, também são mostrados dois artigos científicos, o primeiro reporta a síntese e caracterização de diferentes HDLs contendo íons fosfato intercalado, e sua

cinética de liberação. E o segundo a utilização de um HDL contendo fosfato, como fertilizante em um bioensaio utilizando plantas de milho.

CAPÍTULO 1

1. REVISÃO DE LITERATURA

1.1 Nanopartículas

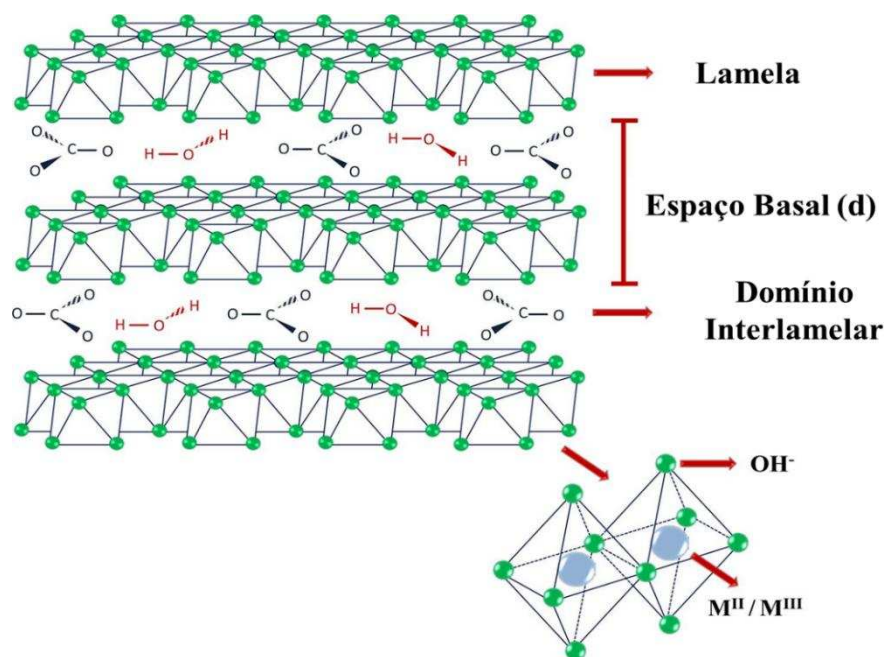
O nanômetro (nm) é uma unidade métrica de comprimento e significa um bilionésimo de um metro ou 10^{-9} m. O termo “nano” é usado como um adjetivo para descrever objetos, sistemas ou fenômenos com características decorrentes de estruturas em escala nanométrica. Não existe uma definição internacional consensual para o termo nanopartícula. A International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) define nanopartícula como uma partícula de qualquer forma com dimensões na faixa de 10^{-9} a 10^{-7} nm (McNaught & Wilkinson, 1997). As nanopartículas podem ser de origem natural ou sintética e possuir uma composição orgânica, inorgânica ou a combinação das duas: orgânica e inorgânica, nos chamados materiais híbridos orgânico-inorgânicos. Exemplos de nanopartículas incluem: sílica, nanopartículas de Fe, nanopartículas de Au, dióxido de Ti, poliestireno, nanoargilas, etc. (Choudhury et al., 2010; Liu et al., 2014).

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs), também conhecidos como compostos do tipo hidrotalcita ou como argilas aniônicas, são nanopartículas que podem ser utilizadas como matrizes hospedeiras para o armazenamento e a liberação lenta de diferentes espécies aniônicas (Cavani et al., 1991; Forano et al., 2006). Neste caso, as espécies aniônicas que atuam como hóspedes ficam intercaladas entre as lamelas inorgânicas dos HDLs, no chamado espaço interlamelar.

1.2 Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs)

Os HDLs apresentam estruturas bidimensionais organizadas e poros flexíveis como os argilominerais (Cavani et al., 1991; Forano et al., 2006). Esses compostos podem ser representados pela seguinte fórmula geral: $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2](A^{n-})_{x/n} \cdot zH_2O$ (onde M representa o íon metálico e A^{n-} o ânion interlamelar).

Para um melhor entendimento da estrutura dos HDLs, é conveniente iniciar pela estrutura da brucita. Na brucita, um mineral de fórmula $Mg(OH)_2$, os cátions Mg estão localizados no centro de octaedros, que possuem em seus vértices ânions hidroxila. Estes octaedros compartilham suas arestas formando camadas planas e neutras, mantidas juntas por ligações de H. Quando, nesse tipo de estrutura, cátions bivalentes são isomorficamente substituídos por cátions trivalentes, 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 água promovem o empilhamento das camadas do hidróxido duplo com um domínio interlamelar pouco ordenado. Neste caso, as lamelas são mantidas juntas não apenas por ligações de H, como no caso da brucita, mas pela atração eletrostática entre as lamelas positivamente carregadas e os ânions interlamelares. A representação esquemática da estrutura dos HDLs encontra-se na figura 1.



Fonte: Benício et al., (2015)

Figura 1. Representação esquemática da estrutura de um HDL.

As camadas dos HDLs podem ser empilhadas de acordo com duas simetrias, resultando em células unitárias do tipo romboédrica ou hexagonal. A maioria dos HDLs sintéticos apresenta célula unitária hexagonal; apenas os HDLs com proporção M^{2+}/M^{3+} igual a 1 apresentam célula unitária ortorrômbica.

Para formar o HDL, os cátions metálicos que fazem parte da lamela devem obrigatoriamente apresentar coordenação octaédrica e apresentar raio iônico na faixa entre 0,50-0,74 Å. Por meio da variação dos cátions metálicos, da proporção entre estes e da substituição do ânion interlamelar, pode ser preparada uma grande variedade de HDLs. Vários cátions podem fazer parte desta estrutura, dentre eles: Mg^{2+} , Al^{3+} , a maioria dos cátions do primeiro período de transição, Cd^{2+} , Ga^{3+} , La^{3+} , etc. Além disso, é possível a síntese de HDLs contendo mais de um cátion bivalente e, ou, trivalente o que amplia ainda mais as possibilidades quanto à composição. A razão entre os cátions metálicos M^{2+}/M^{3+} também é muito importante na formação dos HDLs. Esta razão pode variar devido às concentrações iniciais dos reagentes utilizadas na síntese e também devido ao método de síntese utilizado. A variação na razão entre os cátions metálicos proporciona

diferentes valores de densidade de carga nas lamelas, pois a carga é gerada a partir da substituição isomórfica de cátions M^{2+} por cátions M^{3+} na estrutura das lamelas. Na maioria dos HDLs sintéticos o valor de x (atributo apresentando na fórmula geral dos HDLs) encontra-se entre $0,10 \leq x \leq 0,33$. Segundo de Roy et al., (1992) a razão M^{2+}/M^{3+} pode variar entre 1 a 6, enquanto que para Cavani et al., (1991) a razão M^{2+}/M^{3+} pode variar entre 2 e 4. Entretanto, pelo método de síntese sol-gel, alguns pesquisadores têm reportado a obtenção de HDLs com razões entre os cátions M^{2+} e M^{3+} , diferentes das citadas acima (Lopez et al., 1996; Wang et al., 1999). O quadro 1 apresenta combinações de cátions M^{2+} e M^{3+} , utilizados na obtenção de HDL.

O domínio interlamelar é constituído principalmente por ânions e moléculas de água. Praticamente não há limitação para a natureza dos ânions que podem compensar a carga residual positiva das lamelas dos HDLs. Entretanto, a obtenção de materiais puros e cristalinos não é uma tarefa fácil. Geralmente, ânions inorgânicos simples que apresentam maior relação carga/raio têm tendência maior para serem intercalados. Isto ocorre porque estes ânions apresentam maior interação eletrostática com as camadas inorgânicas. Para a intercalação de ânions orgânicos, principalmente no caso de polímeros aniônicos, devem ser levados em consideração fatores como a geometria do ânion, a interação que ocorre entre os ânions, o tamanho e a relação entre o tamanho e a carga.

Quadro 1. Combinações de cátions metálicos M^{2+} e M^{3+} em HDLs. (Fonte: De Roy et al., 1992)

Cátion Bivalente	Cátion Trivalente														
	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	Ti*	La	V	Sb	Y	In	Zr*
Mg	•	•	•	•	•		•	•		•	•	•	•	•	•
Ni	•	•	•	•	•	•				•					
Zn	•		•												
Cu	•		•												

Co	•	•	•	•			•	•
Mn	•		•		•		•	
Fe	•	•						
Ca	•							
Li**	•							
Cd	•							

*tetravalente, ** monovalente.

1.2.1 Propriedades

Os HDLs apresentam um grande número de propriedades devido às diferentes composições e aos diferentes métodos de síntese destes materiais. Nesta seção, são apresentadas algumas propriedades que permitem a aplicação destes materiais na agricultura.

a) Capacidade de Troca Aniônica:

Nos HDLs, a mobilidade apresentada pelos ânions interlamelares é responsável por uma das mais importantes propriedades destes materiais, a capacidade de troca aniônica (CTA). A CTA dos HDLs depende da razão entre os cátions metálicos, da capacidade dos ânions envolvidos na estabilização da estrutura lamelar e da massa molecular dos cátions e ânions envolvidos. Segundo Leroux & Besse (2004), os valores de CTA podem variar entre 450 e 200 cmol_c/kg. Valores abaixo de 200 cmol_c/kg não são possíveis, já que a razão entre os cátions M²⁺ e M³⁺ é muito baixa para manter a estrutura do HDLs.

b) Propriedades Coloidais:

O pequeno tamanho de partícula e a baixa densidade de carga de alguns HDLs são importantes para formação de sistemas com características coloidais e, ou, delaminados (perda de estrutura de empilhamento). Muitas vezes, o grande tamanho do ânion hospedeiro causa problemas de difusão interlamelar. Assim, para superar estes problemas, os sistemas coloidais e, ou, delaminados, formados a partir dos HDLs, permitem um melhor arranjo entre as lamelas do anfitrião e os ânions

hospedeiros grandes. Vários trabalhos têm reportado a formação de sistemas com características coloidais, formados a partir da combinação de HDLs e moléculas orgânicas (Zhao et al., 2002; Leroux & Besse, 2004). A partir de suspensões coloidais de HDLs, Gardner et al., (2001) produziram filmes contínuos e transparentes. HDLs de natureza hidrofóbica, também com características coloidais, foram preparados a partir da combinação entre hidrocaulinita e tensoativos aniônicos, como, por exemplo, heptano, benzeno, tolueno e propanol. Leroux et al., (2001) realizaram a delaminação de Zn_2Al -HDL intercalado com dodecilsulfonato. O HDL organicamente modificado foi suspenso em butanol, que resultou na formação de soluções coloidais translúcidas altamente estáveis. Hibino & Jones (2001) realizaram a delaminação de HDLs intercalados com aminoácidos, observando que ótimos resultados foram obtidos com HDLs intercalados com glicina em soluções contendo formamida. Segundo esses autores, o processo de delaminação não é o resultado de uma força motriz decorrente da inclusão do solvente, mas ele é bastante influenciado pela escolha do ponto de ebulição do solvente. Solventes que apresentam altas constantes dielétricas são conhecidos por facilitar o processo de delaminação. O aumento na cadeia alquílica dos álcoois proporciona um aumento no ponto de ebulição com conseqüente diminuição da constante de dielétrica.

c) Propriedades Morfológicas:

Propriedades texturais como a morfologia, a área superficial, a porosidade e o tamanho de partículas são extremamente importantes na caracterização dos HDLs e, evidentemente, podem definir as aplicações dos mesmos. Os métodos convencionais de preparação dos HDLs oferecem um controle limitado sobre essas propriedades. A morfologia destes materiais pode ser avaliada por imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Além de estar relacionada com as espécies de cátions e ânions constituintes, o valor da área superficial específica dos HDLs também depende dos métodos e das condições de síntese utilizados. Para esses materiais, o valor de área superficial específica pode variar bastante,

normalmente com valores entre 50 e 200 m²/g. Quando calcinados em condições específicas de temperatura e atmosfera, os HDLs podem formar óxidos e, ou, oxi-hidróxidos mistos com áreas superficiais específicas maiores que a dos HDLs precursores. Normalmente, a porosidade dos HDLs pode variar bastante, entre a faixa de microporos até mesoporos. Geraud et al., (2006) demonstraram a possibilidade da síntese de materiais macroporosos a partir da combinação entre um MgAl-HDL e cristais coloidais de poliestireno (PS). Os materiais macroporosos com arranjo tridimensional são criados utilizando as esferas de PS como molde e estrutura bidimensional aberta dos HDLs como “parede” (preenchendo os espaços vazios entre as esferas de PS). Após a calcinação dos materiais, resultados de difração de raios X e imagens de MEV confirmam a presença da estrutura macroporosa tridimensional.

Os valores de tamanho de partículas dos HDLs podem variar bastante, dependendo de fatores como a diferença de composição e da cristalinidade. Além disso, as diferentes técnicas utilizadas para a medida de tamanho de partículas podem apresentar diferentes valores para os mesmos materiais. A equação de Scherrer determina o tamanho de cristalitos, a partir das larguras de picos a meia altura (algumas vezes referida com FWHM - Full Width at Half Maximum) que são produzidos como resultados da difração de raios X. As técnicas de espalhamento de laser e as análises de imagens de MEV e MET também podem ser utilizadas para medida de tamanho de partículas.

Os valores de área superficial específica, assim como as medidas de porosidade e de tamanho médio de partículas são muito importantes para a aplicação dos HDLs na área agrícola.

d) Estabilidade Térmica:

A estabilidade térmica também é uma importante propriedade dos HDLs. A caracterização térmica destes materiais é realizada geralmente por análise termogravimétrica (ATG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). De maneira geral, a decomposição térmica dos HDLs pode ocorrer em três etapas:

(i) A primeira etapa de decomposição térmica corresponde à eliminação de moléculas de água adsorvidas e de hidratação. A perda das moléculas de água adsorvidas geralmente ocorre em uma faixa que vai da temperatura ambiente até 100 °C, acima desta temperatura até aproximadamente 200 °C são eliminadas as moléculas de água de hidratação.

(ii) A segunda etapa corresponde à decomposição de grande parte dos grupos hidroxila presentes nas lamelas e também à perda do ânion interlamelar. Os grupos hidroxila são decompostos por condensação com formação de moléculas de água, num processo conhecido como desidroxilação. A segunda etapa pode ocorrer entre temperaturas de 300 e 500 °C.

(iii) A terceira etapa, que ocorre a temperaturas superiores a 500 °C, corresponde ao colapso da estrutura lamelar geralmente com a formação de óxidos ou oxi-hidróxidos. A decomposição de grupos hidroxila residuais ocorre em 600 a 700 °C.

A temperatura exata das etapas de decomposição térmica é dependente de vários fatores como, por exemplo, a cristalinidade dos HDLs, a natureza e a razão molar dos cátions M^{2+}/M^{3+} , além do tipo de ânion interlamelar (orgânico ou inorgânico).

Quando ânions orgânicos estão na intercamada dos HDLs, os nanomateriais de intercalação resultantes geralmente apresentam um aumento da estabilidade térmica em relação ao sal do ânion orgânico puro. Alguns pesquisadores especulam que a natureza da interface entre os componentes orgânicos e inorgânicos seja a razão para a melhoria na estabilidade térmica. Outra hipótese é a de que o HDL pode agir como uma camada protetora, retardando a cristalização do subproduto e, também, induzindo a formação de sólidos incomuns após tratamento térmico sob atmosfera inerte.

1.3 Síntese De Hidróxidos Duplos Lamelares

Os HDLs ocorrem na natureza e podem ser sintetizados a baixo custo por meio de química ambientalmente limpa ou amigável. Esta seção descreve os principais métodos de síntese para obtenção de nanopartículas de HDL. Para síntese de HDL, vários fatores devem ser levados em consideração, como, por exemplo, o grau de substituição de cátions M^{2+} por M^{3+} , a natureza dos cátions, a natureza do ânion interlamelar, o pH de síntese, e, em alguns casos, o controle da atmosfera. Além disso, para a obtenção de materiais mais cristalinos, devem ser controladas as concentrações das soluções, a velocidade de adição de uma solução sobre a outra, o grau de agitação, o pH final da suspensão obtida (para métodos a pH variável), o pH durante a adição (para o método a pH constante) e a temperatura da mistura, que normalmente é realizada em temperatura ambiente.

Existem vários métodos para a síntese dos HDLs, que podem ser divididos em duas categorias:

Métodos de Síntese Direta: método sal-base ou coprecipitação, método sal-óxido, síntese hidrotérmica, hidrólise induzida, método sol-gel, preparação eletroquímica (Taylor et al., 1984; Reichle et al., 1985; Cavani et al., 1991; Indira et al., 1994; Lopez et al., 1996; Wang et al., 1999; Forano et al., 2006).

Métodos de Síntese Indireta: método de troca aniônica simples, troca aniônica por regeneração de material calcinado e troca aniônica, usando fase dupla, com a formação de um sal entre os tensoativos (Cavani et al., 1991; Kooli et al., 1997; Crepaldi et al., 1999; Forano et al., 2006).

A seguir, serão detalhados alguns dos principais métodos de síntese utilizados.

1.3.1 Métodos de Síntese Direta

a) Coprecipitação:

O método de coprecipitação pode ser subdividido em três tipos: *i*) método de coprecipitação a pH crescente; *ii*) método de coprecipitação a pH decrescente; *iii*) método de coprecipitação a pH constante.

O método de coprecipitação a pH crescente, também chamado de método da titulação, consiste na precipitação simultânea (coprecipitação), quando se adiciona uma solução alcalina, contendo o ânion a ser intercalado sobre uma solução contendo os cátions. Como os cátions trivalentes tendem a precipitar em pH mais baixos que os bivalentes, dificilmente serão obtidos HDLs puros por meio deste tipo de método.

O processo experimental do método de coprecipitação a pH decrescente consiste em adicionar uma solução contendo os sais dos cátions sobre uma solução que contem a base e o ânion a ser intercalado. Este método é bastante simples e tem apresentado bons resultados.

A preparação de HDL pelo método de coprecipitação a pH constante é o processo de síntese mais utilizado para obtenção de vários tipos de HDLs sintéticos. Este método geralmente apresenta resultados altamente satisfatórios, com a obtenção de HDL com boa organização estrutural e pureza de fase. Neste método, uma solução contendo os sais dos cátions metálicos é adicionada sobre uma solução contendo o ânion a ser intercalado. Durante a síntese, uma solução contendo NaOH ou KOH é adicionada para manter o pH constante num valor considerado como ótimo para coprecipitação. A figura 2 apresenta as faixas de pH ótimas para obtenção de alguns HDLs.

Na maioria das vezes, a coprecipitação é feita à temperatura ambiente mas, em alguns casos, durante a síntese, pode ser necessário manter a temperatura elevada (65 °C). A concentração das soluções pode variar entre 0,1-0,5 mol/L. Quanto à velocidade de adição, uma baixa saturação é obtida quando a adição da solução dos cátions metálicos é lenta, por exemplo, até 1 mL/min em escala laboratorial, enquanto que uma alta saturação ocorre quando a velocidade de adição da solução dos cátions é rápida. A condição de baixa saturação é empregada para obtenção de materiais mais cristalinos, pois acarreta uma maior velocidade de nucleação e, conseqüentemente, um grande número de partículas de tamanho reduzido.

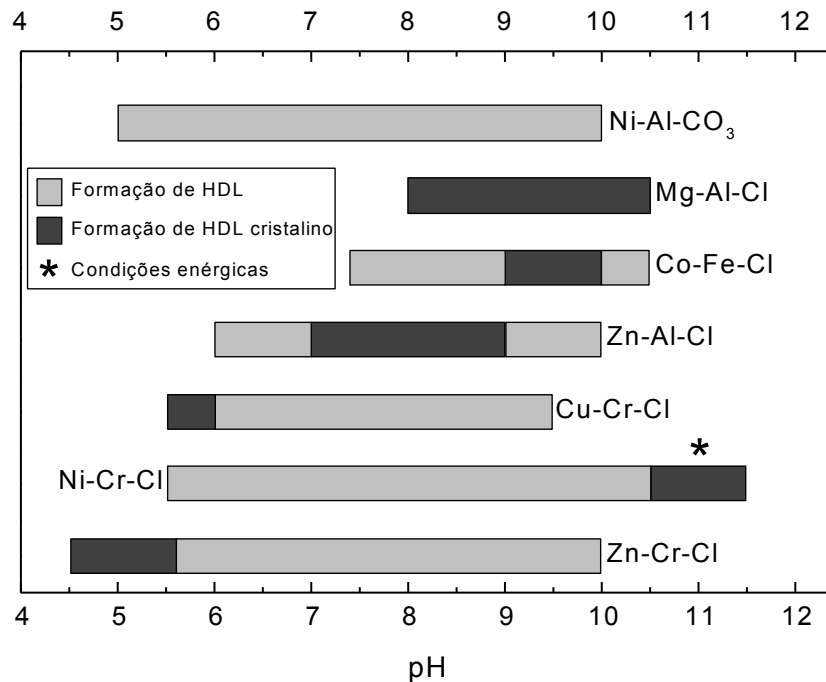


Figura 2. Domínios de pH e faixas ótimas para formação de alguns HDLs. * Tratamento hidrotérmico. (Adaptado de De Roy et al., 1992).

b) Método do Sal Óxido:

Este método consiste na reação de uma suspensão do óxido do metal bivalente com uma solução do sal, formada entre o cátion metálico trivalente e o ânion a ser intercalado. O pH deve ser mantido levemente ácido para que ocorra a hidrólise lenta do óxido do cátion bivalente. Este método apresenta algumas limitações, como, por exemplo, a necessidade do óxido do cátion bivalente sofrer hidrólise lenta, o ânion que será intercalado deve ser capaz de formar um sal solúvel com o cátion trivalente e ser estável em meio ácido.

c) Método de Síntese Hidrotérmica:

O método de síntese hidrotérmica utiliza uma suspensão formada pelos óxidos e, ou, hidróxidos dos cátions M^{2+} e M^{3+} . Sobre esta suspensão é adicionada uma solução contendo o ácido ou o sal do ânion. A reação ocorre em temperaturas e pressões elevadas. A grande vantagem deste método em relação aos métodos de coprecipitação é evitar o descarte de resíduos indesejáveis que possam ser prejudiciais ao meio ambiente, como, por exemplo, NO_3^- , Cl^- , OH^- , etc.

d) Método de Hidrólise Induzida:

O método de hidrólise induzida consiste na precipitação de um hidróxido do cátion M^{3+} em um pH ligeiramente mais baixo do que aquele em que ocorre a precipitação do hidróxido do cátion metálico M^{2+} . A suspensão aquosa do cátion metálico M^{3+} é adicionada à solução aquosa do cátion M^{2+} , mantendo o pH em um valor fixo pela adição simultânea de uma solução aquosa de NaOH.

e) Método Sol-Gel:

Neste método, ocorre a reação de uma solução alcoólica de etóxido de Mg, dissolvida em HCl com uma solução contendo tri-sec-butóxido de Al. A mistura é aquecida em refluxo e agitada até a formação do gel. Os materiais preparados por este método apresentam tamanho de poros controlados e elevada área superficial específica. O método sol-gel tem sido utilizado na síntese de HDL com a grande vantagem de produzir materiais mais puros.

1.3.2 Métodos de Síntese Indireta

Os HDLs sintetizados por métodos diretos são os materiais precursores utilizados nos métodos de síntese indireta. A alta mobilidade que alguns ânions apresentam quando estão inseridos no domínio interlamelar, possibilita a preparação de novos materiais por meio de reações de substituição. Esta substituição pode ser realizada de várias formas e envolve a capacidade dos ânions hospedeiros de estabilizar a estrutura lamelar. A ordem da capacidade de estabilização de alguns ânions nas camadas dos HDL foi descrita por Miyata (1983), como segue:

Ânions monovalentes: $OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$

Ânions divalentes: $CO_3^{2-} > C_{10}H_4N_2O_8S^{2-} > SO_4^{2-}$

a) Método de Troca Iônica em Solução

Este método consiste em utilizar um HDL precursor, geralmente contendo ânions interlamelares Cl^- ou NO_3^- , que é colocado em contato com uma solução concentrada do ânion de interesse. Neste método, a eficiência de troca é bastante variada, o ânion substituinte deve apresentar maior capacidade de estabilização da lamela (maior tendência de ser intercalado) e, ou, estar em maior proporção que o ânion do HDL precursor, normalmente cloreto ou nitrato (Lal & Rowe, 1981; de Roy et al., 1992; Newman & Jones, 1998).

b) Método de Troca Iônica em Meio Ácido

Neste método, o HDL precursor deve conter um ânion interlamelar capaz de sofrer ataque ácido. Assim, sobre uma suspensão contendo o HDL precursor, é adicionada uma solução de um ácido fraco cuja base conjugada deseja-se intercalar. A reação, baseada no deslocamento do equilíbrio, ocorre porque o ânion precursor é protonado e “abandona” o espaço interlamelar, que passa a ser ocupado pela base conjugada do ácido utilizado, mantendo assim a eletroneutralidade do sistema (Crepaldi & Valim, 1998).

c) Regeneração

Este método é baseado em uma propriedade conhecida como “efeito memória” que alguns HDLs apresentam. O HDL contendo o ânion carbonato é geralmente utilizado como precursor, devido ao comportamento deste ânion durante a calcinação. A calcinação deve ser realizada numa temperatura adequada para decompor o ânion interlamelar em uma forma volátil, e não decompor as hidroxilas das lamelas, formando um óxido misto. O material assim calcinado é então colocado em contato com uma solução do ânion a ser intercalado, que por meio de hidrólise resulta na regeneração do HDL, com a intercalação do ânion de interesse. Geralmente, durante o processo de regeneração, ocorre um aumento no valor de pH, que deve ser corrigido para se evitar a intercalação de ânions hidroxila (Miyata, 1980; Newman & Jones, 1998).

1.4 Métodos De Caracterização

Nesta seção são discutidos alguns dos principais métodos de caracterização de HDLs:

1.4.1 Difração de Raios X no Pó (DRXP)

A formação de materiais cristalinos, assim como medida das distâncias basais dos HDL pode ser determinada por meio da difração de raios X no pó (DRXP). O padrão de difração de raios X de um HDL apresenta picos basais $00l$ relacionados com a sequência de empilhamento das lamelas (Cavani et al., 1991; de Roy et al., 1992; Forano et al., 2006). Os picos que não são basais, ditos como não harmônicos, estão relacionados com a estrutura das lamelas. Para os HDLs, a indexação dos picos de difração pode ser realizada por comparação com difratograma da hidrotalcita, existentes no banco de dados dos equipamentos de difração (JCPDS-ICDD, PDF database) ou com uma série de outros HDLs descritos na literatura. A figura 3 apresenta um difratograma para um HDL de Zn e Al intercalado com ânions NO_3^- (ZnAl- NO_3 -HDL).

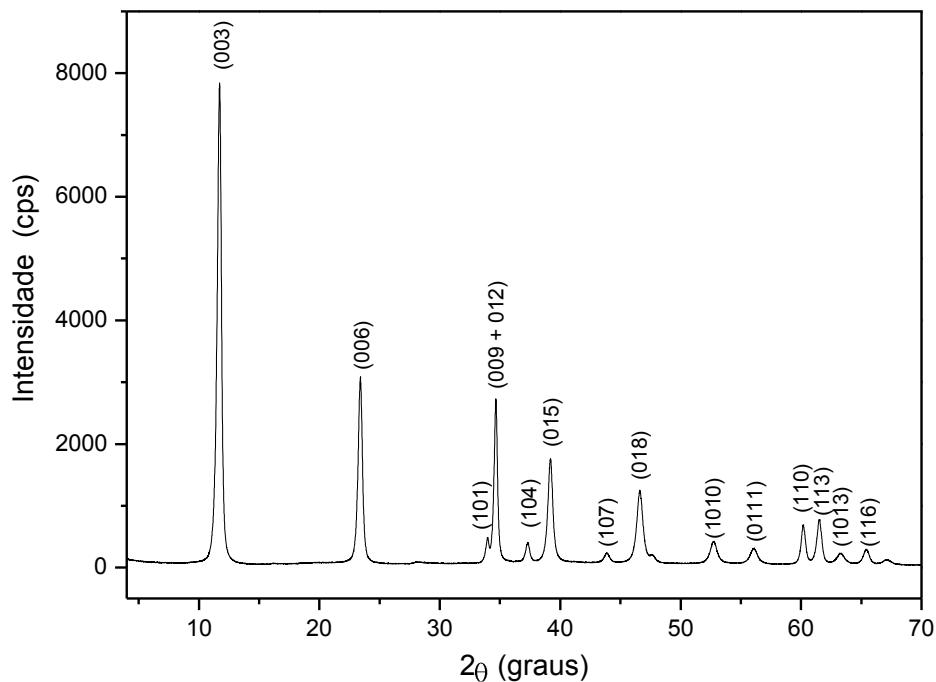


Figura 3. Difratoograma de raios X do Pó de um ZnAl-NO₃-HDL. *Fonte: (Benício et al., 2015).*

As distâncias interlamelares são calculadas a partir dos valores de 2θ , utilizando a equação de Bragg:

$$n \lambda = 2d_{hkl} \text{ sen } \theta \quad (1)$$

em que n é a ordem de difração, d_{hkl} é o espaçamento interlamelar para o pico hkl e θ o ângulo de Bragg, determinado pelo pico de difração. A repetição do valor de d , para $n = 1, 2, 3, \dots$, evidencia a formação de um material lamelar. O espaçamento interlamelar pode ser obtido pela média dos picos basais, segundo a equação:

Os parâmetros a e c podem ser obtidos segundo a equação,

$$\frac{1}{(d_{hkl})^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

em que h , k e l são os índices de Miller do pico correspondente. Para um HDL com sequência de empilhamento 3R, o parâmetro c é igual a 3 vezes o valor do espaçamento basal.

Para a determinação da orientação adotada pelas espécies aniônicas intercaladas nos HDL, os valores de espaçamento interlamelar e , ou, espaçamento basal, obtidos a partir de dados de DRXP são comparados com os valores de tamanho dos ânions, que podem ser obtidos por meio de programas computacionais específicos, como, por exemplo, “VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)”.

1.4.2 Espectrofotometria de Absorção Molecular na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR/ATR)

A presença de grupos funcionais e possíveis interações entre os ânions intercalados e as lamelas inorgânicas dos HDLs podem ser determinadas por meio de análises de Espectrofotometria de Absorção Molecular na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR/ATR) (Cavani et al., 1991; de Roy et al., 1992; Forano et al., 2006). As análises de IV-TF normalmente são realizadas a partir de uma mistura sólida do HDL (2 % em massa) e KBr (98 % em massa) previamente secos. Esta mistura sólida é prensada na forma de pastilha. Os espectros são normalmente obtidos em uma faixa de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} . A presença de uma banda larga e intensa na região entre 3800-2500 cm^{-1} , presente em todos os espectros de HDLs, é característica do estiramento O-H das moléculas de águas e também dos grupos hidroxilas presentes na estrutura das lamelas. As principais bandas referentes aos ânions, intercalados e adsorvidos, são observadas entre 1800-1000 cm^{-1} . Na região entre 1000-400 cm^{-1} podem ser observadas bandas referentes à vibração dos ânions, e, em alguns casos, das vibrações metal-oxigênio-metal. Como exemplo de análise de (FTIR/ATR) em HDLs, a figura 4 apresenta os espectros de absorção para um HDL de Mg e Al intercalado com ânion carbonato (MgAl-CO₃-HDL). A presença da banda larga e intensa na região entre 3800-2600 cm^{-1} é atribuída ao estiramento O-H. A banda em 1650 cm^{-1}

é atribuída às deformações angulares das moléculas de água. No caso específico do ânion carbonato são observadas três bandas entre 1350-1380 cm^{-1} (ν_3), 850-880 cm^{-1} (ν_2) e 670-690 cm^{-1} (ν_4).

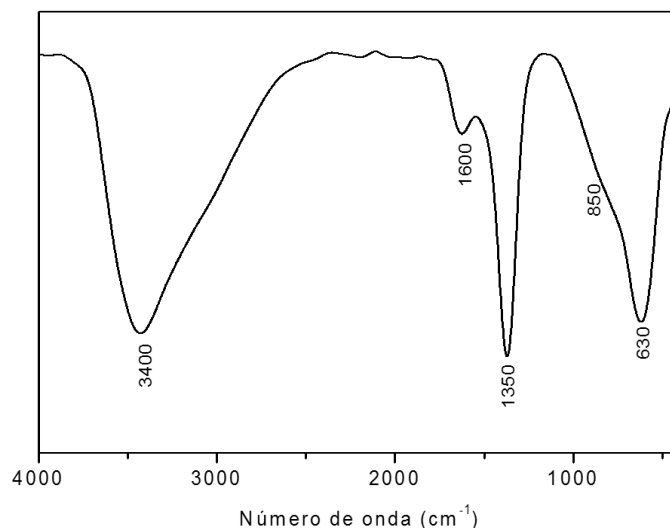


Figura 4. Espectro de (FTIR/ATR) de um $\text{MgAl-CO}_3\text{-HDL}$. *Fonte: (Benício et al., 2015).*

1.4.3 Análise Termogravimétrica Acoplada a Calorimetria Exploratória Diferencial (TGA-DSC)

A estabilidade térmica dos HDLs pode ser determinada por análise termogravimétrica. Os resultados são obtidos na forma de curvas de decréscimo de massa (%) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$). Nos HDLs, as etapas de decomposição térmica são geralmente sobrepostas e as temperaturas exatas das etapas de transição dependem muito do tipo de HDL, da taxa de aquecimento e da atmosfera (N_2 ou O_2) utilizada. O comportamento térmico dos HDLs é geralmente caracterizado por duas principais etapas de transição: (i) a primeira etapa de transição é um processo endotérmico, que ocorre da temperatura ambiente até aproximadamente 200 $^{\circ}\text{C}$ e corresponde a perda das águas de adsorção e interlamelar; esta etapa se caracteriza por ser reversível e ocorre sem o colapso da estrutura lamelar. (ii) A segunda etapa de transição, que ocorre

da temperatura de 200 °C até temperaturas próximas de 800 °C, corresponde a perda dos grupos hidroxila das lamelas (desidroxilação), bem como dos ânions. A perda dos grupos hidroxila caracteriza-se por um processo endotérmico, enquanto que para os ânions os processos podem ser endotérmicos, para ânions inorgânicos e exotérmicos para ânions orgânicos. Acima de 800 °C poderão ocorrer transições de fase nos materiais produzidos. A figura 5 mostra um exemplo de análise de TGA-DSC para um MgAl-NO₃-HDL.

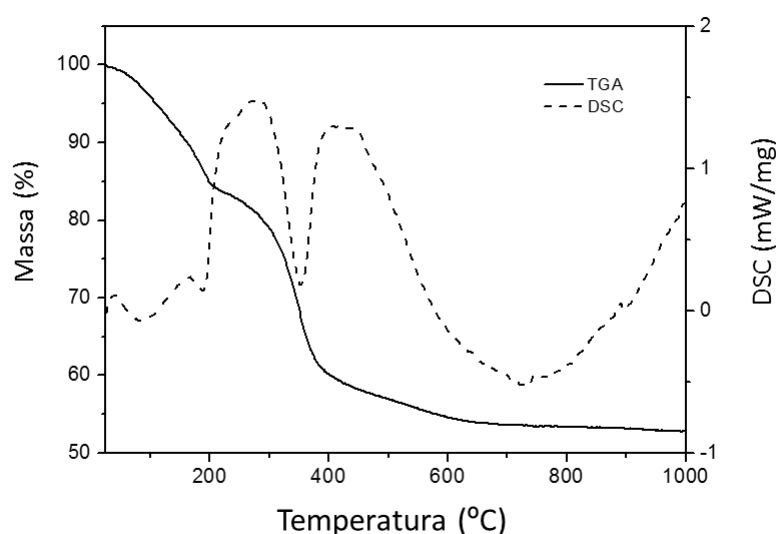


Figura 5. TGA-DSC de um MgAl-CO₃-HDL. Fonte: (Benício et al., 2015).

Curva TGA-DSC da figura 5 mostra que para o MgAl-CO₃-HDL, as primeiras etapas de decomposição térmica estão associadas a perda de água de adsorção e intercalação. Nesta faixa de temperatura, a curva DSC mostra a ocorrência de um processo endotérmico. Em seguida, ocorre a desidroxilação das lamelas do HDL concomitantemente com a decomposição da espécie aniônica intercalada (CO₃²⁻). Nessa mesma região de temperatura, a curva DSC mostra um processo endotérmico durante a decomposição da espécie aniônica intercalada.

1.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O tamanho e a forma das partículas dos HDLs depende do método de preparação e da composição química dos materiais. As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) são importantes para verificar as propriedades morfológicas dos HDLs. Para as análises de MEV, as amostras de HDLs são dispersas na forma de pó em um porta amostra de Al. Por não apresentarem condutividade elétrica suficiente para gerar boas imagens, antes da realização das medidas, uma cobertura de Au ou C é aplicada sobre as amostras que são depositadas no porta amostras.

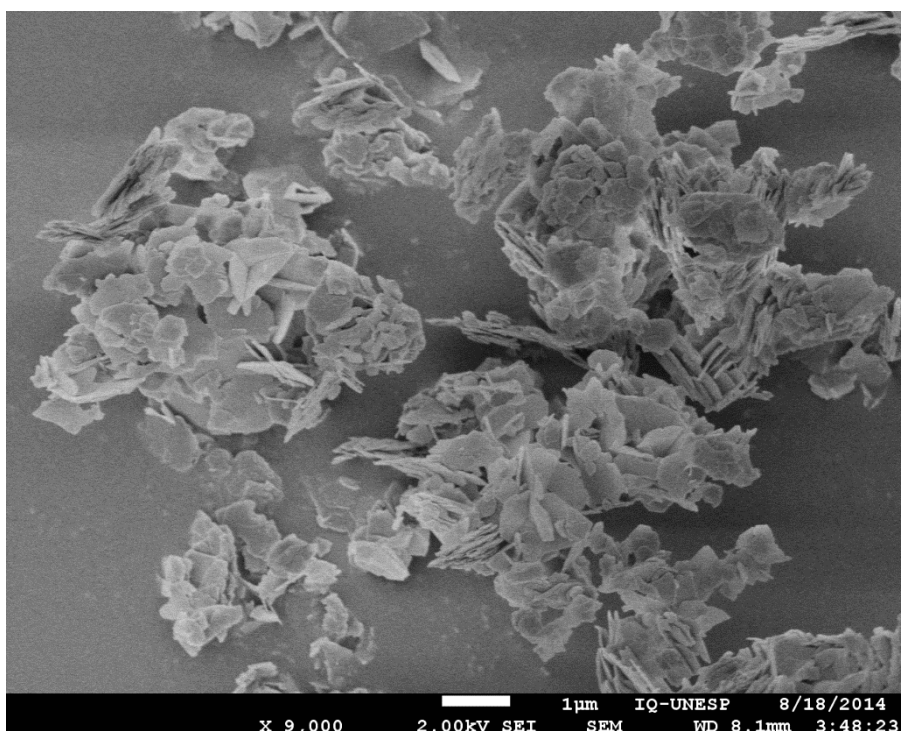


Figura 6. Imagem representativa de MEV de um ZnAl-Cl-HDL. *Fonte: (Benício et al., 2015).*

Como exemplo desta técnica de análise, a figura 6 apresenta a imagem representativa de MEV de um HDL de Zn e Al intercalado com íons Cl^- (ZnAl-Cl-HDL). É possível verificar a formação de cristais lamelares com perfil hexagonal de tamanhos $< 2\mu\text{m}$.

1.4.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para as análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET), as amostras de HDLs são dispersas em uma resina epóxi, a dispersão é centrifugada e, em seguida, são secas em estufa a temperatura de 65 °C por 24 h. Após a secagem, os materiais são cortados em ultramicrótomo e transferidos para grades de Cu apropriadas para análises de MET. Uma segunda maneira de preparo da amostra consiste em formar uma suspensão contendo acetona e o HDL. A grade de Cu é então mergulhada na suspensão e, em seguida, seca à temperatura ambiente.

A MET tem sido utilizada para analisar a morfologia destes materiais. Quando os HDLs são muito cristalinos é possível determinar as distâncias interlamelares por meio das imagens. Estes dados podem ser confrontados com os dados obtidos das análises de DRXP. A figura 7 apresenta uma imagem de MET para o um HDL de Mg e Al intercalado com ânions NO_3^- e CO_3^{2-} . Como mostra a figura, este MgAl-HDL apresentou formas bem ordenadas em que as linhas mais escuras, parte dos materiais com maior densidade de elétrons, representam as lamelas inorgânicas e as linhas mais claras representam o espaçamento interlamelar onde os ânions PyH e moléculas de H_2O se encontram intercalados. A distância medida entre as lamelas foi coincidente com os resultados de espaçamento interlamelar obtidos por meio de DRXP.

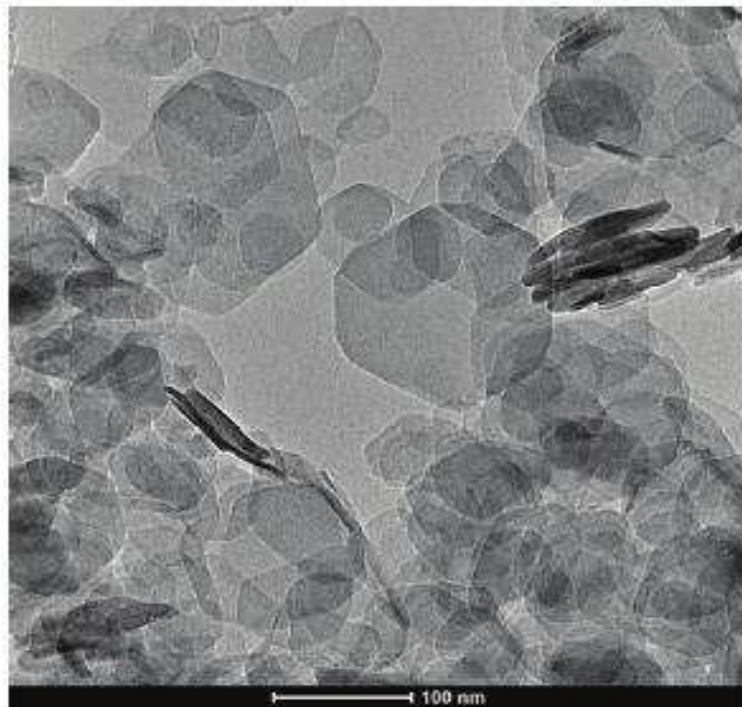


Figura 7. Imagem representativa de MET de um MgAl-HDL. Fonte (Kovacevic et al., 2013).

1.4.6 Área Superficial Específica BET e Porosidade

Como as superfícies internas dos HDLs muitas vezes não estão disponíveis, os valores típicos de área superficial específica BET para estes materiais variam normalmente entre 20 - 100 m²/g. As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ para ânions simples intercalados nos HDLs são do tipo II (segundo modelo recomendado pela IUPAC) com uma histerese estreita, típica de materiais mesoporosos. A figura 8 apresenta uma isoterma de adsorção-dessorção de N₂, medida pelo método BET, para um HDL de Mg e Al intercalado com íons NO₃⁻ (MgAl-NO₃-HDL). O perfil da curva de adsorção-dessorção apresenta um perfil característico de material mesoporoso; para este material o valor a área superficial específica foi de 76,04 m²/g.

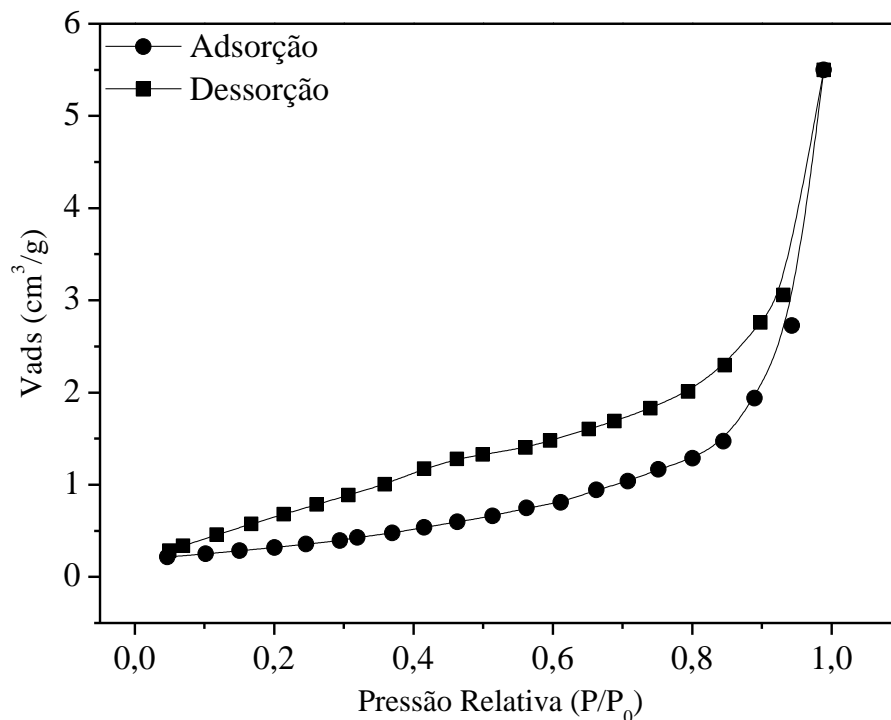


Figura 8. Isotermas de adsorção de N₂ para o MgAl-NO₃-HDL. *Fonte: Benício (dados não publicados).*

1.4.7 Métodos analíticos para determinação da composição química dos HDLs

A determinação das quantidades dos metais M²⁺ e M³⁺ é frequentemente realizada por métodos analíticos como a espectrofotometria de absorção atômica (AA) ou de emissão ótica em plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Estas técnicas permitem não só quantificar os metais presentes, como também a razão molar entre eles. A quantidade de ânions nos HDLs pode ser estimada por meio de análise elementar simultânea de CHNS. A determinação dos teores dos cátions, juntamente com a estimativa dos teores de ânions e água, está última medida por meio de ATG, permitem determinar a fórmula dos HDLs.

1.5 Aplicações dos Hidróxidos Duplos Lamelares na Agricultura

Os HDLs podem apresentar várias propriedades, dependendo da natureza dos reagentes e dos métodos de síntese utilizados. Esta variação de propriedades permite a aplicação dos mesmos em diferentes áreas. A seguir será mostrado as principais áreas da agricultura em que se pode utilizar os HDLs.

1.5.1 Matrizes para Armazenamento e Liberação Lenta de Agroquímicos

Para aumentar a efetividade, os agroquímicos normalmente são aplicados em quantidades superiores que as necessárias para o controle de pragas. Estas altas quantidades aplicadas geram uma série de problemas ambientais, contaminando principalmente os solos e as águas. A utilização de matrizes inorgânicas hospedeiras para o encapsulamento de agroquímicos, como, por exemplo, as argilas silicatadas, zeólitas, HDLs tem sido objeto de vários estudos (Li et al., 2008; Bruna et al., 2009; Ramesh & Reddy, 2011). Os benefícios do efeito sinérgico produzido pela interação entre as matrizes inorgânicas e os agroquímicos podem ser a redução da quantidade destas formulações para o controle de pragas, diminuição de riscos ambientais, etc.

Cardoso et al., (2006) intercalaram os herbicidas aniônicos 2,4-D, MCPA [(4-chloro-2-methylphenoxy)acetic acid] e Picloram em HDLs de Mg e Al. Os materiais produzidos foram caracterizados e testados em ensaios de liberação dos herbicidas em água e colunas de lixiviação com solo. Além disso, a atividade herbicida dos materiais também foi testada em bioensaios utilizando o agrião (*Lepidium sativum*) como planta teste. Segundo os pesquisadores, os resultados demonstraram que os HDLs apresentaram propriedades de liberação lenta dos herbicidas intercalados.

Chacara et al., (2011) realizaram a preparação e a caracterização de materiais a partir da intercalação dos ânions dodecilsulfonato e sebacato em HDLs magnésio e alumínio contendo diferentes razões molares entre os cátions ($Mg/Al = 2$ e $Mg/Al = 3$). Os materiais foram utilizados em experimentos de adsorção para remoção os herbicidas alachlor e

metolachlor de águas. Além disso, com base nas curvas de adsorção, foram preparados os HDLs intercalados com os dois herbicidas. Os materiais foram utilizados em experimentos para medir a cinética de liberação dos herbicidas. Os resultados demonstraram que os herbicidas apresentaram um perfil de liberação lenta e os nanohíbridos produzidos são interessantes para serem utilizados como carregadores de pesticidas não iônicos.

Bruna et al., (2009) utilizaram diferentes HDLs ($[\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $[\text{Mg}_3\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{OH})_8]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $[\text{Mg}_3\text{Fe}(\text{OH})_8]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e o produto da calcinação do ($[\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) como materiais adsorventes do MCPA. Os atributos avaliados durante o processo de adsorção foram: pH, tempo de contato e concentração do pesticida. Com o objetivo de reduzir os efeitos nocivos que este herbicida pode representar para o meio ambiente, os materiais produzidos foram também utilizados como matrizes para liberação lenta do pesticida em ensaios de liberação do herbicida em água e colunas de lixiviação com solo. Os resultados mostraram uma rápida adsorção do MCPA nos materiais adsorventes. Os HDLs exibiram propriedades de liberação controlada reduzindo a lixiviação do herbicida nas colunas de solo, quando comparados com a formulação padrão do MCPA comercial.

1.5.2 Matrizes para Armazenamento e Liberação de Nutrientes para Plantas

A manutenção de altas produtividades agrícolas tem aumentado o consumo de fertilizantes, principalmente os nitrogenados e os fosfatados. A manutenção de formas de N e de P no solo, na maioria das vezes na forma de íons nitrato e fosfato, não é uma tarefa fácil.

Muitos dos fertilizantes nitrogenados são voláteis, como, por exemplo, aqueles à base de ureia (McInnes et al., 1986). Existem ainda os fertilizantes nitrogenados constituídos de sais de nitrato de amônio, sulfato de amônio, dentre outros, facilmente lixiviados. Para os fertilizantes fosfatados, as formas de veiculação para as plantas apresentam baixa eficiência devido à adsorção do P pelos colóides do solo (Rajan et al., 1994).

Desta forma, é necessária a busca de alternativas para disponibilizar de forma sustentada elementos como o N e o P para as plantas. Neste

sentido, a intercalação de íons nitrato e fosfato em HDLs surge com uma opção interessante para otimizar novas formas de disponibilizar N e P para as plantas. Trabalhos na literatura têm reportando a utilização de HDLs como matrizes para liberação lenta de nutrientes para as plantas.

Torres-Dorante et al., (2008) estudaram o potencial uso de um HDL de Mg e Al intercalado com íons Cl^- (MgAl-Cl-HDL), como um trocador de íons NO_3^- para produção agrícola. Os experimentos foram realizados em solução aquosa e também em solo. Foram examinadas a capacidade de adsorção dos íons nitrato no HDL em solução aquosa, assim como a seletividade da adsorção dos íons nitrato. Também foram avaliadas a reversibilidade para a troca, a capacidade de adsorção e a difusão de NO_3^- com relação ao HDL no solo. Em solução aquosa a capacidade de adsorção de NO_3^- foi de $1,54 \text{ mol}_c \text{ kg}^{-1} \text{ HDL}$. O HDL também apresentou uma alta seletividade para NO_3^- quando comparado com outros íons em solução (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , HPO_4^{2-}) em diferentes concentrações. Em condições de solo, foram realizados 15 processos completos de troca aniônica entre o HDL e NO_3^- , sem que o HDL perdesse significativamente sua capacidade de troca.

A extensão da zona de depleção de NO_3^- a partir do HDL, em condições de solo, alcançou 8 cm em uma semana. Desta forma, os estudos mostraram que o MgAl-Cl-HDL tem um alto potencial para ser utilizado como trocador para produção agrícola, objetivando o controle do movimento de NO_3^- no solo, reduzindo os riscos de sua lixiviação.

Torres-Dorante et al., (2009) investigaram a utilização de HDL como um sistema tampão de nitrato no solo. Os experimentos foram realizados com plantas e solo. Os objetivos do trabalho foram: avaliar a capacidade de adsorção de NO_3^- pelo HDL durante o crescimento de culturas (trigo, espinafre e azevém italiano), estudar a habilidade do HDL em adsorver NO_3^- mineralizado durante os períodos de pousio do solo e, também, sua influência na lixiviação de NO_3^- ; avaliar a reversibilidade da troca de NO_3^- do HDL sob condições de cultivo; e por fim, determinar a capacidade tamponante de NO_3^- do solo depois da aplicação do HDL.

Os resultados mostraram que, durante o período de crescimento, o HDL adsorvido com NO_3^- a partir da solução de solo não afetou o acúmulo de N das plantas. Em função da adsorção de NO_3^- no HDL, a concentração de N-nitrato na solução do solo, na colheita, foi reduzida por um fator de 10 quando comparado com um solo sem HDL. O HDL adsorveu eficientemente o NO_3^- mineralizado no solo durante os períodos sem cultivo, reduzindo, assim, a perda por lixiviação em aproximadamente 80 %, mantendo o NO_3^- disponível para a safra seguinte. A capacidade tamponante de NO_3^- do solo após 15 meses aumentou de 0,3 para o solo sem HDL para 2,7 com a aplicação de 10 g/kg de HDL no solo. Os pesquisadores concluíram que o HDL tem potencial para ser usado com um trocador de longo prazo para controlar o movimento de NO_3^- no solo e assim reduzir o risco de lixiviação do ânion na produção de culturas.

Silva et al (2014a, b) reportaram a potencial utilização de HDLs intercalados com NO_3^- como fertilizantes potenciais para liberação lenta deste ânion. Os HDLs foram submetidos a testes de liberação dos íons NO_3^- em solução de NaHCO_3 tamponada a pH 6,5 e em água destilada. As curvas de liberação obtidas demonstraram dois eventos complementares de liberação de NO_3^- , um evento inicial rápido e outro lento e gradativo.

Berber et al (2014) realizaram um trabalho de síntese e caracterização de um HDL de Mg e Al intercalado com NO_3^- (MgAl- NO_3^- -HDL). Este material foi utilizado como matriz para liberação sustentada (gradual em função do tempo) de NO_3^- no solo. A liberação de NO_3^- foi monitorada em diferentes meios tamponados (soluções que simulam a composição de solos): um tampão simulando uma solução de solo ácido e outro tampão simulando uma solução de solo básico. Além disso, também foi avaliado o perfil de liberação em diferentes temperaturas (15 °C, 25 °C e 35 °C).

Os perfis de liberação de NO_3^- intercalado no HDL demonstraram que no solo ácido o processo de liberação sustentada perdurou por 16 dias a 15 °C, enquanto que para o solo neutro, na mesma temperatura, este processo durou até 20 dias. Os resultados apresentados em diferentes condições de

temperatura e pH estimulam o uso destes materiais como matrizes para liberação lenta de NO_3^- no solo.

Em um trabalho recente realizado pelo nosso grupo de pesquisas, cujos resultados estão em fase de conclusão, foram utilizados MgAl-NO_3^- -HDLs como matrizes para armazenamento e liberação lenta de NO_3^- para plantas. Os bioensaios foram realizados utilizando o mesmo solo e cultivos subsequentes com diferentes espécimes de plantas (i) *Raphanus sativus* (rabanete); (ii) *Lactuca sativa* (alface) e (iii) *Sorghum bicolor* L. Moench (sorgo). A liberação de NO_3^- intercalados nos HDLs foram comparados com dois fertilizantes comerciais nitrogenados, ureia e NH_4NO_3 . Os resultados demonstraram a alta viabilidade da utilização destes materiais como carregadores para o armazenamento e liberação lenta de NO_3^- para as plantas (figura 5).

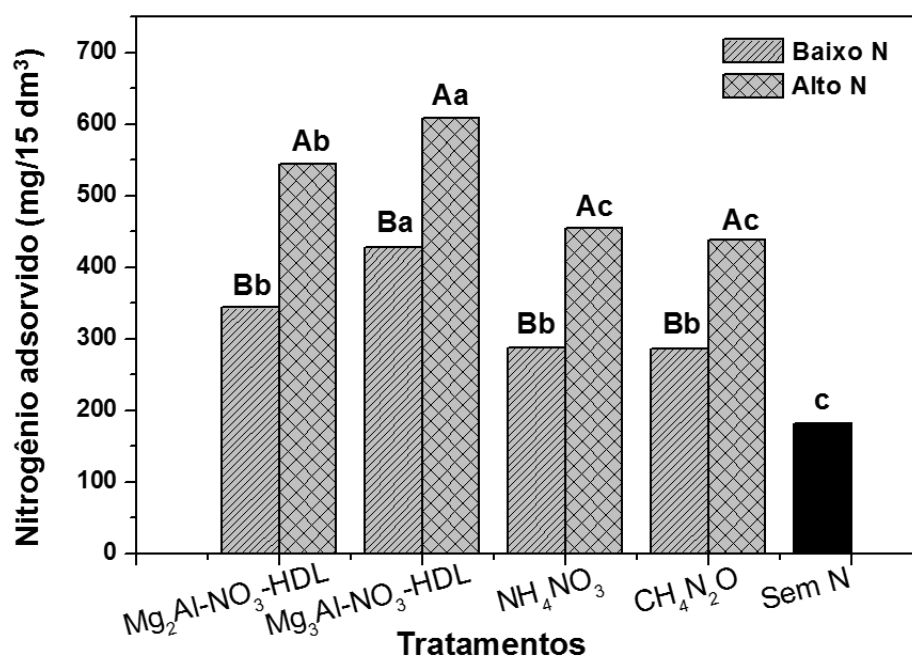


Figura 9. Nitrogênio absorvido pelos cultivos sucessivos de rabanete, alface e de sorgo influenciado por fontes e níveis de N. Baixo N (40 mg/dm^3) e Alto N (100 mg/dm^3).¹ Médias seguidas pela mesma letra minúscula em cada nível de N ou maiúscula em cada fonte, não diferem entre si pelos testes F e

Student Newman-Keuls ao nível de 5 %, respectivamente. c = controle.
Fonte: Adaptado de Berber et al., (2014).

O ácido ortofosfórico (H_3PO_4) é um ácido poliprótico que em meio aquoso produz com suas bases conjugadas ($\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$, HPO_4^{-2} , PO_4^{-3}) soluções tampão. Estas soluções tampão dificultam a síntese de HDLs intercalados com íons fosfato por síntese direta, ou seja, por métodos de coprecipitação. Assim, para a síntese de HDLs intercalados com íons fosfato, normalmente são utilizados métodos indiretos de síntese, como, por exemplo, o método de troca aniônica a partir de um HDL precursor intercalado com íons NO_3^- ou Cl^- . Ookubo et al., (1993) estudaram a intercalação de íons fosfato em HDLs de Mg e Al por métodos indiretos de síntese. Primeiramente, um HDL precursor intercalado com Cl^- foi preparado pelo método de coprecipitação à pH constante. Em seguida, o material sintetizado foi submetido a uma reação de troca iônica em uma solução contendo íons fosfato. Os resultados demonstraram que dependendo das condições da reação de troca (pH da solução), mais de uma espécie de íons fosfato pode ser intercalada.

Khaldi et al., (1998), Badreddine et al., (1999) e Legrouriet al., (1999) estudaram a influência do pH na reação de troca de íons fosfato por íons nitrato e cloreto intercalados em HDLs. Por meio de espectros de infravermelho foi possível verificar a presença de diferentes espécies de íons fosfato intercalados nos HDLs em função das condições da reação de troca.

Woo et al., (2011) estudaram a síntese, a caracterização cristalográfica e a cinética de liberação de íons fosfato intercalados em HDL de Ca e Fe (CaFe-HDL). Esses autores sugerem a importância deste material como fertilizante fosfatado de liberação lenta, embora não tenham conduzido ensaio com planta de modo a verificar a real efetividade do material produzido.

1.5.3 Adsorventes

Os HDLs e seus produtos de decomposição térmica (óxidos e oxihidróxidos mistos) podem ser utilizados como adsorventes para a remoção espécies aniônicas contaminantes de águas e solos. A multifuncionalidade dos HDLs permite que, uma vez adsorvidas, as espécies aniônicas contaminantes possam ser novamente utilizadas em processos de dessorção, sendo liberadas de forma gradual. Desta forma, espécies aniônicas que são comumente aplicadas na agricultura, como, por exemplo, nitratos, fosfatos e agroquímicos em geral, podem ser removidas do meio ambiente por meio de processos de adsorção e posteriormente liberadas de forma lenta para serem aplicadas no crescimento de plantas ou no controle de pragas, num processo de reciclagem ou de reuso.

Terry (2009) utilizou hidrotalcita, uma argila mineral com estrutura idêntica à dos HDLs e fórmula: $[Mg_2Al(OH)_6]_2CO_3 \cdot 3H_2O$, como trocador iônico para remoção de nitrato e fosfato em solução. As concentrações residuais dos íons em solução foram comparadas com os níveis recomendados pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) para água potável. Também foram realizados experimentos para determinar o efeito da presença que um dos ânions tem na remoção do outro. Os experimentos mostraram que a presença de NO_3^- em solução, em concentrações baixa e alta, não alterou a remoção dos íons fosfato. Da mesma forma, presença de íons fosfato em solução, em concentrações baixa e alta, não alterou a remoção de NO_3^- . Os resultados de remoção dos ânions foram comparados com soluções puras de nitrato e fosfato. Os íons fosfato, nas concentrações recomendadas pela EPA foram completamente removidos. Por outro lado, o NO_3^- foi removido em uma quantidade menor que o limite recomendado pela EPA de 30 mg L^{-1} .

Inacio et al., (2001) realizaram a adsorção do herbicida MCPA em HDLs de Mg e Al intercalados com os ânions carbonato, nitrato e cloreto. A capacidade de adsorção foi determinada por meio das isotermas de adsorção e um estudo cinético. Os autores estudaram a influência do pH, da razão entre os cátions Mg^{2+}/Al^{3+} , da capacidade de troca aniônica, da natureza dos ânions intercalados e da morfologia do adsorvente nas medidas de adsorção. As isotermas de adsorção foram mais bem descritas

pelo modelo de Freundlich, sendo do tipo-S com tendência para o tipo-L em altas concentrações de equilíbrio de MCPA. A adsorção do MCPA nos HDLs ocorreu por troca aniônica em duas etapas, uma primeira com a adsorção do MCPA na superfície dos cristalitos seguida pela troca dos ânions no domínio interlamelar. Este comportamento explica as mudanças de perfil nas isotermas. Os autores propõem ainda que a capacidade de adsorção depende da natureza dos ânions em solução, seguindo a seguinte ordem de afinidade: $\text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{CO}_3^{2-}$ carbonato.

Khenifi et al., (2010) estudaram a remoção de dois herbicidas aniônicos, Glifosato e Glifosinato, em solução aquosa, utilizando como adsorvente um HDL de Ni e Al, $\text{Ni}_2\text{Al-NO}_3$. Estudos de adsorção foram conduzidos para avaliação do efeito de vários atributos, como o tempo de contato e a concentração inicial dos herbicidas. Os experimentos mostraram duas etapas distintas para a adsorção dos herbicidas no $\text{Ni}_2\text{Al-NO}_3$, a adsorção na superfície externa dos cristalitos do adsorvente seguida pela intercalação das moléculas dos herbicidas no domínio interlamelar por troca aniônica.

A confirmação destes fenômenos foi feita pelas análises estrutural e textural do $\text{Ni}_2\text{Al-NO}_3$ utilizando as técnicas XRD, FTIR e MEV. A cinética de adsorção dos dois herbicidas seguiu o modelo cinético de pseudo-segunda ordem. As isotermas de adsorção são do tipo H e L para a adsorção de Glifosato e Glifosinato, respectivamente e foram bem descritas pelo modelo de Langmuir. Os resultados encontrados neste estudo indicam o importante papel de materiais de NiAl-HDL como potenciais adsorventes para a remoção de poluentes organofosforados ou organofosfonatos em H_2O .

Li et al., (2005) prepararam HDLs de Mg e Al com diferentes ânions intercalados (NO_3^- , CO_3^{2-} e Cl^-). Os materiais foram avaliados quanto à capacidade de adsorção do Glifosato. Os experimentos de adsorção que examinaram a remoção do Glifosato em solução aquosa pelos MgAl-HDLs indicaram dois caminhos adsorptivos, adsorção na superfície externa e troca aniônica interlamelar. Em baixas concentrações de Glifosato, ele é adsorvido somente na superfície externa do HDL enquanto troca aniônica interlamelar ocorre apenas em altas concentrações. A capacidade de adsorção do

Glifosato pelo MgAl-HDL aumenta com a densidade de carga da lamela (razão molar Mg^{2+}/Al^{3+}) do HDL. A quantidade de adsorvida do pesticida no MgAl-HDL diminui na seguinte ordem em relação aos ânions interlamelares: $Cl^- > NO_3^- > CO_3^{2-}$.

2. CONSIDERAÇÕES FINAIS

De modo geral, para os diversos trabalhos consultados na literatura, o tratamento e a caracterização que se dão aos HDLs quanto à liberação lenta de nutrientes e de agroquímicos, e os processos de adsorção são de natureza química mineralógica, com sugestões quanto à aplicabilidade destes materiais como matrizes de armazenamento e liberação lenta nutrientes, agroquímicos, etc, sem, contudo, sem aprofundamento quanto a aspectos agrônômicos (Seida & Nakamo, 2002; Hosni & Srasra, 2010; Woo et al. 2011; Berber et al., 2014).

Observa-se, com frequência, um aprofundamento no conhecimento quanto à química, mineralogia e morfologia dos materiais obtidos (HDLs com suas interfaces diversas comentadas nesta revisão), sem, contudo, recorrer na maioria dos casos a técnicas mais aprofundadas e essenciais à validação da aplicabilidade agrônômica do material produzido. Assim, fica clara a existência de uma interface química agrônômica não adequadamente

desenvolvida. A caracterização química dos HDLs e correlatos desenvolvida com extremo rigor, com a utilização de técnicas com amplo espectro de identificação de atributos dos materiais obtidos, não é, em muitos casos, acompanhada com igual sofisticação quanto à validação prática, agrônômica, na maioria das vezes não tratada com igual detalhamento ou rigor. Há, assim, uma evidente dicotomia entre o espaço enorme que a química dos materiais proporciona e a sua não utilização, na mesma proporção por outras áreas, como pela agronomia, de modo particular na produção de novos fertilizantes e na proteção ambiental.

3. REFERÊNCIAS

BADREDDINE, M.; LEGROURI, A.; BARROUG, A.; DE ROY, A. & BESSE, J. P. Ion exchange of different phosphate ions into the zinc-aluminium-chloride layered double hydroxide Mater. Lett., 38:391-395, 1999.

BENÍCIO, L. P. F., SILVA, R. A., LOPES, J. A., EULÁLIO, D., SANTOS, R. M. M. D., AQUINO, L. A. D., VERGÜTZ, L., NOVAIS, R. F., COSTA, L. M. C., PINTO, F. G.; TRONTO, J. Layered Double Hydroxides: Nanomaterials For Applications In Agriculture. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 39:1-13, 2015.

BERBER, M. R.; HAFEZ, I. H.; MINAGAWA, K. & MORI, T. A sustained controlled release formulation of soil nitrogen based on nitrate-layered double hydroxide nanoparticle material. J. Soil Sediment., 14:60-66, 2014.

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. J. Hazard. Mater., 168:1476-1481, 2009.

CARDOSO, L. P.; CELIS, R.; CORNEJO, J. & VALIM, J. B. Layered double hydroxides as supports for the slow release of acid herbicides. *J. Agr. Food Chem.*, 54:5968-5975, 2006.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F. & VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catal. Today.*, 11:173-301, 1991.

CHAARA, D.; BRUNA, F.; ULIBARRI, M. A.; DRAOUI, K.; BARRIGA, C. & PAVLOVIC, I. Organo/layered double hydroxide nanohybrids used to remove non ionic pesticides. *J. Hazard. Mater.*, 196:350-359, 2011.

CHOUHDURY, A.; BHOWMICK, A. K. & SODDEMANN, M. Effect of organo-modified clay on accelerated aging resistance of hydrogenated nitrile rubber nanocomposites and their life time prediction. *Polym. Degrad. Stabil.*, 95:2555-2562, 2010.

CREPALDI, E. L. & VALIM, J. B. Hidróxido Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicações. *Quim. Nova.*, 21:300-311,

CREPALDI, E. L.; PAVAN, P. C. & VALIM, J. B. A new method of intercalation by anion exchange in layered double hydroxides. *Chem. Commun.*, 1:155-159, 1999.

CUNHA, V. R. R.; FERREIRA, A. M. DA 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: 159-171, 2010.

FORANO, C.; HIBINO, T.; LEROUX, F. & TAVIOT-GUE'HO, C. Layered Double Hydroxides. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G. & LAGALY, G., eds. *Handbook of Clay Science*. Amsterdam, Elsevier, 2006, p.1019-1128.

GARDNER, E.; HUNTOON, K.M. & PINNAVAIA, T. J. Direct synthesis of alkoxide-intercalated derivatives of hydrocalcite-like layered double hydroxides: precursors for the formation of colloidal layered double hydroxide suspensions and transparent thin films. *Adv. Mater.*, 13:1263-1266, 2001.

GERAUD, E.; PREVOT, V.; GHANBAJA, J. & LEROUX, F. Macroscopically ordered hydrotalcite-type materials using self - assembled colloidal crystal template. *Chem. Mat.*, 18:238-240, 2006.

HIBINO, T. & JONES, W. New approach to the delamination of layered double hydroxides *J. Mater. Chem.*, 11:1321-1323, 2001.

HOSNI, K. & SRASRA, E. Evaluation of phosphate removal from water by calcined – LDH synthesized from dolomite. *Colloid J.*, 72:423-431, 2010.

INACIO, J.; TAVIOT-GUEHO, C.; FORANO, C. & BESSE, J. P. Adsorption of MCPA pesticide by MgAl-layered double hydroxides *Appl. Clay. Sci.*, 18: 255-264, 2001.

INDIRA, L.; DIXIT, M. & KAMATA, P.V. Electrosynthesis of layered double hydroxides of nickel with trivalent cations. *J. Power Sources.*, 52:93-97, 1994.

KHALDI, M.; BADREDDINE, M.; LEGROURI, A.; CHAOUCH, M.; BARROUG, DE ROY, A. & BESSE, J. P. Preparation of a well-ordered layered nanocomposite from zinc-aluminum-chloride layered double hydroxide and hydrogenophosphate by ion exchange. *Mater. Res. Bull.*, 33:1835-1843, 1998.

KHENIFI, A.; DERRICHE, Z.; MOUSTY, C.; PRÉVOT, V. & FORANO, C. Adsorption of Glyphosate and Glufosinate by Ni₂Al₂(OH)₆ layered double hydroxide. *Appl. Clay Sci.*, 47:362-371, 2010.

KOOLI, F.; DEPEGE, C.; ENNAQADI, A.; DE ROY, A. & BESSE, J. P. Rehydration of Zn-Al layered double hydroxides. *Clay Min.*, 45:92-98, 1997.

KOVAČEVIĆ, D., NJEGIĆ DŽAKULA, B., HASENAY, D., NEMET, I., RONČEVIĆ, S., DÉKÁNY, I., & PETRIDIS, D. (2013). Adsorption of arsenic on IV₂MgAl layered double hydroxide. *Croatica chemica acta*, 86(3), 273-279.

KRISHNASWAMY, K.; VALI, H. & ORSAT, V. Value-adding to grape waste: Green synthesis of gold nanoparticles. *J. Food Eng*, 142:210-220, 2014.

LAL, M. & HOWE, A. T. Studies of zinc-chromium hydroxy salts. I. Thermal decomposition of [Zn₂Cr(OH)₆]X · nH₂O, where X⁻ = F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, 12CO₃²⁻, and NO. *J. Solid State Chem.*, 39:368-376, 1981.

LEGROURI, A.; BADREDDINE, M.; BARROUG, A. & DE ROY. Influence of pH on the synthesis of the Zn-Al-nitrate layered double hydroxide and the exchange of nitrate by phosphate ions *J. Mater. Sci. Lett.*, 18:1077-1079, 1999.

LEROUX, F. & BESSE, J. P. Layered Double Hydroxide/polymer nanocomposites. In: WYPYCH, F., ed. *Clay Surfaces: Fundamentals and Applications*. Elsevier, London, 2004, p.459-495.

LEROUX, F.; ADACHI-PAGANO, M.; INTISSAR, M.; CHAUVIERE, S.; FORANO, C. & BESSE, J. P. Delamination and restacking of layered doublehydroxides *J. Mater. Chem.*, 11:105-112, 2001.

LI, F; WANG, Y. F; YANG, Q.; EVANS, D. G.; FORANO, C. & DUAN, X. Study on adsorption of glyphosate (N-phosphonomethyl glycine) pesticide on MgAl-layered double hydroxides in aqueous solution *J. Hazard. Mater.*, 125:89-95, 2005.

Li, J.; Li, Y. & Dong, H. Controlled release of herbicide acetochlor from clay/carboxymethylcellulose gel formulations. *J. Agr. Food Chem.*, 56:1336-1342, 2008.

LIU, W. Q.; HU, X. C.; HADJIPANAYIS, G. C. & YUE, M. Fabrication and characterization of Fe nano-particles by sonochemistry method. *Mater Lett.*, 131:266-268, 2014.

LOPEZ, T.; BOSCH, P.; RAMOS, E.; GOMEZ, R.; NOVARO, O.; ACOSTA, D. & FIGUERAS, F. Synthesis and characterization of sol-gel hydrotalcites. *Structure and Texture. Langmuir*, 1996, 189p.

McINNES, K. J.; FERGUSON, R. B.; KISSEL, D. E. & KANEMASU, E. T. Field measurements of ammonia loss from surface applications of urea solution to bare soil. *Agron. J.*, 78:192-196, 1986.

McNAUGHT, A. D. & WILKINSON, A. R. *Compendium of Chemical Terminology: IUPAC Recommendations*. 2.ed. Oxford, Blackwell Science, 1997, 464p.

MIYATA, S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clay Min.*, 31:305-311, 1983.

MIYATA, S. Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition. *Clay Min.*, 28:50-56, 1980.

NEWMAN, S. P. & JONES, W. Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. *New J. Chem.*, 22:105-115, 1998.

OOKUBO, A.; OOI, K. & HAYASHI, H. Preparation and phosphate ion-exchange properties of a hydrotalcite-like compound. *Langmuir.*, 9:1418-1422, 1993.

PRAVEEN, G.; SREEREKHA, P. R.; MENON, D.; NAIR, S. D. & CHENNAZHI, K. P. Fibrin nanoconstructs: a novel processing method and their use as controlled delivery agents. *Nanotechnology.*, 23:095102, 2012.

RAJAN, S. S. S.; O'CONNOR, M. B. & SINCLAIR, A. G. Partially acidulated phosphate rocks: Controlled release phosphorus fertilizers for more sustainable agriculture. *Fert. Res.*, 37:69-78, 1994.

RAMESH, K. & REDDY, D. D. Zeolites And Their Potential Uses In Agriculture. In: SPARKS, D. L. ed. *Advances In Agronomy*, Newark, Elsevier, 2011, p.215-236.

REICHLER, W.T. Catalytic reactions by thermally activated, synthetic, anionic clay minerals. *J. Catal.*, 94:547-557, 1985.

ROY, A.; FORANO, C.; EL MALKI, K. & BESSE, J.P. Anionic Clays: trends in pillaring chemistry. In: OCELLI, M. L. & ROBSON, H. E., eds. *Synthesis of microporous materials*. New York, Van Nostrand Reinhold, 1992, p.108-169.

SEIDA, Y. & NAKANO, Y. Removal of phosphate by layered double hydroxide containing iron. *Water Res.*, 36:1306-1312, 2002.

SILVA, V.; KAMOGAWA, M. Y.; MARANGONI, R.; MANGRICH, A. S.; WYPYCH, F. Layered double hydroxides as matrices for nitrate slow release fertilizers. *R. Bra. Ci. Solo.* 38:272-277, 2014.

SILVA, V.; MANGRICH, SALVIO, A. & WYPYCH, F. Nitrate release from layered double hydroxides as potential slow-release fertilizers. *R. Bra. Ci. Solo.* 38:821-830, 2014.

TAYLOR, R.M. The rapid formation of crystalline double hydroxy salts and other compounds by controlled hydrolysis. *Clay Min.*, 19:591-603, 1984.

TERRY, P. A. Removal of nitrates and phosphates by ion exchange with hydrotalcite. *Environ. Eng. Sci.*, 26:691-696, 2009.

TORRES-DORANTE, L.O.; LAMMEL, J. & KUHLMANN, H., Use of a layered double hydroxide (LDH) to buffer nitrate in soil: long-term nitrate exchange properties under cropping and fallow conditions. *Plant Soil.*, 315:257–272, 2009.

TORRES-DORANTE, L.O.; LAMMEL, J.; KUHLMANN, H.; WITZKE, T. & OLFS, H. W. Capacity, selectivity, and reversibility for nitrate exchange of a layered double-hydroxide (LDH) mineral in simulated soil solutions and in soil. *J. Plant Nutr. Soil. Sc.*, 171: 77–784, 2008.

WANG, J. A.; MORALES, A.; BOKHIMI, X.; NOVARO, O.; LOPEZ, T. & GOMEZ, R. Aluminum local environment and defects in the crystalline structure of sol-gel alumina. *Catalyst. J. Phys. Chem., B.*, 103:299-303, 1999.

WOO, M. A.; KIM, T. W.; PAEK, M.; HA, H.; CHOY, J. & HWANG, S. Phosphate-intercalated Ca-Fe-layered double hydroxides: Crystal structure, bonding character, and release kinetics of phosphate *J. Solid. State. Chem.*, 184:171-176, 2011.

ZHAO, S.; WU, X.; GUO, W.; DU, Y.; YU, L. & TANG, J. N-(2-hydroxyl) propyl-3-trimethyl ammonium chitosan chloride nanoparticle as a novel delivery system for Parathyroid Hormone-Related Protein 1-34. *Int. J. Pharm.*, 393: 269-273, 2010.

ZHAO, Y.; LI, F.; ZHANG, R.; EVANS, D.G. & DUAN, X. Preparation of layered double-hydroxide nanomaterials with a uniform crystallite size using a new method involving separate nucleation and aging steps. *Chem. Mat.*, 14:4286-4291, 2002.

CAPÍTULO 2

HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES COMO MATRIZES HOSPEDEIRAS PARA ARMAZENAMENTO E LIBERAÇÃO LENTA DE FÓSFORO

RESUMO

Os objetivos deste trabalho foram a síntese e caracterização de diferentes HDLs contendo íons fosfato, e testes de cinética de liberação de P nestes materiais. A partir do método de coprecipitação aliado ao método de troca iônica em solução foram sintetizados cinco diferentes HDLs, variando os cátions metálicos divalentes e trivalentes e a razão molar entre estes. Os HDLs sintetizados foram MgAl-P-HDL nas razões molares 2:1 e 3:1, MgFe-P-HDL nas razões molares 2:1 e 3:1, e MgAlFe-P-HDL na razão molar

2:0,5:0,5. Para caracterização dos HDLs foram feitas análises de espectroscopia Raman, difração de raios X no pó (DRXP), espectrofotometria de absorção molecular na região do infravermelho com acessório de reflectância total atenuada (FTIR/ATR), e área superficial específica por adsorção de N₂ gasoso (BET), os teores de C, N e H dos HDLs foram determinados por análise elementar. Para fim de comparação com fontes de P comerciais, foram determinados os teores de P₂O₅ em água, ácido cítrico 2% e citrato neutro de amônio (CNA) + água. Para o teste de cinética de liberação de P foi realizado um ensaio pelo método “stirred-flow” para verificar o comportamento da liberação do P nos HDLs entre 0 e 150 min. Os resultados mostraram que é possível sintetizar, a partir do método de coprecipitação seguido do método de troca iônica em solução, HDLs contendo íons fosfato de diferentes sistemas. Dentre os HDLs obtidos, o HDL-1-P foi o que apresentou maior quantidade de P. Os teores de P₂O₅, extraídos com água, ácido cítrico 2% e CNA + água, mostraram que os HDLs possuem características semelhantes às fontes reativas de P. Nos estudos de cinética de liberação de P, os HDLs apresentaram um perfil de liberação gradual de P, onde o HDL-1-P apresentou uma liberação mais lenta em relação aos outros materiais. Desta forma, os HDLs apresentam características (estruturais e químicas) que os tornam materiais potenciais para serem utilizados como matrizes de armazenamento de liberação lenta de P.

Palavras Chave: Fertilizantes, fosfato, nanocompostos, nanotecnologia, stirred-flow.

ABSTRACT

LAYERED DOUBLE HYDROXIDES AS MATRICES HOST FOR STORAGE AND SLOW RELEASE OF PHOSPHORUS

The objective of this work was the synthesis and characterization of different LDH containing phosphate ions, and P release kinetics tests on these materials. From the coprecipitation method combined with ion exchange method in solution five different LDH were synthesized by varying the divalent and trivalent metal cations and the molar ratio therebetween. The synthesized were MgAl-P-LDH in mole ratios 2:1 and 3:1, MgFe-P-LDH in mole ratios 2:1 and 3:1, and MgAlFe-P-LDH in mole ratio 2:0,5:0,5. For characterization of LDH were made analysis of Raman spectroscopy, X-ray diffraction on powder (XRDP), molecular absorption spectrophotometry in the

infrared region with attenuated total reflectance accessory (FTIR / ATR), and specific surface area by N₂ gas adsorption (BET), the contents of C, N and H in LDH were determined by elemental analysis. For purpose of comparison with commercial sources of P were determined P₂O₅ concentration in water, 2% citric acid, and neutral ammonium citrate (NAC) + water. For the P release kinetics test was carried out by an assay method "Stirred flow" to verify the P release behavior in LDH between 0 and 150 minutes. The results showed that can be synthesized from the coprecipitation method followed by ion exchange method in solution, LDH containing phosphate ions of different systems. Among the LDH obtained, LDH-1-P showed the highest amount of P. The P₂O₅ content, extracted with water, 2% citric acid and CNA + water, showed that LDH have similar characteristics to the reactive sources of P. In studies of P release kinetics, showed a profile LDH the gradual release of P, where P-1 LDH showed a slower release compared to other materials. Thus, LDH have characteristics (chemical and structural) that make them potential materials for use as storage arrays slow release P.

Keywords: Fertilizers, phosphate, nanocompounds, nanotechnology, stirred-flow.

1. INTRODUÇÃO

Hidróxidos duplos lamelares (HDLs), também conhecidos como compostos do tipo da hidrotalcita, são materiais que possuem estrutura bidimensional (Bellezza et al., 2012). Os HDLs podem ser representados pela seguinte fórmula química: $[M^{2+}_{(1-x)} M^{3+}_x(OH)_2](A^{n-})_{x/n} \cdot zH_2O$, onde: M²⁺ representa o cátion metálico bivalente, M³⁺ representa o cátion metálico trivalente e Aⁿ⁻ o ânion interlamelar.

Estes materiais são aplicados em catálise, troca iônica, adsorção, fotoquímica, eletroquímica, etc (Cavani et al., 1991; Li & Duan, 2006). Trabalhos mais recentes têm reportado as potencialidades destes compostos na agricultura como matrizes para o aporte e o aumento de eficiência de herbicidas, nutrientes e reguladores de crescimento de plantas (Benício et al., 2015).

A intercalação de moléculas de herbicidas em HDLs reduz a liberação imediata do agroquímico, o que aumenta a sua eficiência no controle de plantas daninhas, reduzindo assim as perdas (Cardoso et al., 2006; Hashim et al., 2014).

Li et al., (2015) testaram a intercalação de reguladores de crescimento como o ácido indolacético (AIA) em HDLs. Estes pesquisadores verificaram que o AIA intercalado apresenta uma liberação sustentada (gradual em função do tempo) otimizando a utilização deste hormônio.

A síntese de diferentes HDLs, variando as razões molares de Mg^{2+}/Al^{3+} e Mg^{2+}/Fe^{3+} , foi realizada por Silva et al., (2014a) e Silva et al., (2014b). Em ambos trabalhos, os autores concluíram que os HDLs apresentaram uma “proteção” para o ânion intercalado (NO_3^-) e que estes materiais têm potencial para serem utilizados como matrizes para liberação lenta de fertilizantes.

O fósforo (P) é um elemento essencial para produção de alimentos. Considerado como um recurso limitado, o P vem sendo utilizado de maneira inadequada, promovendo uma grande pressão sobre as reservas mundiais (Elser & Bennett, 2011; Chowdhury et al., 2014). Nos últimos anos, a problemática em torno do P tem motivado diversos trabalhos a propor estratégias para contornar os problemas gerados pelo uso desenfreado deste elemento na agricultura (Balemi & Negisho, 2012; Schoumans et al., 2014; Withers et al., 2015; Shepherd et al., 2016; Rosemarin & Ekano, 2016; Dodd & Sharpley, 2016).

Em muitos países, principalmente aqueles localizados em regiões tropicais, os solos apresentam baixa disponibilidade de P. A baixa disponibilidade deste elemento nestes solos ocorre pela adsorção e fixação deste elemento pelos óxidos de ferro e alumínio (Eberhardt et al., 2008). Nestas regiões é comum a aplicação de elevados teores de P visando a correção desse elemento no solo e não a nutrição de plantas (Peñuelas et al., 2013; Cordell & Neset 2014).

A redução do contato entre os íons fosfato e a fase mineral do solo, reduz as reações de adsorção/fixação do P pelo solo (Muukkonen et al., 2007; Olibone & Rosolem, 2010), assim uma forma de melhorar o

aproveitamento do P pelas culturas seria desenvolver fontes que promovam uma proteção aos íons fosfato, ocasionando uma liberação lenta destes íons para as plantas. Esta proteção pode ser criada por meio da intercalação dos íons em HDLs (Ookubo et al., 1993; Costantino et al., 1997; Khaldi et al., 1998; Chitrakar et al., 2005; Ye & Qu, 2008).

Frente as potencialidades apresentadas pelos HDLs e a necessidade de desenvolver novas tecnologias que aumentem a eficiência dos fertilizantes fosfatados, o presente trabalho tem como objetivos síntese e caracterização de diferentes HDLs, contendo íons fosfato, e testes de cinética de liberação de P nestes materiais.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Parte experimental

Para síntese dos HDLs foram utilizados como reagentes nitratos dos cátions M^{2+} e M^{3+} , fosfato de potássio dibásico e hidróxido de sódio. Todos os reagentes com grau de pureza analítica foram adquiridos da Sigma Aldrich[®]. Toda a água utilizada nas reações de síntese foi destilada, deionizada e decarbonatada.

Inicialmente, foram sintetizados cinco HDLs (chamados de precursores) variando as razões molares entre os cátions M^{2+} e M^{3+} . Todos

os HDLs precursores foram intercalados com o ânion nitrato (NO_3^-), posteriormente estes materiais foram submetidos à reação de troca iônica em solução para incorporação dos ânions fosfato. Os HDLs precursores foram nomeados como HDL-1, HDL-2, HDL-3, HDL-4, HDL-5. Os cátions utilizados, a razão molar entre eles, o número de mols e o ânion utilizado são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Relação de cátions, ânion, razão molar dos cátions e número de mols utilizados para síntese dos HDLs precursores.

Material	Cátions	* Ânion	Razão molar M^{2+}/M^{3+}	** Mols de M^{2+}	Mols de M^{3+}
HDL-1	Mg^{2+} e Al^{3+}	NO_3^-	2:1	0,250	0,125
HDL-2	Mg^{2+} e Al^{3+}	NO_3^-	3:1	0,375	0,125
HDL-3	Mg^{2+} e Fe^{3+}	NO_3^-	2:1	0,250	0,125
HDL-4	Mg^{2+} e Fe^{3+}	NO_3^-	3:1	0,375	0,125
HDL-5	Mg^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+}	NO_3^-	2:0,5:0,5	0,250	0,0625 ^{***}

* Solução preparada a partir de 0,428 mols de NO_3^- em 290 mL de H_2O . ** Solução preparada em 250 mL de H_2O . ***Foram adicionados 0,0625 mols de cada cátion trivalente (Al^{3+} e Fe^{3+}).

Adaptado de Tronto et al., (2004).

Na ocasião, também foram sintetizados mais três materiais, MgAl e MgFe na razão 1:1 e MgFeAl na razão 1:0,5:0,5. No entanto por estes materiais apresentarem características estruturais e químicas bem inferiores aos demais. Portanto os resultados para estes materiais não serão apresentados aqui.

2.2 Síntese dos hidróxidos duplos lamelares

Os HDLs precursores foram sintetizados pelo método de coprecipitação a pH constante (Cavani et al., 1991). Para o preparo do material, 500 mL de uma solução contendo os cátions M^{2+} e M^{3+} (nas diferentes razões molares apresentadas na Tabela 1) foi adicionada

lentamente (gota a gota) à 290 mL de uma solução contendo 1,48 mol/L de NO_3^- . Durante a adição, a suspensão formada foi mantida sob agitação em atmosfera inerte de N_2 . Concomitante a adição da solução dos cátions, para manter o pH constante ($10 \pm 0,5$), foi adicionada uma solução contendo 2,00 mol/L de NaOH. Esta adição foi realizada com o auxílio de um titulador automático.

Após a síntese, a suspensão foi tratada hidrotêrmicamente a 65°C por 24 h. Após o tratamento, o precipitado foi filtrado e lavado com H_2O . O material sólido obtido foi liofilizado por 120 h. Depois de seco o material foi triturado em almofariz de ágata e passado em peneira de 80 mesh para homogeneização do tamanho das partículas.

O método de troca aniônica em solução foi utilizado para a incorporação dos ânions fosfato. Neste método, 2,00 g do HDL precursor foram suspensas em 200 mL de uma solução contendo 1,00 mol/L de K_2HPO_4 . A suspensão formada foi mantida em agitação e atmosfera de N_2 por 24 h a 65°C . Ao final da reação de troca, o material foi novamente filtrado, lavado e seco a vácuo na presença de sílica gel em temperatura ambiente, até peso constante. Os HDLs após a reação de troca aniônica foram nomeados como HDL-1-P, HDL-2-P, HDL-3-P, HDL-4-P, HDL-5-P.

2.3 Caracterização dos Materiais

Para caracterização dos HDLs foram feitas análises de espectroscopia Raman, difração de raios X no pó (DRXP), espectrofotometria de absorção molecular na região do infravermelho com acessório de reflectância total atenuada (FTIR/ATR), e área superficial específica por adsorção de N_2 gasoso (BET), os teores de C, N e H dos HDLs foram determinados por análise elementar.

As análises químicas foram realizadas para quantificar os teores totais de elementos constituintes dos HDLs. Para quantificação dos metais Mg, Fe, Al e o teor total de P foram pesados 0,25 g dos HDLs. Em seguida, foram adicionados 8 mL de HCl 12 mol/L. A suspensão formada foi aquecida a

180°C em chapa aquecedora até a dissolução total da amostra. Os metais contidos na solução foram determinados por espectrometria de emissão atômica por plasma induzido (ICP-OES). O P contido na solução foi determinado por espectrometria de absorção molecular na região do UV-Vis, conforme descrito por Braga & Defelipo, (1974).

No Brasil, a lei nº 6.934/81 determina que fertilizantes fosfatados devem apresentar garantias mínimas de P₂O₅ solúveis em H₂O, ácido cítrico 2% e citrato neutro de amônio (CNA). Desta forma, para fins de comparação com fontes comerciais de P, as análises de P₂O₅ em H₂O, ácido cítrico 2% e CNA+H₂O foram realizadas nos HDLs em conformidade com a metodologia descrita em AOAC, (1990).

As análises de DRXP foram realizadas em um difratômetro de raios X marca Shimadzu, modelo XRD 6000, que utiliza um cátodo de cobre ($\lambda = 0,154$ nm) e um monocromador de grafite para selecionar a região de emissão do cobre, o potencial da fonte foi de 40 kV e a corrente de 40 mA. Para determinação dos parâmetros da cela unitária dos HDLs foi utilizada a velocidade de varredura de 0,01° a cada 10 s. A faixa de varredura 2θ foi de 2 a 70°.

As análises FTIR/ATR foram realizadas em um espectrofotômetro da marca Jasco, modelo FTIR 4100. Os espectros foram obtidos com 216 varreduras, em uma faixa de número de onda de 4000 a 400 cm⁻¹.

Os espectros de Raman foram adquiridos em um instrumento Raman Renishaw. Os espectros foram obtidos por excitação com luz de laser vermelho ($\lambda = 785$ nm), em uma faixa de número de onda de 50 a 1300 cm⁻¹.

A determinação da área superficial específica (BET) foi realizada por meio da adsorção de gás N₂ na amostra, utilizando um equipamento Quantachrome Instruments, modelo Nova 2200e. Para esta determinação, aproximadamente 1,00 mg de HDL foi acondicionada em células de vidro de 6 mm. As amostras foram degaseificadas sob vácuo e alta temperatura para a remoção de H₂O e outros compostos. Após a degaseificação, a amostra foi transferida para o módulo de análise onde o gás N₂ é injetado no interior da célula para a realização das medidas de adsorção de N₂.

2.4 Cinética de Liberação de P

Para o ensaio de cinética de liberação de P, foi utilizado uma adaptação do método stirred-flow, descrito por Strawn & Sparks (2000). O sistema de análises é constituído de uma câmara de reação contendo dois filtros, um com membrana celulose de 0,45 µm e outro de teflon com poros de 25 mm, ambos para reter a amostra dentro da câmara. A câmara foi posicionada sobre um agitador magnético (100 rpm) e acoplada à uma bomba peristáltica, gerando um fluxo de 1mL/min de solução. Na saída da câmara foi acoplada a um coletor de frações (Figura 1).

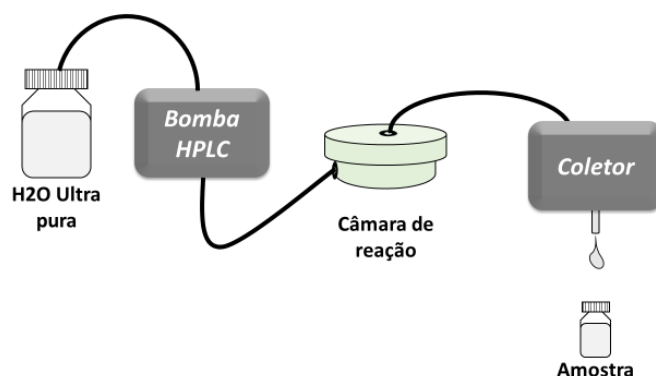


Figura 1. Esquema do equipamento utilizado no ensaio de cinética de liberação.

Como extrator foi utilizado H₂O ultrapura. Foram colocados aproximadamente 2,00 mg do HDL na câmara de agitação e a solução de extração bombeada passando através da amostra e coletado na saída do sistema a cada dois minutos até os 30 min, depois a cada 6 min até 110 min e a cada 10 min até 150 min após o início do fluxo. O P extraído das amostras, que estava contido nas frações, foi determinado por colorimetria em complexo fosfomolibdico conforme descrito por Braga & Defelipo(1974).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Difratomogramas de Raios X (DRXP)

Os difratogramas dos HDLs precursores são apresentados na Figura 2. Estes difratogramas apresentam os picos basais (001), (003) e (006), que são característicos da presença de materiais lamelares do tipo da hidrotalcita. Utilizando a equação de Bragg ($n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$) e os valores médios de 2θ dos picos basais (001) de cada HDL, foi possível calcular o espaçamento basal (espaçamento entre duas lamelas adjacentes) destes materiais. Os valores de d obtidos foram 0,89;0,88;0,79;0,79 e 0,81 nm para os precursores HDL-1, HDL-2, HDL-3, HDL-4 e HDL-5, respectivamente.

Estes valores estão de acordo com os valores reportados na literatura para intercalação de NO_3^- em HDL (Velu et al., 1997; Ferreira et al., 2004).

Para os HDLs de Mg-Al e Mg-Fe, os difratogramas dos materiais sintetizados na razão dos cátions $\text{M}^{2+}:\text{M}^{3+} = 3:1$, apresentaram picos basais (00 l), mais intensos, indicando uma maior cristalinidade. A menor proporção do cátion trivalente na lamela, proporcionou um aumento na cristalinidade dos materiais. Quanto menor o número de substituições de cátions M^{2+} por M^{3+} , menor é a distorção das lamelas e conseqüentemente melhor é o arranjo de empilhamento da estrutura (Marangoni et al., 2009; Silva, et al., 2014b).

O HDL sintetizado com Mg-Al-Fe (HDL-5), cuja a razão dos cátions Mg:Al:Fe = 2:0,5:0,5, apresentou uma menor cristalinidade quando comparados aos HDLs sintetizados com dois cátions. Este resultado é evidenciado pela menor intensidade dos picos basais no difratograma do HDL-5. A presença de três diferentes tipos de cátions nas lamelas, resulta numa menor organização estrutural quando comparado aos HDLs sintetizados com dois diferentes tipos cátions.

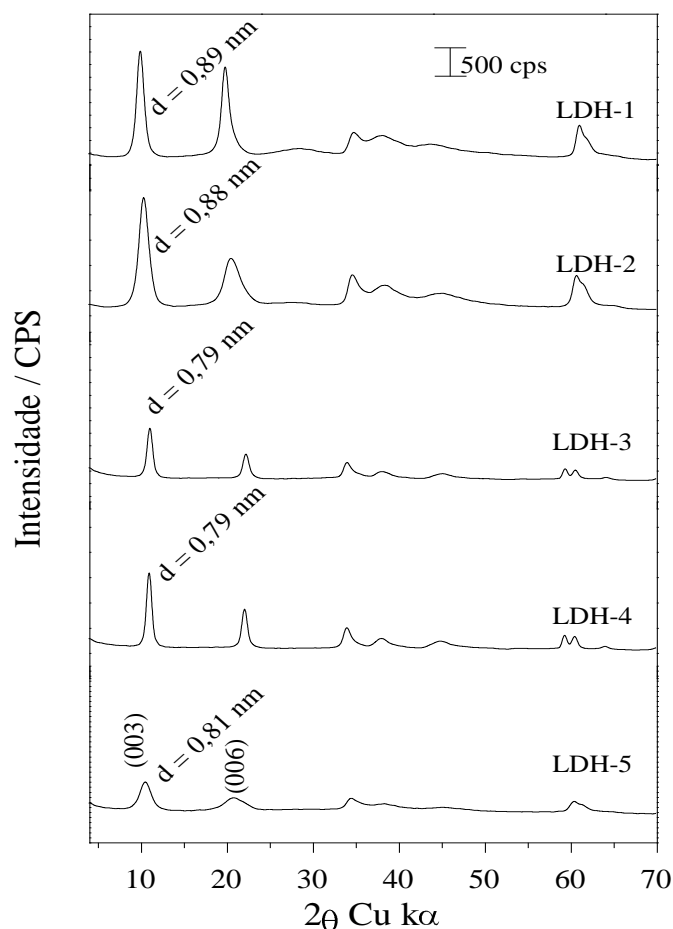


Figura 2. Difratomogramas de raios X no pó dos HDLs precursores HDL-1; HDL-2; HDL-3; HDL-4; HDL-5.

Para um mesmo ânion intercalado nos HDLs, neste caso NO_3^- , as variações de espaçamento basal ocorrem devido as diferentes posições adotadas por estes em função da variação da densidade de carga das lamelas, ou ainda pelo grau de hidratação dos materiais. Os diferentes saldos de carga positiva nas lamelas regulam as interações eletrostáticas com o ânion intercalado, fazendo com que haja diferentes posicionamentos para estes dentro do espaço interlamelar. Assim, estes diferentes posicionamentos (perpendicular, inclinado e planar) promovem modificações no espaçamento basal (Silva et al., 2014a).

Os difratogramas de raios X para os HDLs submetidos as reações de troca aniônica em solução são apresentados na Figura 3. Os HDLs de MgAl, HDL-1-P e HDL-2-P, apresentaram mudanças significativas nos padrões de

difração. Para estes materiais, são encontrados duas fases, uma referente a intercalação de ânions NO_3^- e outra referente a intercalação de ânions fosfato. Os picos basais referentes a intercalação de íons NO_3^- são descritos no difratograma como $\circ(003)$ e $\circ(006)$, o espaçamento basal encontrado para esta fase foi de 0,62nm para o HDL-1-P e de 0,64 nm para o HDL-2-P. Para a fase referente a intercalação de fosfato, os picos basais estão marcados no difratograma como $\bullet(003)$, $\bullet(006)$ e $\bullet(009)$. O valor de espaçamento basal encontrado para esta fase foi de 0,92 nm para o HDL-1-P e 0,81 nm para o HDL-2-P. Analisando os resultados obtidos nas quantificações de C, N, e P apresentados na Tabela 3, é possível observar que após a reação de troca aniônica, os HDLs apresentam quantidades significativas de N e C. A presença destes elementos nos materiais finais sugere que a reação de troca entre os íons nitrato por íons fosfato não foi completa e que ocorreu a contaminação de CO_2 durante o processo de síntese. Desta forma, é possível que esteja ocorrendo a cointercalação de íons NO_3^- , fosfato e CO_3^{2-} nos HDLs submetidos a reações de troca. Na literatura, os valores de espaçamento basal encontrados para HDL intercalados com NO_3^- são de 0,87nm (Miyata, 1983; Millange et al., 2000) e 0,89 nm (Yang et al., 2003). Para HDLs intercalados com CO_3^{2-} , os valores são 0,76 nm (Miyata, 1983; Cantrell et al., 2005) e 0,75 nm (Costantino et al., 1998). Para HDLs intercalados com fosfato, os valores reportados são de 0,84 nm (Ookubo et al., 1994) e 0,78nm, 0,80 nm e 1,19 nm (Frost et al., 2006).

Para o HDL-3-P e HDL-4-P, os difratogramas não apresentaram mudanças significativas nos perfis em relação aos HDLs precursores. Para estes materiais, pode não ter ocorrido a reação de troca entre os ânions nitrato e fosfato. Desta forma, os íons fosfato incorporados HDL-3-P e HDL-4-P estariam somente adsorvidos na superfície dos cristalitos. Para estes HDL, a quantidade de P encontrada em relação a nitrogênio (Tabela 3) é significativa, o que sugere que os íons fosfato possam também estar intercalados. Frost et al., (2007) encontraram para o sistema MgAl- HPO_4 valores de espaçamento basal entre 0,78 nm e 1,19 nm. Para o sistema Mg-Fe, Triantafyllidis et al., (2010) encontraram valores próximos de 0,77 nm.

Segundo estes autores, as variações entre os valores de espaçamento basal ocorrem em função das condições de síntese, como, por exemplo, pH.

O difratograma para o HDL-5-P também não apresenta modificações significativas do perfil em relação o HDL precursor, ou seja, picos com pouca intensidade característicos de materiais com baixa cristalinidade. O espaçamento basal calculado foi reduzido para 0,78 nm. Assim como discutido anteriormente para o HDL-3 e HDL-4, este valor sugere duas possibilidades para incorporação do fosfato, adsorvido na superfície das lamelas ou cointercalado com NO_3^- e CO_3^{2-} .

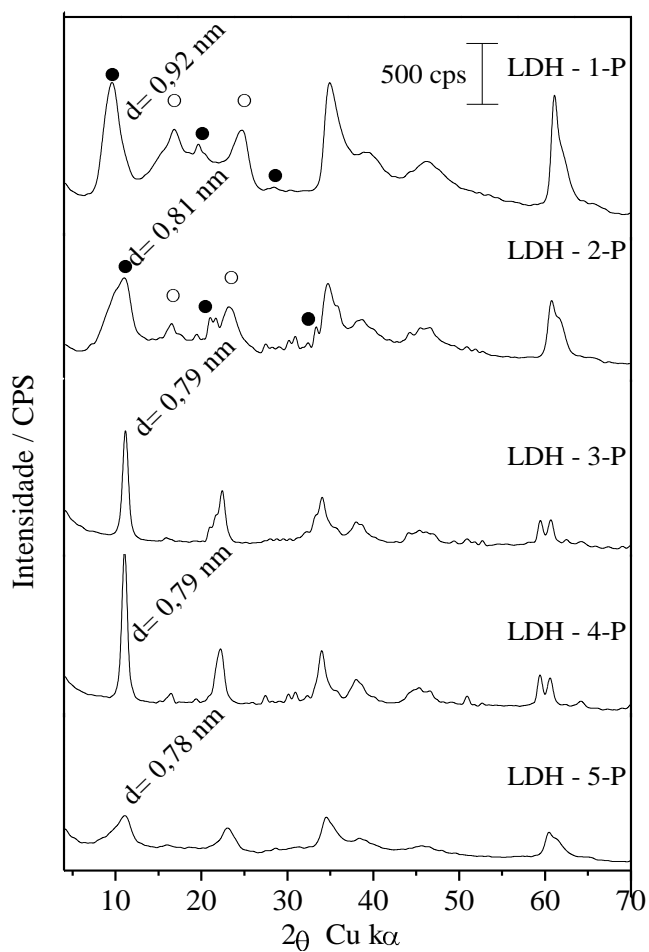


Figura 3. Difratogramas de raios X do pó dos HDLs após troca: HDL-1-P; HDL-2-P; HDL-3-P; HDL-4-P; HDL-5-P. (○) Fase NO_3^- ; (●) Fase fosfato.

3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR/ATR)

Os espectros de FTIR/ATR para os HDLs precursores são apresentados na Figura 4. Todos os espectros apresentam uma banda larga na região de 3400 cm^{-1} . A presença destas bandas é atribuída aos estiramentos -OH das moléculas de H_2O e também dos grupos hidroxila presentes nas lamelas. O espectro apresenta também uma banda forte na região de 1763 cm^{-1} referente as ligações C-O, que permitem inferir sobre a presença de CO_3^{2-} nos HDLs.

Os espectros para os precursores também exibem a presença de bandas em 1350 cm^{-1} , atribuídas aos modos de vibração (ν_3) dos íons NO_3^- . Em HDLs podem ser encontrados dois tipos de nitrato, bandas na região de 836 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} e 1763 cm^{-1} que representam os NO_3^- “livres” e nas regiões de 825 cm^{-1} , 840 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} e 1425 cm^{-1} que representam os NO_3^- “não livres” (Arizaga et al., 2007; Marangoni et al., 2009).

Os espectros para os HDLs após a reação de troca são apresentados na Figura 5. Estes espectros também apresentam as bandas largas na região de 3400 cm^{-1} , características da presença de grupos -OH. A presença de fosfato pode ser evidenciada pela presença das bandas em 1050 cm^{-1} , 870 cm^{-1} e 550 cm^{-1} , que correspondem as vibrações $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$; $\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$ e $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$, respectivamente (Yang et al., 2014). A banda na região 1350 cm^{-1} pode ser atribuída aos modos de vibração de ânions NO_3^- ou de CO_3^{2-} . Diversos trabalhos na literatura têm reportado a sobreposição das bandas de CO_3^{2-} e NO_3^- na região 1350 a 1400 cm^{-1} em HDLs (Davydov, 1990; Hadjiivanov 2000; Prinetto et al., 2001; Sedlmair et al., 2003; Silva, 2012).

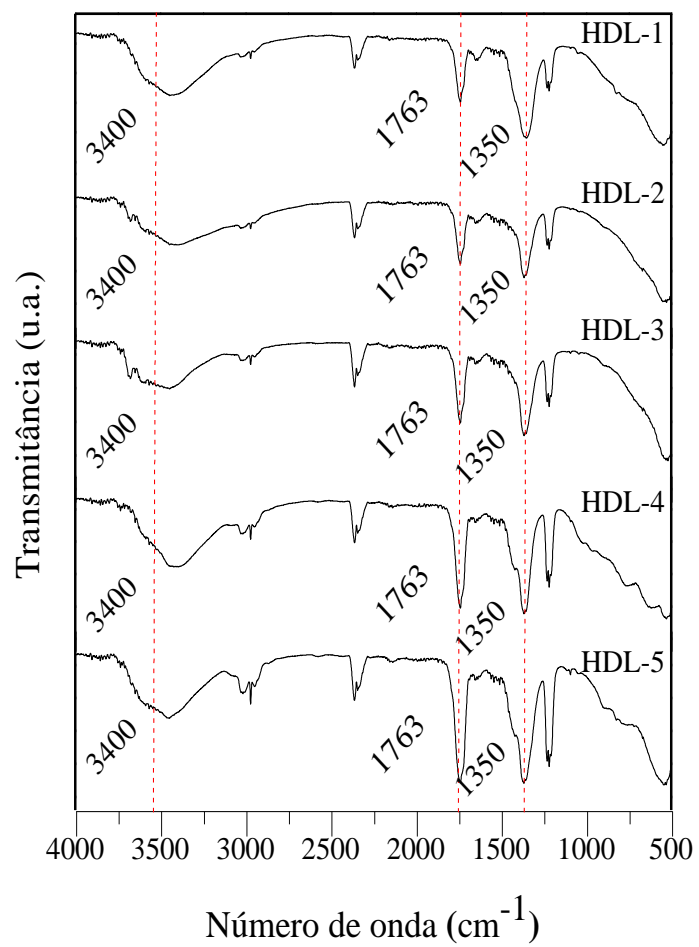


Figura 4. Espectros de FTIR dos compostos HDLs precursores. HDL-1; HDL-2; HDL-3; HDL-4 e HDL-5.

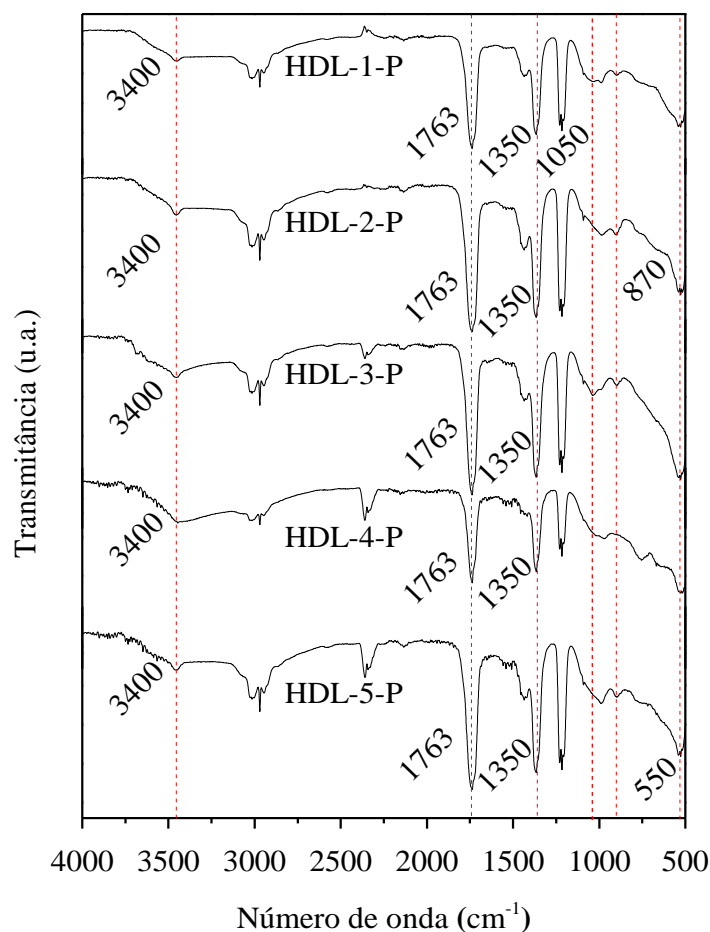


Figura 5. Espectros de FTIR dos compostos HDL após troca. HDL-1-P; HDL-2-P; HDL-3-P; HDL-4-P; HDL-5-P.

3.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman para os HDLs precursores são apresentados na Figura 6. Os espectros apresentam bandas na região de 470 cm^{-1} , que são atribuídas às vibrações das ligações Al-O-Al e Fe-O-Fe presentes nas lamelas dos sistemas MgAl-HDL, MgFe-HDL e MgFeAl-HDL. Na região de 550 cm^{-1} as bandas são referentes a assinatura da estrutura octaédrica da lamela do tipo brucita, ou seja, Al-O-Mg ou Fe-O-Mg. A banda em 710 cm^{-1} é atribuída especificamente ao íon NO_3^- , já a banda na região de 1050 cm^{-1} corresponde ao ânion intercalado (independentemente do tipo de ânion) em materiais do tipo HDL (Kloprogge et al., 2004; Kloprogge, 2005; Burreco et al., 2013; Wu et al., 2014; Dobrea et al., 2015; Miranda et al., 2015).

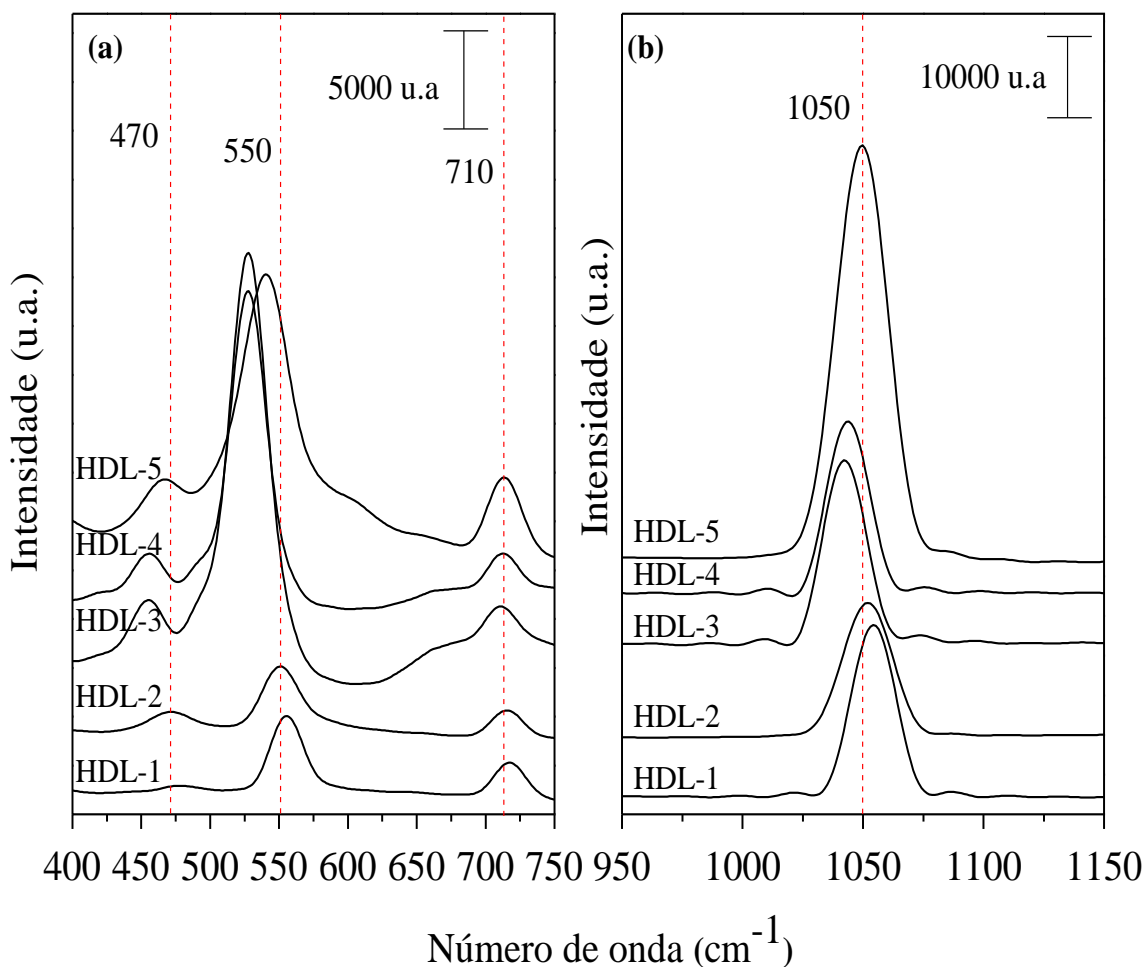


Figura 6. Espectros Raman dos diferentes HDLs precursores: (a) região de 400 – 750 cm⁻¹ e (b) região de 950 – 1150 cm⁻¹.

Os espectros Raman para os HDLs submetidos a reação de troca aniônica são apresentados na Figura 7. Nos espectros é possível verificar a permanência das bandas nas regiões de 470 cm⁻¹ e 550 cm⁻¹, correspondentes a estrutura lamelar dos HDLs. Não é notada a presença da banda na região de 710 cm⁻¹, referente ao NO₃⁻. A presença de fosfato é evidenciada pelo aparecimento das bandas na região entre 940 cm⁻¹ e 960 cm⁻¹ (Wu et al., 2014). Também é possível notar a ocorrência de mudanças nas posições das bandas dos materiais submetidos a reação de troca em relação a seus precursores, o que para Dobrea et al., (2015) é normal já que ocorreu uma mudança na composição do material. Estes resultados estão em consonância com os apresentados por Palmer et al., (2009) que

mostraram que a forma e posição das bandas Raman depende da natureza e concentração dos ânions intercalados nos HDLs.

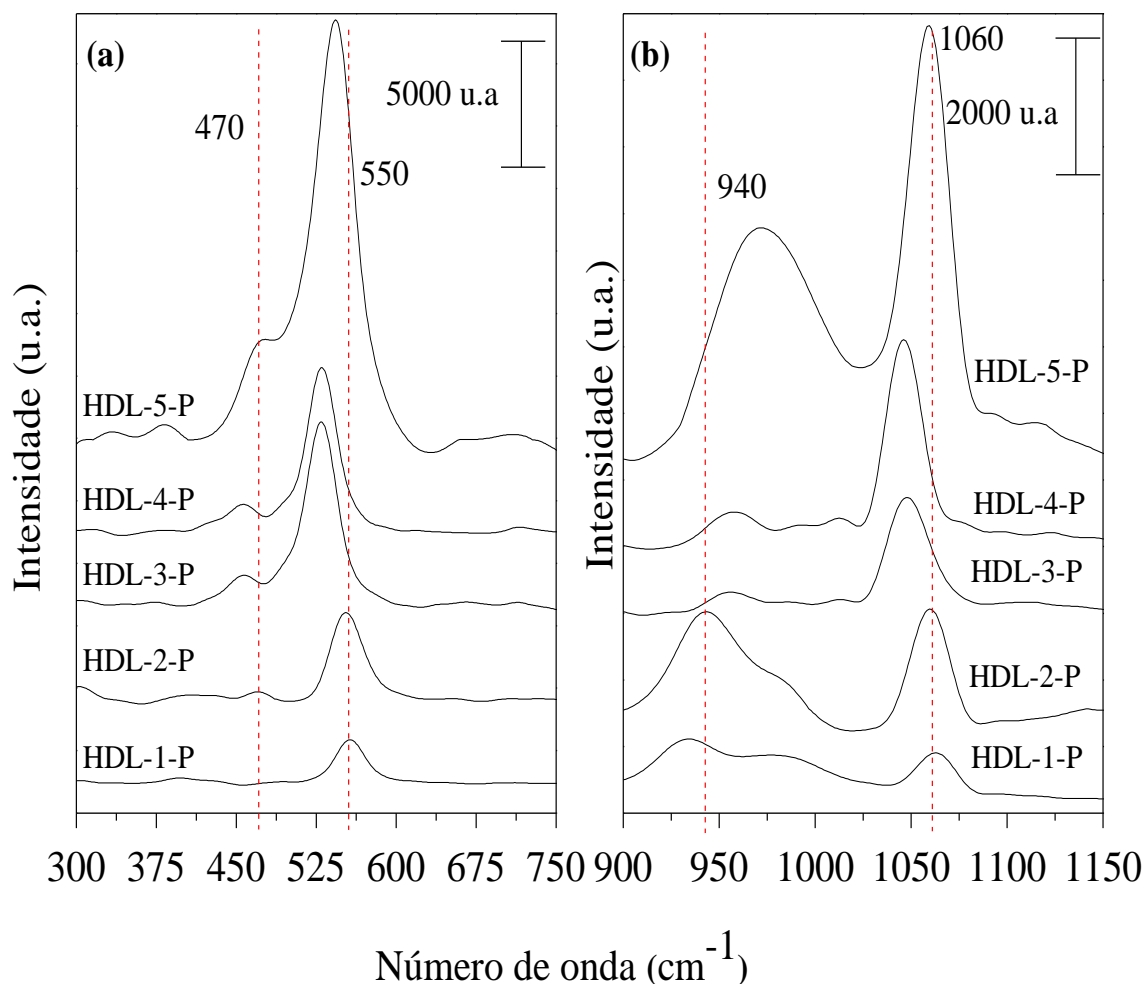


Figura 7. Espectros Raman dos diferentes HDL pós troca: (a) região de 400 – 750 cm⁻¹ e (b) região de 900 – 1150 cm⁻¹.

3.4 Área Superficial BET

Os valores de área superficial específica, volume de poros e diâmetro médio de poros são apresentados na Tabela 2. O aumento da razão molar entre os cátions M²⁺/M³⁺ promoveu a redução da área superficial específica, do volume de poros e do diâmetro médio de poros dos HDLs. Para o sistema Mg-Al as reduções foram de 1,44 para área superficial específica e de 1,50 vezes para o volume de poros. Para o sistema Mg-Fe estas reduções foram

de 1,23 vezes tanto para a área superficial específica quanto para volume de poros.

Tabela 2. Área superficial específica, volume de poros e tamanho de poros de diferentes HDLs.

HDL Precursor	Área Superficial m ² /g	Volume De Poros cm ³ /g	HDL Após Troca	Área Superficial m ² /g	Volume De Poros cm ³ /g
HDL-1	76,0	2,64	HDL-1-P	19,7	7,69
HDL-2	52,6	1,76	HDL-2-P	10,0	3,57
HDL-3	189	76,5	HDL-3-P	61,2	24,4
HDL-4	153	62,0	HDL-4-P	58,4	23,2
HDL-5	47,9	1,93	HDL-5-P	12,5	4,89

A reação de troca iônica, assim como as diferentes razões entre os cátions M^{2+} M^{3+} presentes nas lamelas, promoveu uma redução na área superficial específica dos materiais. A porosidade e a área superficial específica dos HDLs são propriedades que estão intimamente relacionadas e tem grande importância para a aplicabilidade dos mesmos. Os valores de área superficial específica encontrados na literatura para os HDLs normalmente estão em uma faixa de 50 a 80 m²/g. Entretanto, em alguns trabalhos reportados na literatura são encontrados valores de área superficial específica de 200 m²/g (Kooli et al., 1995; Lopez et al., 1996). A redução da porosidade e da área superficial específica com o aumento da razão molar M^{2+}/M^{3+} nos HDLs foram relatadas anteriormente (Jaynes & Vance, 1996; Di Cosimo et al., 1998; You et al., 2002; Cantrell et al., 2005). O aumento da razão molar reduz a densidade de carga das lamelas, o que pode reduzir a área superficial específica destes materiais. As isotermas de adsorção/dessorção de N₂, não apresentadas aqui, para todos os HDLs são segundo a IUPAC (International Union of Pure Applied Chemistry) do tipo II, com uma histerese estreita, típica de materiais mesoporosos (tamanho de poros entre 2-50 nm) (IUPAC, 1985).

3.5 Caracterização Química

Os valores de razão molar dos cátions M^{2+}/M^{3+} constituintes da lamela, se mantiveram próximos dos valores adicionados durante a síntese: HDL-1 (Mg/Al = 2,2); HDL-2 (Mg/Al = 3,3); HDL-3 (Mg/Fe = 1,9); HDL-4 (Mg/Fe = 2,8) e HDL-5 (Mg/(FeAl) = 2,1). Isto demonstra que praticamente não houve lixiviação dos cátions durante o processo de síntese.

As quantidades de C, H, N e P para os HDLs e HDLs-P são apresentadas na Tabela 3. Os HDLs do sistema Mg-Al foram os que apresentaram maiores quantidades de ânions, tanto NO_3^- quanto fosfato. Também foi possível verificar que para os HDLs dos sistemas Mg-Al e Mg-Fe, o aumento da razão molar M^{2+}/M^{3+} de 2:1 para 3:1, promoveu uma redução na quantidade de ânions NO_3^- e fosfato. Essa redução está relacionada com a densidade de cargas do material, quanto menor a razão molar, maior a densidade de cargas na lamela, possibilitando assim uma maior quantidade de ânions intercalados pelos HDLs (Crepaldi & Valim 1998).

Tabela 3. Teores de C, H, N e P dos HDLs.

Material	Elementos			
	----- (mg/g) -----			
	C	H	N	P
HDL-1	6,70	30,50	48,20	-
HDL-2	5,10	33,00	40,40	-
HDL-3	8,20	28,80	20,20	-
HDL-4	7,60	31,70	23,50	-
HDL-5	5,60	26,40	42,26	-
HDL-1-P	8,90	36,90	0,30	64,00
HDL-2-P	8,80	36,70	1,20	63,00
HDL-3-P	10,60	29,50	2,50	43,20
HDL-4-P	12,00	31,10	3,60	32,60
HDL-5-P	11,00	31,50	1,00	41,80

Os resultados mostraram que a troca iônica em solução foi realizada e os ânions fosfato foram capazes de substituir grande parte dos ânions NO_3^- .

Os valores de P obtidos após a reação de troca, são próximos aos reportados na literatura. Gillman et al., (2008) utilizando HDLs do sistema Mg-Al e diferentes concentrações de fosfato nas reações de troca, obtiveram materiais com até 62 mg/g de P. Triantafyllidis et al., (2010) utilizando diferentes HDLs dos sistemas Mg-Al, Mg-Fe e Mg-Al-Fe, obtiveram materiais com aproximadamente 80 mg/g de P.

Para Crepaldi & Valim (1998), uma das principais limitações da reação de troca iônica em solução é a sobra do ânion precursor após a reação. No entanto, em termos agronômicos, o teor residual de nitrogênio, é uma característica desejável. O nitrogênio é um elemento essencial para as plantas, desta forma o HDL pode ser fonte de nitrogênio e P para as plantas.

Após a reação de troca é possível notar um aumento nos valores de carbono, este aumento ocorre devido a contaminação por CO₂ atmosférico. Mesmo todas as reações (coprecipitação e troca) sendo realizadas em ambiente inerte (N₂), o manuseio durante os processos de lavagem, secagem e análises, expõe os HDLs ao ar. Devido à alta basicidade apresentada por estes materiais, o contato com o CO₂ atmosférico faz com que este seja absorvido e incorporado ao HDL na forma de CO₃²⁻ (Miyata, 1983).

Os teores de P₂O₅ total, em H₂O, ácido cítrico 2% e CNA+H₂O são apresentados na Tabela 4. Quanto à fração de P extraída pelos diferentes extratores (H₂O, ácido cítrico 2% e CNA + H₂O), os HDLs do sistema Mg-Al foram os que apresentaram menor quantidade extraída para todos os três extratores. O uso de H₂O como extrator é capaz de determinar apenas as formas mais solúveis de P. A solução de ácido cítrico 2%, além das formas solúveis extrai também as formas de baixa solubilidade como, por exemplo, P-Ca. A solução CNA é capaz de extrair formas de baixa solubilidade ligadas a Fe e Al (Alcarde, 1979).

Como já era esperado, todos os HDLs apresentam baixa solubilidade em H₂O e média a alta solubilidade em ácido cítrico 2% e CNA+H₂O, estas características são semelhantes às fontes reativas (Sousa et al., 2004). Fontes fosfatadas de alta solubilidade em H₂O, sofrem grandes perdas de P devido a capacidade de adsorção dos solos de regiões tropicais. As fontes

com características reativas são uma boa alternativa nestas condições devido ao efeito “slow-release” destes materiais (Quispe, 2004). No entanto, vale ressaltar que a eficiência da fonte é afetada não só pela sua reatividade, mas também por fatores do solo e da planta (Khasawneh & Doll, 1978). Isto sugere que os HDLs possam vir a ser uma potencial fonte de liberação lenta P na agricultura, uma vez que fontes reativas apresentam boa eficiência agrônômica (Lacerda et al., 2013; Duarte et al., 2015).

Tabela 4. Teores de P₂O₅ total, extraídos em água, ácido cítrico 2% e citrato neutro de amônio + H₂O.

Material	P ₂ O ₅ Total	*P ₂ O ₅ Solúvel em H ₂ O	*P ₂ O ₅ em CNA + H ₂ O	*P ₂ O ₅ em ácido cítrico 2%
	----- (%) -----			
HDL-1-P	7,32	12,80	17,50	85,31
HDL-2-P	7,21	16,04	18,41	72,06
HDL-3-P	4,94	33,70	35,18	96,29
HDL-4-P	3,73	46,50	48,46	78,52
HDL-5-P	4,78	26,00	32,05	85,26

*Em relação ao P₂O₅ Total.

3.6 Cinética de Liberação de P

Os HDLs foram submetidos a testes de liberação de P em H₂O. Para todos os HDLs estudados, as curvas que representam o perfil de liberação do P em solução estão representadas por dois momentos distintos e complementares: (i) de liberação rápida e (ii) liberação lenta. A liberação inicial rápida está ligada ao fosfato adsorvido na superfície dos cristalitos dos HDLs, que é prontamente trocado. Em seguida, a liberação passa a ser lenta, devido a reação troca de fosfato intercalado e a saturação do meio reacional.

Os perfis de liberação de P e as taxas de liberação acumuladas para o HDL-1-P e HDL-2-P são apresentados na Figura 8. O HDL-1-P

apresentou um melhor ajuste ao modelo de Hoerl, já o HDL-2 ao modelo Vapor Pressure. Os ajustes foram realizados utilizando as equações obtidas para cada modelo. O ponto de inflexão, onde a taxa de liberação do P passa a ser decrescente e mais lenta, também foi estimado utilizando o software Curve Expert 1.3. No HDL-1-P essa mudança ocorre aos 22 min, enquanto que para o HDL-2-P este ponto é atingido mais rapidamente aos 12 min. A taxa acumulada dos dois HDLs, mostra que o HDL-1-P libera o P mais lentamente que o HDL-2-P. Após 150 min. de fluxo o HDL-1 liberou aproximadamente 60% do seu teor total de P e o HDL-2-P, nesse mesmo tempo, liberou cerca de 83%.

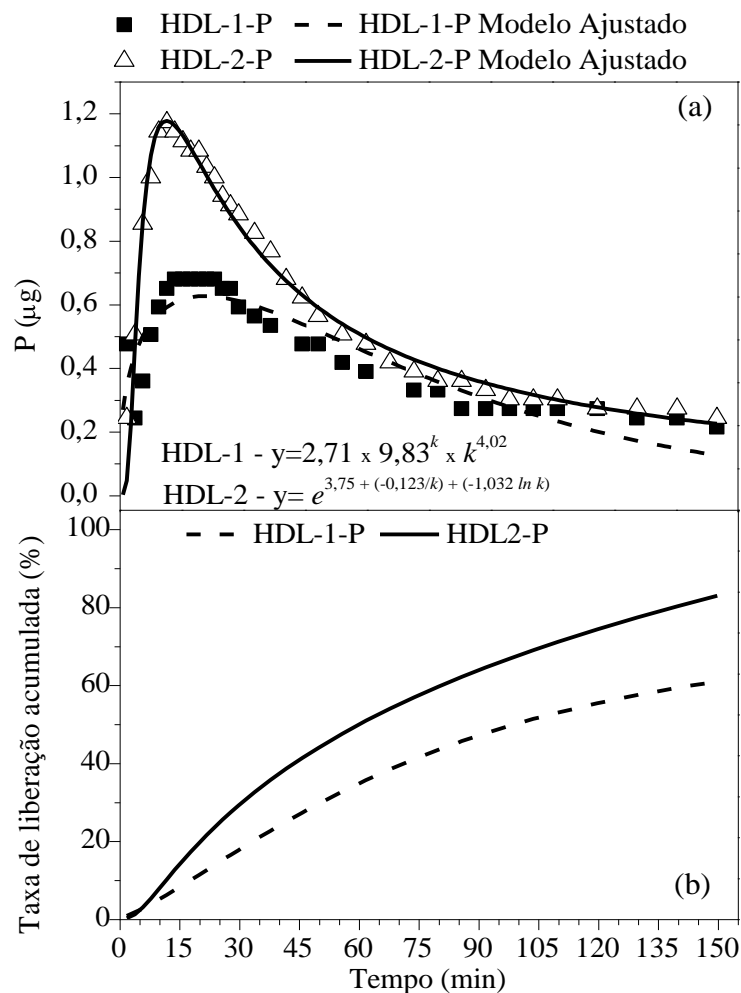


Figura 8. Liberação de P em solução dos HDL-1-P e HDL-2-P em função do tempo. (a) perfil de liberação, (b) taxa acumulada de liberação.

Os perfis de liberação de P e as taxas de liberação acumuladas para o HDL-3-P e HDL-4-P são apresentados na Figura 9. Os perfis de liberação de P dos HDL-3-P e HDL-4-P ajustaram-se aos modelos Vapor Pressure e Hoerl modificado, respectivamente. O ponto de inflexão foi atingido com 11 min. para o HDL-3-P e 8 min. para o HDL-4-P. Mesmo atingindo o ponto de mudança mais rapidamente, o HDL-4-P possui uma declividade menor que o HDL-3-P, configurando uma fase de declínio mais longa e conseqüentemente uma liberação mais lenta. A taxa de liberação acumulada dos HDL-3-P e HDL-4-P, confirma que o HDL-4-P apresenta uma liberação mais lenta. Ao final do tempo de 150 min. de fluxo, o HDL-3-P liberou cerca de 93% do seu teor total de P, enquanto o HDL-4-P liberou aproximadamente 84%.

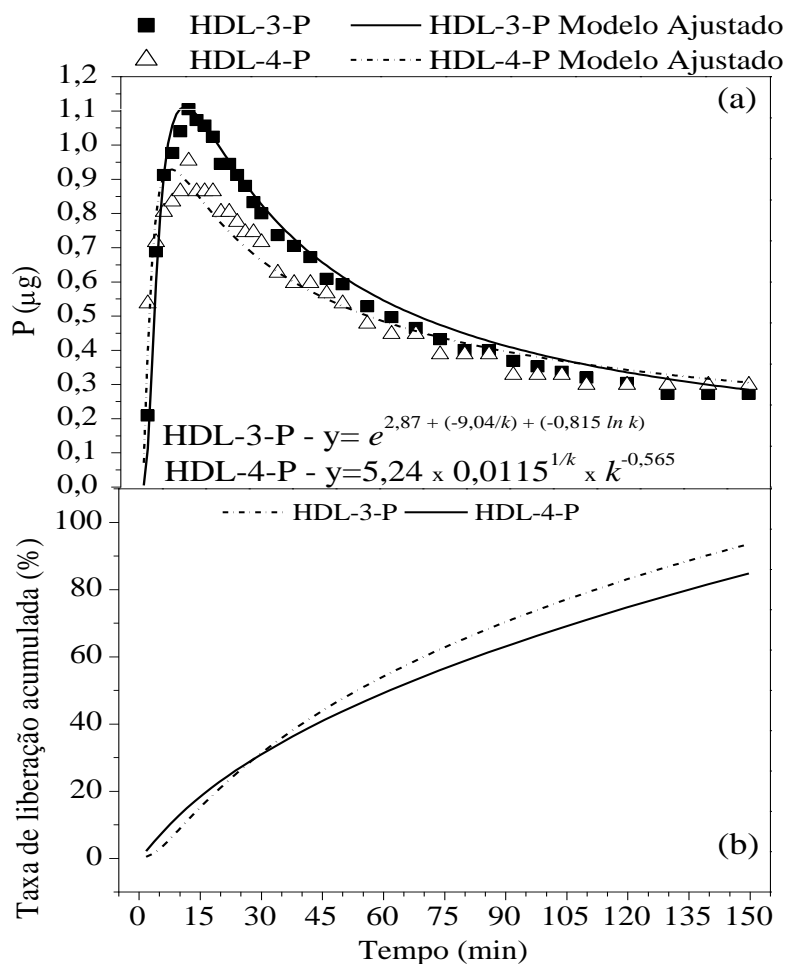


Figura 9. Liberação de P em solução dos HDL-3-P e HDL-4-P em função do tempo. (a) perfil de liberação, (b) taxa acumulada de liberação.

O perfil de liberação de P e a taxa de liberação acumulada para o HDL-5-P é apresentado na Figura 10. O HDL-5-P, assim como os anteriores, apresentou o mesmo perfil de liberação com dois momentos distintos e complementares. O modelo que melhor representa o perfil de liberação deste HDL é o Vapor Pressure. O HDL-5-P levou 16 min para atingir o ponto máximo de liberação. No entanto, comparativamente aos demais materiais, após entrar na fase decrescente de liberação, o HDL-5-P possui uma liberação mais rápida de P. A taxa de liberação acumulada mostra que o HDL-5-P foi o único que teve sua quantidade de P totalmente liberada. A liberação acumulada de P chegou próximo de 100% após 130 min de fluxo.

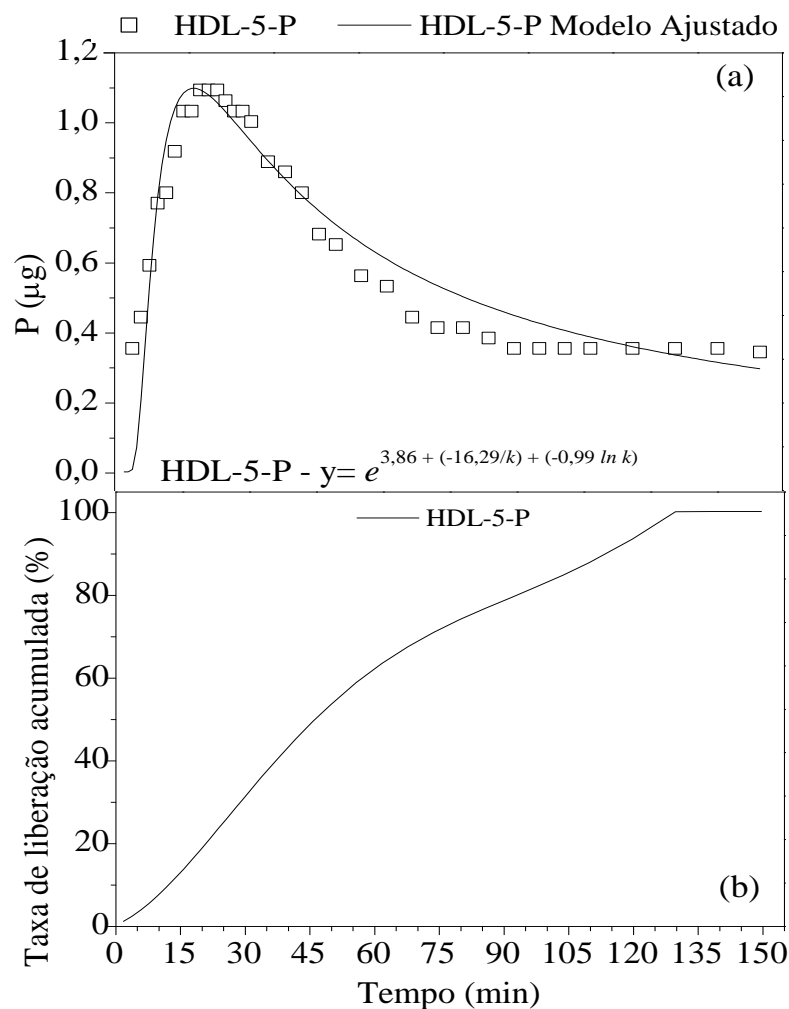


Figura 10. Liberação de P em solução do HDL-5-P em função do tempo. (a) perfil de liberação. (b) taxa acumulada de liberação.

De forma comparativa, tanto do ponto de vista do perfil de liberação, quanto da taxa acumulada, dentre os cinco HDLs estudados, o que obteve melhores resultados foi o HDL-1-P. A liberação da quantidade de P em todos os HDL ocorreu por reações de troca. Os HDLs ao entrarem em contato com a água dissociam parte das hidroxilas da lamela (SILVAb et al., 2014), elevando o valor de pH das suspensões para HDL-1-P = 8,62; HDL-2-P = 9,15; HDL-3-P = 9,92; HDL-4-P = 9,88 e HDL-5-P = 9,03. Nestes valores de pH, o CO_2 dissolvido na suspensão reagem com a H_2O e produz CO_3^{2-} (Crepaldi & Valim 1998). O CO_3^{2-} formado em suspensão realiza a troca com o fosfato intercalado nos HDLs.

Para Silva et al., (2014b) as diferenças nas taxas de liberação são controladas por fatores como os componentes da lamela, a densidade de carga e o tamanho dos cristalitos. As diferentes composições e razões molares $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ do presente trabalho também evidenciaram isto. O HDL-5-P, por possuir três cátions na lamela, proporcionou a formação de um material com maior desordem estrutural e menor cristalinidade, como pode ser observado pelos padrões DRXP, tornando-a pouco estável. A baixa cristalinidade apresentada por este material, proporcionou uma rápida taxa de liberação comparativamente aos demais HDLs.

Os HDLs com presença de Al^{3+} , liberaram menos P do que compostos com Fe^{3+} , indicando que o Al^{3+} retém o fosfato nas suas estruturas com maior força de ligação e conseqüentemente menor possibilidade de deslocamento desse ânion. Para os materiais com MgFe, a quantidade de P liberada inicialmente (momento rápido) é maior do que as quantidades liberadas nas amostras que contêm Al^{3+} . Essa relação sugere que os HDLs sintetizados com íons de Al^{3+} têm melhor capacidade de retenção de P e a sua liberação ocorre de forma gradativa.

Como sugerido por Silva et al (2014b), nos HDLs, além da proteção física dos ânions, originada pela intercalação, existe também uma proteção química chamada “barreira iônica interlamelar”, ambas são responsáveis pela liberação gradativa dos ânions intercalados. Estes autores realizaram um estudo de liberação lenta de íons NO_3^- intercalados em HDLs dos sistemas Mg-Al e Mg-Fe. Para o ensaio de liberação foi utilizada uma

solução de NaHCO_3 . Segundo os autores, a troca dos ânions NO_3^- intercalados nos HDLs pelos ânions CO_3^{2-} da solução, ocorre inicialmente pelas arestas das lamelas, onde os ânions CO_3^{2-} recém trocados formam uma barreira que impede a saída dos íons NO_3^- que estão localizados na região mais interna das lamelas, impedindo assim que estes sejam liberados rapidamente.

A escassez do P é um dos maiores desafios da sustentabilidade global no século 21, que afeta diretamente os sistemas de produção e segurança alimentar do mundo (Cordell & Neset, 2014). Baseado nessa premissa, o estudo da melhoria do uso do P na agricultura tem crescido nos últimos anos. Withers et al., (2015) descrevem como uma das principais medidas a serem tomadas para contornar o problema de escassez de P, o desenvolvimento de novos materiais capazes de reciclar o P em recursos secundários (lamas industriais, águas residuais entre outros), e que estes materiais sejam capazes de fornecer o P para os sistemas de produção agrícola com mínimo de perdas.

Os resultados produzidos neste trabalho, mostram que os HDLs são materiais que podem resolver problemas relacionados as perdas de P, devido as suas características de proteção e liberação gradativa dos íons fosfato contidos no material. No que concerne a reciclagem de P, os HDLs também são materiais potenciais, pois podem incorporar ânions fosfato a partir de soluções e serem posteriormente utilizados no solo como fontes de P. Na literatura há diversos relatos do uso de HDLs para remoção de P contidos em lodo de esgoto, em águas residuais e até mesmo em águas do oceano (Chitrakar et al., 2005; Cheng et al., 2010; Cheng et al., 2011; Koilraj et al., 2013; Drenkova-Tuhtan et al., 2013).

4. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho mostraram que é possível sintetizar, a partir do método de coprecipitação seguido do método de troca iônica em solução, HDLs contendo íons fosfato de diferentes sistemas (MgAl, MgFe e MgFeAl) e diferentes proporções entre os cátions M^{2+}/M^{3+} . Além de quantidades significativas de P, também foram encontrados nos materiais submetidos a reação de troca iônica, quantidades de N e C. Dentre os HDLs obtidos, o HDL-1-P foi o que apresentou maior quantidade de P. Os teores de P_2O_5 , extraídos com H_2O , ácido cítrico 2% e CNA + H_2O , mostraram que os HDL possuem características semelhantes às fontes reativas de P, como, por exemplo, os termofosfatos. Nos estudos de cinética de liberação de P, os HDLs apresentaram um perfil de liberação gradual de P, onde o HDL-1-P apresentou uma liberação mais lenta em relação aos outros materiais. Desta forma, os HDLs apresentam características (estruturais e químicas) que os tornam materiais potenciais para serem utilizados como matrizes de armazenamento de liberação lenta de P. Novos estudos e testes com plantas e solos (bioensaios) estão sendo desenvolvidos pelo nosso grupo de pesquisa, para tentar validar esta nova tecnologia do uso de HDLs como fontes de P. O desenvolvimento de um único material capaz de solucionar toda a problemática mundial do P na agricultura, não é uma tarefa fácil, talvez até mesmo improvável. Entretanto, os HDLs possuem características que os tornam materiais potenciais para solucionar uma ou mais questões dessa problemática.

5. REFERÊNCIAS

(IUPAC) International Union Of Pure And Applied Chemistry. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special reference to the Determination of Surface Area and Porosity, Pure & Appl. Chem. 57:603-619, 1985.

ALCARDE, J.C. A ação solubilizante das soluções de citrato de amônio e de ácido cítrico sobre fertilizantes fosfatados. Rev. Bras. Ciênc. Solo, 3:173-8, 1979.

AOAC. (ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS). Official methods of analysis. 15.ed. Washington: AOAC, 1990.

ARIZAGA, G. G. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications. Solid State Ionics, 178:1143-1162, 2007.

BALEMI, T.; NEGISHO, K. Management of soil phosphorus and plant adaptation mechanisms to phosphorus stress for sustainable crop production: a review. J. Soil Sci. Plant Nutr., 12:547-562, 2012.

BELLEZZA, F.; NOCCHETTI, M.; POSATI, T.; GIOVAGNOLI, S.; CIPICIANI, A. Synthesis of colloidal dispersions of NiAl, ZnAl, NiCr, ZnCr, NiFe, and MgFe hydrotalcite-like nanoparticles. J. Colloid Interf. Sci., 376:20–27, 2012.

BENÍCIO, L. P. F., SILVA, R. A., LOPES, J. A., EULÁLIO, D., SANTOS, R. M. M. D., AQUINO, L. A. D., VERGÜTZ, L., NOVAIS, R. F., COSTA, L. M. C., PINTO, F. G.; TRONTO, J. Layered Double Hydroxides: Nanomaterials For Applications In Agriculture. Rev. Bras. Ciênc. Solo, 39:1-13, 2015.

BRAGA, J.M.; DEFELIPO, B.V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solos e planta. Revista Ceres, 21(113):73-85, 1974.

BURRECO, M. I.; MORA, M.; JIMÉNEZ-SANCHIDRIÁN, C.; RUIZ, J. R. Raman microspectroscopy of hydrotalcite-like compounds modified with sulphate and sulphonate organic anions. J. Mol. Struct., 1034: 38–42, 2013.

CANTRELL, D. G.; GILLIE, L. J.; LEE, A. F.; WILSON, K. Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. *Appl. Catal.*, 287(2): 183-190, 2005.

CARDOSO, L. P.; CELIS, R.; CORNEJO, J.; VALIM, J. B. Layered double hydroxides as supports for the slow release of acid herbicides. *J. Agric. Food Chem.*, 54:5968-5975, 2006.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catal. Today*, 11:173-301, 1991.

CHENG, X.; HUANG, X.; WANG, X.; SUN, D. Influence of calcination on the adsorptive removal of phosphate by Zn–Al layered double hydroxides from excess sludge liquor. *J. Hazard. Mater.*, 177:516-523, 2010.

CHENG, X.; YE, J.; SUN, D.; CHEN, A. Influence of Synthesis Temperature on Phosphate Adsorption by Zn-Al Layered Double Hydroxides in Excess Sludge Liquor. *Chinese J. Chem. Eng.*, 19:391-396, 2011.

CHITRAKAR, R.; TEZUKA S.; SONODA A.; SAKANE, K.; OOI, K.; HIROTSU, T. Adsorption of phosphate from seawater on calcined MgMn-layered double hydroxides, *J. Colloid Interf. Sci.*, 290:45-51, 2005.

CHOWDHURY, R. B.; MOORE, G.A.; WEATHERLEY, A. J.; ARORA, M. A review of recent substance flow analyses of phosphorus to identify priority management areas at different geographical scales. *Resour. Conserv. Recycl.*, 83:213–228, 2014.

CORDELL, D.; NESET, T. S. S. Phosphorus vulnerability: A qualitative framework for assessing the vulnerability of national and regional food systems to the multi-dimensional stressors of phosphorus scarcity, *Global Environ. Chang.*, 24:108-122, 2014.

COSTANTINO, U.; CASCIOLA, M.; MASSINELLI, L.; NOCCHETTI, M.; VIVANI, R. Intercalation and grafting of hydrogen phosphates and phosphonates into synthetic hydrotalcites and ac-conductivity of the compounds thereby obtained, *Solid State Ionics*, 97: 203-212, 1997.

COSTANTINO, U.; MARMOTTINI, F.; NOCCHETTI, M.; VIVANI, R. New synthetic routes to hydrotalcite-like compounds-characterisation and properties of the obtained materials. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 10: 1439-1446, 1998.

Estrutura, Propriedades e Aplicações. . Nova, 21:300–311, 1998.

DAVYDOV, A. A. Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides, Wiley, New York, 1990.

DI COSIMO, J.; DIEZ, V. K.; XU, M.; IGLESIA E.; APESTEGUIA, C. R. Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides. *J. Catal.*, 178:499-510, 1998.

DOBREA, I. D.; CIOCAN, C.E.; DUMITRIU, E.; POPA, M. I.; PETIT, E.; HULEA, V. Ramanspectroscopy—Usefultoolforstudyingthecatalystsderivedfrom Mo and V-oxyanion-intercalated layered double hydroxides. *Appl. Clay Sci.*, 104:205–210, 2015.

DODD, R. J., SHARPLEY, A. N. Conservation practice effectiveness and adoption: unintended consequences and implications for sustainable phosphorus management. *Nut. Cycl Agroecosys.*,104(3): 373-392, 2016.

DRENKOVA-TUHTAN, A.; MANDEL, K.; PAULUS, A.; MEYER, C.; HUTTER, F.; GELLERMANN, C.; STEINMETZ, H. Phosphate recovery from wastewater using engineered superparamagnetic particles modified with layered double hydroxide ion exchangers. *Water Res.*,47: 5670-5677, 2013.

DUARTE, R. F.; SANTANA, C. S.; FERNANDES, L. A.; BICALHO DA SILVA, I. C.; SAMPAIO, R. A.; FRAZÃO, L. A. Phosphorus availability from natural and soluble phosphate sources for irrigated corn production. *Afr. J. Agric. Res.*, 10: 3101-3106, 2015.

EBERHARDT, D. N.; VENDRAME, P. R. S.; BECQUER, T.; GUIMARAES, M. F. Influência da granulometria e da mineralogia sobre a retenção do fósforo em latossolos sob pastagens no cerrado. *Ver. Bras. Ci. Solo*, 32: 100elser9-1016, 2008.

ELSER, J.; BENNETT, E. Phosphorus: a broken biogeochemical cycle. *Nature*, 478:29–31, 2011.

FERREIRA, O. P.; ALVES, O. L.; GOUVEIA, D. X.; SOUZA FILHO, A. G.; DE PAIVA, J. A. C.; MENDES FILHO, J. Thermal decomposition and structural reconstruction effect on Mg–Fe-based hydrotalcite compounds, *J. Solid State Chem.*, 177:3058-3069, 2004.

FROST, R. L.; MUSUMECI, A. W.; KLOPROGGE, J. T.; ADEBAJO, M. O.; MARTENS, W. N. Raman spectroscopy of hydrotalcites with phosphate in the interlayer: implications for the removal of phosphate from water. *J. Raman Spectrosc.*, 37: 733–741, 2006.

FROST, R. L.; MUSUMECI, A. W.; ADEBAJO, M. O.; MARTENS, W. Using thermally activated hydrotalcite for the uptake of phosphate from aqueous media. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 89: 95-99, 2007.

GILLMAN, G. P.; NOBLE, M. A.; RAVEN, M. D. Anion substitution of nitrate-saturated layered double hydroxide of Mg and Al. *Appl. Clay Sci.* 38:179–186, 2008.

HADJIIVANOV, K.I. Identification of Neutral and Charged N_xO_y Surface Species by IR Spectroscopy. *Catal. Rev.*, 42:71-144, 2000.

HASHIM, N.; ZOBIR HUSSEIN, M.; ISA, M. D. I.; KAMARI, A.; MOHAMED, A.; MOHAMAD JAAFAR, A.; TAHA, H. Synthesis and controlled release of cloprop herbicides from cloprop-layered double hydroxide and cloprop-zinc-layered hydroxide nanocomposites. *Open J. Inorg. Chem.*, 4:1-9, 2014.

JAYNES, W. F.; VANCE, G. F. Sorption by Organo-Clays: Cosorptive Enhancement and Equivalence of Interlayer Complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60:1742-1749, 1996.

KHALDI, M.; BADREDDINE, M.; LEGROURI, A.; CHAOUCH, M.; BARROUG, A.; DE ROY, A.; BESSE, J.P. Preparation of a well-ordered layered nanocomposite from zinc–aluminum–chloride layered double hydroxide and hydrogenophosphate by ion exchange, *Mater. Res. Bull.*, 33:1835-1843, 1998.

KHASAWNEH, F.E.; DOLL, E.C. The use of phosphate rock for direct application to soils. *Adv. Agron.*, 30: 59-206, 1978.

KLOPROGGE, J. T. 2005. Infrared and Raman spectroscopy of naturally occurring hydrotalcites and their synthetic equivalents. In: KLOPROGGE, J.T. (Ed.), *The Application of Vibrational Spectroscopy to Clay Minerals and Layered Double Hydroxides*. CMS Workshop Lectures vol. 13. The Clay Minerals Society, Aurora, CO, USA, pp. 203–238.

KLORPOGGE, J. T.; HICKEY, L.; FROST, R. L. FT-Raman and FT-IR spectroscopic study of synthetic Mg/Zn/Al-hydrotalcites. *J. Raman Spectrosc.*, 35: 967–974, (2004).

KOILRAJ, P.; ANTONYRAJ, C. A.; GUPTA, V.; REDDY, C. R. K.; KANNAN, S. (2013). Novel approach for selective phosphate removal using colloidal layered double hydroxide nanosheets and use of residue as fertilizer. *Appl. Clay Sci.*, 86:111-118, 2013.

KOOLI, F.; RIVES, V.; ULIBARRI, M. A. Preparation and study of decavanadate-pillared hydrotalcite-like anionic clays containing transition metal cations in the layers. 2. Samples containing magnesium-chromium and nickel-chromium. *Inorg. Chem.*, 34:5122-5128, 1995.

LACERDA, J. J. J.; FURTINI NETO, A. E.; RESENDE, A.V.; SANTOS, J. Z. L.; CARNEIRO, L. F.; OLIVEIRA, C. H. C (2013). Crop growth response and dynamics of inorganic phosphorus fractions after application of reactive Arad phosphate rock in Oxisol with different land use histories. *Afr. J. Agric. Res.* 8:3454-3461.

LI, Feng; DUAN, Xue. Applications of layered double hydroxides. In: *Layered Double Hydroxides*. Springer Berlin Heidelberg, 2006. p. 193-223.

LI, S.; SHEN, Y.; XIAO, M.; LIU, D.; FAN, L. Synthesis and controlled release properties of β -naphthoxyacetic acid intercalated Mg–Al layered double hydroxides nanohybrids, *Arabian J. Chem.*, (2015).

LOPEZ, T.; BOSCH, P.; RAMOS, E.; GOMEZ, R.; NOVARO, O.; ACOSTA, D.; FIGUERAS, F. Synthesis and characterization of sol-gel hydrotalcites. Structure and texture. *Langmuir*, 12: 189-192, 1996.

MARANGONI, R.; BOUHENT, M.; TAVIOT-GUEHO, C.; WYPYCH, F. & LEROUXC, F. Zn₂Al layered double hydroxides intercalated and adsorbed with anionic blue dyes: A physico-chemical characterization. *J. Colloid Interf. Sci.*, 333:120-127, 2009.

MILLANGE, F.; WALTON, R. I.; LEI, L.; O'HARE, D. Efficient Separation of Terephthalate and Phthalate Anions by Selective Ion-Exchange Intercalation in the Layered Double Hydroxide Ca₂Al(OH)₆ NO₃ 2H₂O. *Chem. Mater.*, 12, 1990-1994.

MIRANDA, L. D. L.; BELLATO, C. L.; MILAGRES, J. L.; MOURA, L. G.; MOUNTEER, A. H.; ALMEIDA, M. F. Hydrotalcite-TiO₂ magnetic iron oxide intercalated with the anionic surfactant dodecylsulfate in the photocatalytic degradation of methylene blue dye. *J. Environ. Manage.* 156: 225-235, 2015.

MIYATA, S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clays Clay Miner.*, 31: 305-311.

MUUKKONEN, P.; HARTIKAINEN, H.; LAHTI, K.; SARKELA, A.; PUUSTINEN, M.; ALAKUKKU, L. Influence of no-tillage on the distribution and lability of phosphorus in Finnish clay soils. *Agric., Ecosyst. Environ.*, 120: 299-306, 2007.

OLIBONE, D.; ROSOLEM, C. A. Phosphate fertilization and phosphorus forms in an Oxisol under no-till. *Sci. agric.*, 67(4): 465-471, 2010.

OOKUBO, A.; OOI, K.; HAYASHI H. Preparation and phosphate ion-exchange properties of a hydrotalcite-like compound, *Langmuir*, 9:1418-1422, 1993.

OOKUBO, A.; OOI, K.; TANI, F.; HAYASHI, H. Phase Transition of Cl-Intercalated Hydrotalcite-like Compound during Ion Exchange with Phosphates. *Langmuir*, 10: 407-411, 1994.

PALMER, S. J.; SOISONARD, A.; FROST, R. L.; Determination of the mechanism(s) for the inclusion of arsenate, vanadate, or molybdate anions into hydrotalcites with variable cationic ratio. *J. Colloid Interface Sci.* 329: 404–409, 2009.

, J.; POULTER, B., SARDANS, J.; CIAIS, P.; VAN DER VELDE, M.; BOPP, L.; BOUCHER, O.; GODDERIS, Y.; HINSINGER, P.; LLUSIA, J.; NARDIN, E.; VICCA, S.; OBERSTEINER M, JANSSENS IA. Human-in-

duced nitrogen–phosphorus imbalances alter natural and managed ecosystems across the globe. *Nat. Commun.*, 4:2934, 2013.

PRINETTO, G.; GHIOTTI, G.; NOVA, I.; LIETTI, L.; TRONCONI, E.; FORZATTI, P. FT-IR and TPD Investigation of the NO_x Storage Properties of BaO/Al₂O₃ and Pt–BaO/Al₂O₃ Catalysts. *J. Phys. Chem.*, 105:12732-12745, 2001.

QUISPE, J. F. S. Eficiência agrônômica de fosfatos com solubilidade variável em água em solos distintos quanto a capacidade de fixação de fósforo. *Dissertação Esalq*. 2004. 57p.

ROSEMARIN, A.; EKANO, N. The governance gap surrounding phosphorus. *Nutr. Cycl. Agroecosyst.* 104(3): 265-279, 2016.

SCHOUMANS, O. F.; CHARDON, W.J.; BECHMANN, M. E.; GASCUEL-ODOUX, C.; HOFMAN, G.; KRONVANG, B.; RUBÆK, G. H.; ULÉN, B.; DORIOZ, J.-M. Mitigation options to reduce phosphorus losses from the agricultural sector and improve surface water quality: A review. *Sci. Total Environ.*, (468–469):1255-1266, 2014.

SEDLMAIR, C. H.; SESHAN, K.; JENTYS, A.; LERCHER, J. A. Elementary steps of NO_x adsorption and surface reaction on a commercial storage–reduction catalyst. *J. Catal.*, 214:308-316, 2003.

SHEPHERD, J. G.; KLEEMANN, R.; BAHRI-ESFAHANI, J.; HUDEK, L.; SURIYAGODA, L.; VANDAMME, E.; VAN DIJK, K. C. The future of phosphorus in our hands. *Nutr. Cycl. Agroecosyst.* 104(3): 281-287. 2016.

SILVA, V. Potenciais Fertilizantes De Liberação Lenta De Nitrato Baseados Em Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Caracterização E Propriedades. *Tese de Doutorado*. Universidade Federal do Paraná. 2012.

SILVA, V.; KAMOGAWA, M. Y.; MARANGONI, R.; MANGRICH, A.; WYPYCH, F.. Hidróxidos duplos lamelares como matrizes para fertilizantes de liberação lenta de nitrato. *Rev. Bras. Ci. Solo*, 38: 272-277, 2014a.

SILVA, V.; MANGRICH, A. S.; WYPYCH, F. Liberação de nitrato de hidróxidos duplos lamelares como potenciais fertilizantes de liberação lenta. *Rev. Bras. Ci. Solo*, 38: 821-830, 2014b.

SOUSA, D. G.; LOBATO, E.; REIN, T. A. Adubação com Fósforo. In: SOUSA, D. M. G.; LOBATO E. *Cerrado: Correção do Solo e Adubação*. 2. Ed. (EMBRAPA). Brasília, 2004, 416p.

STRAWN, D. G.; SPARKS, D. L. Effects of soil organics matter on the kinetics and mechanism of Pb sorption and desorption in soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64: 144-156. 2000.

TRIANAFYLLIDIS, K. S.; PELEKA, E. N.; KOMVOKIS, V.G.; MAVRO, P. P. Iron-modified hydrotalcite-like materials as highly efficient phosphate sorbents. *J. Colloid Interf. Sci.*, 342:427–436, 2010.

TRONTO, J., DOS REIS, M. J., SILVÉRIO, F., BALBO, V. R., MARCHETTI, J. M., & VALIM, J. B. (2004). In vitro release of citrate anions intercalated in magnesium aluminium layered double hydroxides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(2), 475-480.

VELU, S.; RANKUMAR, A.; NARAYANA, A.; SWAMY, C. S. Effect of interlayer anions on the physicochemical properties of zinc-aluminium hydrotalcite-like compounds. *J. Mat. Sci.*, 32:957-964, 1997.

WITHERS, P. J. A.; ELSER, J. J.; HILTON, J.; OHTAKE, H.; SCHIPPER, W. J.; VAN DIJK, C.; Greening the global phosphorus cycle: how green chemistry can help achieve planetary P sustainability. *Green Chem.*, 17:2087–2099, 2015.

WU, P.; LI, W.; ZHU, Y.; TANG, Y.; ZHU, N.; GUO, C. The protective effect of layered double hydroxide against damage to DNA induced by heavy metals. *Appl. Clay Sci.* 100:76-83, 2014.

YANG, K.; YAN, L.; YANG, Y.; YU, S.; SHAN, R.; YU, H.; ZHU, B.; DU, B. Adsorptive removal of phosphate by Mg–Al and Zn–Al layered double hydroxides: Kinetics, isotherms and mechanisms. *Sep. Purif. Technol.*, 124: 36–42, 2014.

YANG, Q. Z.; SUN, D. J.; ZHANG, C. G.; WANG, X. J.; ZHAO, W. A. Synthesis and characterization of polyoxyethylene sulfate intercalated Mg-Al-nitrate layered double hydroxide. *Langmuir*, 19: 5570-5574, 2003.

YE, L.; QU B.J. Flammability characteristics and flame retardant mechanism of phosphate-intercalated hydrotalcite in halogen-free flame retardant EVA blends, *Polym. Degrad. Stabil.*, 93:918-924, 2008.

YOU, Y.; ZHAO, H.; VANCE, G. F. Surfactant-enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides. *Colloid Surface A*, 205(3):161-172, 2002.

CAPÍTULO 3

NOVA TECNOLOGIA DE FERTILIZANTES FOSFATADOS BASEADA EM MATERIAIS NANOESTRUTURADOS – HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

RESUMO

Neste trabalho foi sintetizado um Hidróxido Duplo Lamelar (HDL) intercalado com íons fosfato. Este material foi preparado pelo método de troca iônica em solução a partir de um HDL precursor intercalado com íons nitrato. Os materiais foram caracterizados por diferentes técnicas de análises, dentre elas, difração de raios X no pó (DRXP), espectrofotometria de absorção molecular na região do infravermelho com acessório de reflectância total atenuada (FTIR-ATR), análise termogravimétrica acoplada à calorimetria exploratória diferencial e a espectrometria de massas (TGA-DSC-MS), área superficial específica BET, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise elementar. O HDL intercalado com fosfato foi testado como fertilizante de liberação lenta para o crescimento de milho (*Zea mays*), em um bioensaio com condições controladas de luz, umidade e temperatura. Este bioensaio foi realizado utilizando o método Neubauer, no qual o HDL foi comparado com o fertilizante comercial superfosfato triplo em dois diferentes tipos de solo, um arenoso e outro argiloso. Nas condições em que os

bioensaios foram conduzidos, o HDL proporcionou as plantas cultivadas uma maior produção de matéria seca, maior altura, maior conteúdo de P acumulado e principalmente uma maior eficiência agronômica. Além disso, o HDL promoveu um aumento no valor do pH do solo. Este aumento de pH contribuiu para que ocorresse uma menor adsorção do P pela fase mineral do solo, tornando este elemento mais disponível para as plantas.

Palavras Chave: Eficiência agronômica, fertilização, fósforo, liberação lenta, materiais nano estruturados, novos fertilizantes.

ABSTRACT

New technology of phosphate fertilizers based on nanostructured materials– Layered Double Hydroxides

This study reports the synthesis of Layered Double Hydroxide (LDH) intercalated with phosphate ions. This material was prepared by ion-exchange in solution method from an LDH precursor intercalated with nitrate ions. The materials were characterized by different analysis techniques, including x-ray diffraction on powder (XRD), Molecular absorption spectrometry in the area of the infrared with accessory of attenuated total reflectance(FTIR-ATR), thermogravimetric analysis coupled to the differential scanning calorimetry and mass spectrometry (TGA-DSC-MS), specific surface area BET, scanning electron microscopy (SEM) and elemental analysis. LDH intercalated with phosphate was tested as slow release fertilizer for growing corn (*Zea mays*), in a bioassay with controlled conditions of light, humidity and temperature. This bioassay was performed using the Neubauer method, LDH was compared to the commercial fertilizer triple superphosphate in two different soil types, sandy soil and clay soil. The conditions under which the bioassays were conducted, LDH has provided

plants increased production of dry matter, height, content of P in dry mass. In addition, LDH promoted an increase soil pH. This pH increase contributed to a lower P adsorption by soil, making this more available to plants.

Keywords: Agronomic efficiency, fertilization, nanostructure materials, new fertilizer, slow release, phosphorus.

1. INTRODUÇÃO

O aumento da demanda por alimentos, ocasionado pelo rápido aumento da população mundial, exige que se eleve a produção agrícola. Previsões indicam que a população mundial atingirá 9,2 bilhões de habitantes até o ano de 2050, um aumento de 2,3 bilhões de pessoas ao longo dos próximos 35 anos. Apesar de ser uma taxa inferior ao crescimento ocorrido entre os anos de 1970 e 2010, que foi de 3,2 bilhões de pessoas, um aumento na produção de alimentos precisará ocorrer nesse período para garantir a segurança alimentar da população mundial (Alexandratos & Jelle, 2012).

Estudos da Food and Agricultural Organization of the United Nations (FAO) do ano de 2009, apontam que a produção de alimentos deverá aumentar em 70% até o ano de 2050 para atender essa demanda. Para evitar a necessidade de incorporação de novas áreas produtivas e, conseqüentemente, o desmatamento, uma alternativa é aumentar a produtividade. Esse aumento pode ser alcançado por diferentes maneiras, incluindo o melhoramento genético, o manejo agrônômico das culturas e em especial o manejo da fertilização.

O manejo da adubação é importante tanto em termos econômicos quanto ambientais, permite maximizar a produtividade e o lucro, otimizando

o uso do recurso solo. Evita perdas de nutrientes para o ambiente, reduzindo a contaminação do solo, água e ar. e diminuindo a necessidade por novas áreas.

Nesse contexto, não apenas as doses dos fertilizantes devem ser aplicadas corretamente, mas também é preciso que novas tecnologias de fertilizantes sejam desenvolvidas. Essas tecnologias devem garantir que o fertilizante apresente uma liberação de nutrientes sincronizada com a demanda da planta, aumentando a eficiência dos fertilizantes e a recuperação dos nutrientes pela planta.

O fósforo (P) é um dos nutrientes mais limitantes da produção agrícola mundial, principalmente em solos tropicais. Isso se deve ao caráter ácido desses solos, à baixa disponibilidade de P e à forte adsorção dos íons ortofosfato na fração argilomineral desses solos, em especial nos oxidróxidos de Fe e Al (Smyth & Cravo 1990; Sanchez & Logan, 1992; World Bank, 1994; Lehmann et al., 2001; Bhattacharyya et al., 2015). A agricultura é o principal consumidor de P, consumindo entre 80 a 90% de todo P extraído mundialmente (Childers et al., 2011). Grande parte dessa elevada demanda se deve à baixa eficiência dos fertilizantes fosfatados. Do total de fósforo aplicado ao solo via fertilizante, entre 5 e 30% são aproveitados pelas culturas, todo o restante é perdido ou imobilizado em frações não disponíveis para as plantas, em especial por processos de adsorção/fixação de P pela fase mineral dos solos (Malhi et al., 2002; Johnston et al., 2014).

Para solucionar essa problemática em torno do P, devem ser tomadas medidas que envolvam o desenvolvimento de materiais capazes de reciclar o P em recursos secundários, e que estes materiais sejam capazes de fornecer o P para os sistemas de produção, com mínimo de perda (Withers et al., 2015).

Essa grande demanda e baixo aproveitamento do P utilizado na agricultura, aliado ao fato de que a principal fonte do elemento (rochas fosfáticas) não é um recurso renovável, torna mandatória a busca por novas tecnologias que levem à otimização do uso de P na agricultura. Nesse contexto, novas tecnologias de fertilizantes e o melhor manejo da adubação fosfatada são constantemente avaliados, incluindo: o uso de fontes menos

solúveis como fosfato natural (Rajan, 1987; Bolan & Hedley, 1989; Higgins & Braithwaite, 1990), fontes reativas como termofosfatos (Müller et al., 1985; Casanova, 1995), fontes alternativas como rejeitos de rocha da indústria de fertilizantes fosfatados (Yang et al., 2012; Yang et al., 2013; Benício et al., 2013) e fertilizantes fosfatados revestidos com polímeros (Devassine et al., 2002; Zhao et al., 2010; Ahmad et al., 2015). Atualmente, com surgimento e o avanço da nanotecnologia, os nanofertilizantes tem despontado como novos materiais com grande potencial para uso na agricultura (Liu & Lal, 2014; Liu & Lal, 2015).

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) são nanoestruturas que apresentam potencial para a utilização como fertilizantes. Os HDLs são constituídos de lamelas inorgânicas formadas de cátions trivalentes e bivalentes, com presença de ânions hidratados intercalados entre estas lamelas. Dentre os ânions que podem ser intercalados entre as lamelas dos HDLs, estão os ânions fosfato. Devido a sua arquitetura específica, os HDLs promovem a proteção dos ânions fosfato intercalados, diminuindo o contato direto destes ânions com o solo e disponibilizando-os para as plantas de forma sustentada (gradual em função do tempo).

Nos últimos anos muitos trabalhos têm sido realizados voltados para a utilização dos HDLs na agricultura, em sua grande maioria reportando a liberação sustentada de agroquímicos (Cardoso et al., 2006; Bruna et al., 2009).

Na literatura são encontrados diversos trabalhos reportando a síntese e a caracterização de HDLs intercalados com fosfato. (Ookubo et al., 1993; Costantino et al., 1997; Khaldi et al., 1998; Chitrakar et al., 2005).

Alguns trabalhos relatam também o comportamento de liberação sustentada dos ânions P intercalados nos HDLs, em solução aquosa ou em meio tamponado. Estudos realizados por Woo et al., (2011) mostraram que a liberação de íons P intercalados em MgAl-HDL, ocorrem de forma sustentada em meio ácido (pH = 5,2) e a velocidade desta reação está relacionada diretamente à forma de fosfato intercalada, sendo as formas monovalentes, principalmente H_2PO_4^- , com a menor velocidade de liberação. Testes realizados por Koilraj et al., (2013), utilizando NiAl-P-HDL como fonte

de P para *Ulva lactuca* cultivada em hidroponia, mostraram que a suspensão de HDL proporcionou uma maior taxa de crescimento em relação a solução de KH_2PO_4 e a água do mar rica em fósforo. Estes resultados, corroboram com Silva et al.(2014), Benício et al.,(2015), e Bernardo et al.,(2016) os quais relataram que os HDLs são matrizes promissoras para obtenção de novos fertilizantes de liberação lenta.

No entanto, os trabalhos reportados até o presente momento, não apresentam aprofundamento quanto a aspectos agrônômicos da aplicação de HDLs como fonte de P, sistema solo-planta. Assim, o presente trabalho teve como objetivos testar uma nova tecnologia de fertilizante, baseada em sistemas nanoestruturados, HDL intercalados com P, e comparar seus resultados com uma fonte de P comercial, avaliando a produção de matéria seca e o aproveitamento de P pela planta.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Síntese dos Hidróxidos Duplos Lamelares

Para síntese do HDL foram utilizados como reagentes: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, KNO_3 , K_2HPO_4 e NaOH . Todos os reagentes com grau de pureza analítica da linha Vetec Química adquiridos junto a Sigma Aldrich[®]. A água utilizada nas reações de síntese foi destilada, deionizada e decarbonatada.

Inicialmente foi preparado um HDL precursor intercalado com ânions NO_3^- . O uso de um HDL precursor é necessário, pois a síntese direta de HDLs intercalados com íons P é de difícil obtenção. Isto ocorre devido à coprecipitação dos metais da lamela na presença de sais de P resultar na formação de fosfatos metálicos e, ou, o efeito tampão causado pelos íons fosfato em solução (Badreddine et al., 1999). O HDL foi sintetizado pelo método de coprecipitação a pH constante (Cavani et al., 1991). Para síntese do HDL, 500 mL de uma solução contendo 0,500 mol/L de Mg e 0,250 mol/L de Al foi adicionada lentamente a 290 mL de uma solução contendo 1,476 mol/L de NO_3^- , sob forte agitação em atmosfera de N_2 . Para manter o pH da síntese constante em 10 ($\pm 0,5$), foi utilizado um titulador potenciométrico

contendo uma solução de NaOH 2,0 mol/L. O HDL precursor foi nomeado como MgAl-NO₃-HDL.

Após a síntese, a suspensão foi tratada hidrotêrmicamente a 65°C por 24 h, para melhor formação dos cristais. Posteriormente, o precipitado foi filtrado, lavado com H₂O e liofilizado por 120 h. Depois de seco, o material foi triturado em almofariz de ágata e passado em peneira de 80 mesh para homogeneização do tamanho das partículas.

O método de troca aniônica foi utilizado para a intercalação dos ânions fosfato. Neste método, 2,0 g do MgAl-NO₃-HDL precursor foram suspensas em 200 mL de uma solução contendo K₂HPO₄ 1,0 mol/L. A suspensão formada foi mantida por 24 h a 65°C em atmosfera de N₂. Ao final da reação de troca, o material foi novamente filtrado, lavado e seco a vácuo na presença de sílica gel em temperatura ambiente. O HDL produzido pelo método de troca aniônica foi nomeado como MgAl-P-HDL.

2.2 Caracterização

Para caracterização estrutural dos HDL foram realizadas análises de difração de raios X no pó (DRXP). Espectrofotometria de absorção molecular na região do infravermelho com acessório de reflectância total atenuada (FTIR/ATR). Área superficial, volume médio de poros e diâmetro médio de poros (todas as três medidas foram realizadas pelo método BET). Análise termogravimétrica acoplada à calorimetria exploratória diferencial e a espectrometria de massas (ATG-DSC-MS). E microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As análises químicas foram realizadas para quantificar os teores totais de elementos constituintes dos HDL. Para quantificação dos metais Mg e Al, e total de P foram pesados 0,25 g das amostras, adicionados 8 mL de HCl 12,0 mol/L e aquecido a temperatura de 180°C até dissolução total das amostras. Nos extratos obtidos foram determinadas as quantidades de Mg e Al por meio de espectrometria de emissão atômica por plasma induzido (ICP-OES). A quantidade de P no MgAl-P-HDL foi determinada por espectrometria de absorção molecular, conforme descrito por Braga & Defelipo (1974).

No Brasil, a lei 6.934/81 determina que fertilizantes fosfatados devem apresentar garantias mínimas de P_2O_5 solúveis em H_2O , ácido cítrico 2% e Citrato Neutro de Amônio (CNA). Para fins de comparação com fontes comerciais estas análises foram realizadas em conformidade com a metodologia descrita em AOAC, (1990). Os teores de C, N e H dos HDL foram determinados em um analisador elementar Perkin Elmer 2400 Series II CHNS/O.

2.3 Bioensaios

Os bioensaios foram conduzidos em uma câmara de crescimento, sob condições controladas de temperatura e luminosidade. Foi adotado o delineamento em blocos ao acaso (DBC) em esquema fatorial $2 \times 2 \times 5$ com quatro repetições. Sendo os fatores: dois tipos de solos (Solo: 1 arenoso e Solo 2: argiloso), duas fontes de P (MgAl-P-HDL e Superfosfato Triplo - comercial) e cinco doses de P (0, 15, 30, 45 e 60 mg/L).

As características dos solos utilizados estão na Tabela 1.

Tabela 1. Características dos solos utilizados. (Solo 1) arenoso, (Solo 2) argiloso.

	pH (H_2O)	P (mg/dm^3)	P_{rem} (mg/L)	CTC ($cmolc/dm^3$)
Solo 1	4,36	1,0	34,4	3,99
Solo 2	5,27	0,9	13,1	4,79
	¹ Areia	² Silte	³ Argila	Matéria Orgânica
	-----(g/kg)-----			(dag/kg)
Solo 1	799,0	20,0	190,0	1,01
Solo 2	350,0	30,0	620,0	1,77

¹0,05 a 2 mm, ²0,002 a 0,05 mm e ³ <0,002mm

Para os bioensaios, foi utilizado o método Neubauer adaptado de Catani & Bergamin Filho, (1961). A semeadura procedeu da seguinte maneira: Em potes de polipropileno foram misturados e homogeneizados 100 g de solo e 200 g de areia de praia, previamente lavada com solução de HCl 2,0 %, a fim de remover possíveis elementos que viessem a interferir

nos resultados. Após misturar o solo e a areia, as fontes de P foram aplicadas e homogeneizadas no substrato nas suas respectivas doses. Sobre a mistura (substrato + fonte) foram adicionados mais 100 g de areia. Em seguida, foram semeadas seis sementes de milho cultivar BM 810 biomax[®], as quais foram cobertas com mais 50 g de areia. Depois da semeadura, cada pote recebeu 90 mL de H₂O deionizada. A câmara de crescimento foi mantida a temperatura de 25°C com um regime de luz de 12 h e 30 min. Todos os dias foram aplicadas quantidades de H₂O suficiente para manter o peso inicial dos potes de 550 g.

Após a emergência das plântulas, foi realizado o desbaste nas unidades experimentais, necessário para manter o estande de 5 plantas por pote. Os demais nutrientes foram aplicados via solução nutritiva (adaptado de Oliveira et al., 1991), fornecendo 123 mg/dm³ de N; 130,5 mg/dm³ de K; 105,5 mg/dm³ de Ca; 22 mg/dm³ de Mg; 50 mg/dm³ de S; 0,12 mg/dm³ de Mo; 1,7 mg/dm³ de B; 10,8 mg/dm³ de Fe; 1,32 mg/dm³ de Zn; 1,23 mg/dm³ de Cu e 2,86 mg/dm³ de Mn, dividida em três aplicações, sendo a primeira aos seis dias após a semeadura (DAS), a segunda aos 11 DAS e a terceira aos 17 DAS (adaptado de Resende et al., 2009).

Aos 25 DAS, as plantas foram medidas e cortadas para as avaliações de matéria seca da parte aérea (MSP) e altura. Após serem cortadas, as plantas foram acondicionadas em sacos de papel e colocadas em estufa com circulação de ar para secagem. A secagem foi realizada a temperatura de 65°C por 96 h. Depois de secas, as amostras foram pesadas e trituradas em moinho tipo Willey, com peneira de 20 mesh para determinação dos nutrientes contidos na matéria seca.

Para a determinação dos teores foliares dos nutrientes, foi realizada a digestão nitroperclórica (Johnson & Ulrich, 1950), em que o P foi determinado pelo método colorimétrico da redução do complexo fosfomolibdico pela Vitamina C, segundo Braga & Defelipo (1974), os demais nutrientes foram determinados por ICP-OES.

Os resultados das variáveis MSP, altura, conteúdo foliar de P e pH do solo foram submetidos a análise de variância e regressão e as médias comparadas pelo teste Tukey ($p < 0,05$).

Para verificar a eficiência das fontes de P utilizadas, também foram calculados índices agronômicos de aproveitamento de nutriente, os índices calculados foram: Fator parcial de Produtividade (FPP_P) e Eficiência Agronômica (EA_P).

O FPP_P mostra a produção de MSP por unidade de P aplicado, calculado de acordo com a equação 1:

$$FPP_P = (P_P/DA_P) \quad \text{Eq. 1}$$

A Eficiência Agronômica (EA_P) que mostra acréscimo de produção em função de cada unidade de P aplicada calculada pela equação 2:

$$EA_P = (P_P - P_0)/DA_P. \quad \text{Eq. 2}$$

Onde P_P é a produção com a aplicação de fertilizante, DA_P é a dose de fertilizante utilizada, P_0 é a produção sem aplicação de fertilizante. As equações e os índices foram retirados de Doberman, (2005).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização

Os difratogramas referentes aos HDL produzidos são apresentados na Figura 1. Para o MgAl-NO₃-HDL, o difratograma exibe os picos basais (001), (003) e (009) que são característicos de materiais lamelares do tipo da hidrotalcita, com valores de 2θ iguais 10,10 e 20,11°, respectivamente [Figura 1(a)]. Para este material, o valor de espaçamento basal, calculado por meio da equação de Bragg e valores de 2θ dos picos basais, foi de 0,87 nm. Este valor é coincidente com os valores reportados na literatura para intercalação de íons NO₃⁻ entre as lamelas dos HDL (Velu et al., 1997; Olanrewaju et al., 2000; Hafez et al., 2010).

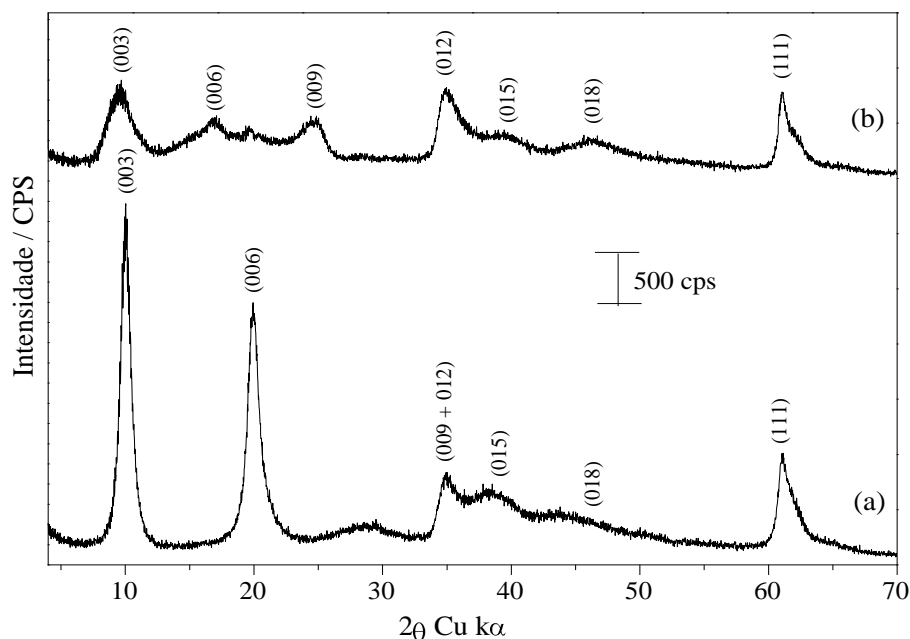


Figura 1. Difratogramas de Raios X do Pó para (a) MgAl-NO₃-HDL e (b) MgAl-P-HDL.

O difratograma para MgAl-P-HDL exibiu a presença de três picos basais (00/), (003) e (006) e (009) com valores de 2θ iguais a 9,69, 16,90 e 24,80 °, respectivamente [Figura 1(b)]. Para este material, o valor de espaçamento basal calculado foi de 1,01 nm, este valor é característico da intercalação de íons fosfato entre as lamelas do HDL (Leroux & Besse 2001). O aumento do espaçamento basal do HDL sugere que ocorreu a reação de troca aniônica entre os ânions NO₃⁻ intercalados e os ânions fosfato em solução (Badreddine et al., 1999). Considerando que durante a reação de troca aniônica, os valores de pH da suspensão foram próximos de 10, possivelmente prevaleça a forma HPO₄²⁻ no MgAl-P-HDL.

Os espectros de FTIR/ATR são apresentados na Figura 2. Para ambos os HDL, os espectros apresentam um banda larga na região entre 3700 a 3300 cm⁻¹. A presença destas bandas é atribuída aos estiramentos -OH das moléculas de H₂O e também dos grupos hidroxila presentes nas lamelas. Para o MgAl-NO₃-HDL, o espectro de FTIR/ATR exibe a presença de bandas nas regiões de 1350 cm⁻¹, 825 cm⁻¹ e 665 cm⁻¹, atribuídas aos modos de vibração (ν₃), (ν₁) e (ν₄) dos íons NO₃⁻. As bandas em 1762 cm⁻¹ e 829 cm⁻¹, sobreposta pela banda em 825 cm⁻¹, correspondem aos

estiramentos (ν_2), pertencentes ao íon NO_3^- , respectivamente [Figura 2(a)]. Os espectros para o MgAl-P-HDL, apresentam bandas nas regiões de 1220 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} , 870 cm^{-1} e 550 cm^{-1} , que correspondem as vibrações $\nu_1(\text{P-OH})$; $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$; $\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$ e $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$, respectivamente. A banda na região de 1389 cm^{-1} , correspondente a íons NO_3^- [Figura 2(b)]. Desta forma, o aparecimento de bandas características das várias vibrações do fosfato, evidencia a presença deste íon no material submetido à reação de troca aniônica (YANG et al., 2014).

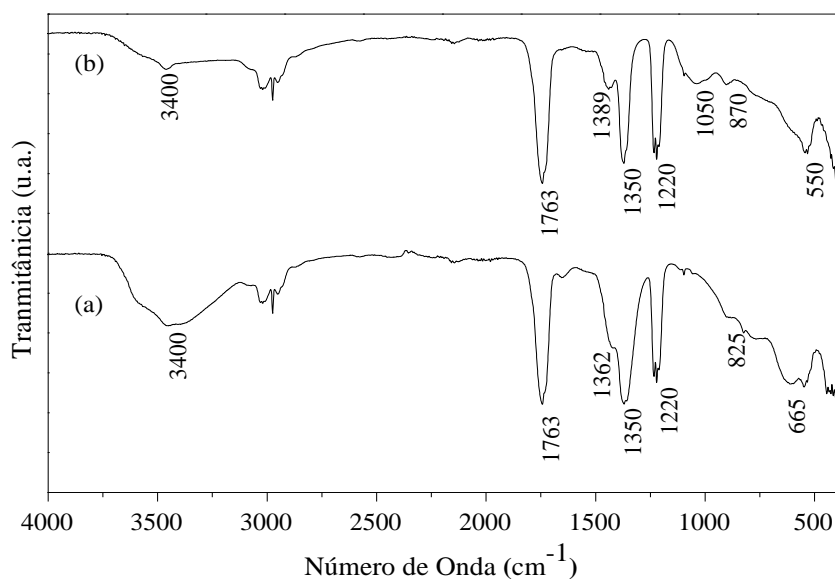


Figura 2. Espectros de FTIR/ATR para (a) MgAl- NO_3 -HDL e (b) MgAl-P-HDL.

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 do MgAl- NO_3 -HDL e MgAl-P-HDL são apresentadas na Figura 3. Os valores de área superficial BET, volume médio de poros e diâmetro médio de poros para os HDL são apresentados na Tabela 2. Para ambos os materiais, as isotermas são do tipo II (IUPAC, 1985) com uma histerese estreita, típica de materiais mesoporosos. Os valores de área superficial e diâmetro médio de poros encontrados para os HDL são correspondentes aos valores reportados na literatura para este tipo de material (Morales-Cas, 2006). O volume médio de poros encontrado para os materiais foram de $2,64 \text{ cm}^3/\text{g}$ para o MgAl- NO_3 -HDL e $24,92 \text{ cm}^3/\text{g}$ para o MgAl-P-HDL. O diâmetro médio dos poros foi de $1,66 \text{ nm}$ para o MgAl- NO_3 -HDL e de $1,99 \text{ nm}$ para o MgAl-P-HDL.

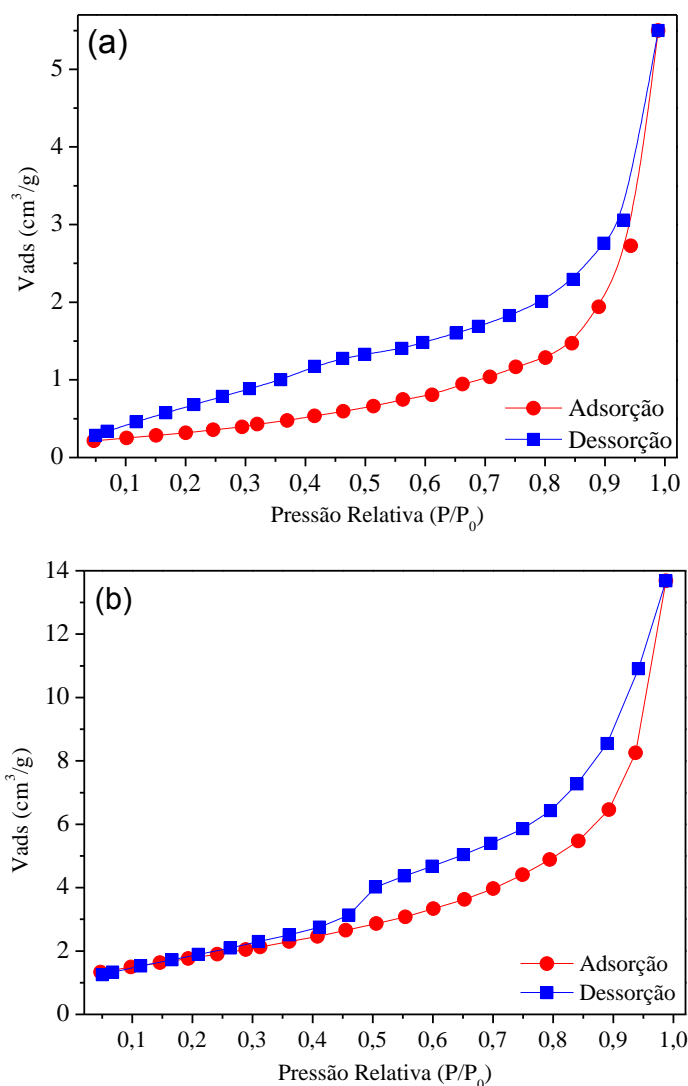


Figura 3. Isothermas de adsorção/dessorção de N₂ (a) MgAl-NO₃-HDL e (b) MgAl-P-HDL.

Tabela 2. Área superficial BET, volume médio de poros e diâmetro médio de poros dos HDL.

Material	Área superficial específica (m ² /g)	Volume médio de poros (cm ³ /g)	Diâmetro médio de poros (nm)
MgAl-NO ₃ -HDL	76,04	2,64	1,66
MgAl-P-HDL	63,26	24,92	1,99

As etapas de síntese e troca aniônica têm influência sobre as propriedades estruturais e texturais dos HDL, podendo afetar também suas propriedades químicas e conseqüentemente a cinética de liberação do P, quando adicionado ao solo (Olfs et al., 2009). No entanto, o comportamento do material no solo não irá depender unicamente das suas propriedades

estruturais como área superficial e, ou, porosidade, mas também sofrerá forte influência dos processos químicos e concentração dos mais diversos ânions presentes no solo, podendo promover tanto a liberação do ânion intercalado, como também a adsorção de ânions que se encontram presentes no solo (Torres-Dorante et al., 2008).

As curvas de TGA/DSC/MS para os HDL são apresentadas na Figura 4. A curva TGA para o MgAl-NO₃-HDL, Figura 4(a), apresenta três etapas de decomposição térmica, a primeira etapa ocorre na faixa de temperatura de 30°C até 220°C, com perda de massa de 8,3%, a segunda etapa ocorre na faixa de temperatura de 220°C até 400°C, com perda de massa de 18% e a terceira etapa de decomposição ocorre de 400°C até 700°C, com perda de massa de 24%. A análise da curva DSC, revela que na primeira etapa de decomposição, acontece um processo endotérmico e a análise dos espectros de massas nessa região indica a perda de H₂O ($m/z = 18$), estas moléculas de H₂O estão adsorvidas na superfície dos cristalitos e, ou, intercaladas entre as lamelas do HDL. Na segunda etapa de decomposição, a curva DSC apresenta a predominância de um processo endotérmico, a análise dos espectros de massas nesta região indica também a perda de H₂O ($m/z = 18$), estas moléculas de H₂O são formadas durante o processo de desidroxilação das lamelas do HDL. Na terceira etapa de decomposição, a curva DSC apresenta a predominância de um processo exotérmico. Nesta região de temperatura é possível notar, através das análises de espectroscopia de massas, a perda de NO₂ ($m/z = 46$) proveniente dos ânions NO₃⁻ intercalados entre as lamelas. Em temperaturas superiores a 700°C ocorre a formação de óxidos mistos de Mg e Al e não há variação na curva TGA.

A curva TGA para o MgAl-P-HDL, mostrada na Figura 4(b), apresenta um perfil de decomposição muito diferente do exibido pelo MgAl-NO₃-HDL. A curva TGA apresenta cinco etapas de decomposição térmica. A primeira etapa ocorre na faixa de temperatura de 30°C até 136°C, com perda de massa de 9%, a segunda etapa ocorre na faixa de temperatura de 136°C até 376°C, com perda de massa de 16,8%, a terceira etapa de decomposição ocorre de 376°C até 536°C, nesta etapa a perda de massa foi de 8%, a

quarta e quinta etapa de decomposição ocorreram nas faixas de 536°C até 897°C e de 897°C até 986°C, respectivamente. Nestas etapas, as perdas de massa foram de 3,2% na quarta etapa e 0,2% na quinta etapa. A análise da curva DSC, revela que na primeira e etapa de decomposição, acontece um processo endotérmico, enquanto na segunda etapa o processo é exotérmico. A análise dos espectros de massa nessas regiões mostram a perda de H₂O ($m/z = 18$), como descrito anteriormente, a primeira etapa representa a perda das moléculas de H₂O que estão adsorvidas na superfície dos cristalitos e, ou, intercaladas entre as lamelas do HDL, e a segunda etapa representa a perda de moléculas de H₂O que são formadas durante o processo de dexidroxilação.

Na terceira etapa de decomposição, a curva DSC apresenta a predominância de um processo exotérmico. Nesta região de temperatura, ainda é possível notar através das análises de espectrometria de massas, a perda de H₂O ($m/z = 18$) proveniente da dexidroxilação das lamelas. Na quarta e na quinta etapa de decomposição, a curva DSC apresenta um processo exotérmico. Em temperaturas superiores a 700 °C, a análise de espectrometria de massas revela a liberação de CO₂ ($m/z = 44$) que é proveniente de contaminação do ar.

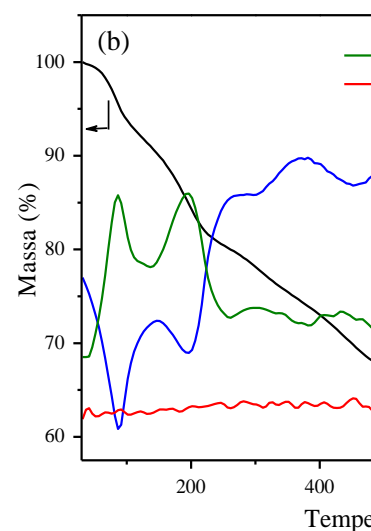
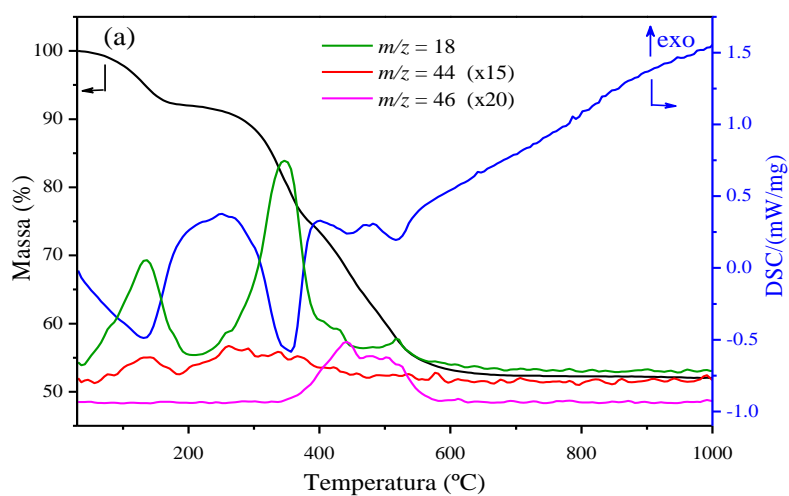


Figura 4. TGA-DSC-MAS para (a) MgAl-NO₃-HDL e (b) MgAl-P-HDL.

A composição elementar, é apresentada na Tabela 3. O MgAl-P-HDL apresenta um teor de P de 37,8 mg/g, valor similar aos reportados na literatura para trabalhos com intercalação de P em HDL (Cheng et al., 2010; Cheng et al., 2011). No MgAl-P-HDL permanece uma pequena quantidade de N remanescente, 5,0 mg/g. Também é importante notar a presença de C nos HDL, esta quantidade de C ocorre devido a exposição dos HDL ao CO₂ do ar.

Tabela 3. Composição elementar dos HDL.

Amostra	Composição Elementar					
	mg/g					
	Mg	Al	C	N	H	P
MgAl-NO ₃ -HDL	182,70	91,40	4,10	45,10	30,20	---
MgAl-P-HDL	173,40	91,40	9,00	5,00	31,40	37,80

Os valores de P₂O₅ solúvel em água, ácido cítrico 2% e H₂O + CNA, encontrados para o MgAl-P-HDL foram de 12,8; 85,3 e 17,5 %, respectivamente. Segundo Sousa et al. 2004, com estas características, o MgAl-P-HDL se caracteriza como uma fonte P reativa de baixa solubilidade em H₂O, com média a elevada solubilidade em ácido cítrico.

A Figura 5 apresenta as imagens representativas de MEV para os HDL.

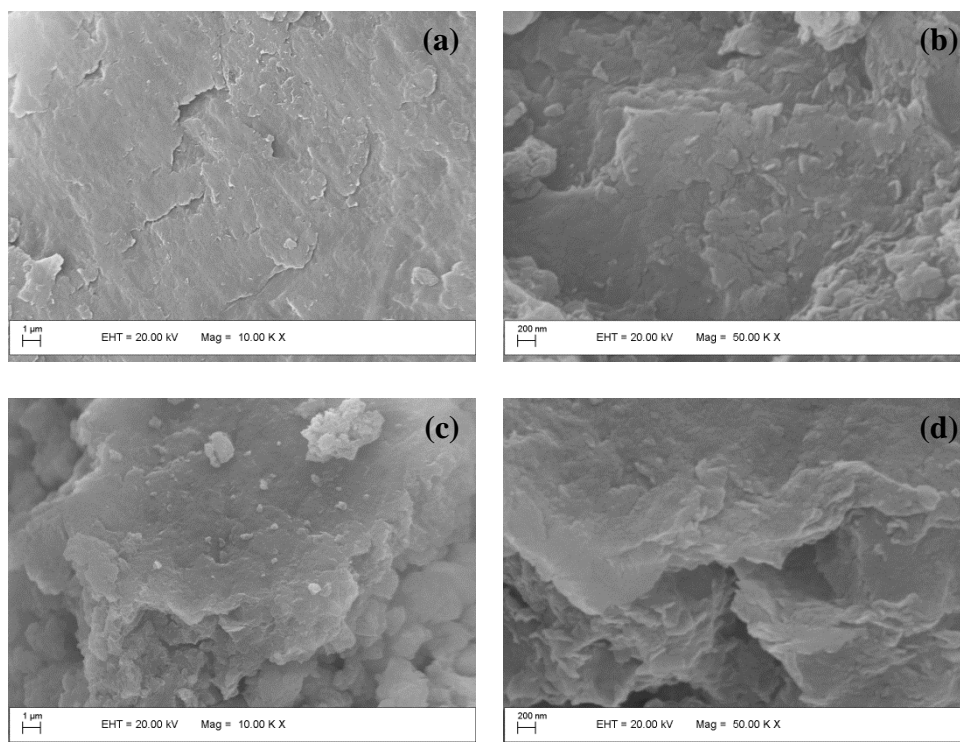


Figura 5. Imagens representativas de MEV para (a), (b) MgAl-NO₃-HDL e (c), (d) MgAl-P-HDL.

O MgAl-NO₃-HDL, Figura 5(a)(b), apresenta cristalitos com grande quantidade de partículas disformes agregadas. A morfologia apresentada pelo MgAl-P-HDL, Figura 5(c)(d), é bastante diferente de seu precursor. O material apresenta partículas de forma esférica com diâmetro em torno de 4 μm . Também é possível notar uma quantidade maior de poros para MgAl-P-HDL em relação ao MgAl-NO₃-HDL. Estes dados corroboram com os resultados de volume médio de poros encontrados para estes materiais

3.2 Bioensaios

O resumo da análise de variância encontra-se na Tabela 4. Os resultados mostram que o tipo de solo afetou de forma significativa (1 % de significância) todos os parâmetros avaliados, sendo que o solo 1 apresentou o tratamento com melhores resultados, exceto para a matéria seca, a qual não apresentou diferença pelo teste F. A fonte de P teve influência

significativa (1 % de significância) em todos parâmetros, assim como as diferentes doses testadas.

A interação entre o solo e a fonte foi significativa apenas para produção de MSP (5 % de significância), sendo que para o solo 1 não houve diferença entre as fontes. No solo 2, o MgAl-P-HDL foi superior ao ST, conforme os resultados do teste de Tukey ($p < 0,05$). Para interação solo x dose, o efeito foi significativo para o conteúdo de P nos tecidos vegetais.

Tabela 4. Resumo da análise de Variância.

Fonte de Variação	-----Quadrados Médios -----				
	GL	Altura	MSP	Conteúdo Foliar de P	pH do Solo
Solo	1	8,284 ^{**}	0,066 ^{ns}	3,005 ^{**}	3,321 ^{**}
Fonte de P	1	206,724 ^{**}	1,021 ^{**}	8,191 ^{**}	6,384 ^{**}
Dose	4	54,573 ^{**}	0,212 ^{**}	1,702 ^{**}	0,864 ^{**}
Solo x Fonte de P	1	4,140 ^{ns}	0,096 [*]	0,147 ^{ns}	0,023 ^{ns}
Solo x Dose	4	5,047 ^{ns}	0,017 ^{ns}	0,937 ^{**}	0,039 ^{ns}
Fonte de P x Dose	4	1,104 ^{ns}	0,025 ^{ns}	0,411 ^{**}	1,006 ^{**}
Solo x Fonte de P x Dose	4	0,402 ^{ns}	0,008 ^{ns}	0,124 ^{ns}	0,026 ^{ns}
CV%		4,47	11,8	12,23	2,32

**Significativo a 1%; * significativo a 5%; ns: não significativo pelo teste F.

Quanto a interação entre a fonte e a dose, os parâmetros que apresentaram diferenças significativas pelo teste F foram, o conteúdo de P nos tecidos vegetais e o pH do solo pós cultivo, todos apresentaram um nível de significância de 1 %.

A Figura 6 apresenta os valores de altura das plantas submetidas a diferentes fontes e doses de P. A altura das plantas em todos os tratamentos respondeu de forma linear ao aumento das doses de P. Como pode ser observado, quando o P foi aplicado na forma de MgAl-P-HDL, as plantas apresentaram maiores médias que utilizando ST, tanto para o solo 1 quanto para o solo 2.

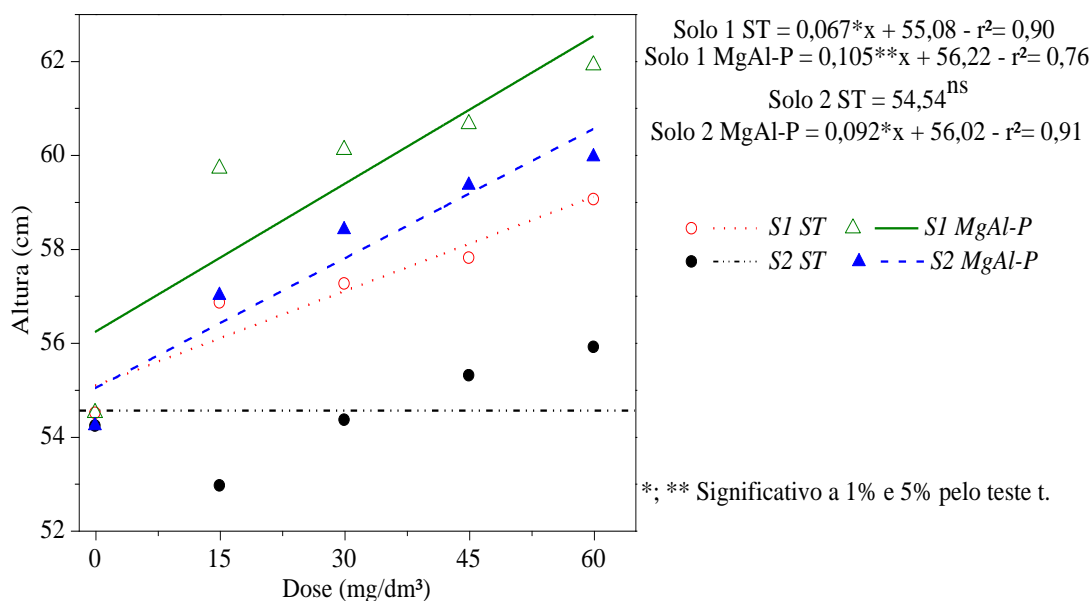


Figura 6. Altura de plantas de milho aos 25 dias após a semeadura em função de diferentes doses e fontes de P aplicadas em diferentes solos. S1 (Solo 1 arenoso), S2 (Solo 2 argiloso).

O tipo de solo também apresentou influência sobre a altura das plantas, no solo 1 as plantas cresceram mais que no solo 2, o que já era previsto devido ao menor teor de argila do mesmo, o que proporciona uma maior quantidade de P disponível para as plantas.

A produção de MSP do milho é apresentada na Figura 7. Apesar do tipo de solo não ter apresentado diferença significativa na análise de variância, o solo 1 foi o que apresentou melhores resultados de MSP dentro de cada fonte utilizada.

As diferentes doses de P aplicadas na forma de MgAl-P-HDL e ST, promoveram incrementos lineares na produção de MSP. No solo 2, a análise de regressão teve significância dos β de 5% para o ST e para o MgAl-P-HDL. No solo 1, os modelos testados não foram significativos para ambas as fontes.

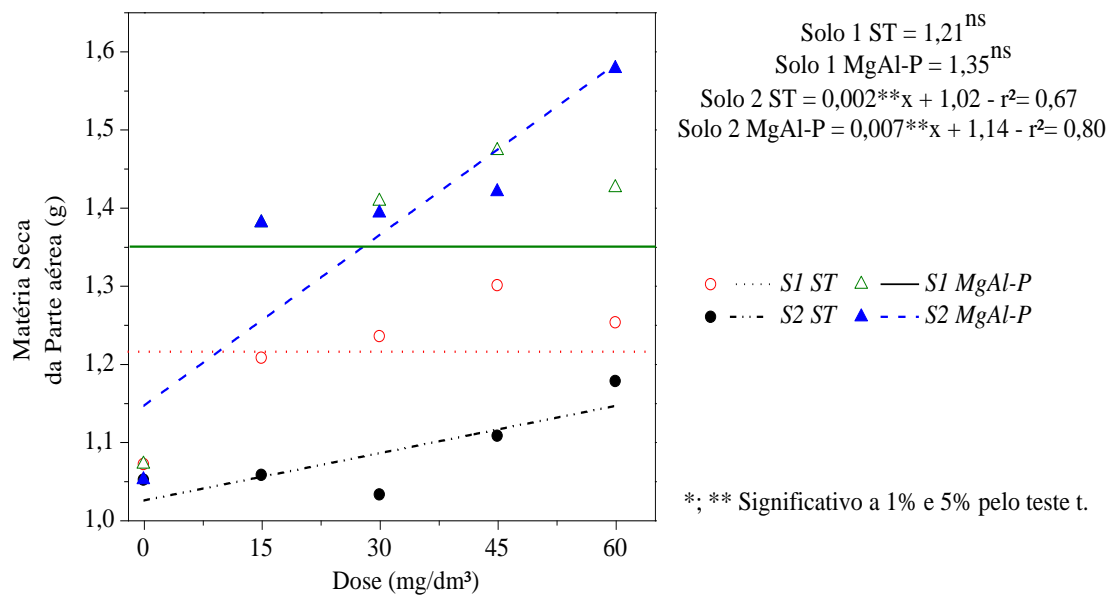


Figura 7. Matéria Seca de plantas de milho 25 dias após a semeadura em função de diferentes doses e fontes de P aplicadas em diferentes solos. S1 (Solo 1 arenoso), S2 (Solo 2 argiloso).

Os resultados do conteúdo de P da parte aérea são apresentados na Figura 8. No solo 1, ambas as fontes proporcionaram uma maior absorção de P pelas plantas. Dentre as fontes, o MgAl-P-HDL foi superior em ambos os solos.

No solo 1, a resposta às doses de P para ambas as fontes ocorreu de forma linear, sendo que o MgAl-P-HDL foi 3,09 vezes mais eficiente no aproveitamento de P do que o ST. Para cada mg de P aplicado na forma de MgAl-P-HDL, a planta absorveu 0,034 mg de P, enquanto que para o ST a planta absorveu 0,011 mg para o ST.

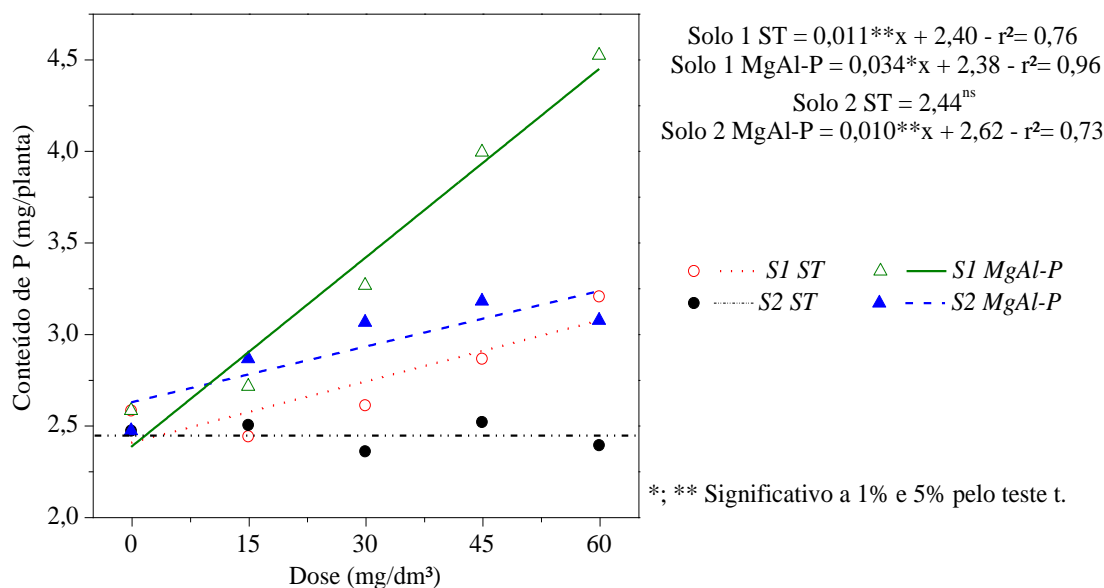


Figura 8. Conteúdo de P da parte aérea em plantas de milho 25 DAS em função de diferentes doses e fontes de P aplicadas em diferentes solos. S1 (Solo 1 arenoso), S2 (Solo 2 argiloso).

No solo 2, utilizando ST como fonte, nenhum modelo foi representativo para este tratamento. Também no solo 2 utilizando o MgAl-P-HDL como fonte, o modelo linear foi o que melhor se ajustou, com significância dos coeficientes β a 5%

A Figura 9 apresenta o gráfico de pH do solo versus a dose de P após o cultivo. O ST não alterou o pH do solo, enquanto que o MgAl-P-HDL apresentou grande efeito sobre o mesmo, com uma resposta linear ao aumento da dose para ambos solos. O solo 1 foi o que mais sofreu alterações no pH, aumentando de 5,7 na dose de 0 mg/dm³ para 7,0 na dose de 60 mg/dm³. O solo 2, por se tratar de um solo mais tamponado, teve menor variação de pH, aumentado de 5,4 na dose de 0 mg/dm³ para 6,5 na dose de 60 mg/dm³.

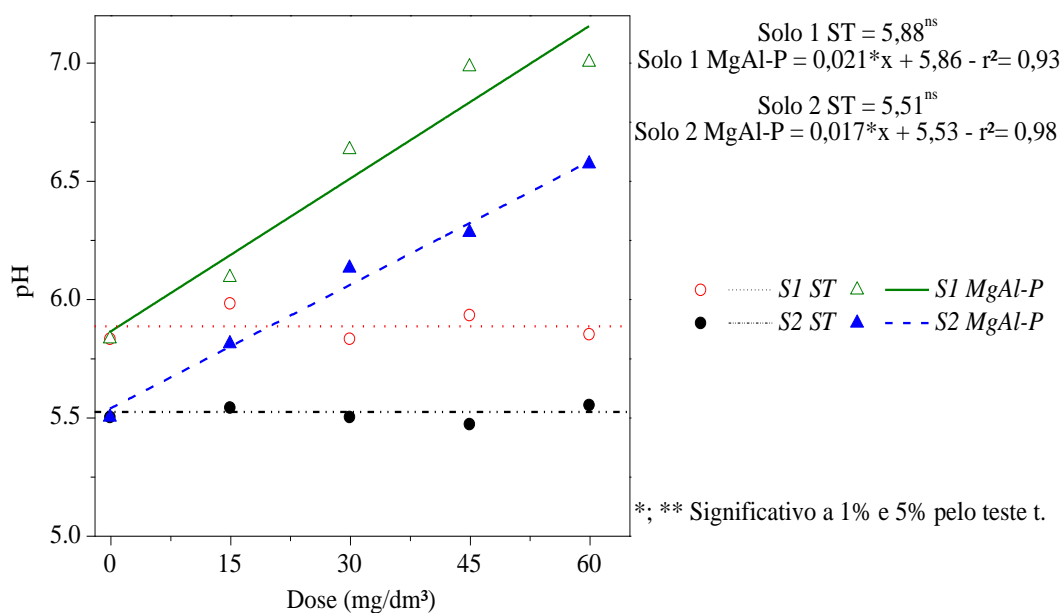


Figura 9. pH do solo 25 DAS em função de diferentes doses e fontes de P aplicadas em diferentes solos. S1 (Solo 1 arenoso), S2 (Solo 2 argiloso).

O aumento da altura, produção de MSP e conteúdo de P em função do aumento da dose de P aplicada estão ligados ao aumento da quantidade de P no solo, conforme descrito na literatura (Dalal & Hallsworth, 1977; Li et al., 2011; Wu et al., 2015), isto aumenta o fluxo do nutriente no solo e sua absorção pela planta, resultando em uma maior produção (Vadas & Sims, 2014). Dalal & Hallsworth (1976) realizaram um estudo sobre a influência dos fatores quantidade, intensidade, capacidade e difusão na absorção de P pelo trigo. Os autores concluíram que o fator isolado mais importante foi a quantidade. No entanto, deve também ser levado em consideração o poder tamponante (capacidade de retenção de P) do solo. Para o presente trabalho, o solo 1 foi o que apresentou os melhores resultados nos parâmetros de produção e aproveitamento de P, isto ocorre devido ao seu menor poder tamponante em relação ao solo 2 e conseqüentemente seu menor caráter drenante (ao invés de fornecer P, passa a consumir).

A utilização do MgAl-P-HDL propiciou um aumento do pH do solo, que resultou em um maior controle das reações de adsorção e precipitação do P no solo, tornando-o mais disponível para as plantas. O aumento de pH

ocorre devido ao “ataque” ácido promovido pelos íons H^+ presentes na solução do solo, o que gera um colapso em parte da estrutura lamelar do HDL, liberando íons OH^- . Este aumento de pH ocorre principalmente nas regiões adjacentes das partículas de MgAl-P-HDL. Segundo Akinremi & Cho, (1991), Devau et al., (2009), o aumento do pH do solo tem influência na disponibilidade de P para as plantas, que ocorre devido ao controle das reações de adsorção e precipitação. Devau et al., (2010) mostram que o principal fator do aumento de disponibilidade de P com aumento do pH, seria a liberação dos ânions fosfato anteriormente retidos em alguns tipos de minerais (caulinita e goethita).

Além da melhoria na disponibilidade do P, o MgAl-P-HDL remanescente, cria uma proteção física para os íons fosfato intercalados, que serão então liberados por meio de reações de troca com os ânions presentes no solo (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} etc) (Torres-Dorante et al., 2008), repondo o P da solução do solo de forma gradual a medida que este é absorvido pelas plantas.

A tabela 5 apresenta os valores de nutrientes na parte aérea das plantas após 25 dias de crescimento. As plantas cultivadas na presença do MgAl-P-HDL apresentaram menores teores de micronutrientes em seus tecidos para ambos os solos, quando comparadas com aquelas cultivadas com ST. Este resultado pode ser explicado pela elevação do valor de pH proporcionado pelo MgAl-P-HDL. Segundo Lutz et al., (1972), a elevação do pH do solo pode reduzir a disponibilidade de alguns micronutrientes. No entanto, mesmo reduzindo a absorção dos micronutrientes, os teores se mantiveram em uma faixa considerada adequada para a cultura do milho (Martinez et al., 1999). Ainda na Tabela 4 é possível verificar que os tratamentos com MgAl-P-HDL proporcionaram uma maior absorção de Mg^{2+} pelas plantas. Ao entrar em contato com solo, o MgAl-P-HDL libera Mg^{2+} para a solução. Assim, para evitar que esse fator tivesse influência no resultado do experimento, ambos tratamentos receberam quantidades suficientes de Mg^{2+} , evitando o efeito isolado deste nutriente. Como pode ser observado nos valores médios de absorção de N apresentados na tabela 4, mesmo o MgAl-P-HDL contendo N em sua composição, este promoveu uma

absorção de N pelas plantas inferior ao ST. Este resultado mostra que a quantidade de N contida no MgAl-P-HDL não contribuiu para uma maior absorção deste nutriente.

Tabela 5. Teores foliares de macro e micronutrientes do milho 25 DAS, cultivado com diferentes fontes e doses de P.

Solo 1 - ST										
Dose (mg/dm ³)	N	P	K	Ca	Mg	S	Fe	Zn	Cu	B
	-----g/kg-----					----- mg/kg -----				
0	20,09	1,21	18,50	5,93	3,97	6,44	112,52	90,86	10,68	43,13
15	18,16	1,03	15,89	5,70	3,46	6,21	108,68	84,83	8,38	27,24
30	18,76	1,08	15,58	6,38	3,55	5,51	106,88	66,02	5,70	23,91
45	17,75	1,11	14,49	6,87	3,47	5,09	57,33	47,30	9,17	20,28
60	18,17	1,28	15,88	5,97	3,47	6,70	84,50	62,66	5,34	27,18
Médias	18,58	1,14	16,07	6,17	3,58	5,99	93,98	70,33	7,85	28,35
Solo 1 - MgAl-P-HDL										
Dose (mg/dm ³)	N	P	K	Ca	Mg	S	Fe	Zn	Cu	B
0	18,96	1,12	17,11	6,08	4,02	6,01	95,58	86,49	7,60	25,29
15	15,26	0,95	12,83	3,51	6,13	5,56	98,17	60,17	3,13	15,00
30	16,93	1,20	15,47	3,69	8,91	6,79	115,18	44,32	10,92	25,27
45	16,71	1,39	14,47	3,32	8,99	6,13	57,97	48,26	4,54	13,52
60	18,48	1,62	15,32	3,03	9,55	6,25	69,67	34,17	5,90	19,12
Médias	17,27	1,26	15,04	3,93	7,52	6,15	87,31	54,68	6,42	19,64
Solo 2 -ST										
Dose (mg/dm ³)	N	P	K	Ca	Mg	S	Fe	Zn	Cu	B
0	18,76	1,15	16,52	6,42	3,43	4,89	118,73	59,97	6,23	13,74
15	19,90	1,18	15,97	6,69	3,74	5,22	154,17	75,98	9,19	13,76
30	20,75	1,15	15,57	6,62	3,28	4,70	100,25	69,82	6,64	17,26
45	19,48	1,14	15,46	6,86	3,22	4,85	229,53	62,08	5,54	13,49
60	17,79	1,05	14,09	6,87	3,24	4,43	218,83	51,50	5,32	9,42
Médias	19,34	1,13	15,52	6,69	3,38	4,82	164,30	63,87	6,58	13,53
Solo 2 - MgAl-P-HDL										
Dose (mg/dm ³)	N	P	K	Ca	Mg	S	Fe	Zn	Cu	B
0	19,02	1,20	15,51	6,08	3,35	4,81	196,92	79,58	6,78	11,22
15	15,47	1,02	12,38	4,15	5,86	4,56	173,80	54,13	5,02	8,52
30	15,81	1,06	12,37	3,58	8,18	5,07	188,75	56,01	8,02	17,02
45	17,46	1,16	12,78	3,67	8,93	5,52	215,62	36,91	5,99	10,05
60	16,99	1,19	14,38	3,07	9,35	5,90	150,18	44,09	7,03	11,24
Médias	16,95	1,12	13,48	4,11	7,13	5,17	185,05	54,15	6,57	11,61

A Figura 8 apresenta o FPP_P das fontes de P, nos dois solos em função de diferentes doses de P utilizando duas fontes. O FPP_P diminui com

o aumento da dose de P, pois as plantas tendem a ter aumentos de produtividade cada vez menores a medida que se aumenta a dose de P, conforme a lei dos incrementos decrescentes descrita por Mitscherlich reportado no trabalho de Boldea & Sala (2013). Para ambas condições de solo, arenoso e argiloso, o MgAl-P-HDL foi superior na conversão de P aplicado em MSP, quando comparado com o ST. No solo 2, esta diferença é mais pronunciada, indicando uma melhor resposta MgAl-P-HDL, mesmo em condições de maior retenção de P por parte do solo.

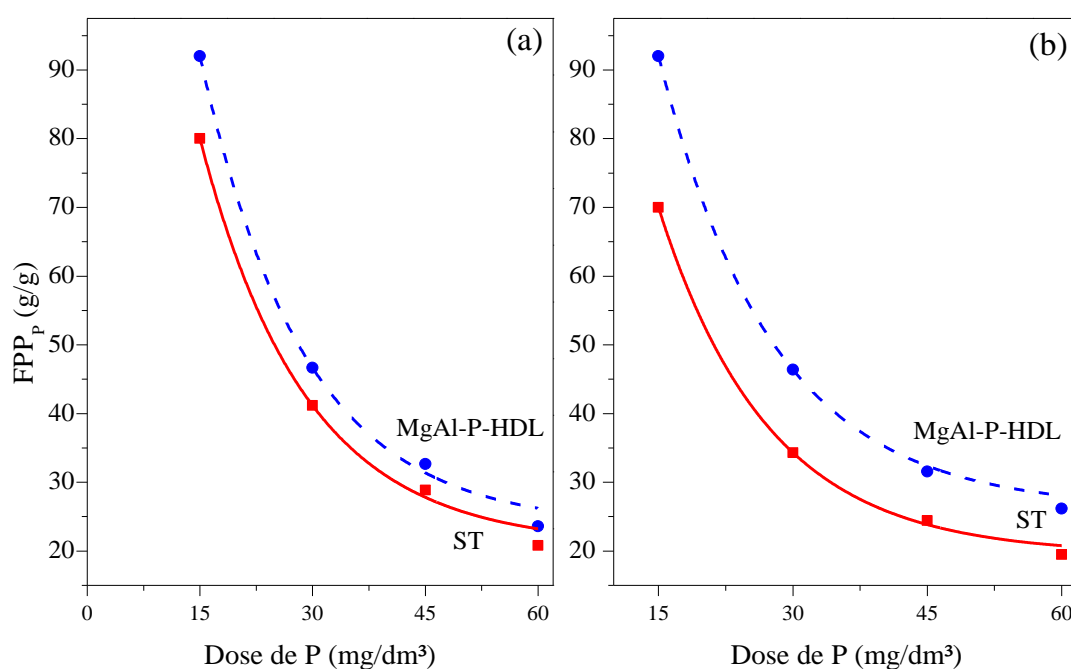


Figura 8. Fator Parcial de Produtividade do milho aos 25 DAS cultivado em dois solos em função de diferentes doses de P utilizando duas fontes. (a) Solo 1; (b) Solo 2.

A EA das fontes de P está diretamente ligada ao tipo de fertilizante (Ernani & Barber, 1991), ao manejo de aplicação (Li et al., 2011) e por propriedades do solo, como, por exemplo, acidez, textura, etc (Chien & Menon, 1995). Fontes prontamente solúveis como ST podem ter o P rapidamente adsorvido pelo solo, ou transformado em compostos de menor solubilidade devido a precipitações, sendo que este efeito se acentua em solos com maior poder tampão de P. Fontes com menor solubilidade

também estão susceptíveis a este problema. No entanto, o decréscimo de P nestas fontes é mais lento que nas fontes solúveis, fazendo com que essas sejam mais eficientes em condições de elevada adsorção de P (Chien & Hammond, 1989). Na literatura há grande divergência sobre a EA das fontes de P. A maioria dos trabalhos aponta as fontes solúveis como superiores (Hammond et al., 1986; Chien et al., 1990; Kone et al., 2011).

Na Figura 9, são apresentados os resultados de EA das fontes de P. Assim como o FPP, a EA também diminuiu com o aumento da dose de P, pois ocorre o acréscimo de produção em função de cada unidade de P aplicada, seguindo também a lei dos incrementos decrescentes (Boldea & Sala, 2013).

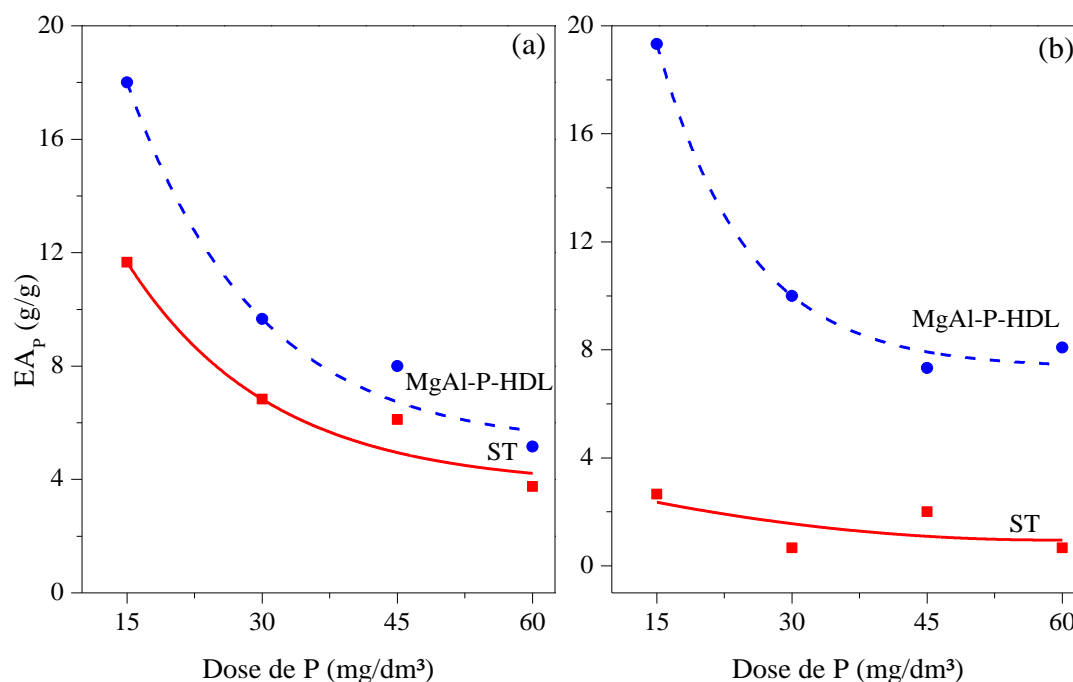


Figura 9. Eficiência Agronômica das fontes de P, em dois solos em função de diferentes doses de P utilizando duas fontes. (a) Solo 1; (b) Solo 2.

Em relação à fonte, o MgAl-P-HDL teve maior eficiência em todas as doses e em ambos os solos estudados. A EA do ST no solo 2 reduziu drasticamente comparada com ao solo 1, o que ocorre devido a alta solubilidade desta fonte de P e também ao forte caráter dreno deste solo. Para o MgAl-P-HDL, os valores de EA foram semelhantes em ambos os

solos, indicando que o produto não diminui a sua EA em função dos tipos de solo estudados. Até o presente momento, não existem trabalhos na literatura reportando sobre a EA dos HDL, uma vez que sua estrutura diverge totalmente das fontes de P usualmente aplicadas. Os resultados obtidos mostraram que o MgAl-P-HDL possui maior EA que o ST, configurando-se como uma potencial tecnologia para ser utilizada na fabricação de novos fertilizantes.

A utilização do MgAl-P-HDL promoveu aumentos significativos no valor pH do solo, também forneceu maiores quantidades de Mg^{2+} para o sistema. Nesta linha de raciocínio, a fonte MgAl-P-HDL seria um produto ideal para agricultura, pois além de promover a economia na adubação fosfatada, seria utilizado como corretivo e forneceria Mg^{2+} às plantas. Devido a sua toxidez, o Al é um dos elementos que causam preocupação no cultivo das plantas. Mesmo sendo um elemento presente no MgAl-P-HDL, sua quantidade não influenciou no desenvolvimento das plantas. O aumento do pH do solo gerado pelo MgAl-P-HDL, tornou este elemento indisponível para as plantas.

A busca por uma fonte eficiente de P tem feito com que academia e a indústria de fertilizantes invistam cada vez mais forte em novos produtos. Entretanto, a utilização de fontes com concentrações cada vez maiores de P tem prevalecido (Benites, 2015). Esta realidade precisa ser mudada, pois a eficiência do uso do P pelas culturas, como demonstrado neste trabalho, não está diretamente ligada à concentração deste nutriente na fonte.

4. CONCLUSÕES

O presente trabalho reportou a síntese e a caracterização de um HDL intercalado com P (MgAl-P-HDL), sintetizado pelo método de troca aniônica a partir de HDL precursor intercalado com NO_3^- (MgAl- NO_3 -HDL).

O MgAl-P-HDL foi utilizado em bioensaios como fertilizante para o cultivo de milho. Nas condições em que os bioensaios foram conduzidos, mesmo sendo uma fonte com baixa concentração de P, o MgAl-P-HDL proporcionou as plantas cultivadas uma maior produção de matéria seca, maior altura, maior conteúdo de P acumulado e principalmente uma maior eficiência agrônômica. O MgAl-P-HDL também foi uma fonte de Mg^{2+} , no qual as plantas cultivadas em sua presença apresentaram maiores teores foliares deste elemento.

Além disso, o MgAl-P-HDL promoveu um aumento no valor do pH do solo. Este aumento de pH contribuiu para que ocorresse uma menor adsorção do P pela fase mineral do solo, tornando este elemento mais disponível para as plantas.

Todos os resultados apresentados neste trabalho, confirmam que os HDL têm potencialidade para ser aplicados como uma nova tecnologia de fertilizantes fosfatados. Doravante, para validar esta nova tecnologia de fertilizantes, novos estudos envolvendo HDL com diferentes composições precisam ser testados em bioensaios utilizando diferentes tipos de solos e plantas.

5. REFERÊNCIAS

AHMAD, N. N. R.; FERNANDO, W. J. N.; UZIR, M. H. Parametric evaluation using mechanistic model for release rate of phosphate ions from chitosan-coated phosphorus fertilizer pellets. *Biosyst. Eng.*, 129:78-86, 2015.

AKINREMI, O.O. & CHO, C.M. Phosphate transport in calcium saturated systems: II. Experimental results in a model system. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55:1282-1287, 1991.

ALEXANDRATOS, N.; JELLE, B. World agriculture towards 2030/2050: the 2012 revision. *ESA Work. Pap 3* (2012).

AOAC. (ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS). Official methods of analysis . 15.ed. Washington: AOAC, 1990.

BADREDDINE, M. LEGROURI, A.; BARROUG, A.; DE ROY, A.; BESSE, J. P. Ion Exchange of Different Phosphate Ions Into the Zinc-Aluminium-Chloride Layered Double Hydroxide. *Mat. Lett.*, 38:391-395, 1999.

BAHL, G. S.; PASRICHA, N. S. Efficiency of phosphorus utilization by pigeonpea and wheat grown in a rotation. *Nutr. Cycl. Agroecosys.*, 51: 225-229, 1998.

BENÍCIO, L. P. F., SILVA, R. A., LOPES, J. A., EULÁLIO, D., SANTOS, R. M. M. D., AQUINO, L. A. D., VERGÜTZ, L., NOVAIS, R. F., COSTA, L. M. C., PINTO, F. G.; TRONTO, J. Layered Double Hydroxides: Nanomaterials For Applications In Agriculture. *Rev. Bras. Ci. Solo*, 39:1-13, 2015.

BENÍCIO, L. P. F.; LIMA, S. O.; SANTOS, V. M. Avaliação da aplicação de diferentes doses de rejeito de rocha fosfática no desenvolvimento do Capim Piatã na ausência e presença de calagem. *Magistra*, 25:228-243, 2013.

BENITES, V. M. A importância da pesquisa na avaliação da eficiência das tecnologias em fertilizantes fosfatados no Brasil. *Boletim da SBCS*, 40(2): 36-38, 2015.

BERNARDO, M. P.; MOREIRA, F. K.; COLNAGO, L. A.; RIBEIRO, C. Physico-chemical assessment of [Mg-Al-PO₄]-LDHs obtained by structural reconstruction in high concentration of phosphate. *Colloid. Surface. A.*, 497: 53-62. 2016.

BHATTACHARYYA, P.; NAYAK, H. K.; SHAHID, M.; TRIPATHI, R.; MOHANTY, S.; KUMAR, A.; RAJA, R.; PANDA, B. B.; BANWARI LAL,

PRIYANKA GAUTAM, CHINMAYA KUMAR SWAIN, KOUSHIK SINGHA ROY, PRADEEP KUMAR DASH, Effects of 42-year long-term fertilizer management on soil phosphorus availability, fractionation, adsorption–desorption isotherm and plant uptake in flooded tropical rice. *Crop J.*, 3:387-395, 2015.

BOLAN, N. S.; HEDLEY, M. J. Dissolution of phosphate rocks in soils. 1. Evaluation of extraction methods for the measurement of phosphate rock dissolution. *Fert. Res.* 19: 65-75, 1989.

BOLDEA, M., & SALA, F. Optimizing the Area Fertilized with Nitrogen-based Chemical Fertilizer for Wheat Crops. *Appl. Math.*, 3(3), 93-97, 2013.

BRAGA, J.M.; DEFELIPO, B.V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solo e material vegetal. *Rev. Ceres*, 21:73-85, 1974.

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. *J. Hazard. Mater.* 168: 1476-1481, 2009.

CARDOSO, L. P.; CELIS, R.; CORNEJO, J.; VALIM, J. B. Layered double hydroxides as supports for the slow release of acid herbicides. *J. Agric. Food Chem.* 54: 5968-5975, 2006.

CASANOVA, E. F. Agronomic Evaluation of fertilizers with special reference to natural and modified phosphate rock. *Fert. Res.*, 41:211-218, 1995.

CATANI, R. A.; BERGAMIN FILHO, H. Sobre uma modificação no método de Neubauer. *An. Esc. Sup. Agric. Luiz de Queiroz*, 18:287-299, 1961.

CAVANI, F., TRIFIRÒ, F., VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catal. today*, 11(2): 173-301, 1991.

CHENG, X.; HUANG, X.; WANG, X.; SUN, D. Influence of calcination on the adsorptive removal of phosphate by Zn–Al layered double hydroxides from excess sludge liquor. *Journal of Hazard. Mat.*, 177:516-523, 2010.

CHENG, X.; YE, J.; SUN, D.; CHEN, A. Influence of Synthesis Temperature on Phosphate Adsorption by Zn-Al Layered Double Hydroxides in Excess Sludge Liquor. *Chin. J. Chem. Eng.*, 19:391-396, 2011.

CHIEN, S. H.; SALE, P. W. G.; FRIESEN, D. K. A discussion of the methods for comparing the relative effectiveness of phosphate fertilizers varying in solubility. *Nutr. Cycl. Agroecosys.* 24:149– 157, 1990.

CHIEN, S.H.; HAMMOND, L.L. Agronomic effectiveness of partially acidulated phosphate rocks as influenced by soil phosphorus-fixing capacity. *Plant Soil*, 120:159-164, 1989.

CHIEN, S.H.; MENON, R.G. Factors affecting the agronomic effectiveness of phosphate rock for direct application. *Fert. Res.*, 41:227-234, 1995.

CHILDERS, D. L.; CORMAN, J.; EDWARDS, M.; ELSER, J. J. Sustainability Challenges of Phosphorus and Food: Solutions from Closing the Human Phosphorus. *Cycle Bio Sci.*, 61(2): 117-124, 2011.

CHITRAKAR, R.; TEZUKA S.; SONODA A.; SAKANE, K.; OOI, K.; HIROTSU, T. Adsorption of phosphate from seawater on calcined MgMn-layered double hydroxides, *J. Colloid Interf. Sci.*, 290:45-51, 2005.

CORDELL, D.; ROSEMARIN, A.; SCHRÖDER, J. J.; SMIT, A. L. Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options. *Chemosphere*, 84: 747-758, 2011.

COSTANTINO, U.; CASCIOLA, M.; MASSINELLI, L.; NOCCHETTI, M.; VIVANI, R. Intercalation and grafting of hydrogen phosphates and phosphonates into synthetic hydrotalcites and ac-conductivity of the compounds thereby obtained, *Solid State Ionics*, 97: 203-212, 1997.

DALAL, R. C.; HALLSWORTH, E. G. Measurement of Isotopic Exchangeable Soil Phosphorus and Interrelationship among Parameters of Quantity, Intensity, and Capacity Factors. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41: 81-86. 1977.

DALAL, R.C.; HALLSWORTH, E.G. Evaluation of the parameters of soil phosphorus availability factors in predicting yield response and phosphorus uptake. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40: 541-546, 1976.

DEVASSINE, M.; HENRY, F.; GUERIN, P.; BRIAND, X. Coating of fertilizers by degradable polymers, *Int. J. Pharm.*, 242:399-404, 2002.

DEVAU, N.; LE CADRE, E.; HINSINGER, P.; GÉRARD, F. A mechanistic model for understanding root-induced chemical changes controlling phosphorus availability. *Annal. Bot.* 105: 1183-1197, 2010.

DEVAU, N.; LE CADRE, E.; HINSINGER, P.; JAILLARD, B.; GÉRARD, F. Soil pH controls the environmental availability of phosphorus: Experimental and mechanistic modelling approaches. *Appl. Geochem.* 24: 2163–2174, 2009.

DOBERMAN, A. R. Nitrogen Use Efficiency – State of the Art. 2005.

ERNANI, P.R.; BARBER, S. A. Comparison of P-availability from monocalcium and diammonium phosphates using a mechanistic nutrient uptake model. *Fert. Res.*, 22:15-20, 1991.

FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations), 2009. How to feed the World in 2050. Proceedings of the Expert Meeting on How to Feed the World in 2050. 24–26 June 2009. Headquarters, Rome.

HAFEZ, I H.; BERBER, M. R.; MINAGAWA, K.; MORI, T.; TANAKA, M. Desing of a Multifunctional Nanohybrid System of the Phytormone Gibberellic Acid Usin na Inorganic Layered Double-Hydroxide Material. *J. Agri. Food Chem.* 58: 10118-10123, 2010.

HAMMOND, L.L.; CHIEN, S.H.; EASTERWOOD, G.W. Agronomic effectiveness of Bayovar phosphate rock in soil with induced phosphorus retention. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50:1601-1606, 1986.

HIGGINS, D. J; BRAITHWAITE, A. C. The determination of phosphate availability for some less conventional phosphate fertilizers. *Fert. Res.*, 26: 271–280, 1990.

IUPAC. Report of the Physical Chemistry Division. 1985, *Pure Appl. Chem.* 57:603, 1985.

JOHNSON, C. M.; ULRICH, A. Determination of Nitrate in Plant Material. *Anal. Chem.*, 22:1526-1529, 1950.

JOHNSTON, E. A.; POULTON, P. R.; FIXEN, P. E.; CURTIN, D. Chapter Five - Phosphorus: Its Efficient Use in Agriculture, In: Donald L. Sparks, Editor(s), *Advances in Agronomy*, Academic Press, 2014, Vol. 123, Pages 177-228.

KANWAR, J. S.; GOSWAMI, N. N.; KAMATH, M. B.; 1982. Phosphorus management of Indian soils – problems and prospects. *Fertil. News.*, 27, 43±52, 1982.

KHALDI, M.; BADREDDINE, M.; LEGROURI, A.; CHAOUCH, M.; BARROUG, A.; DE ROY, A.; BESSE, J.P. Preparation of a well-ordered layered nanocomposite from zinc–aluminum–chloride layered double hydroxide and hydrogenophosphate by ion exchange, *Mat. Res. Bull.*, 33:1835-1843, 1998.

KOILRAJ, P.; ANTONYRAJ, C. A.; GUPTA, V.; REDDY, C. R. K.; KANNAN, S. Novel approach for selective phosphate removal using colloidal layered double hydroxide nanosheets and use of residue as fertilizer. *Appl. Clay Sci.*, 86: 111-118, 2013.

KONE, B.; SYLVESTER, O.; DIATTA, S.; SOMADO, E; VALERE, K.; SAHRAWAT, K. L. Response of interspecific and sativa upland rices to Mali phosphate rock and soluble phosphate fertilizer. *Arch. Acker. Pfl. Boden.*, 57: 421-434, 2011.

LEHMANN, J.; CRAVO, M. S.; MACÊDO, J. L. V.; MOREIRA, A.; SCHROTH, G. Phosphorus management for perennial crops in central Amazonian upland soils. *Plant Soil*, 237:309-319, 2001.

LEROUX, F.; BESSE, J. P. Polymer interleaved layered double hydroxide: a new emerging class of nanocomposites. *Chem. Mat.*, 13: 3507-3515, 2001.
LI, H., HUANG, G., MENG, Q., MA, L., YUAN, L., WANG, F., ZHANG, W., CUI, Z., SHEN, J., CHEN, X., Integrated soil and plant phosphorus

Management for crop and environment in China. A review. *Plant Soil*, 349, 157–167, 2011.

LIU, R.; LAL, R. Potentials of engineered nanoparticles as fertilizers for increasing agronomic productions. *Sci. Total Environ.*, 514: 131–139, 2015.

LIU, R.; LAL, R. Synthetic apatite nanoparticles as phosphorus fertilizer for soybean (*Glycine max*). *Sci. Reports* 4:1-6, 2014.

LUTZ, J. A.; GENTER, C. F.; HAWKINS, G. W. Effect of Soil pH on Element Concentration and Uptake by Maize: II. Cu, B, Mn, Mo, Al, and Fe. *Agron. J.*, 64: 583-585, 1972.

MALHI, S. S.; HADERLEIN, L. K.; PAULY, D. G.; JHONSTON, A. M. Improving Fertilizers Phosphorus Use Efficiency. *Better Crops*, 86:(4): 8-9, 2002.

MARTINEZ, H. E. P.; CARVALHO, J. G.; SOUZA, R. B. Diagnose foliar. In: RIBEIRO, A.C.; GUIMARÃES, P.T.G.; ALVAREZ V., V.H., eds. *Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais, 5ª Aproximação*. Viçosa, 1999. p. 143-168.

MORALES-CAS, A, M. Simulación Molecular del Equilibrio de Adsorción Mediante el Método de Monte Carlo. 2006. Tese de Doutorado (Tecnologia Química e Ambiental) Universidade Rey Juan Carlos. 279p.

MÜLLER, S.; HAGEMANN, O.; ANSORGE, H. The effect of various phosphorus fertilizers on yields, phosphorus uptake by plants and conversion of phosphorus fertilizers in long-term experiments on different soils. *Fert. Res.*, 10: 231-23, 1985.

OLANREWAJU, J.; NEWALKAR, B. L.; MANCINO, C.; KOMARNENI, S. Simplified synthesis of nitrate from layered double hydroxide. *Matt. Letters*, 45:307-310, 2000.

OLFS, H.W.; TORRES-DORANTE, L. O.; ECKELT, R.; KOSSLICK, H. Comparison of different synthesis routes for Mg–Al layered double hydroxides (LDH): Characterization of the structural phases and anion exchange properties, *Appl. Clay Sci.*, 43:459-464, 2009.

OLIVEIRA, A. D., GARRIDO, W. E., ARAÚJO, J. D., & Lourenço, S. (1991). Métodos de pesquisa em fertilidade do solo. *Brasília: EMBRAPA-SEA, 19791*.

OOKUBO, A.; OOI, K.; HAYASHI H. Preparation and phosphate ion-exchange properties of a hydrotalcite-like compound. *Langmuir*, 9:1418-1422, 1993.

RAJAN, S. S. S. Phosphate rock and phosphate rock/sulphur granules as phosphate fertilizers and their dissolution in soil. *Fert. Res.*, 11: 43–60, 1987.

REDDY, D. D.; SUBBA RAO, A.; REDDY, K. S.; TAKKAR, P. N. Yield sustainability and phosphorus utilization in soybean–wheat system on Vertisols in response to integrated use of manure and fertilizer phosphorus, *Field Crop Res.*, 62(2–3): 181-190, 1999.

RESENDE, R. S., RODRIGUES, F. Á., SOARES, J. M., & CASELA, C. R. (2009). Influence of silicon on some components of resistance to anthracnose in susceptible and resistant sorghum lines. *European Journal of Plant Pathology*, 124(3), 533-541.

SANCHEZ, P. A.; LOGAN, T. J. 1992 Myths and science about the chemistry and fertility of soils in the tropics. In *Myths and Science of Soil in the Tropics*. Eds. R Lal and P A Sanchez. pp 35–46. SSSA Sp. Publ. No. 29. Madison, Wisconsin.

SILVA, V.; KAMOGAWA, M.; MARANGONI, R.; MANGRICH, A. S.; WYPYCH, F. Hidróxidos duplos lamelares como matrizes para Fertilizantes de liberação lenta de nitrato. *Rev. Bras. Ci. Solo*. 38:272-277, 2014.

SMYTH, T. J.; CRAVO, M. S. Phosphorus management for continuous corn-cowpea production in a Brazilian Amazon Oxisol. *Agron. J.*, 82: 305–309, 1990.

SOUSA, D. M. G.; LOBATO, E.; REIN, T. A. Adubação com fósforo. In: Sousa, D. M. G.; Lobato, E. *Cerrado: correção do solo e adubação*. Embrapa Cerrados, 2004, p. 147-168.

TORRES-DORANTE, L.; LAMMEL, J.; KUHLMANN, H.; WITZKE, T.; OLFS, H. W. Capacity, selectivity, and reversibility for nitrate exchange of a layered double-hydroxide (LDH) mineral in simulated soil solutions and in soil. *J. Plant Nut. Soil Sci.*, 171: 777–784, 2008.

VADAS, P.; SIMS, J. T. Soil Fertility: Phosphorus in Soils, In *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*, Elsevier, 2014, ISBN 9780124095489.

VELU, S.; RANKUMAR, A.; NARAYANA, A.; SWAMY, C. S. Effect of interlayer anions on the physicochemical properties of zinc-aluminium hydrotalcite-like compounds. *J. Mat. Sci.*, 32:957-964, 1997.

WITHERS, P. J. A.; ELSER, J. J.; HILTON, J.; OHTAKE, H.; SCHIPPER, W. J.; VAN DIJK, K. C.; Greening the global phosphorus cycle: how green chemistry can help achieve planetary P sustainability. *Green Chem.*, 2015, 17 ,2087–2099.

WOO, M. A.; KIM, T. W.; PAEK, M.; HA, H.; CHOY, J.; HWANG, S. Phosphate-intercalated Ca–Fe-layered double hydroxides: Crystal structure, bonding character, and release kinetics of phosphate. *J. Solid State Chem.*, 184: 171-176, 2011.

WORLD BANK. 1994. Role of phosphorus in agriculture. In Feasibility of Phosphate Rock as a Capital Investment in sub Saharan Africa: Issues and Opportunities. pp 9–37. World Bank/IFA/MIGA.

WU, L.; CUI, Z.; CHEN, X.; YUE, S.; SUN, Y.; ZHAO, R.; DENG, Y.; ZHANG, W.; CHEN, K. Change in phosphorus requirement with increasing grain yield for Chinese maize production. *Field Crop. Res.*, 180:216-220, 2015.

YANG, K.; YAN, L.; YANG, Y.; YU, S.; SHAN, R.; YU, H.; ZHU, B.; DU, B. Adsorptive removal of phosphate by Mg–Al and Zn–Al layered double hydroxides: Kinetics, isotherms and mechanisms. *Sep. Purif. Technol.* 124: 36–42, 2014.

YANG, Y.; HE, Z.; YANG, X.; FAN, J.; STOFFELLA, P.; BRITTAIN, C. Dolomite Phosphate Rock–Based Slow-Release Fertilizer for Agriculture and Landscapes. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 43:1344–1362, 2012.

YANG, Y.; HE, Z.; YANG, X.; STOFFELLA, P. J.; Dolomite phosphate rock (DPR) application in acidic sandy soil in reducing leaching of phosphorus and heavy metals—a column leaching study. *Environ. Sci. Pollut. R.*,20: 3843-3851, 2013.

ZHAO, G.Z.; LIU, Y.Q; TIAN, Y.; SUN, Y.Y, CAO, Y. Preparation and properties of macromolecular slow-release fertilizer containing nitrogen, phosphorus and potassium. *J. Polym. Res.* 17:119–125, 2010.

ANEXOS

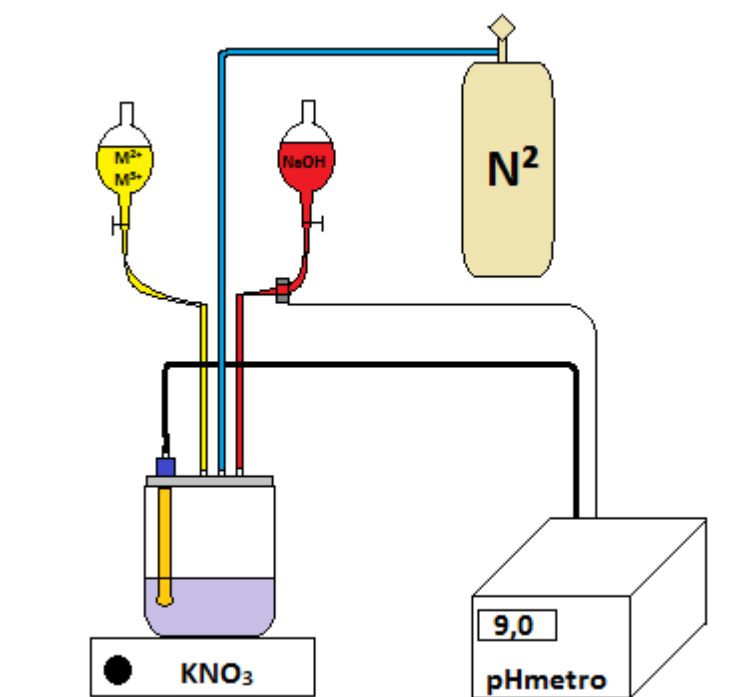


Figura A1. Desenho esquemático da síntese.



Figura A2. Suspensão HDL Mg-Fe após a síntese.



Figura A3. Precipitado HDL Mg-Fe filtrado após etapa de tratamento hidrotérmico.



Figura A4. Diferentes HDLs secos, triturados e armazenados.



Figura A5. Potes com as misturas de areia, solo e fontes de P.



Figura A6. Plântulas de milho recém emergidas.



Figura A7. Plantas na câmara de crescimento (10 dias após a semeadura).



Figura A8. Da direita para esquerda: 0, 15, 30, 45 e 60 mg / dm³ de P no solo arenoso usando HDL como fonte de P. (12 dias depois da semeadura).

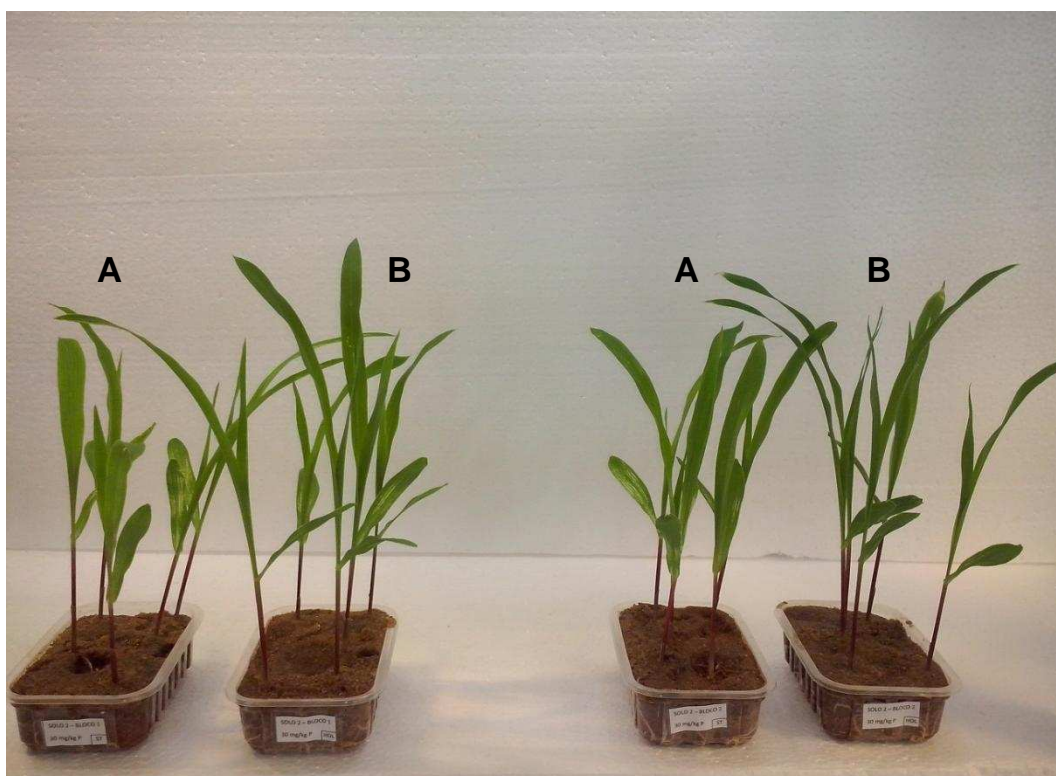


Figura A9. Plantas 12 dias após a semeadura no solo argiloso, dose de P 30 mg/dm³. (A) ST e (B) HDL.



Figura A10.30 mg/dm^3 de P, usando HDL no solo argiloso. (12 días após a semeadura).



FiguraA11. Testemunha (sem aplicação de P) solo arenoso, 12 dias após a semeadura.



FiguraA12. Da direita para esquerda: 0, 15, 30, 45 e 60 mg / dm³ de P no solo argiloso usando HDL como fonte de P. (14 dias depois da semeadura).