

JADER ALVES FERREIRA

**SAIS BÁSICOS LAMELARES DE ZINCO E COBRE COMO NOVA FONTE
DE FERTILIZANTE PARA A CULTURA DO MILHO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa – *Campus* Rio Paranaíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientador: Jairo Tronto

Coorientador: Gustavo Franco de castro

**RIO PARANAÍBA - MINAS GERAIS
2023**

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca da Universidade Federal de Viçosa - Campus Rio Paranaíba

T

F383s
2023
Ferreira, Jader Alves, 2023-
Sais básicos lamelares de zinco e cobre como nova fonte de fertilizante para a cultura do milho / Jader Alves Ferreira. – Rio Paranaíba, MG, 2023.
69 f.: il. (algumas color.).

Inclui apêndices.

Orientador: Jairo Tronto.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação, 2023.

Referências bibliográficas: f. 62-64.

1. Sais Básicos Lamelares. 2. Fósforo. 3. Cobre.
4. Liberação Lenta. 5. Nutrição de Plantas. I. Tronto, Jairo, 0971-. II. Universidade Federal de Viçosa. Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação. Mestrado Multicêntrico em Química de Minas Gerais. III. Título.

631.8


JADER ALVES FERREIRA

**SAIS BÁSICOS LAMELARES DE ZINCO E COBRE COMO NOVA FONTE
DE FERTILIZANTE PARA A CULTURA DO MILHO**


Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa – *Campus* Rio Paranaíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 17 de fevereiro de 2023.

Assentimento:

Documento assinado digitalmente
 JADER ALVES FERREIRA
Data: 07/03/2023 10:19:14-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Jader Alves Ferreira
Autor

Documento assinado digitalmente
 JAIRO TRONTO
Data: 07/03/2023 10:26:12-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Jairo Tronto
Orientador

O presente trabalho foi realizado com o apoio da
Universidade Federal de Viçosa - *Campus* Rio Paranaíba (UFV-CRP)

The logo consists of the letters 'U', 'F', and 'V' in a stylized, bold font. The 'U' is black, the 'F' is dark red, and the 'V' is gold. They are positioned above a horizontal line.

Universidade Federal de Viçosa

Dedico a minha Esposa Gislene, ao meu filho Bento,
por todo o amor e suporte incondicional em todos
os momentos de minha vida.

Ao meu pai Antônio e minha mãe Edi,
por suas orações, pelo seu amor incondicional e
por serem minhas referências de vida.

Ao meu irmão Gilson e sua família,
por todos os bons momentos compartilhados.

Ao meu sogro João e sua família,
pelas orações.

Ao Prof. Dr. Jairo Tronto, meu orientador,
pela paciência e amizade durante
o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço a Deus por tudo.

AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, pelo financiamento ao programa.

A Universidade Federal de Viçosa - *Campus* de Rio Paranaíba e a Rede Mineira de Química pela oportunidade concedida em realizar o mestrado.

Aos meus coorientadores, Prof. Dr. Gustavo Franco de Castro e Prof. Dr. Frederico Garcia Pinto por todos os ensinamentos.

Ao aluno de doutorado M.Sc. Válber Georgio de Oliveira Duarte sempre disposto, que me ajudou com minhas dúvidas, durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao aluno de pós-graduação Martinho Melo Figueiredo com a valiosa ajuda prestada no bioensaio. A aluna de graduação Amanda Maria de Oliveira que me auxiliou com a digestão ácida e limpeza da vidraria utilizada.

Aos meus colegas de trabalho da UFV-CRP, Vinícius e Roberta, que sempre me incentivaram e me ajudaram com as minhas dúvidas, serei eternamente grato.

Aos colegas do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais pela ajuda nas disciplinas cursadas e também pelos momentos de descontração durante os intervalos das aulas.

Aos meus amigos do Laboratório de Compostos Lamelares (LCL) Brenna, Camila, Caroline, Fabio, Franciely, Franklin, Helen, João Luis, Lídio, Livia, Lorena, Martinho, Natália, Nielly, Ruth, Thaissa, Victor e Vitória e aos ex-alunos Ana Luiza, Ana Rita, Joyce, Mariane, Milton, Silas, Vander e Walyson pelo companheirismo, tornando o ambiente de trabalho mais dinâmico e alegre.

Ao Prof. Dr. Geraldo Humberto Silva (UFV) pelo incentivo e as valiosas contribuições, ao Prof. Dr. Éder Matsuo pelo empréstimo da casa de vegetação para testes preliminares, ao Prof. Dr. Everaldo Antônio Lopes pelo empréstimo da betoneira e ao Prof. Dr. Marcelo Reis pelo empréstimo da casa de vegetação para realização do bioensaio.

Ao laboratório multiusuário de microscopia avançada (LMMA) patrocinado pela FAPEMIG APQ-03088-2 e a Prof^a. Dra. Danúbia Aparecida Costa Nobre pelas imagens de MEV.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram para a realização desse trabalho.

RESUMO

FERREIRA, Jader Alves, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa *Campus* Rio Paranaíba, fevereiro de 2023. **Sais básicos lamelares de zinco e cobre como nova fonte de fertilizante para a cultura do milho.** Orientador: Jairo Tronto. Coorientador: Gustavo Franco de Castro.

O desenvolvimento de materiais capazes de reduzir as perdas e aumentar a disponibilidade de nutrientes para as plantas, resultando em ganho de produtividade, é de extrema importância socioeconômica. Os Sais Básicos Lamelares (SBLs) são nanomateriais bidimensionais, que possuem a capacidade de armazenar em sua estrutura ânions como, por exemplo, os fosfatos e os nitratos, e dependendo das condições do solo utilizadas, liberá-los de forma lenta para as plantas. Estes materiais podem fazer parte de uma nova tecnologia capaz de diminuir as perdas com fertilizantes, e, ao mesmo tempo, aumentar a produtividade das culturas. Este trabalho tem como objetivo a síntese e a caracterização de SBLs contendo nitrato e fosfato, como fonte de macronutrientes para as plantas. O zinco e o cobre também foram utilizados na constituição dos SBLs, uma vez que são micronutrientes para as plantas e fazem parte de suas principais reações enzimáticas. Como resultado das reações de síntese se obteve um SBL de zinco e cobre intercalado com fósforo (SBL-ZnCu-PO₄). O estudo de liberação “*in vitro*” mostrou que em solução-tampão de pH = 5,0, o SBL-ZnCu-PO₄ teve alta liberação de cobre e baixa liberação de fósforo. Para as soluções-tampão de pH = 6,0 e 7,0 apresentaram baixa liberação de cobre e uma liberação de fósforo mais significativa. O bioensaio utilizando solo arenoso apresentou um resultado satisfatório para o SBL-ZnCu-PO₄ quando comparado com as fontes solúveis de cobre, uma vez que a liberação de cobre a partir do SBL mostrou um comportamento de aumento gradual. Para este mesmo material, a liberação de fósforo também foi crescente, apesar de que a quantidade disposta pelo material ser baixa, ela complementa aos métodos convencionais utilizados. Foi verificado um ganho significativo na matéria seca da parte aérea e raízes das plantas avaliadas. Assim, conclui-se que o SBL-ZnCu-PO₄ é um material promissor como fertilizante de liberação lenta de cobre e suplementação adicional de fósforo para as plantas.

Palavras-chave: Sais Básicos Lamelares. Fósforo. Cobre. Liberação Lenta. Nutrição de Plantas.

ABSTRACT

FERREIRA, Jader Alves, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa *Campus* Rio Paranaíba, February 2023. **Lamellar basic salt of zinc and copper as new fertilizer source for the maize-growing.** Advisor: Jairo Tronto. Co-advisor: Gustavo Franco de Castro

The development of materials capable of reducing losses and increasing the availability of nutrients for plants, resulting in productivity gains, has extreme socioeconomic importance. Lamellar Basic Salts (LBS) are two-dimensional nanomaterials, which have the ability to store anions in their structure, such as phosphates and nitrates, and, depending on the used soil conditions, they can slowly-release these anions to plants. These materials can be part of a new technology capable of reducing fertilizer losses and, at the same time, increasing crop productivity. This work aims to synthesize and characterize LBS containing nitrate and phosphate, as a source of macronutrients for plants. Zinc and copper were also used in the LBS structure since they are micronutrients for plants and also to be part of their main enzymatic reactions. As a result of the synthesis reactions, an LBS of zinc and copper intercalated with phosphorus, named SBL-ZnCu-PO₄, was obtained. The “*in vitro*” release study showed that using a buffer solution of pH = 5.0, SBL-ZnCu-PO₄ had a high copper release and at the same time a low phosphorus release. Furthermore, in the buffer solutions of pH = 6.0 and 7.0, the LBS showed low copper release and a more significant phosphorus release. The bioassay using sandy soil showed a satisfactory result for SBL-ZnCu-PO₄ when compared with soluble copper sources since the release of copper from SBL showed a gradual increase in behavior. For this same material, the release of phosphorus was also increasing, although the amount disposed of by the material is low, it complements the conventional methods used. There was a significant gain in the dry matter of shoots and roots of the evaluated plants. Thus, it is concluded that SBL-ZnCu-PO₄ is a promising material as a slow-release copper fertilizer and additional phosphorus supplementation for plants.

Keywords: Layered basic salts. Phosphor. Copper. Fertilizer. slow-release. Plant Nutrition.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática da estrutura de um HDL. Fonte: Tronto et al., (2013)	
Figura 2. Estrutura representativa do SBL. Modificada a partir de Jaerger, (2013).	18
Figura 3. Estrutura representativa do SBL com cátions cobre e zinco nas lamelas. Modificada da fonte Machingauta, (2013).	19
Figura 4. Difratoograma de raios X referentes a (a) KH_2PO_4 , (b) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, (c) SBL-ZnZn-NO_3 e (d) SBL-ZnZn-PO_4	33
Figura 5. Difratoograma de raios X referentes a: (a) KH_2PO_4 , (b) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, (c) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, (d) SBL-ZnCu-NO_3 e (e) SBL-ZnCu-PO_4	34
Figura 6. Difratoograma de raios X referentes a: (a) KH_2PO_4 , (b) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, (c) SBL-CuCu-NO_3 e (d) SBL-CuCu-PO_4	36
Figura 7. Espectros de FTIR referentes a: (a) KH_2PO_4 , (b) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, (c) SBL-ZnZn-NO_3 e (d) SBL-ZnZn-PO_4	37
Figura 8. Espectros de FTIR referentes a: (a) KH_2PO_4 , (b) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, (c) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (d) SBL-ZnCu-NO_3 e (e) SBL-ZnCu-PO_4	39
Figura 9. Espectros de FTIR referentes a: (a) KH_2PO_4 , (b) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (c) SBL-CuCu-NO_3 e (d) SBL-CuCu-PO_4	41
Figura 10. Curva de Decomposição Térmica do SBL-ZnCu-NO_3	43
Figura 11. Curva de Decomposição Térmica do SBL-ZnCu-PO_4	44
Figura 12. Ensaio de micrografias do SBL-ZnCu-NO_3 com diferentes resoluções.	45
Figura 13. Ensaio de micrografias do SBL-ZnCu-PO_4 com diferentes resoluções.	45
Figura 14. Porcentagem de fósforo liberado em solução em função do tempo, a partir do SBL-ZnCu-PO_4 e KH_2PO_4 , em solução tampão com valor de $\text{pH} = 5,0$	46
Figura 15. Porcentagem de cobre liberado em solução em função do tempo, a partir do SBL-ZnCu-PO_4 e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, em solução tampão com valor de $\text{pH} = 5,0$	47
Figura 16. Porcentagem de fósforo liberado em solução em função do tempo, a partir do SBL-ZnCu-PO_4 e KH_2PO_4 , em solução tampão com valor de $\text{pH} = 6,0$	48
Figura 17. Porcentagem de cobre liberado em solução em função do tempo, a partir do SBL-ZnCu-PO_4 e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, em solução tampão com valor de $\text{pH} = 6,0$	49
Figura 18. Porcentagem de fósforo liberado em solução a partir do SBL-ZnCu-PO_4 e KH_2PO_4 em solução tampão com valor de $\text{pH} = 7,0$ em função do tempo.	50

Figura 19. Porcentagem de cobre liberado em solução a partir do SBL-ZnCu-PO ₄ e Cu (NO ₃) ₂ em solução tampão com valor de pH = 7,0 em função do tempo.	51
Figura 20. Conteúdo de cobre na parte aérea das plantas de milho (mg·g ⁻¹), nas fontes SBL-ZnCu-PO ₄ , CuO e Cu(NO ₃) ₂	53
Figura 21. Imagens fotográficas dos tratamentos T2, T7 e T12 apresentando deficiência de cobre referente as fontes SBL-ZnCu-PO ₄ , CuO e Cu(NO ₃) ₂ , respectivamente.	54
Figura 22. Conteúdo de fósforo na parte aérea das plantas de milho (mg·g ⁻¹), nas fontes SBL-ZnCu-PO ₄ , CuO e Cu(NO ₃) ₂	55
Figura 23. Cobre disponível no solo após primeiro cultivo (mg·L ⁻¹), nas fontes SBL-ZnCu-PO ₄ , CuO e Cu(NO ₃) ₂	58
Figura 24. Fósforo disponível no solo após primeiro cultivo (mg·L ⁻¹), nas fontes SBL-ZnCu-PO ₄ , CuO e Cu(NO ₃) ₂	59
Figura A1. Grau de disponibilidade do fósforo e do cobre em função do pH.	65
Figura B1. Curva analítica utilizada para quantificado do fósforo.	66
Figura B2. Curva analítica utilizada para quantificado de cobre.	66
Figura C1. Imagem fotográfica da homogeneização do solo para o plantio.	67
Figura C2. Imagem fotográfica de 10 dia após a emergência.	67
Figura C3. Imagem fotográfica de 17 dia após a emergência.	68
Figura C4. Imagem fotográfica da fonte de SBL-ZnCu-PO ₄ 40 dias após a emergência.	68
Figura C5. Imagem fotográfica da fonte de CuO 40 dias após a emergência.	68
Figura C6. Imagem fotográfica da fonte de Cu(NO ₃) ₂ 40 dias após a emergência.	69
Figura C7. Imagem fotográfica das raízes lavadas.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tratamentos e doses utilizadas no bioensaio em casa de vegetação.	29
Tabela 2: Resultado Analise química do solo utilizado no bioensaio em casa de vegetação.	30
Tabela 3. Atribuição de bandas para os materiais: KH_2PO_4 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, SBL-ZnZn- NO_3 e SBL-ZnZn- PO_4	38
Tabela 4. Atribuição das bandas para os materiais $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, SBL-ZnCu- NO_3 e SBL-ZnCu- PO_4	40
Tabela 5. Atribuição das bandas para os materiais SBL-CuCu- NO_3 e SBL-CuCu- PO_4	42
Tabela 6. Concentração dos elementos presentes no SBLs intercalado com o ânion nitrato.	42
Tabela 7. Concentração dos elementos presentes no SBLs intercalado com ânion fosfato. ...	42
Tabela 8. Parâmetros avaliados após a colheita do milho e submetidos a avaliação estatística pelo teste Tukey ($p < 0,05$).	56
Tabela 9. Fósforo disponível no solo após o primeiro cultivo do milho, avaliado pelo teste Tukey ($p < 0,05$).	59

LISTA DE ABREVIATURAS

AA - Absorção atômica

Å - Angstrom

DRXP - Difração de raios X no pó

DTG - Termogravimetria derivada

FTIR - Espectrofotometria de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier

HDL - Hidróxidos duplos lamelares

JCPDS - Centro Internacional de Dados de Difração

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

ONU - Organização das nações unidas

SBL - Sais básicos lamelares

TGA - Análise termogravimétrica

UV-Vis - Espectrofotometria de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta-Visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVOS.....	23
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	24
3.1 . MATERIAIS	24
3.2 . SÍNTESES DOS MATERIAIS LAMELARES	24
3.2.1 . Síntese do SBL de zinco intercalado com nitrato.....	24
3.2.2 . Síntese do SBL de zinco e cobre intercalado com nitrato.....	24
3.2.3 . Síntese do SBL cobre intercalado com nitrato	25
3.2.4 . Síntese do SBLs intercalados com fosfato	25
3.3.1 . Difração de Raios X no pó (DRXP).....	25
3.3.2 . Espectrofotometria de Absorção Molecular na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	25
3.3.3 . Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	26
3.3.4 . Análise Termogravimétrica (TGA).....	26
3.3.5 . Espectrofotometria de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	26
3.3.6 . Espectrofotometria de Absorção Atômica (AA).....	27
3.3.7 . Estudo da Liberação “ <i>in vitro</i> ”	27
3.3.8 . Análises dos Resultados	28
3.4 . BIOENSAIOS EM CASA DE VEGETAÇÃO.....	29
3.4.1 . Implantação do Bioensaio	29
3.4.2 . Preparação do Bioensaio em Casa de Vegetação	30
3.4.3 . Execução do bioensaio	30
3.4.4 . Avaliação Biométrica: Parte Aérea e Raízes.....	31
3.4.5 . Análise Estatística	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1 . CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	32
4.1.1 . Difração de Raios X no pó (DRXP).....	32
4.1.2 . Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	37
4.2 . QUANTIFICAÇÃO DOS ELEMENTOS PRESENTES NO SBL	42
4.3 . ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	43
4.4 . MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	44
4.5 . ANÁLISES DE LIBERAÇÃO “ <i>IN VITRO</i> ” E A INFLUÊNCIA DO VALOR DO pH DO MEIO	46
4.5.1 . Liberação “ <i>in vitro</i> ” em pH = 5,0.....	46
4.5.2 . Liberação “ <i>in vitro</i> ” em pH = 6,0.....	48
4.5.3 . Liberação “ <i>in vitro</i> ” em pH = 7,0.....	50
4.6 . BIOENSAIO.....	52
5. CONCLUSÃO.....	60
6. PERSPECTIVAS	61
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62
APÊNDICE A – DISPONIBILIDADE DE FÓSFORO E COBRE NO SOLO EM FUNÇÃO DO pH	65

APÊNDICE B – CURVAS PADRÃO	66
APÊNDICE C – FOTOGRAFIAS DO BIOENSAIO	67

1. Introdução

O Brasil possui uma vasta diversificação de solos, de modo geral, estes solos têm uma baixa produtividade natural de alimentos, que muitas vezes ocorre devido a elevada acidez, baixa saturação por bases, níveis tóxicos de alguns elementos químicos e baixa disponibilidade de nutrientes. Desta forma, aumentar a produtividade e promover uma agricultura sustentável, exige necessariamente a aplicação de novas tecnologias, ou ainda, de novos materiais que possam favorecer o bom desenvolvimento das plantas (KATH et al., 2017).

Nanomateriais bidimensionais (2-D) como as argilas silicatadas, os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) e os sais básicos lamelares (SBLs) são exemplos de novos materiais que têm sido estudados para o armazenamento e a liberação lenta de compostos aplicados a agricultura. Trabalhos recentes reportados na literatura apresentam o potencial desses materiais como matrizes para armazenamento e liberação lenta de agroquímicos, fertilizantes, reguladores de crescimento, etc. (BENÍCIO et al., 2015).

O estudo de fertilizantes de liberação lenta, ou seja, materiais que possam retardar de maneira sustentável a liberação de macro e micronutrientes no solo para as plantas, tem aumentado consideravelmente nos últimos anos. Estes materiais tem a capacidade de aumentar a eficiência quando comparados as fontes solúveis comumente utilizadas. Aumentar o tempo de disponibilidade dos nutrientes, reduzir a quantidade, a frequência de aplicação e os efeitos adversos de superdosagem no solo são algumas das vantagens de se utilizar fertilizantes de liberação lenta. Nos últimos anos, os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) e os Sais Básicos Lamelares (SBLs) tem chamado atenção como matrizes de armazenamento e liberação lenta de macro e micronutrientes, expandindo as alternativas para o desenvolvimento de novas fórmulas de fertilizantes de liberação lenta (DE CASTRO et al., 2020).

Castro et al., (2020) produziram HDLs intercalados com ânions borato para serem aplicados como novo fertilizante de liberação lenta de boro. Além da liberação lenta do micronutriente no solo para as plantas, também se objetivou avaliar a lixiviação no solo, quando comparado com fontes convencionais solúveis, como, por exemplo, ácido bórico (H_3BO_3). Segundo os autores, a liberação de boro para as plantas, a partir da matriz lamelar, ocorreu de forma mais lenta em comparação com as demais fontes (solúveis e menos solúveis), e a lixiviação foi menor quando o HDL foi aplicado no solo. Devido a liberação sustentada e menor lixiviação do micronutriente, este se acumulou na zona radicular das plantas, desse modo, houve um aumento na eficiência de absorção de boro pela planta.

Nunes et al., (2020) sintetizaram um HDL intercalado com íons nitrato (NO_3^-) e este foi encapsulado com alginato. O objetivo deste trabalho foi produzir um novo fertilizante de liberação lenta, na tentativa de diminuir as perdas por lixiviação ou desnitrificação de nitrato. Segundo os autores, o estudo de liberação em H_2O apresentou bons resultados de liberação lenta para ambos os materiais (HDL e HDL encapsulado), em estudos realizados em latossolo vermelho utilizando o milheto pérola (*Pennisetum glaucum L.*), uma forrageira de alta demanda de nitrogênio. O produto encapsulado demonstrou uma liberação mais sustentável de nitrogênio para a planta, atribuído ao efeito barreira do encapsulamento. O HDL demonstrou uma instabilidade estrutural quando submetido a ambientes ácidos, como é o caso do solo estudado, o que contribuiu para o desmantelamento rápido das lamelas e a liberação do nitrato intercalado. Além disso, possíveis trocas aniônicas de nitrato por carbonato também podem ter contribuído para o processo de liberação do nitrato intercalado, já que os carbonatos estabilizam melhor o material lamelar.

Benício et al., (2016) sintetizaram um HDL de magnésio (Mg) e alumínio (Al) intercalado com íons fosfato, a partir da troca aniônica de um HDL precursor contendo íons nitrato. O material obtido foi testado em estudo cinético de liberação e bioensaio utilizando diferentes tipos de solos (argiloso e arenoso) e o milho (*Zea mays L.*) como planta teste. Os resultados foram comparados com o fertilizante comercial superfosfato triplo. Segundo os autores, os experimentos de bioensaio com HDL apresentaram um aumento da matéria seca, altura de plantas e teor de fósforo (P) nas plantas, em relação a fonte comercial. Além disso, o HDL promoveu o aumento do valor do pH do solo, que facilita a disponibilidade de fósforo, ou seja, a matriz lamelar obteve melhores resultados quando comparada ao fertilizante comercial.

Os HDLs apresentam uma estrutura semelhante ao mineral brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, que é baseada em camadas individuais de octaedros centrados em Mg^{2+} com grupos hidroxila nos vértices. Cada OH^- é cercada por três cátions metálicos, resultando em camadas neutras (Figura 1). A brucita possui uma estrutura que pode sofrer uma pequena modificação estrutural quando um cátion trivalente (M^{3+}) substitui isomorficamente parte do cátion bivalente (M^{2+}), gerando assim camadas com excesso de cargas podendo ser neutralizadas por um ânion interlamelar. Resultando assim em uma série de compostos chamados de hidróxidos duplos lamelares representados pela fórmula geral $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{m-})_{x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde M^{3+} e M^{2+} são cátions metálicos trivalentes e bivalentes e A^{m-} é um ânion intercalado com carga m^- (ARIZAGA; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2007).

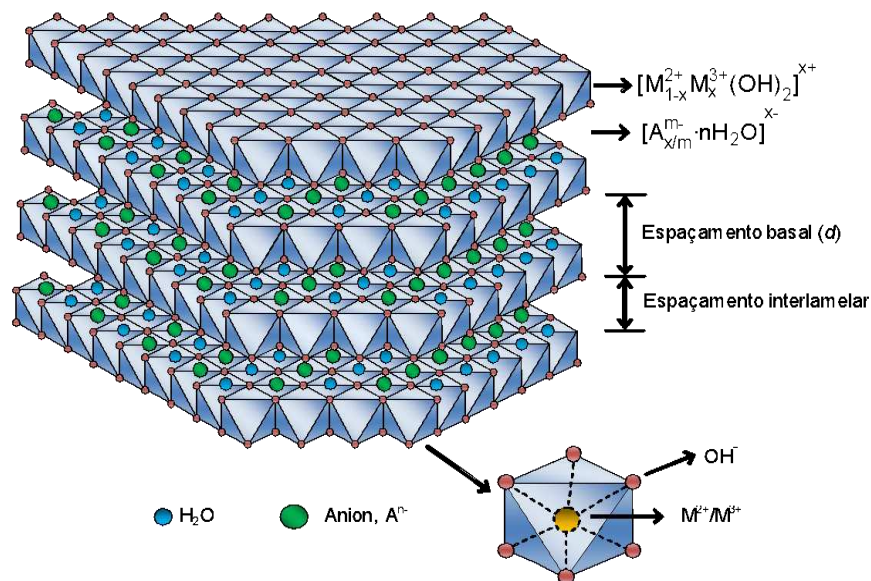


Figura 1. Representação esquemática da estrutura de um HDL. Fonte: Tronto et al., (2013)

Os SBLs podem ser classificados segundo o modelo de Löuer, como representado na Figura 2. A estrutura (a), apresentada na figura, é composta por lamelas com sítios octaédricos preenchidos ou vazios e o contra-íon está ligado diretamente a ela. A estrutura (b e c) tem como característica o deslocamento dos metais bivalentes dos sítios octaédricos, para a posição tetraédrica acima e abaixo da vacância octaédrica, e, conseqüente geração de cargas positivas nas lamelas. A estrutura (b) consiste na ligação do contra-íon diretamente no metal bivalente do sítio tetraédrico, enquanto na estrutura (c), a molécula de H_2O está ligada ao sítio tetraédrico e faz “ponte” entre a lamela e o contra-íon.

Na formação dos SBLs, durante a tentativa de preparação de um hidróxido simples pelo processo de precipitação, pode ocorrer mudanças estruturais que geram vacância dos octaedros, que é corrigido pela criação de tetraedros com cátions bivalentes, posicionados acima e abaixo dos octaedros vazios que são substituídos por água ou por ânions, mas há a necessidade de um íon na segunda esfera de coordenação do metal para que a carga eletrostática se estabilize e assim se obter o SBL. Quanto um hidroxissal possui suas camadas de coordenação octaédricas substituídas por um átomo M^{2+} por íons coordenados tetraedricamente a três ânions hidroxilas e uma molécula de água, onde o nitrato entre as camadas pode ser trocado (JAERGER, 2013; OLIVEIRA, 2016).

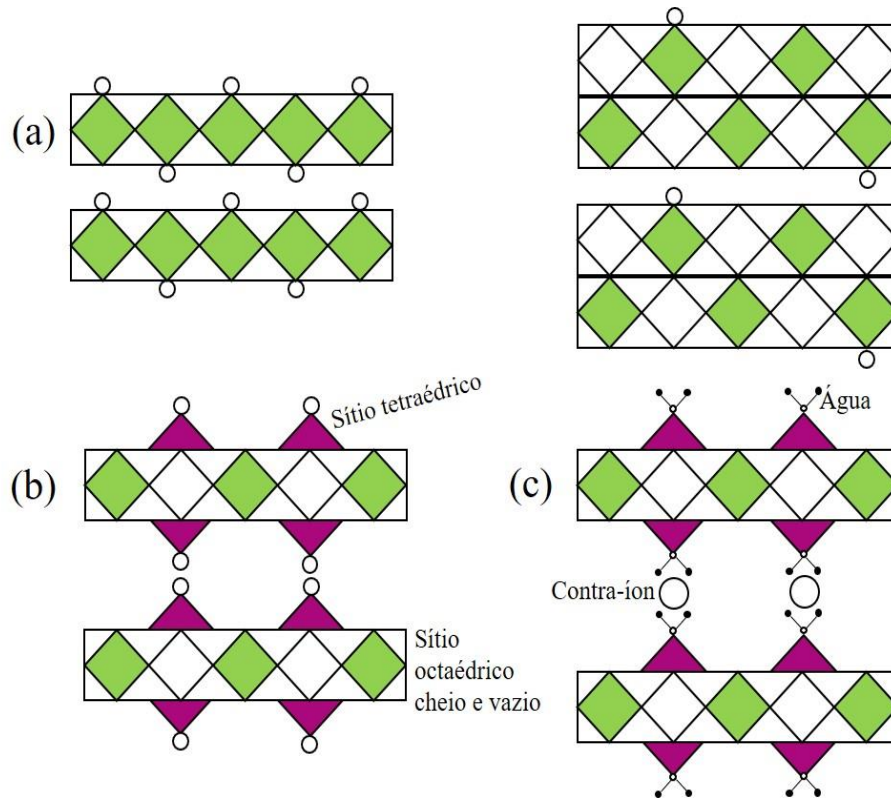


Figura 2. Estrutura representativa do SBL. Modificada a partir de Jaerger, (2013).

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

Os SBLs podem também apresentar mais de um cátion bivalente em seus sítios octaédricos, formando compostos de sais duplos lamelares, expresso pela fórmula $M^{\alpha}_{1-y}M^{\beta}_y(OH)_{2-x}(A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O$, onde M^{α} e M^{β} representa os cátions bivalentes, Figura 3. Pode haver também os SBLs formados por três cátions bivalentes, sendo estes mais raros de se encontrar (ARIZAGA; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2007).

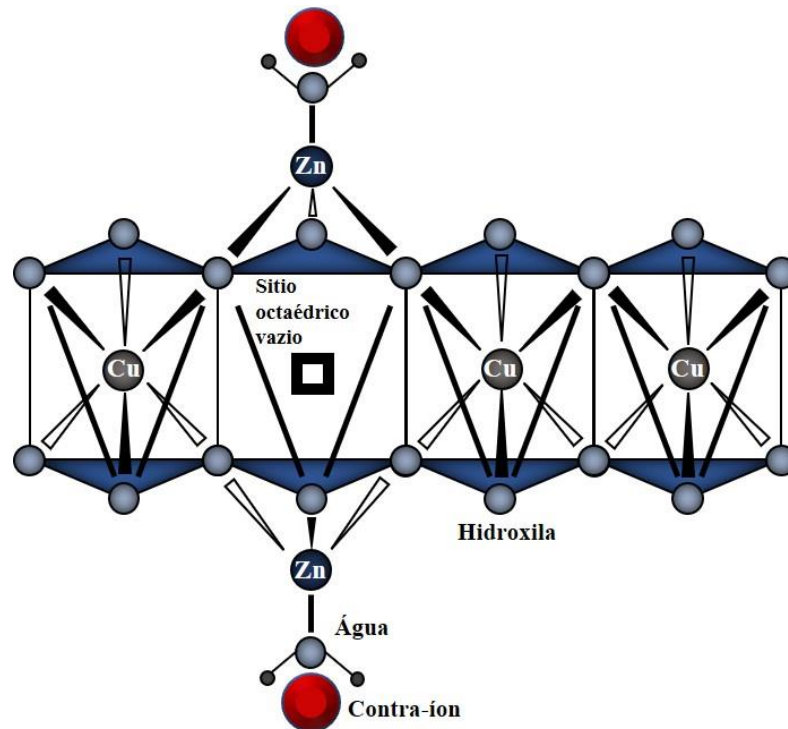


Figura 3. Estrutura representativa do SBL com cátions cobre e zinco nas lamelas. Modificada da fonte Machingauta, (2013)

Estudos recentes mostram que os SBLs possuem uma seletividade para troca de íons, por conterem uma capacidade de reconhecimento molecular podendo ser usados para separação de misturas, esta troca seletiva não está relacionada apenas com a densidade de carga das lamelas, mas também com o tipo de estrutura tridimensional que cada ânion convidado possui (MACHINGAUTA, 2013).

Khadiran et al., (2021) sintetizou um novo SBL de zinco contendo fosfato, a partir de um SBL precursor contendo nitrato. Os dois materiais sintetizados, intercalados com nitrato e fosfato, foram utilizados como fertilizante de liberação lenta de nitrogênio e fósforo. Segundo os autores, as porcentagens de nitrogênio e fósforo intercaladas nos materiais lamelares foram de 1,21% e 12,58%, respectivamente. Os estudos de liberação lenta mostraram que os SBLs apresentaram um comportamento de liberação sustentada dos nutrientes e o teste de fitotoxicidade realizado com feijão (*Phaseolus vulgaris* L.), mostrou que grande quantidade das sementes tratadas com SBLs apresentaram resultados de germinação maiores quando comparadas com as sementes que utilizaram o fertilizante comercial.

Para uma boa eficácia da aplicação e o uso dos fertilizantes deve-se conhecer o solo que é o receptor desses materiais. Solo (Latim *solum* = suporte, superfície, base) é a base natural da face terrestre, composto de materiais minerais e orgânicos provenientes das relações entre

os fatores de formação (clima, organismos vivos, material de origem e relevo) através dos anos. O solo possui a capacidade de sustentar as plantas, fazer a retenção de água, armazenar e alterar os resíduos (NOVAIS, 2007).

Através da análise química do solo, pode-se encontrar vários elementos, de modo que eles podem ser “vistos” por toda a planta. Teoricamente, qualquer elemento que esteja disponível no solo poderá ser absorvido, mas, a presença desse elemento na planta não significa que ele seja fundamental para sua sobrevivência. Desta forma, houve a necessidade de separar os elementos que são cruciais para o crescimento e desenvolvimento das plantas, daqueles menos importantes, mas ao mesmo tempo benéficos (MENDES, 2007).

O ciclo de vida da planta depende dos nutrientes que nela se encontram. Esses nutrientes são divididos em duas classes: macronutrientes e micronutrientes. Os macronutrientes são elementos que a planta necessita consumir em quantidades maiores e são essenciais nas principais reações metabólicas, dentre eles destacam-se: fósforo (P), nitrogênio (N), enxofre (S), potássio (K), cálcio (Ca) e magnésio (Mg), enquanto que, os micronutrientes são elementos consumidos em menor quantidade pela planta, fazendo parte de todas as principais reações enzimáticas, destacando-se: o ferro (Fe), manganês (Mn), zinco (Zn), cobre (Cu), boro (B), molibdênio (Mo) e cloro (Cl) (MENDES, 2007).

Tendo em vista que, o conceito inicial do trabalho era a liberação sustentada do fósforo é importante conhecer algumas de suas funções: o fósforo é um macronutriente de suma importância para o desenvolvimento das plantas, atuando na geração de energia, respiração, estruturação de ácidos nucleicos de genes e cromossomos, coenzimas, fosfoprotéínas e fosfolipídios que são algumas das funções metabólicas que ele desempenha. No Brasil, o fósforo é o elemento mais limitado na agricultura, sobretudo em solos tropicais, com característica ácida, o que dificulta a disponibilidade de fósforo e aumenta o poder de adsorção de íons ortofosfato pela parte argilomineral do solo, especialmente aqueles com alto teor de ferro e alumínio na forma de hidróxido (BENÍCIO et al., 2015; TAIZ et al., 2021).

A deficiência de fósforo na planta limita seu potencial produtivo o que leva a transtornos e prejuízos para a agricultura. Por esse motivo, a planta se adequa as diferentes formas químicas de fosfatos presentes no solo, conseqüentemente a planta desenvolve várias adaptações morfológicas, fisiológicas e bioquímicas para suprir a deficiência de fósforo. Contudo, estes eventos acontecem dentro da planta e debaixo do solo não sendo possível determinar uma deficiência antes que seja tarde, mas a planta emite sinais visíveis capazes de indicar este estresse por falta desse macronutriente, como, por exemplo, a coloração roxa e o

desenvolvimento retardado das folhas (DE VASCONCELOS; FIGUEIREDO; DE OLIVEIRA, 2021).

As rochas fosfáticas têm sido usadas como principais fontes de fertilizantes, entretanto, trata-se de um recurso natural proveniente de ação extrativista, sendo que as reservas estão se esgotando e podem se esgotar nos próximos 100 anos (KATH et al., 2017). De modo geral, a agricultura consome cerca de 80% a 90% de todo fósforo extraído no planeta. Deste montante, entre 5% e 30% são aproveitados pelas plantas, o restante é perdido ou retido pela fixação/adsorção no solo. Tentando minimizar estas perdas, novas tecnologias vêm sendo adotadas, principalmente com o manejo e o uso de fósforo naturais menos solúveis e novos fertilizantes de liberação lenta (BENÍCIO et al., 2015).

O cobre como constituinte do SBL, é um micronutriente no qual a planta necessita de pouca quantidade para seu desenvolvimento. Ele está presente no solo na proporção necessária. Responsável por diversos processos fisiológicos das plantas tais como fotossíntese, respiração, metabolismo de carboidratos e nitrogênio, reprodução e resistência a doenças. O cobre geralmente tem função nas reações de oxirredução ($\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$). A disponibilidade deste micronutriente no solo está relacionada com algumas características: matéria orgânica (retido com mais facilidade), textura (solos arenosos apresentam maior deficiência), pH do solo (quanto menor o pH maior disponibilidade) e balanço de nutriente (interação com outros elementos ou excesso dos mesmos) (LUNKES et al., 2022; MALAVOLTA, 1996).

Algumas culturas têm diferentes respostas aos níveis de cobre disponíveis, visto que, seus sintomas de deficiência podem ser confundidos com o de outros nutrientes, mas quando a planta produz folhas com a coloração verde-escuro e o possível surgimento de machas necróticas, se tem um indicativo de início de deficiência. Geralmente, as manchas aparecem na ponta das folhas jovens e quando a deficiência de cobre chega em níveis críticos, as folhas podem sofrer queda prematura. Contudo, o cobre também pode apresentar toxicidade, pois níveis elevados podem ocasionar prejuízos tanto para a planta quanto para o produtor. A inibição do crescimento e a interferência em processos celulares, como a fotossíntese e a respiração, são alguns dos problemas acarretados pela toxicidade de cobre na planta (TAIZ et al., 2021; YRUELA, 2005).

O consumo desordenado de fontes solúveis de fósforo, tem gerado vantagens e desvantagens, tais como, o aumento momentâneo da produção e o aumento do desequilíbrio químico no solo, respectivamente. Muitas vezes, esse desequilíbrio dificulta o acesso da planta a outros nutrientes como o cobre. Em locais com alto teor de fósforo, a adsorção de cobre para

o solo aumenta, acarretando sua indisponibilidade para a planta, provavelmente por causa da ligação Cu-P (CuHPO_4) na superfície de alguns argilominerais (CANCIAN, 2018).

Diante dos problemas supracitados, este trabalho propõe a síntese, caracterização, aplicação como fertilizantes de macro e micronutrientes, de SBLs de cobre intercalados com nitrato e fosfato. A maioria dos trabalhos encontrados na literatura, para o uso de materiais lamelares como matriz para armazenamento e liberação de macro e micronutrientes na agricultura, relatam o uso de HDLs, em relação aos SBLs, não há um número significativo de trabalhos. Assim, devido as características químicas e estruturais destes materiais, uma investigação de sua aplicação como fertilizante de liberação lenta tem grande importância científica e econômica no meio agrônomo.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo desenvolver SBLs para serem aplicados como fertilizantes de liberação lenta de fósforo e cobre. Os materiais foram produzidos a partir de reações de síntese por precipitação com solução alcalina e por reações de troca de ânions nitrato intercalados por fosfato.

Objetivos específicos:

1. Sintetizar SBLs de zinco e cobre intercalados com os ânions nitrato e realizar a troca por ânions fosfato.
2. Quantificar e caracterizar os SBLs produzidos por diferentes técnicas de análises, dentre elas; a espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), espectroscopia de absorção atômica (AA), difração de raios X no pó (DRXP), espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
3. Realizar estudos de liberação “*in vitro*” dos SBLs sintetizados, monitorando a quantidade de fósforo e cobre liberado nas soluções de diferentes valores de pH em função do tempo;
4. Realizar bioensaios do SBL para avaliar seu potencial uso como fertilizante de liberação controlada de cobre, zinco e fósforo.

3. Parte experimental

3.1. Materiais

Nos procedimentos de síntese dos sais básicos lamelares (SBLs) foram utilizados reagentes com grau de pureza analítica. A H₂O utilizada foi previamente destilada e deionizada através do sistema Millipore MilliQ[®]. Os reagentes utilizados foram: hidróxido de sódio (NaOH) (Neon, 97%), nitrato de cobre tri hidratado (Cu(NO₃)₂·3H₂O) (Dinâmica, > 99%), nitrato de zinco hexahidratado (Zn(NO₃)₂·6H₂O) (Dinâmica, > 99%) e di-hidrogenofosfato de potássio (KH₂PO₄) (Dinâmica 99%).

3.2. Sínteses dos Materiais Lamelares

Para a síntese dos materiais lamelares foi utilizado o método precipitação com solução alcalina, realizado sob agitação constante e atmosfera de N₂, todo material obtido foi lavado e seco em dessecador sob pressão reduzida na presença de sílica gel (ARIZAGA; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2007).

3.2.1. Síntese do SBL de zinco intercalado com nitrato

A síntese do SBL precursor de zinco intercalado com nitrato, foi realizada com a adição (gota a gota) de uma solução de NaOH 2,0 mol/L sobre 2,50x10⁻² mols de uma solução contendo Zn(NO₃)₂·6H₂O em 0,1 L de H₂O. O SBL sintetizado foi codificado como SBL-ZnZn-NO₃.

3.2.2. Síntese do SBL de zinco e cobre intercalado com nitrato

A síntese do SBL com os precursores de zinco e cobre intercalados com nitrato, foi realizada com a adição (gota a gota) de uma solução de NaOH 2,0 mol/L sobre uma solução contendo os cátions, preparada a partir de 2,50x10⁻² mol de Cu(NO₃)₂·3H₂O e 2,50x10⁻² mol de Zn(NO₃)₂·6H₂O em 0,1 L de H₂O. O SBL sintetizado foi codificado como SBL-ZnCu-NO₃.

3.2.3. Síntese do SBL cobre intercalado com nitrato

A síntese do SBL precursor cobre intercalado com nitrato, foi realizada com a adição (gota a gota) de uma solução de NaOH 2,0 mol/L sobre $2,50 \times 10^{-2}$ mols de uma solução contendo $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em 0,1 L de H_2O . O SBL sintetizado foi codificado como SBL-CuCu- NO_3 .

3.2.4. Síntese do SBLs intercalados com fosfato

Para a reação de troca iônica do nitrato intercalado nos SBLs sintetizados com o ânion fosfato, foi utilizado 1,0 g de SBL sintetizado, suspenso em 150 mL de H_2O . Nas suspensões formadas foram acrescentados fosfato de sódio monobásico (KH_2PO_4) na razão 5:1 em relação a quantidade de ânions nitrato contida nos materiais. O procedimento ocorreu sob agitação constante em atmosfera de N_2 , por 24 h (TRONTO, 2006). Os materiais sólidos resultantes foram separados por centrifugação, secos e codificados como SBL-ZnZn- PO_4 , SBL-ZnCu- PO_4 e SBL-CuCu- PO_4 .

Os materiais sintetizados ao todo neste trabalho foram SBL-ZnZn- NO_3 , SBL-ZnCu- NO_3 , SBL-CuCu- NO_3 , SBL-ZnZn- PO_4 , SBL-ZnCu- PO_4 e SBL-CuCu- PO_4 .

3.3. Métodos de Caracterização

3.3.1. Difração de Raios X no pó (DRXP)

Para a análise de difração de raios X no pó (DRXP) foi utilizado o equipamento Shimadzu XRD-6000 com um monocromador de cristal de grafite para selecionar a radiação do $\text{Cu-K}\alpha_1$ com $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ e com velocidade de varredura de um passo de $0,02^\circ$ a cada 1,2 s, com potência de 30 kv e 30 mA de corrente, rotação de 30 rpm e faixa de varredura (2θ) de 4 a 70° . Para a realização destas análises, as amostras foram previamente maceradas.

3.3.2. Espectrofotometria de Absorção Molecular na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de espectrofotometria molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram conduzidas em um espectrofotômetro Jasco FT-IR 4100.

Foi utilizada pastilhas de KBr nas análises. Todos os espectros foram obtidos com 256 varreduras, tendo uma resolução de 4 cm^{-1} em uma faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras foram fixadas em um suporte de amostra (stub), utilizando uma fita condutora dupla face de carbono marca TEDPELLA. Em seguida, o conjunto foi revestido com ouro em uma metalizadora de plasma, metalizador Sputter Q150R ES da Quorum Technologies. A morfologia superficial foi examinada usando um Microscópio Eletrônico de Varredura da HITACHI modelo TM-3000. As imagens foram obtidas usando uma tensão de aceleração de 15kV. Com ampliações de 10 kx, 5 kx, 1,5 kx e 500 x e resolução de $10\text{ }\mu\text{m}$, $20\text{ }\mu\text{m}$, $50\text{ }\mu\text{m}$ e $200\text{ }\mu\text{m}$, respectivamente.

3.3.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

As amostras foram submetidas a análise termogravimétrica no equipamento Shimadzu, modelo DTG-60H. com finalidade analisar a perda ou a agregação de massa à amostra realizada nas temperaturas de 25-1000°C com taxa de aquecimento de 10°C/minuto em atmosfera oxidante.

3.3.5. Espectrofotometria de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

A espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Visível (UV-Vis) foi empregada na quantificação de N-NO_3^- e fósforo contido ânion nos SBLs. Para isso foi utilizado o espectrofotômetro FEMTO 800XI. As amostras de SBLs foram dissolvidas em uma solução de H_2SO_4 $5,0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. As soluções obtidas da dissolução foram transferidas quantitativamente para um balão volumétrico de 25 mL e ajustado o volume com H_2O .

Para determinação do fósforo foram retiradas alíquotas de 0,1 mL dos SBLs e adicionados 4,9 mL de H_2O juntamente com 5,0 mL de reagente de trabalho (RT). O RT é uma solução contendo a solução conhecida como 725 (molibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_6\text{MoO}_{24}$), subcarbonato de bismuto ($\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)_3$), ácido sulfúrico (H_2SO_4) P.A.) mais ácido ascórbico (P.A.). Após 30 min foram realizadas as leituras em triplicada, com o comprimento de onda (λ)

de 725 nm, conforme o método de espectrofotométrico utilizando o azul de molibdênio (BRAGA; DEFELIPO, 1974). Estes procedimentos e equipamento também foram utilizados na obtenção das concentrações de fósforo dos estudos de liberação “*in vitro*” e para a determinação de fósforo no bioensaio

Para a determinação do N-NO₃, alíquotas de 0,1 mL dos SBLs foram transferidas para tubos Falcon e acrescentados 0,4 mL de uma solução 5% m/v de ácido salicílico (C₇H₆O₃) em H₂SO₄ e adicionados 9,5 mL de NaOH a 2,0 mol·L⁻¹. Após 30 minutos, as soluções foram analisadas no UV-Vis, utilizando o comprimento de onda (λ) de 410 nm (CATALDO et al., 1975)..

3.3.6. Espectrofotometria de Absorção Atômica (AA)

Os cátions metálicos M²⁺ (zinco e cobre) presentes nos SBLs sintetizados foram quantificados por meio de espectrofotometria de absorção atômica (AA) utilizando um espectrofotômetro VARIAN AA 240 FS. Uma mistura de ar-acetileno foi utilizada para combustão. Os comprimentos de onda das lâmpadas de cátodo oco multielementares utilizados para detecção do zinco e cobre foram de 324,7 nm e 213,9 nm, respectivamente. Para a determinação de potássio (K) residual nos SBLs também foi utilizado o equipamento supracitado, com a utilização da chama se obter a emissão do potássio que no comprimento de onda de 766 nm.

Para essas análises foram pesados 10,0 mg ($\pm 0,5$ mg) dos materiais em estudo e os mesmos dissolvidos em H₂SO₄. Para realização das leituras de absorbância, as soluções foram diluídas até resultarem em uma concentração dentro do limite de detecção do aparelho. Este equipamento também foi utilizado na obtenção das concentrações de cobre dos estudos de liberação “*in vitro*” e no bioensaio.

3.3.7. Estudo da Liberação “*in vitro*”

Para este estudo foi utilizado uma incubadora SHAKER refrigerada SL-223 SOLAB programada com rotação de 120,5 rpm a 25 °C. Os experimentos foram conduzidos em triplicata, uma massa de 10,0 mg ($\pm 0,2$ mg) de SBL foi suspenso em um tubo Falcon contendo 0,04 L de tampão acetato em diferentes pHs.

Para as análises de liberação *in vitro* foi utilizado o SBL-ZnCu-PO₄, uma vez que o objetivo deste trabalho é a busca de um fertilizante de liberação lenta de cobre e fósforo. Os

sais de KH_2PO_4 e CuNO_3 foram utilizados como controle. Os elementos, cobre e fósforo, foram quantificados ao longo de 48 h (0, 15, 30, 45 minutos e 1,2,4,6,8,10,12,24,48 horas), em solução-tampão de pH 5,0 produzida a partir de acetato de sódio ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) e ácido acético ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{H}$), para a solução-tampão pH 6,0 produzida a partes de acetato de amônio ($\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$), e hidróxido de amônio (NH_4OH), ácido acético ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{H}$) e Hidróxido de sódio (NaOH) e para a solução-tampão de pH 7,0 foi produzida utilizando acetato de sódio ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$), ácido acético ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{H}$) e Hidróxido de sódio (NaOH). Estes valores de pHs utilizados simulam solos ácidos (5,0) que sofreram com lixiviação, erosão e o cultivo das plantas, solos preparados para cultivo (6,0) devido a sua alta disponibilidade de nutrientes e solos com pHs neutros (7,0) oriundos de regiões de alto teor de cálcio e magnésio (NOVAIS, 2007).

3.3.8. Análises dos Resultados

Para confirmar se houve a formação de compostos lamelares nos materiais sintetizados, foi utilizada a técnica de DRXP, esta fornece informações importantes como a pureza de fase, a orientação e a estrutura cristalina dos materiais. Os SBLs obtidos foram comparados com dados reportados da literatura para a sequência de empilhamento das lamelas. As distâncias interlamelares foram calculadas a partir dos valores de 2θ , utilizando a equação de Bragg:

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

onde n representa a ordem de reflexão do pico, λ é o comprimento de onda dos raios X, d_{hkl} se refere ao espaçamento interlamelar do pico e θ o ângulo de Bragg determinado pelo pico de difração (BUNACIU; et.al., 2015).

A caracterização por meio da espectroscopia na região do infravermelho teve como objetivo identificar diferentes tipos de ligações químicas entre átomos, determinar a presença ou ausência de compostos orgânicos e inorgânicos.

A espectroscopia na região do UV-Vis foi utilizada para determinar a concentração, por meio da construção de curvas-padrão, geradas a partir das metodologias específicas.

Os cátions metálicos e o potássio residual presentes em cada material foram quantificados por espectroscopia de absorção atômica (AA). Para essa quantificação foram

construídas curvas-padrão para cada metal, obedecendo o limite quantitativo do equipamento e as absorções obtidas foram convertidas em concentração.

3.4. Bioensaios em Casa de Vegetação

3.4.1. Implantação do Bioensaio

O bioensaio teve como finalidade avaliar o comportamento da liberação de cobre a partir do SBL-ZnCu-PO₄ comparando com sais analíticos. Foi utilizado o milho (*Zea mays* L.) por possuir uma sensibilidade à variação de cobre no solo. O experimento foi realizado com 16 tratamentos e 4 repetições com o SBL-ZnCu-PO₄, mais duas fontes comparativas (CuO e Cu(NO₃)₂). As doses e as fontes foram estabelecidas após teste de liberação “*in vitro*” conforme a Tabela 1.

Tabela 1: Tratamentos e doses utilizadas no bioensaio em casa de vegetação.

Tratamentos	Descrição do tratamento
T1	Controle
SBL	T2 0,5 mg de Cu a partir do SBL-ZnCu-PO ₄ por dm ³ de solo
	T3 1,0 mg de Cu a partir do SBL-ZnCu-PO ₄ por dm ³ de solo
	T4 1,5 mg de Cu a partir do SBL-ZnCu-PO ₄ por dm ³ de solo
	T5 3,0 mg de Cu a partir do SBL-ZnCu-PO ₄ por dm ³ de solo
	T6 6,0 mg de Cu a partir do SBL-ZnCu-PO ₄ por dm ³ de solo
	CuO
T3 1,0 mg de Cu a partir do CuO por dm ³ de solo	
T4 1,5 mg de Cu a partir do CuO por dm ³ de solo	
T5 3,0 mg de Cu a partir do CuO por dm ³ de solo	
T6 6,0 mg de Cu a partir do CuO por dm ³ de solo	
Cu(NO ₃) ₂	
	T3 1,0 mg de Cu a partir do Cu(NO ₃) ₂ por dm ³ de solo
	T4 1,5 mg de Cu a partir do Cu(NO ₃) ₂ por dm ³ de solo
	T5 3,0 mg de Cu a partir do Cu(NO ₃) ₂ por dm ³ de solo
	T6 6,0 mg de Cu a partir do Cu(NO ₃) ₂ por dm ³ de solo

3.4.2. Preparação do Bioensaio em Casa de Vegetação

O bioensaio foi realizado em solo com característica arenosa, coletado no município de São Gotardo nas coordenadas (19°26'23.2"S 45°58'56.8"O), o solo escolhido possui uma baixa concentração de fósforo e cobre conforme determinados pelo laboratório de análises de solo e foliar (FERTILAB) Tabela 2. Para cada vaso foi utilizado um volume 2,0 dm³ de solo, onde foi semeado um total de 8 sementes de milho (*Zea mays* L.). Após a emergência foi realizado a retirada (desbaste) deixando um total de 4 plantas por vaso. Ao termino de 40 dias as plantas foram colhidas, onde foi realizado a medição da parte área e diâmetro de caule, as raízes foram lavadas e juntamente com a parte aérea seguiram para estufa e posteriormente passaram por avaliação de diversos parâmetros como a massa da parte aérea e raízes, quantificação de cobre e fósforo da parte aérea. Foi coletado também 10 cm³ de solo seco em estufa e medido o cobre e o fósforo residual.

Tabela 2: Resultado Analise química do solo utilizado no bioensaio em casa de vegetação.

pH H ₂ O	macronutrientes							micronutrientes				
	P (res)	P (Mehl)	P (rem)	S- SO ₄ ⁻	K	Ca	Mg	B	Cu	Fe	Mn	Zn
	mg·dm ⁻³				cmol·dm ⁻³			mg·dm ⁻³				
6,70	10,00	6,40	41,40	5,00	0,35	2,30	0,60	0,10	0,50	38,00	2,40	1,80

3.4.3. Execução do bioensaio

O bioensaio contou com a preparação do solo para os experimentos, após a coleta o solo foi seco e peneirado até a obtenção de grânulos de 2,0 mm. Em seguida, foi feita a aplicação de nutrientes suplementares com K, P, S e N nas doses de 150 mg·dm⁻³, 200 mg·dm⁻³, 60 mg·dm⁻³ e 100 mg·dm⁻³, respectivamente, sendo utilizado os sais KH₂PO₄, fosfato de amônio (NH₄H₂PO₄), sulfato de amônio ((NH₄)₂SO₄) e ureia ((NH₂)₂CO), respectivamente. Após a emergência foi realizado adubações de cobertura com 15 e 30 dias usando uma solução contendo os nutrientes Fe, N, Mn, Mo, Zn nas doses de 1,55 mg·dm⁻³, 100 mg·dm⁻³, 3,66 mg·dm⁻³, 0,15 mg·dm⁻³, 4,0 mg·dm⁻³ e 5,71 mg·dm⁻³, respectivamente, foi utilizado os seguintes sais sulfato de ferro (FeSO₄), ureia ((NH₂)₂CO), sulfato de manganês (MnSO₄), molibdato de amônio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄).

3.4.4. Avaliação Biométrica: Parte Aérea e Raízes

A altura das plantas foi medida ao final do experimento, usando uma fita métrica. Após esse procedimento, as plantas foram colocadas em sacos de papel e deixados em uma estufa com ventilação de ar a 65 °C (± 2 °C) por 72 horas, a fim de obter a massa seca da parte aérea.

As raízes foram retiradas dos vasos e lavadas em água corrente para eliminar o excesso de solo, em seguida, foram deixadas na própria casa de vegetação por 12 horas para se eliminar todo excesso de água. Posteriormente, as raízes foram armazenadas em sacos de papel e deixados em uma estufa com ventilação de ar a 65 °C (± 2 °C) por 72 horas para se obter a matéria seca das raízes, onde foram pesadas para determinação massa seca.

3.4.5. Análise Estatística

Os dados obtidos no bioensaio com massa seca de parte aérea e raízes, diâmetro de caule e altura foram submetidos a análise de variância ($p < 0,05$) e análise de médias pelo teste Tukey com o auxílio do software Speed stat 2.8 (CARVALHO et al., 2020). Para os resultados de conteúdo de cobre e fósforo na parte aérea e de cobre e fósforo disponível no solo, após o primeiro cultivo, foi realizado o teste de regressão também com o auxílio do software Speed stat 2.8. Os tratamentos seguiram um esquema fatorial de delineamento inteiramente casualizado (DIC) com 4 repetições por tratamento.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para um melhor entendimento dos resultados obtidos, esta seção será dividida em:

Caracterização dos materiais lamelares em forma de pó, onde serão apresentados os difratogramas DRXP e espectros FTIR dos materiais.

Quantificação dos materiais lamelares e definição de qual material de trabalho. TGA, MEV e Liberação “*in vitro*” do material escolhido.

Resultado do bioensaios em casa de vegetação utilizando parâmetros estatísticos.

4.1. Caracterização dos materiais

4.1.1. Difração de Raios X no pó (DRXP)

O difratograma do KH_2PO_4 utilizado é apresentado na Figura 4 (a), o padrão de difração é característico de material cristalino, apresenta um pico em $24,08\ 2\theta$ (graus), indicado pelo símbolo (*), apresentando uma estrutura do tipo tetragonal, conforme o difratograma encontrado na biblioteca JCPDS n° 89-1544.

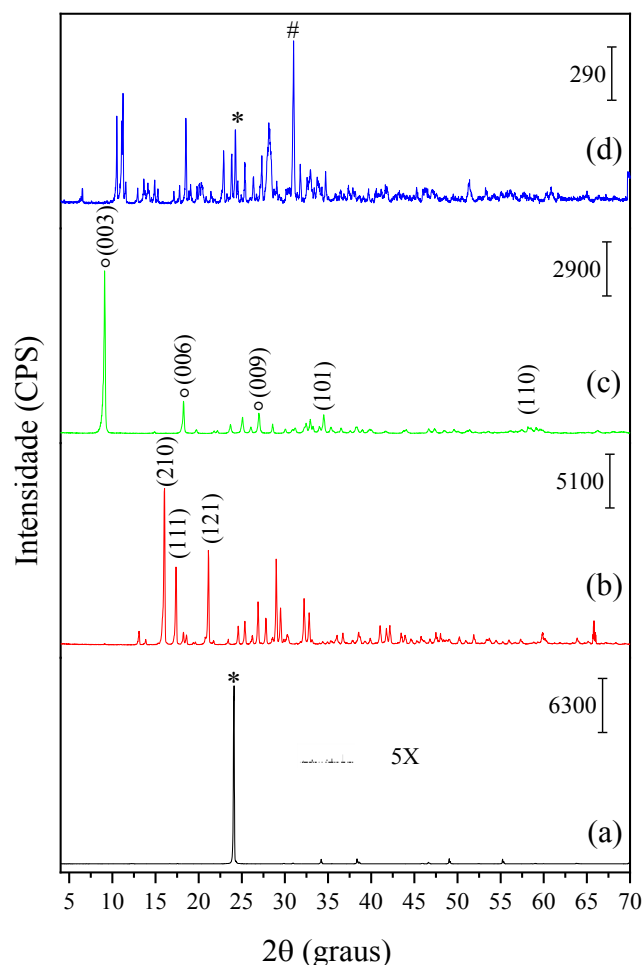


Figura 4. Difratoograma de raios X referentes a (a) KH_2PO_4 , (b) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, (c) SBL-ZnZn-NO_3 e (d) SBL-ZnZn-PO_4 .

O difratograma exibido na Figura 4 (b) é referente ao material precursor $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, onde pode se observar picos (hkl), (210), (111) e (121), que são característicos de material com estrutura ortorrômbica, conforme material identificado na biblioteca JCPDS n° 25-1231. O difratograma apresentado na Figura 4 (c) para o SBL-ZnZn-NO_3 , apresenta os picos basais (003), (006) e (009) marcados pelo símbolo (\circ), estes picos são característicos de material lamelar com estrutura cristalina hexagonal, o que indica uma possível intercalação de íons nitrato, o espaçamento basal calculado utilizando a equação de Bragg e os valores médios de 2θ dos picos basais foi de $9,72 \text{ \AA}$, este valor coincide com os valores reportados por Newman; Jones, (1999) e se aproxima do valor citado por Khadiran et al., (2021).

Para o difratograma da Figura 4 (d), do SBL-ZnZn-PO_4 , não houve a ocorrência dos picos basais (hkl), que indicariam uma possível troca entre os íons nitrato intercalados por fosfato, e, também a manutenção da estrutura lamelar do material. Neste caso, a ausência dos

picos basais indica o dismantelamento da estrutura lamelar do SBL, provavelmente devido a uma diminuição do valor pH do meio após adição de KH_2PO_4 . No difratograma da Figura 4 (d) é possível notar a presença de um pico de difração, representado com o símbolo (#), possivelmente pela formação de um composto do tipo da zinicita (ZnO) (BERGER, 2013). É possível notar também um pico de difração representado pelo símbolo (*) correspondente ao KH_2PO_4 .

Os difratogramas na Figura 5 (a) e (b), referentes ao KH_2PO_4 e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, respectivamente, foram discutidos anteriormente, estes difratogramas foram colocados na Figura 5 para permitir a uma melhor comparação da posição dos picos de difração. Já o difratograma apresentado na Figura 5 (c), referente ao $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ precursor, é observado o aparecimento do pico (202), indicado pelo símbolo (#), com estrutura cristalina monoclinica, conforme descrito na biblioteca JCPDS n° 75-1493.

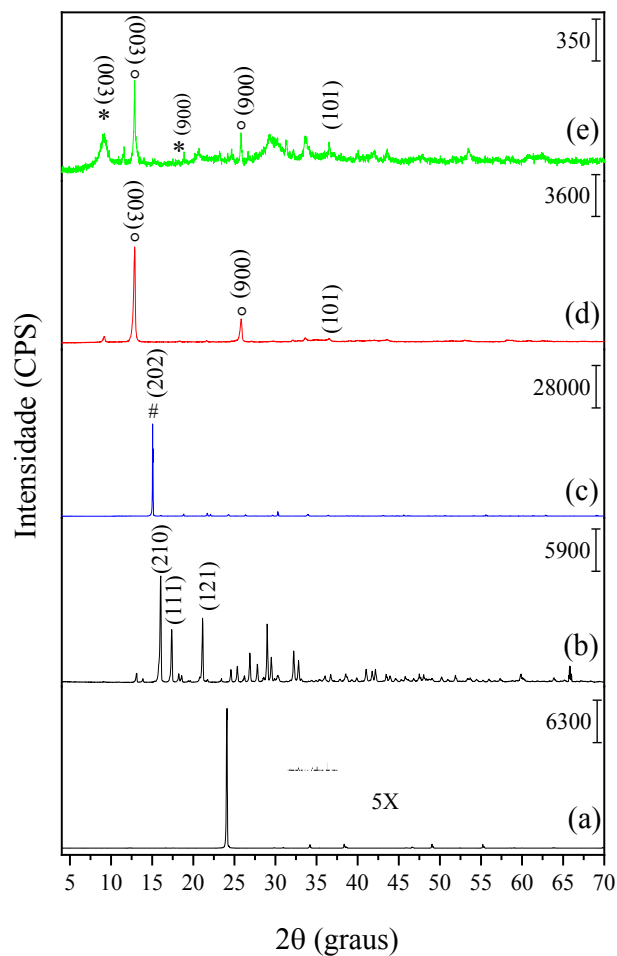


Figura 5. Difratograma de raios X referentes a: (a) KH_2PO_4 , (b) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, (c) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, (d) SBL-ZnCu- NO_3 e (e) SBL-ZnCu- PO_4 .

Para o difratograma apresentado na Figura 5 (d), referente ao SBL-ZnCu-NO₃, pode ser observado a presença dos picos basais (003), (006), com 2θ igual à 12,86 e 25,73 graus, respectivamente, mostrando intercalação de íons nitrato. O espaçamento basal médio calculado utilizando a equação de Bragg, com os valores de 2θ foi de 6,88 Å, o qual se aproxima de valores reportados na literatura de 6,91 e 6,94 Å, descritos por Newman; Jones, (1999) e Meyn; Beneke; Lagaly, (1993), respectivamente.

A Figura 5 (d) apresenta o difratograma do SBL-ZnCu-PO₄. Para este material houve uma redução na intensidade e uma duplicidade nos picos basais (003) e (006) apresentados pelos símbolos (° e *). Este resultado está relacionado a uma possível substituição parcial dos íons nitrato pelos íons fosfato. Para a fase representada pelos picos (003) e (006), marcada com o símbolo (°), o espaçamento basal calculado foi de 6,90 Å. Para a fase representada pelos picos (003) e (006), marcada com o símbolo (*), o espaçamento basal calculado foi de 9,45 Å. Não foram encontrados trabalhos na literatura, relatando a intercalação de ânions fosfato em SBLs, para de comparação de valores.

Os difratogramas das Figura 6 (a) e (b), referentes ao KH₂PO₄ e Cu(NO₃)₂, respectivamente, foram discutidos anteriormente, foram colocados na Figura para permitir uma melhor comparação entre difratogramas. A Figura 6 (c) apresenta o difratograma referente ao SBL-CuCu-NO₃ onde é possível ver os picos (003) e (006) apresentados com os símbolos (°), picos característicos de formação de material lamelar com espaçamento basal calculado de 6,89 Å, este valor se aproxima de valores reportados na literatura descrito por Machingauta, (2013); Meyn; Beneke; Lagaly, (1993); Newman; Jones, (1999).

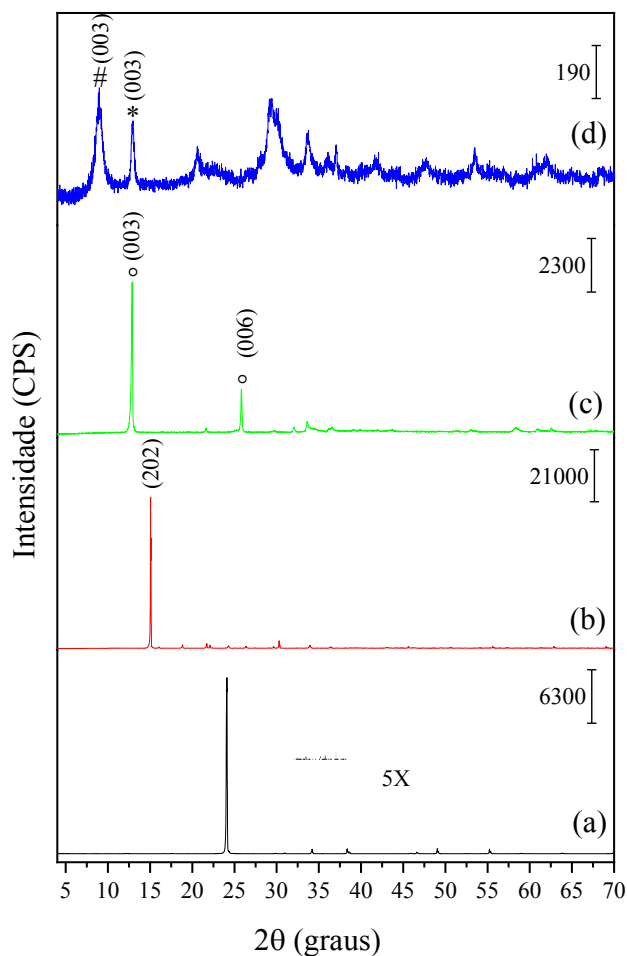


Figura 6. Difratoograma de raios X referentes a: (a) KH_2PO_4 , (b) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, (c) SBL-CuCu-NO_3 e (d) SBL-CuCu-PO_4 .

A Figura 6 (d) apresenta o difratograma do SBL-CuCu-PO_4 , no qual é possível ver uma redução na intensidade dos picos (003) e (006), indicado pelo símbolo (*), característicos da formação de compostos lamelares, que indica uma substituição parcial dos íons nitrato por fosfato, com espaçamento basal calculado de 6,84 Å. Este valor está próximo do reportado na literatura por Machingauta, (2013). O difratograma apresenta um outro pico (003), marcado pelo símbolo (#), com espaçamento basal de 9,94 Å. Não foram encontrados na literatura trabalhos com SBL de cobre intercalados com fosfato para comparação de valores.

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

O espectro de FTIR do KH_2PO_4 é apresentado na Figura 7 (a), com bandas em 1298 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} , provenientes das vibrações de P-O, e, em 903 cm^{-1} da vibração de $\text{PO}_2(\text{H}_2)$, de acordo com Al-Rbaihat et al., (2019). As bandas próximas a 2800 cm^{-1} são referentes ao estiramento de H-OH. Na Figura 7 (b) para o espectro do precursor $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, ocorrem bandas entre 830 e 1387 cm^{-1} que são referentes aos modos vibracionais do íon nitrato. A banda aguda em 1387 cm^{-1} ocorre devido ao íon de nitrato livre, produzida devido à interação da amostra com o KBr. A banda pequena na região de 3573 cm^{-1} de O-H é proveniente do material hidratado. A banda em 1764 cm^{-1} ocorre devido a vibração H-OH, de acordo com Khadiran et al., (2021); Rajamathi; Britto; Rajamathi,(2005).

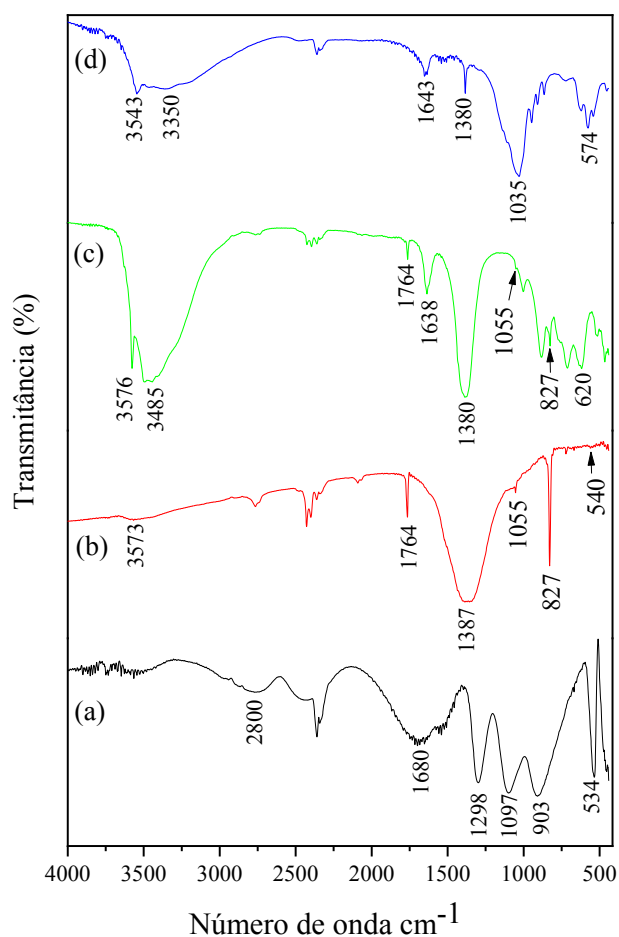


Figura 7. Espectros de FTIR referentes a: (a) KH_2PO_4 , (b) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, (c) SBL-ZnZn- NO_3 e (d) SBL-ZnZn- PO_4 .

A Figura 7 (c) é referente ao SBL-ZnZn-NO₃. As bandas entre 3600 cm⁻¹ e 3350 cm⁻¹ são referentes aos modos vibracionais na ligação O-H, os quais podem ser comprovados pelas bandas de deformação da água (H-OH) em 1638 cm⁻¹ conforme prescreve Nora; Dotto; Meile, (2020). A banda de absorção em 1055 cm⁻¹ corresponde ao alongamento N-O do grupo unidentado O-NO₂. A banda aguda em 1380 cm⁻¹ ocorre devido a presença do íon de nitrato livre, produzida devido à interação da amostra com o KBr. De acordo com Khadiran et al., (2021) e Rajamathi; Britto; Rajamathi, (2005). A banda situada em 620 cm⁻¹ está associada as vibrações das ligações entre o metal presente nas lamelas e o oxigênio (Zn-O).

Para a Figura 7 (d), referente ao SBL-ZnZn-PO₄, é possível observar a presença de uma banda de baixa intensidade em 1380 cm⁻¹ indicando a presença, do ânion nitrato, devido a sua interação com o KBr de acordo com Rajamathi; Britto; Rajamathi,(2005). O surgimento de uma banda em 1035 cm⁻¹, possivelmente referente a interação P-O, é um indicativo da presença de fosfato no material submetido a reação de troca aniônica. A banda em 1643 cm⁻¹ de menor intensidade é possivelmente a deformação angular da molécula de água de acordo com Angelos, (2018). Há também uma redução na intensidade das bandas entre 3600 e 3350 cm⁻¹, referentes ao estiramento O-H, outra banda em 574 cm⁻¹ referente a zincita (Zn-O), não sendo possível definir se houve a troca e a formação do composto SBL-ZnZn-PO₄. Na Tabela 2 e possível ver a bandas mais importantes da Figura 7.

Tabela 3. Atribuição de bandas para os materiais: KH₂PO₄, Zn(NO₃)₂, SBL-ZnZn-NO₃ e SBL-ZnZn-PO₄.

KH ₂ PO ₄		Zn(NO ₃) ₂		SBL-ZnZn-NO ₃		SBL-ZnZn-PO ₄	
Ligação	Nº de onda (cm ⁻¹)	Ligação	Nº de onda (cm ⁻¹)	Ligação	Nº de onda (cm ⁻¹)	Ligação	Nº de onda (cm ⁻¹)
O-H	2800	O-H	3573	O-H	3550	O-H	3550
PO ₄	1298	H-OH	1764	H-OH	1764	H-OH	1643
PO ₄	1100	NO ₃ ⁻	1387	O-H	1638	NO ₃ ⁻	1380
PO ₂ (H ₂)	903	M-O	540	NO ₃ ⁻	1380	P-O	1035
M-O	534	-	-	N-O	1055	M-O	574
-	-	-	-	M-O	620	-	-

Os espectros das Figura 8 (a) e (b) referentes ao KH₂PO₄, Zn(NO₃)₂, respectivamente, foram discutidos anteriormente, foram colocados na figura para permitir uma melhor comparação entre as bandas. A Figura 8 (c) apresenta o espectro referente ao Cu(NO₃)₂, a banda em 820 cm⁻¹ é referente ao estiramento vibracional do íon nitrato conforme descreve Yu,

(2016). Uma banda aguda em 1380 cm^{-1} ocorre devido a interação do nitrato com o KBr, a banda larga na região de 3460 cm^{-1} é proveniente do estiramento O-H. A banda de baixa intensidade em 660 cm^{-1} ocorre devido a vibração metal-oxigênio (Cu-O), de acordo com Arizaga; Satyanarayana; Wypych, (2007).

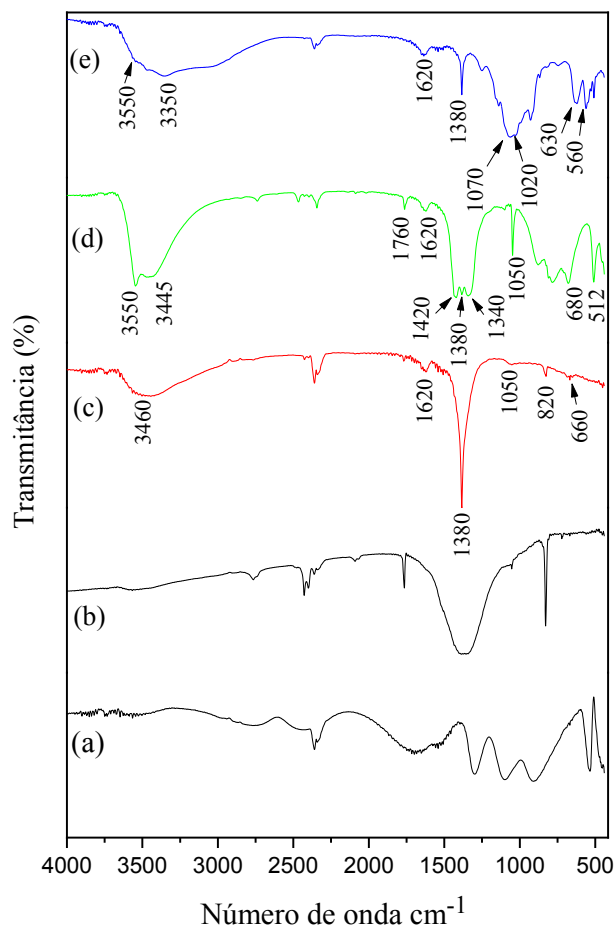


Figura 8. Espectros de FTIR referentes a: (a) KH_2PO_4 , (b) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, (c) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (d) SBL- ZnCu-NO_3 e (e) SBL- ZnCu-PO_4 .

O espectro de FTIR do $\text{ZnCu-NO}_3\text{-SBL}$, precursor da troca aniônica, é apresentado na Figura 8 (d). As bandas observadas situadas em 3600 cm^{-1} e 3300 cm^{-1} referem-se a modos vibracionais de estiramento na ligação O-H. As bandas entre 1300 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} são características da presença do nitrato intercalado nas lamelas do SBL, sendo que a banda apresentada em 1420 cm^{-1} referente ao alongamento assimétrico do NO_2 enquanto a banda localizada em 1340 cm^{-1} é referente ao alongamento simétrico de NO_2 . A banda de absorção presente em 1050 cm^{-1} é associada ao alongamento da ligação entre o nitrogênio e o oxigênio (N-O) do grupo O- NO_2 . E, por fim, as bandas situadas abaixo de 700 cm^{-1} é associada a

vibrações das ligações entre o metal (Zn ou Cu) e o oxigênio, de acordo com Newman; Jones, (1999) e Al-Rbaihat et al., (2019).

Após o processo de troca aniônica é possível observar que não houve uma troca total do íon nitrato pelo fosfato, e sim parcial. Isso pode ser observada através dos espectros de FTIR do SBL-ZnCu-NO₃ e do SBL-ZnCu-PO₄ mostrados na Figura 8 (d) e (e). As bandas situadas em 3555 e 3389 cm⁻¹ são provenientes as vibrações de estiramento das ligações O-H. A intercalação parcial do ânion fosfato fica evidenciado pela banda presente em 1020 cm⁻¹ associada a vibração de ligação P-O. A banda situada em 1380 cm⁻¹ é associada ao ânion nitrato evidenciado pela banda acentuada, interação do ânion com KBr. Já banda em 1070 cm⁻¹ provém de um alongamento da ligação N-O do grupo O-NO₂. E por fim, as bandas situadas abaixo de 700 cm⁻¹ são referentes aos alongamentos das ligações entre M-O, e são caracterizadas por bandas menos intensas. Na tabela 4 são apresentados os valores de atribuição das bandas da Figura 8.

Tabela 4. Atribuição das bandas para os materiais Cu(NO₃)₂, SBL-ZnCu-NO₃ e SBL-ZnCu-PO₄.

Cu(NO ₃) ₂		SBL-ZnCu-NO ₃		SBL-ZnCu-PO ₄	
Ligação	Nº de onda (cm ⁻¹)	Ligação	Nº de onda (cm ⁻¹)	Ligação	Nº de onda (cm ⁻¹)
O-H	3460	O-H	3550	O-H	3550
H-O-H	1620	H-O-H	1760	H-O-H	1620
NO ₃ ⁻	1380	NO ₃ ⁻	1380	NO ₃ ⁻	1380
M-O	660	N-O	1050	N-O	1070
-	-	M-O	680	PO	1020
-	-	M-O	512	M-O	630
-	-	-	-	M-O	560

As Figuras 9 (a) e (b), referentes ao espectros de KH₂PO₄ e Cu(NO₃)₂, respectivamente, já discutidos anteriormente, foram acrescentadas para uma melhor comparação entre as bandas. Na Figura 9 (c), as bandas entre 3300 cm⁻¹ a 3600 cm⁻¹ são referentes ao estiramento O-H, a banda em 1620 cm⁻¹ refere-se à deformação angular H₂O possivelmente presente entre as lamelas, enquanto a banda em 1422 cm⁻¹ mostra o estiramento assimétrico da ligação O-NO₂, em 1380 cm⁻¹ temos a banda de absorção do nitrato, a banda em 1346 cm⁻¹ temos o estiramento simétrico O-NO₂, na banda de 1050 cm⁻¹ ocorre devido ao estiramento da ligação N-O. As bandas abaixo de 700 cm⁻¹ se referem a ligação metal oxigênio (Cu-O) de acordo com Newman; Jones, (1999) e Arizaga; Satyanarayana; Wypych, (2007).

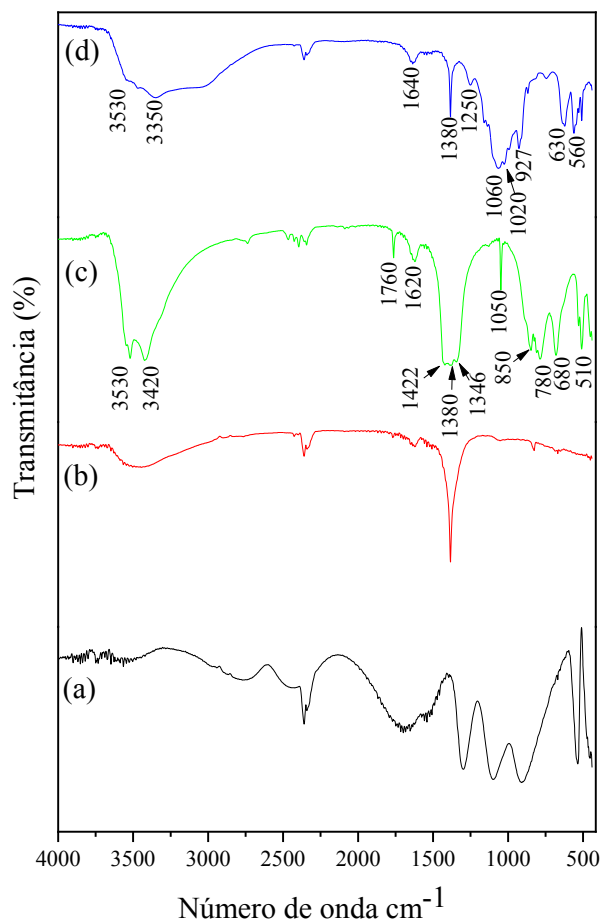


Figura 9. Espectros de FTIR referentes a: (a) KH_2PO_4 , (b) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (c) SBL-CuCu-NO_3 e (d) SBL-CuCu-PO_4 .

Na Figura 9 (d), o aparecimento da banda em 1060 cm^{-1} está relacionado ao estiramento da ligação P-O, confirmando a presença de fosfato no material. Além disso, ocorre uma redução da banda de absorção de nitrato na região de 1380 cm^{-1} , quando comparado com o espectro do material precursor, Figura 9 (c). As bandas entre 3300 cm^{-1} e 3600 cm^{-1} são referentes ao estiramento O-H. A banda M-O está localizada abaixo de 630 cm^{-1} . A Tabela 5 apresenta as atribuições das bandas importantes para a Figura 9.

Tabela 5. Atribuição das bandas para os materiais SBL-CuCu-NO₃ e SBL-CuCu-PO₄.

SBL-CuCu-NO ₃		SBL-CuCu-PO ₄	
Ligação	Nº de onda (cm ⁻¹)	Ligação	Nº de onda (cm ⁻¹)
O-H	3550	O-H	3550
H-OH	1620	H-OH	1640
NO ₂	1422	NO ₃ ⁻	1380
NO ₃ ⁻	1380	N-O	1020
N-O	1050	P-O	1060
M-O	680	M-O	630

4.2. Quantificação dos Elementos Presentes no SBL

As Tabelas 6 e 7 apresentam a quantificação elementar dos materiais sintetizados. Na Tabela 6 é possível verificar a quantificação de N-NO₃⁻, possivelmente intercalado. Na Tabela 7, é possível observar que a quantidade de N-NO₃⁻ é reduzida, quando comparada a quantidade existente no material precursor. Além disso, também é possível verificar a presença de fósforo (P) no material. Isto ocorre devido a substituição parcial no nitrato intercalado por fosfato. Além disso, pode ser observado a presença de potássio (K) residual, adsorvido em quantidade significativa.

Tabela 6. Concentração dos elementos presentes no SBLs intercalado com o ânion nitrato.

Amostras	mg·g ⁻¹		
	Zn	Cu	N-NO ₃
SBL-ZnZn-NO ₃	425,12	0	256,85
SBL-ZnCu- NO ₃	53,74	489,03	298,61
SBL-CuCu- NO ₃	0	586,22	329,77

Tabela 7. Concentração dos elementos presentes no SBLs intercalado com ânion fosfato.

Amostras	mg·g ⁻¹				
	Zn	Cu	P	N-NO ₃	K
SBL-ZnZn-PO ₄	422,15	0	164,77	20,30	126,21
SBL-ZnCu-PO ₄	44,54	350,64	152,03	39,44	92,06
SBL-CuCu-PO ₄	0	405,03	172,12	33,03	70,77

Após análise dos resultados de DRXP, FTIR, juntamente com concentração dos elementos encontrados para os SBLs (Tabelas 6 e 7), foi definido que o SBL-ZnCu-PO₄ com material com o maior potencial para segmento do trabalho. Assim, os resultados a seguir serão para o SBL-ZnCu-PO₄ e seu precursor o SBL-ZnCu-NO₃.

4.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

A curva de decomposição térmica para o SBL-ZnCu-NO₃ é apresentado na Figura 10. Dois principais eventos de decomposição térmica são evidenciados. O primeiro evento, com perda de massa de 2,85%, ocorre entre 25°C até 120°C, essa perda é atribuída a perda de H₂O. A segunda etapa de decomposição ocorre entre 120°C a 300°C, apresenta perda de massa de 29,85%, e está relacionada a desidroxilação das lamelas e decomposição do nitrato, a massa residual foi de 67,3% (DE OLIVEIRA; WYPYCH, 2016; LIU et al., 2015).

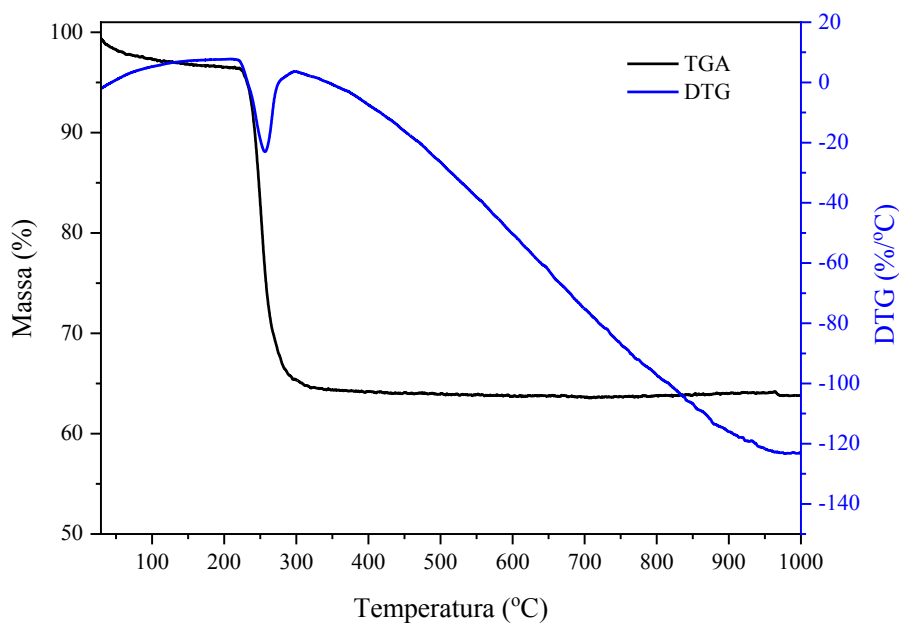


Figura 10. Curva de Decomposição Térmica do SBL-ZnCu-NO₃.

A Figura 11 apresenta a curva de decomposição térmica para o SBL-ZnCu-PO₄. Para este material, a análise indica a presença de dois eventos de decomposição térmica. Entretanto, neste caso, foram menos pronunciados do que no SBL-ZnCu-NO₃, mostrando que o SBL-ZnCu-PO₄ possui uma maior estabilidade térmica, quando comparado com seu precursor de nitrato. A eliminação de H₂O ocorre da temperatura ambiente até aproximadamente 120 °C, correspondendo a 2,15% da massa total. O segundo evento, ocorre na faixa de temperatura entre

130 °C a 750 °C, representando 8,62% da massa total. Essa perda de massa está associada a desidroxilação e decomposição térmica do nitrato residual, já que os fosfatos não são voláteis. Após essa temperatura tem-se a formação de óxidos mistos, sendo o resíduo de 89,23%. (LIU et al., 2015).

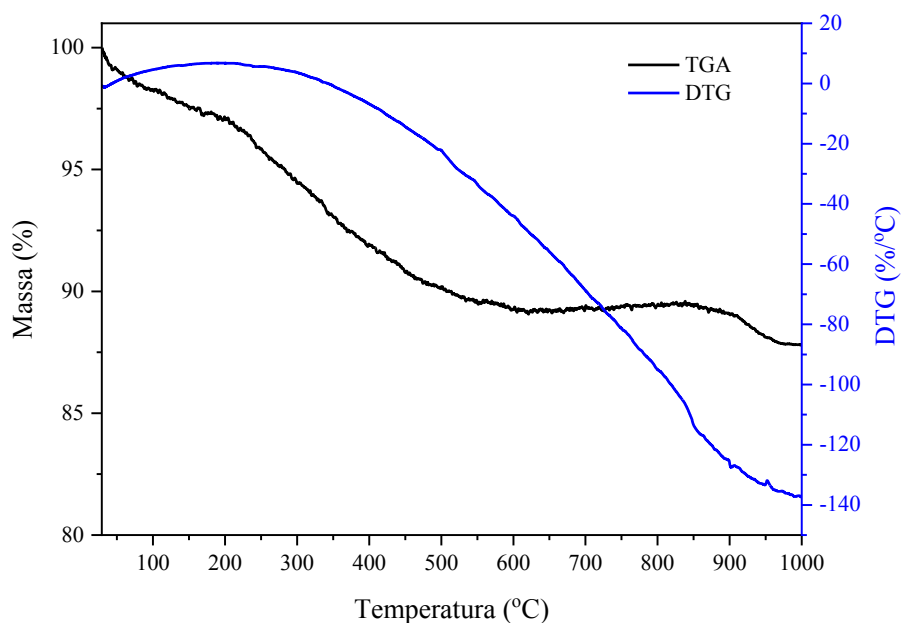


Figura 11. Curva de Decomposição Térmica do SBL-ZnCu-PO₄.

4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias representativas obtidas por MEV do material precursor são apresentadas na Figura 12. A Figura 12 (a) apresenta, indicados pelos círculos de vermelho, a presença de cristalitos hexagonais, com partículas agregadas (com tamanho inferior a 20 µm) na superfície. A Figura 12 (b) mostra superfícies irregulares, envoltas de partículas agregadas com aparência áspera e com grande quantidade de poros.

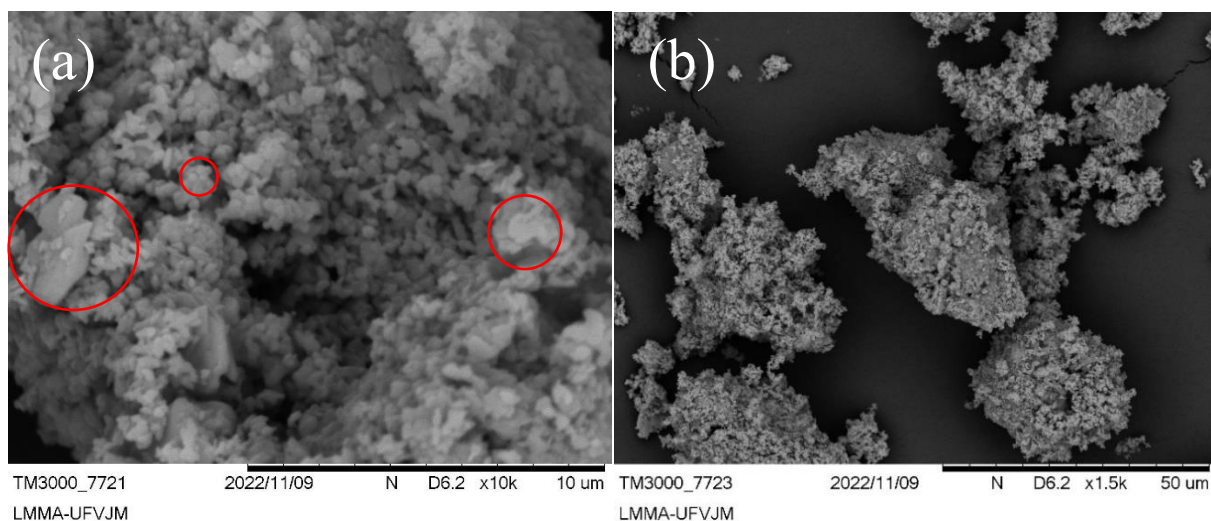


Figura 12. Ensaio de micrografias do SBL-ZnCu-NO₃ com diferentes resoluções.

As micrografias representativas para o SBL-ZnCu-PO₄ são apresentadas na Figura 13. Esse material apresenta morfologia similar ao seu precursor, com uma densa quantidade de cristalitos aglomerados na Figura 13 (a). Além disso, nota-se a presença de partículas aglomeradas com diâmetros em torno de 25 µm, Figura 13 (b). Também é possível notar uma quantidade de poros presentes nesse material.

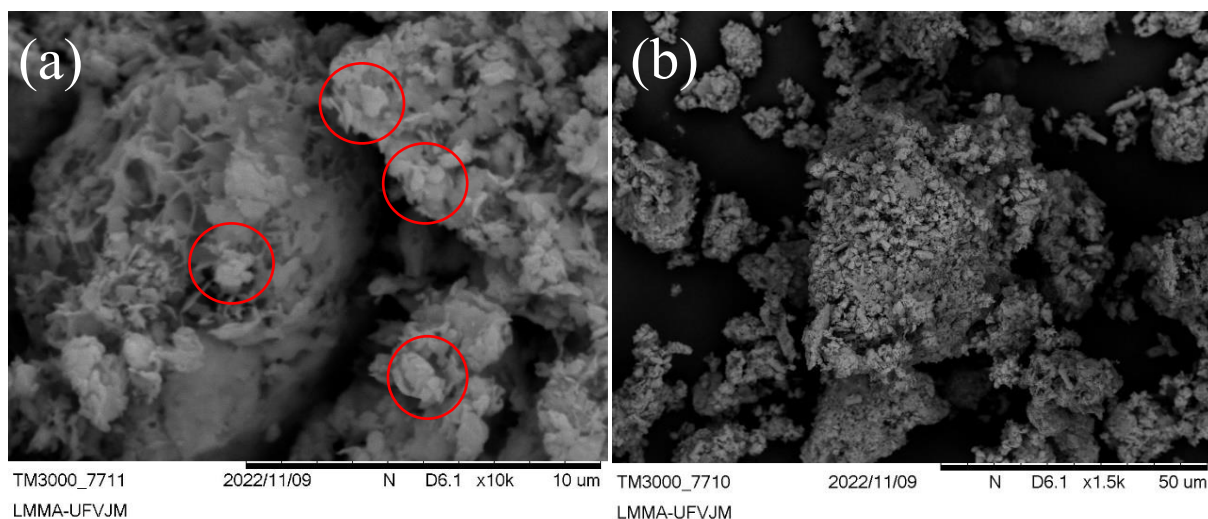


Figura 13. Ensaio de micrografias do SBL-ZnCu-PO₄ com diferentes resoluções.

Por meio da intensidade (CPS) dos picos basais (*hkl*), apresentado no difratograma da Figura 5 (d), é possível notar que o SBL-ZnCu-NO₃ possui uma melhor organização estrutural (maior cristalinidade), que pode ser relacionado com a micrografia apresentado na Figura 12,

onde se observa cristallitos hexagonal mais bem definidos e uma menor quantidade de material amorfo. Para o SBL-ZnCu-PO₄ a intensidade dos picos basais (*hkl*), apresentados na Figura 5 (e), sofreu redução significativa, o que reflete em cristallitos hexagonais menos definidos e maior quantidade de material amorfo, como pode ser observado na Figura 13.

4.5. Análises de liberação “*in vitro*” e a influência do valor do pH do meio

4.5.1. Liberação “*in vitro*” em pH = 5,0

Após 15 minutos do experimento, 100% do fósforo total, presente no KH₂PO₄, foi liberado para a solução como se observa na Figura 14. Neste mesmo período de tempo, o SBL-ZnCu-PO₄ liberou 29%. Após uma hora de experimento, a liberação de fósforo do SBL-ZnCu-PO₄ entrou em equilíbrio químico, neste período, 42% da quantidade de fósforo foi liberado a partir do SBL.

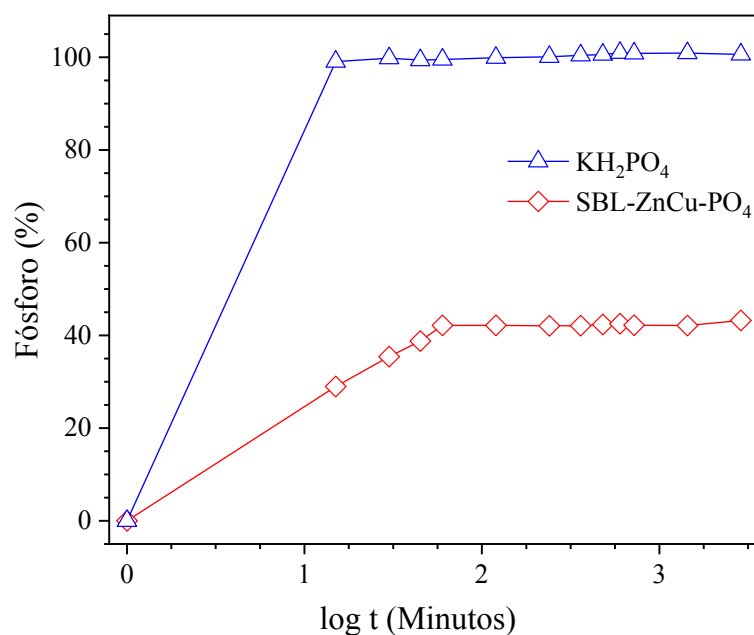


Figura 14. Porcentagem de fósforo liberado em solução em função do tempo, a partir do SBL-ZnCu-PO₄ e KH₂PO₄, em solução tampão com valor de pH = 5,0.

Na Figura 15 também é possível observar que o Cu(NO₃)₂ liberou 100% do cobre para solução após 15 minutos de experimento. Enquanto que para o SBL-ZnCu-PO₄, após este mesmo período de tempo, apenas 33% do cobre foi liberado para a solução. Após 1 hora, a

liberação do cobre a partir do SBL-ZnCu-PO₄ entrou em equilíbrio químico, com 62% de cobre liberado para solução.

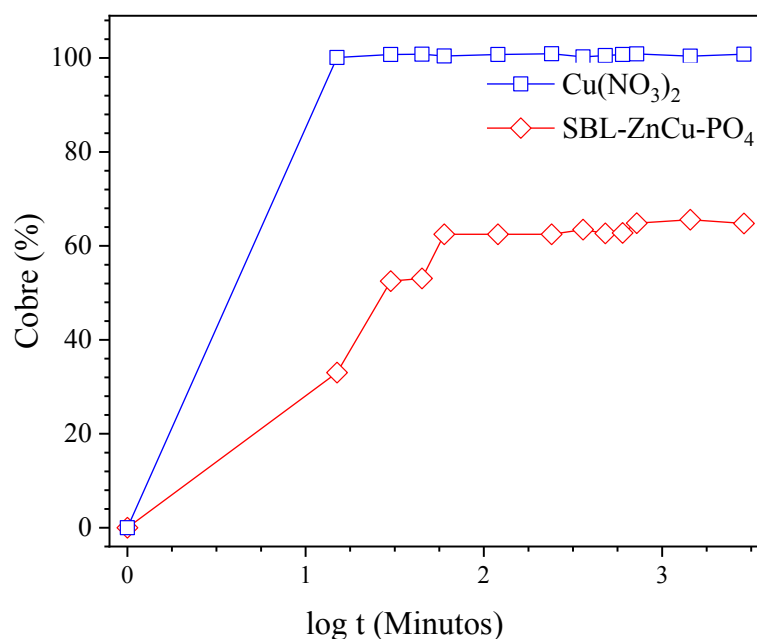


Figura 15. Porcentagem de cobre liberado em solução em função do tempo, a partir do SBL-ZnCu-PO₄ e Cu(NO₃)₂, em solução tampão com valor de pH = 5,0.

Após os resultados obtidos de liberação “*in vitro*” utilizado solução-tampão com valor de pH = 5,0, é possível notar que o SBL-ZnCu-PO₄ possui uma instabilidade estrutural em soluções ácidas, ou seja, ocorre um dismantelamento das lamelas devido ao “ataque” ácido (H⁺), como previamente descrito por Nunes et al., (2020) que realizou testes com o HDLs em solo ácido para liberação de nitrogênio intercalado, tendo um valor de liberação de nitrogênio maior do que o esperado. Assim, pôde-se constatar que o mesmo comportamento dos HDLs é repetido para os SBLs.

O resultado da quantificação de fósforo e cobre no SBL, apresentou uma maior concentração de cobre (350,60 mg·g⁻¹) em relação ao fósforo (152,00 mg·g⁻¹). Conseqüentemente, uma maior liberação de cobre ocorreu, o que pode ser de grande valia para uso na agricultura, sendo que alguns solos brasileiros possui baixo teor de cobre, podendo assim ser liberado de forma gradual para uma melhor absorção pelas plantas, uma vez que, o cobre é um micronutriente essencial, mas, quando aplicado em grandes quantidades pode ser tóxico, conforme descrito por Yruela, (2005).

4.5.2. Liberação “*in vitro*” em pH = 6,0

A partir da Figura 16, pode ser verificado que 100% do fósforo presente no KH_2PO_4 , foi liberado para a solução após 15 minutos de experimento. Neste mesmo período de tempo, O SBL-ZnCu- PO_4 liberou 20% de fósforo em solução. Após 4 horas de experimento, ocorre o primeiro equilíbrio químico com 30% de fósforo liberado para a solução. O segundo equilíbrio químico, ocorreu em um período de tempo igual a 24 horas, em que 39% da quantidade de fósforo foi liberado em solução a partir do SBL-ZnCu- PO_4 .

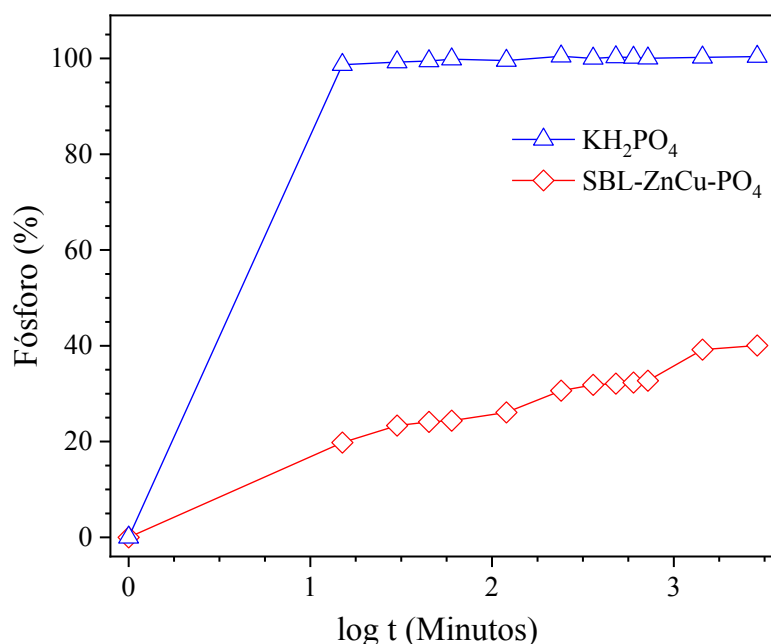


Figura 16. Porcentagem de fósforo liberado em solução em função do tempo, a partir do SBL-ZnCu- PO_4 e KH_2PO_4 , em solução tampão com valor de pH = 6,0.

A Figura 17 apresenta o perfil de liberação de cobre para o $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, como esperado, este sal teve 100% do cobre liberado para a solução após 15 minutos de experimento. No mesmo período de tempo, o SBL-ZnCu- PO_4 liberou 0,2% de cobre em solução. O SBL-ZnCu- PO_4 não apresentou um equilíbrio químico.

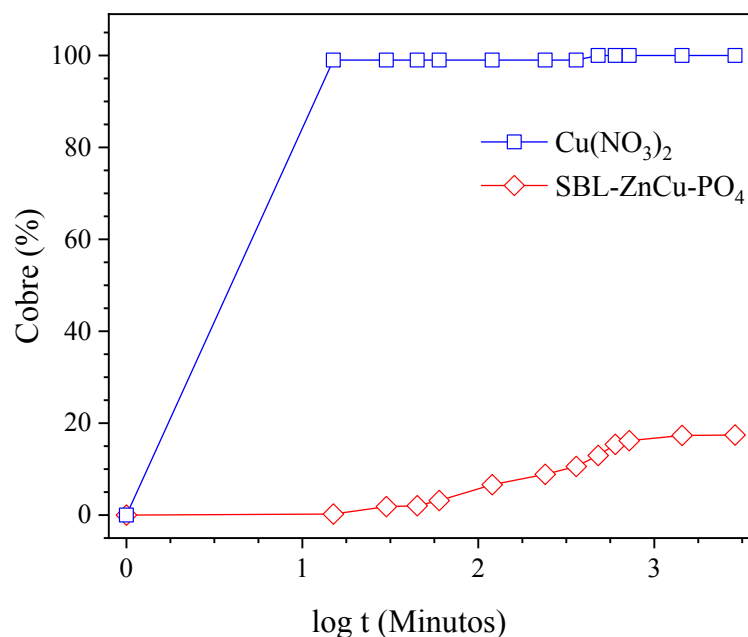


Figura 17. Porcentagem de cobre liberado em solução em função do tempo, a partir do SBL-ZnCu-PO₄ e Cu (NO₃)₂, em solução tampão com valor de pH = 6,0.

A partir dos resultados de liberação “*in vitro*” das Figuras 16 e 17, pode-se verificar que SBL-ZnCu-PO₄ obteve um perfil de liberação lenta de fósforo e de cobre (gradual em função do tempo), em solução tampão com valor de pH = 6,0. A partir do SBL, pode ser observado uma liberação inicial mais rápida de fósforo até 4 horas (Figura 16) e de cobre até 12 horas (Figura 17). No caso do fósforo, isto pode ser explicado pelo fato de que o fosfato adsorvido no material lamelar é liberado para solução de forma mais rápida do que o fosfato intercalado, este comportamento é conhecido como efeito Burts, conforme descrito por Pauli, (2022). Após 4 horas de experimento, ocorreu uma liberação mais lenta do fósforo devido a troca de ânions intercalados por ânions da solução (acetato). Os ânions intercalados na matriz lamelar estão mais fortemente ligados do que os adsorvidos, o que promove uma liberação inicial mais rápida (ânions adsorvidos) seguida de uma liberação lenta (ânions intercalados). No caso do cobre, a liberação inicial mais rápida, se deve ao fato de que alguns destes cátions não pertencem de fato a estrutura cristalina da matriz lamelar SBL, estes cátions possivelmente estão ligados a ela na forma de um sal de cobre. Outro fato, refere-se que pH ácido (tampão acetato pH = 6,0) ocorre o dismantelamento da estrutura lamelar do SBL, liberando o cobre para solução. Após 12 h de experimento, com os ânions hidroxila (OH⁻) liberados para a solução, a partir do dismantelamento da estrutura lamelar, o pH da solução passa a ser 6,9, o

que permite uma maior estabilidade do material lamelar e a quantidade de cobre para a solução passa a ser constante.

4.5.3. Liberação “*in vitro*” em pH = 7,0

As Figuras 18 e 19 apresentam os gráficos de liberação de fósforo e cobre liberado em solução tamponada pH = 7,0. Ao analisar a Figura 18 é possível observar, que todo o fósforo presente no K_2PO_4 foi liberado em solução com 15 minutos de experimento. Por sua vez o SBL-ZnCu- PO_4 , neste mesmo período de tempo, liberou 6% de fósforo em solução. Pode ser observado um perfil de liberação lenta (gradual em função do tempo) para o SBL que após o tempo de 48 horas, teve 16% do fósforo total liberado para a solução.

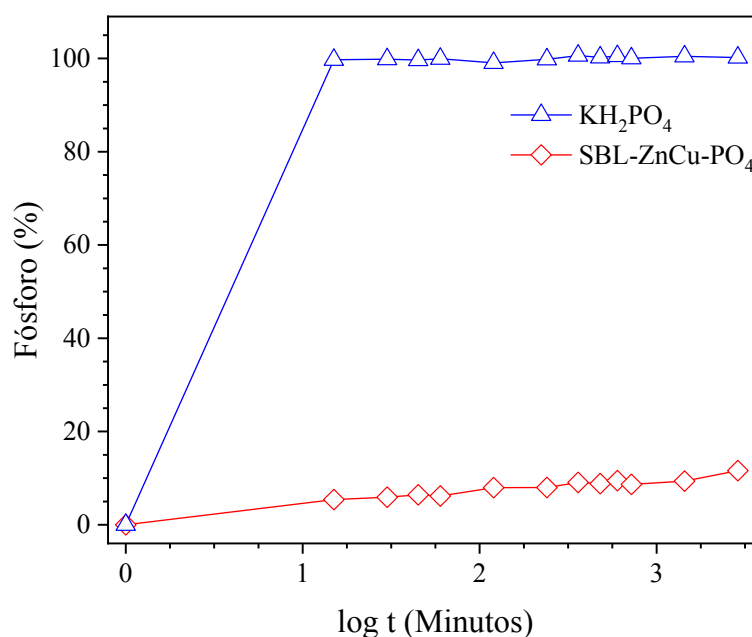


Figura 18. Porcentagem de fósforo liberado em solução a partir do SBL-ZnCu- PO_4 e KH_2PO_4 em solução tampão com valor de pH = 7,0 em função do tempo.

Pode ser observado a partir da Figura 19, que o perfil de liberação para o cobre presente no $Cu(NO_3)_2$, atingiu seu valor máximo após 15 minutos, enquanto que para o SBL-ZnCu- PO_4 , neste mesmo período de tempo, a liberação foi de 0,02%. Após 48 horas, 2% do cobre presente na matriz lamelar foram disponibilizados para solução, o que mostra um perfil de liberação de cobre extremamente mais lento em comparação com o sal de cobre estudado e também com esta mesma matriz lamelar submetida a soluções ácidas, como demonstrado anteriormente nas

Figuras 15 e 17, soluções-tampão pH = 5 e 6, respectivamente. Este comportamento, de liberação mais lenta do ânion, também se repete para o fósforo, em que a matriz SBL-ZnCu-PO₄ apresentou um perfil de liberação mais lenta em solução-tampão pH = 7, do que em soluções-tampão pH = 5 e 6.

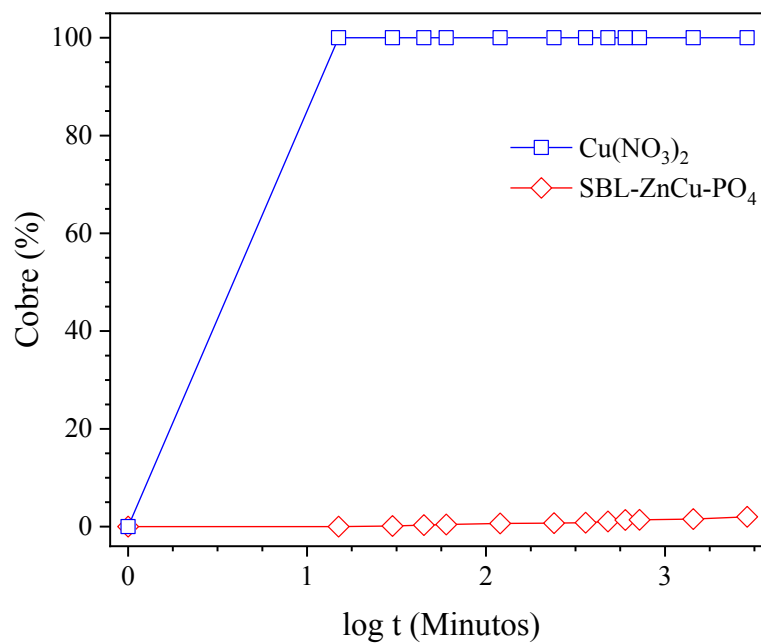


Figura 19. Porcentagem de cobre liberado em solução a partir do SBL-ZnCu-PO₄ e Cu (NO₃)₂ em solução tampão com valor de pH = 7,0 em função do tempo.

Nas Figuras 18 e 19 pode ser observado que a neutralidade do meio, solução-tampão pH = 7,0, favoreceu a baixa liberação de fósforo e cobre para solução. O “ataque” dos prótons (H⁺) a matriz lamelar SBL-ZnCu-PO₄ foi menos intensa, quando comparado as soluções-tampão com pH = 5 e 6. Na Figura 18, como explicado anteriormente, até 4 horas de experimento a liberação do fósforo ocorreu de forma mais rápida devido ao efeito Burts. Após 4 horas é possível observar uma liberação mais gradual devido as reações de troca entre os ânions fosfato intercalados e ânions da solução (acetato).

A partir da Figura 19, pode ser observado uma baixa liberação de cobre a partir do SBL-ZnCu-PO₄, devido ao fato de que o cobre presente na matriz lamelar cristalina está posicionado no centro de octaedros, coordenados com hidroxilas, o que dificulta a sua liberação para a solução. Compostos lamelares da família dos HDLs, como é o caso dos SBLs, apresentam maior estabilidade da estrutura cristalina em soluções com pH neutro ou básico, o que justifica a liberação mais lenta tanto de cobre como de fósforo na solução-tamponada

pH=7,0, ou seja, neste valor de pH o cobre é mantido coordenado por hidroxilas no interior das lamelas e o fósforo intercalado realiza reações de troca com os ânions em solução.

4.6. Bioensaio

Diante dos resultados obtidos nos experimentos de liberação “*in vitro*” em solução-tampão com pH = 5,0, em que o SBL-ZnCu-PO₄ apresentou uma maior liberação de cobre (62%) do que de fósforo (42%) (Figuras 14 e 15), e, uma vez que, a maioria dos solos que sofrem lixiviação ou falta de calagem adequada possuem pH próximo a 5,0. Optou-se no bioensaio por adicionar ao solo além de SBL-ZnCu-PO₄, um sal de fosfato (KH₂PO₄). De acordo com Malavolta, (1989), a porcentagem supracitada de cobre liberada para solução-tampão é tóxica para as plantas, enquanto que a de fósforo é irrisória, o que justifica a adição do sal de fosfato nos experimentos. O comportamento tóxico do cobre a partir do SBL-ZnCu-PO₄ foi comprovado em um pré-teste, onde em um bioensaio foi adicionado 1,32 g de SBL-ZnCu-PO₄, capaz de fornecer 200 mg·dm⁻³ de fósforo, este valor é observado no modelo apresentado por Benício et al., (2018). Os resultados mostraram que a planta não se desenvolveu adequadamente apresentando sinais de toxicidade por cobre (dados não apresentados). Vale ressaltar que com esta quantidade SBL utilizada, a matriz lamelar poderia fornecer uma quantidade total 463 mg·dm⁻³ de cobre enquanto que a quantidade recomendada é de 0,8 a 2,4 mg·dm⁻³.

A importância da aplicação controlada do cobre foi demonstrada por De Sousa e Lobato, (2004) em um plantio de soja (*Glycine max* (L) Merrill), onde em um latossolo vermelho-amarelo com baixo teor de cobre foi aplicada uma dose de 2,0 kg de cobre (CuO) por hectare, sendo suficiente para aumentar a produtividade em até 1,01 toneladas por hectare no primeiro cultivo.

O conteúdo de cobre quantificado na matéria seca da parte aérea do milho após a utilização do SBL-ZnCu-PO₄ e as demais fontes solúveis, CuO e Cu(NO₃)₂, são apresentados na Figura 20. Para o conteúdo de cobre da matéria seca utilizando o SBL-ZnCu-PO₄ é possível observar um comportamento crescente quadrático ($R^2 = 0,994$), mostrando que uma dose maior de cobre pode ainda ser aplicada ao solo sem causar toxicidade a planta. O cobre presente na parte aérea das plantas, pode ser originário da liberação dos sais de cobre e também pelo “ataque” ácido (H⁺ presente no solo) à matriz lamelar, provocando a liberação de uma parte do cobre coordenado nas lamelas.

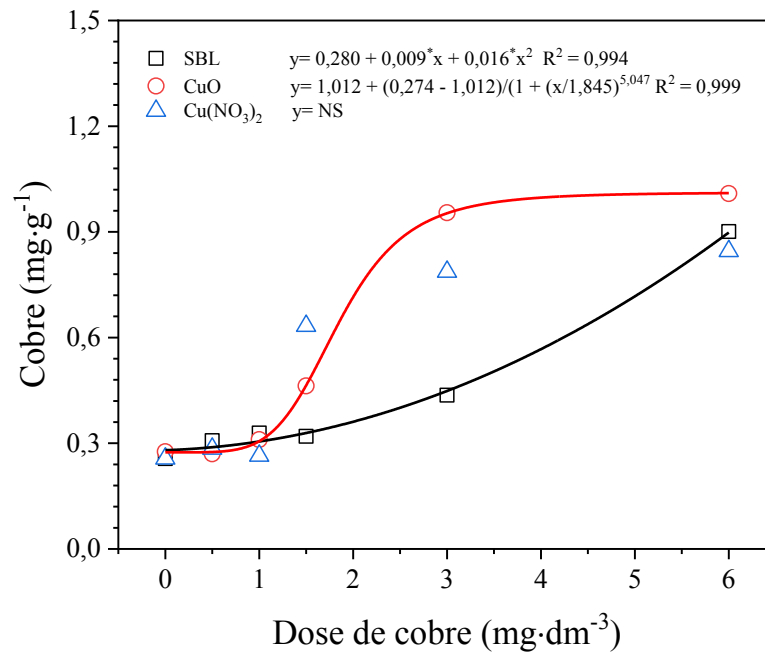


Figura 20. Conteúdo de cobre na parte aérea das plantas de milho ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), nas fontes SBL-ZnCu-PO₄, CuO e Cu(NO₃)₂.

Para a fonte de CuO utilizado, na parte aérea das plantas, foi observado um perfil logístico significativo ($R^2 = 0,999$), indicando que o limite de adsorção de cobre pela planta pode ter atingido seu limite máximo, indicando que doses maiores podem causar toxicidade severa a planta, pois como o CuO é facilmente solubilizado, também pode ser facilmente lixiviado e/ou absorvido pelas raízes. Para as baixas doses utilizadas ($0,5$, $1,0$ e $1,5$ $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$), a absorção foi crescente, enquanto que para as doses de $3,0$ $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ e $6,0$ $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, ocorre uma estabilização, o que indica que esses valores estão acima do valor de cobre máximo adequado para as plantas. Uma vez que altas doses de cobre estão na planta, estratégias são adotadas por ela para tolerar estas altas doses. A exclusão é um mecanismo pela qual a planta limita e seleciona, via raiz, a absorção de cobre, tentando manter o seu limite abaixo do valor tóxico. A tolerância interna faz com que a planta realize várias adaptações bioquímicas para tolerar estas altas quantidades, criando compartimentos para armazenagem ou quelatação da alta concentração de cobre (TAIZ et al., 2021). A fonte de Cu(NO₃)₂ não apresentou comportamento significativo. Para a dose de $0,5$ $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ é possível observar deficiências de cobre, conforme apresentado nas imagens fotográficas na Figura 21.



Figura 21. Imagens fotográficas dos tratamentos T2, T7 e T12 apresentando deficiência de cobre referente as fontes SBL-ZnCu-PO₄, CuO e Cu(NO₃)₂, respectivamente.

Para o conteúdo de fósforo na matéria seca, apresentado na Figura 22, pode ser observado um comportamento quadrático ($R^2 = 0,988$) com o uso do SBL-ZnCu-PO₄, indicando uma absorção eficiente de fósforo pela planta. Apesar da quantidade de fósforo fornecida a partir do SBL ser menor que a necessária (agronomicamente recomendada) para o plantio de milho, pode ser notado que ocorreu um ganho adicional deste macronutriente na planta com a adição de quantidades crescentes do SBL. Ou seja, o fosfato oriundo da matriz lamelar, apesar de estar em baixa quantidade, por ter sido liberado de forma lenta, ajudou na suplementação da planta, o que é um ponto positivo, pois para se obter uma boa produtividade de milho é necessário o uso de até 120 kg de fósforo por hectare, conforme descreve Coelho, (2006). Assim, a matriz SBL-ZnCu-PO₄ pode reduzir a aplicação de cobre e fósforo no solo, aumentando a produtividade e diminuindo o uso de fertilizantes. Segundo Degryse, o uso de fontes com propriedades de liberação lenta, pode reduzir a demanda de nutrientes proveniente dos fertilizantes comerciais, e, conseqüentemente, diminuir sua frequência de aplicação (DE CASTRO et al., 2020).

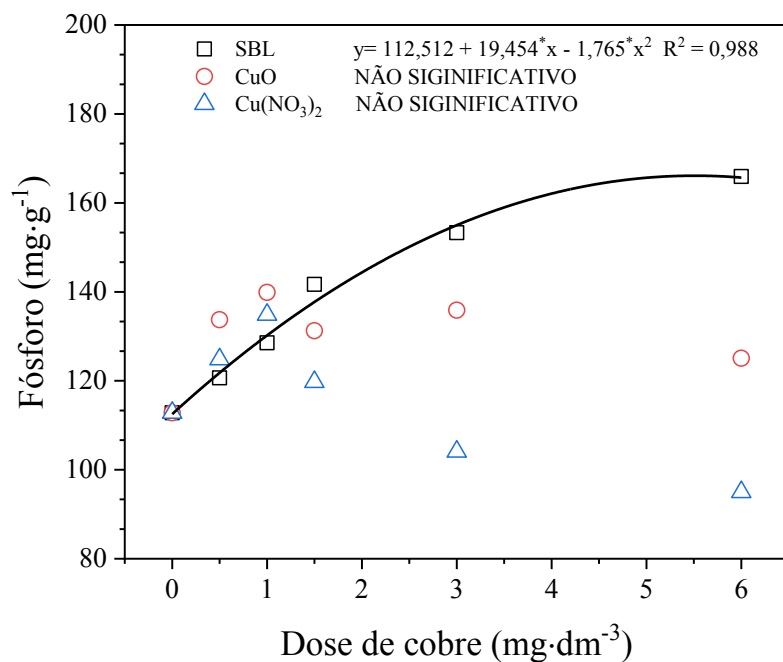


Figura 22. Conteúdo de fósforo na parte aérea das plantas de milho ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), nas fontes SBL-ZnCu- PO_4 , CuO e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Para as fontes solúveis, CuO e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, também foi feita uma correção inicial no solo com fósforo (KH_2PO_4). Os resultados de conteúdo de fósforo na parte aérea seca apresentados na Figura 22 mostram que não houve uma diferença significativa para o conteúdo de fósforo, se observa uma tendência linear para as doses $0,5 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ e $1,0 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, mas para as doses $3,0 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ e $6,0 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ocorre uma redução do conteúdo de fósforo na matéria seca. Como descrito anteriormente, os mecanismos de defesa que a planta pode adotar para inibir as altas doses de cobre, podem interferir na absorção de fósforo.

A partir das análises de estatística da massa da matéria seca apresentado na Tabela 8, é possível observar uma diferença significativa ($p < 0,05$), onde para as doses de $1,0 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ e $1,5 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ o mesmo comportamento foi observado para todas as fontes de cobre. Com o aumento da dose de cobre, ocorreu o aumento da massa da parte aérea seca. Isso pode ser justificado pelo fato de que a dose utilizada de cobre seja ideal para o desenvolvimento da planta, uma vez que, os valores ideais de cobre na folha são de $0,7 - 2,5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, conforme descreve Malavolta, (1996). Outro possível fato, é de que o cobre absorvido pelas raízes, tenha sido suficiente para as reações metabólicas da planta, favorecendo o seu bom desenvolvimento e conseqüentemente o aumento de massa da parte aérea.

Tabela 8. Parâmetros avaliados após a colheita do milho e submetidos a avaliação estatística pelo teste Tukey ($p < 0,05$).

tratamentos	Parâmetros avaliados					
	Parte aérea (g)	Raíz (g)	Raíz/ Parte aérea	Diâmetro (cm)	Altura (cm)	
SBL	T1	10,45 c	8,72 a	0,83	8,96 b	55,02 b
	T2	11,15 c	9,30 a	0,83	9,37 b	62,12 ab
	T3	13,72 ab	8,69 a	0,63	9,47 b	67,79 a
	T4	14,93 a	9,12 a	0,61	11,12 a	61,25 ab
	T5	11,60 bc	9,29 a	0,80	9,82 b	57,50 b
	T6	11,53 c	9,32 a	0,81	9,82 b	61,17 ab
CuO	T1	10,45 c	8,72 a	0,83	8,96 c	55,02 c
	T2	11,70 bc	8,85 a	0,75	9,37 bc	61,62 b
	T3	14,27 a	8,69 a	0,61	9,80 bc	61,54 b
	T4	15,38 a	9,38 a	0,61	11,45 a	68,50 a
	T5	11,95 bc	9,00 a	0,75	10,16 b	53,12 c
	T6	11,59 bc	8,76 a	0,76	10,15 b	52,67 c
Cu(NO ₃) ₂	T1	10,45 b	8,72 a	0,83	8,96 b	55,02 b
	T2	10,35 b	8,75 a	0,85	9,04 ab	55,12 b
	T3	12,93 a	9,32 a	0,72	9,21 ab	62,44 ab
	T4	13,55 a	8,91 a	0,66	10,19 a	65,50 a
	T5	10,69 b	9,93 a	0,83	9,55 ab	61,12 ab
	T6	9,93 b	8,62 a	0,87	9,47 ab	56,63 ab

Controle (T1), 0,5 mg·dm⁻³ (T2), 1,0 mg·dm⁻³ (T3), 1,5 mg·dm⁻³ (T4), 3,0 mg·dm⁻³ (T5), 6,0 mg·dm⁻³ (T6).

A partir dos dados da Tabela 8, pode ser observado para as doses de 3,0 mg·dm⁻³ e 6,0 mg·dm⁻³ para o CuO e Cu(NO₃)₂, que ocorreu uma diminuição da massa da parte aérea, que pode ser devido a uma maior adsorção de cobre, e, como consequência, uma menor absorção de fósforo pelas raízes, uma vez que o cobre se fixa às raízes impedindo a passagem de outros nutrientes necessários para o desenvolvimento da planta, conforme descrito por Marschner, (2012). Para as doses supracitadas, o SBL-ZnCu-PO₄ não apresentou o mesmo comportamento, o que pode ser consequência da baixa quantidade de cobre liberado para as raízes, aumentando assim a absorção dos nutrientes essenciais, incluindo o fósforo presente na matriz lamelar, favorecendo o desenvolvimento da planta e seu aumento de massa.

A massa de seca de raízes não apresentou diferença significativa ($p < 0,05$) para todas as fontes de cobre utilizadas. Por meio da razão raiz/parte aérea foi possível observar que houve um maior direcionamento dos nutrientes da raiz para a parte aérea das plantas, onde aquelas

tratadas com as doses de 1,0 e 1,5 mg·dm⁻³ apresentaram um maior desenvolvimento da parte aérea, com uma resposta crescente diretamente proporcional a dose aplicada. Segundo Marschner, (2012) o estado nutricional da raiz e da parte aérea pode afetar a morfologia e a biomassa do sistema radicular, ou seja, uma raiz bem nutrida consegue aumentar a aquisição de nutrientes e água, o que conseqüentemente melhora a eficiência fisiológica da planta. Para as doses de 3,0 mg·dm⁻³ e 6,0 mg·dm⁻³ de cobre, o comportamento da razão raiz/parte aérea foi semelhante aos grupos controle e 0,5 mg·dm⁻³.

Na avaliação do diâmetro de caule e da altura é observado uma diferença significativa ($p < 0,05$) para a dose de 1,5 mg·dm⁻³ de cobre, que obteve o melhor diâmetro de caule para todas as fontes de cobre utilizadas. Para a altura, nesta mesma dose, os melhores resultados foram obtidos para as fontes de CuO e Cu(NO₃)₂, possivelmente, devido ao fato de que a planta tenha aproveitado de forma mais eficiente os nutrientes absorvidos, o que conseqüentemente favoreceu o seu desenvolvimento. Para o SBL-ZnCu-PO₄, o melhor resultado de altura ocorreu na dose de 1,0 mg·dm⁻³.

O solo arenoso utilizado neste trabalho, possui baixo teor de cobre, conforme determinado por análise química e apresentado na Tabela 2. Assim, foi possível trabalhar com doses crescentes de cobre para investigar se houve liberação lenta. Conforme mostrado na Figura 23, o cobre residual presente no solo apresentou um resultado linear crescente para o SBL-ZnCu-PO₄, CuO e Cu(NO₃)₂ de $R^2 = 0,996$, $R^2 = 0,992$ e $R^2 = 0,995$, respectivamente. Este resultado está diretamente relacionado com as doses crescentes de cobre aplicadas no solo.

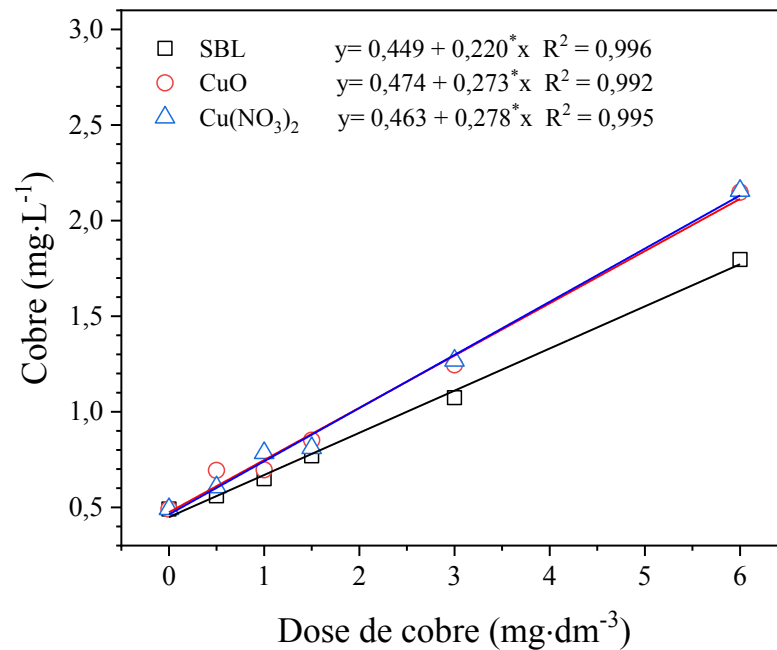


Figura 23. Cobre disponível no solo após primeiro cultivo ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), nas fontes SBL-ZnCu- PO_4 , CuO e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

O fósforo residual no solo após o cultivo, mostrou um resultado linear e diferença significativa ($p < 0,05$) para o SBL-ZnCu- PO_4 , como pode ser observado nos resultados apresentados na Figura 24 e Tabela 9. Uma variação crescente da quantidade de fósforo de $73,29 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ até $121,77 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pode ser observada para o SBL-ZnCu- PO_4 . Enquanto que para as fontes solúveis de cobre CuO e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, apresentou apenas a diferença significativa ($p < 0,05$), somente foram observadas quantidades de fósforo relativas a aplicação inicial de KH_2PO_4 . Assim, o fósforo presente no SBL-ZnCu- PO_4 , apesar de estar em quantidade inferior a recomendada agronomicamente para o plantio do milho, contribuiu positivamente para disponibilidade deste nutriente no solo.

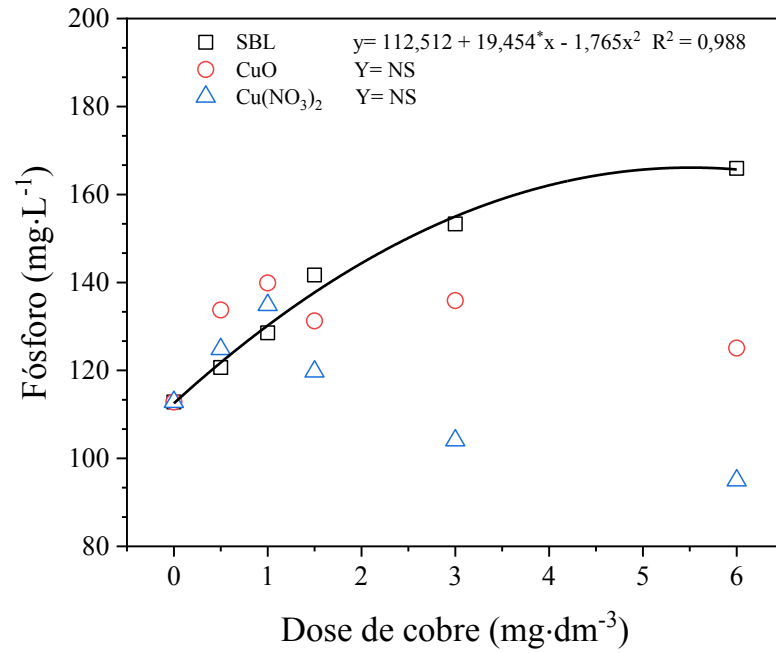


Figura 24. Fósforo disponível no solo após primeiro cultivo ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), nas fontes SBL-ZnCu- PO_4 , CuO e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Tabela 9. Fósforo disponível no solo após o primeiro cultivo do milho, avaliado pelo teste Tukey ($p < 0,05$).

tratamentos		Fósforo solo ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
SBL	T1	73,29 c
	T2	81,77 c
	T3	94,00 bc
	T4	106,91 ab
	T5	112,50 ab
	T6	121,77 a
CuO	T1	73,29 b
	T2	96,34 a
	T3	96,04 a
	T4	83,86 ab
	T5	92,62 a
	T6	92,40 a
Cu(NO ₃) ₂	T1	73,29 bc
	T2	84,62 ab
	T3	95,45 a
	T4	64,97 c
	T5	73,58 bc
	T6	83,02 b

Controle (T1), $0,5 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (T2), $1,0 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (T3), $1,5 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (T4), $3,0 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (T5), $6,0 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (T6).

5. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, conclui-se que o método de síntese utilizado para produção dos SBLs foi eficaz para todos os materiais intercalados com ânion nitrato. A metodologia empregada na síntese de troca de ânions nitrato por fosfato nos SBLs obteve êxito parcial, pois, em alguns casos ocorreu um possível desmantelamento da estrutura lamelar. O SBL-ZnCu-PO₄ foi escolhido para a sequência dos trabalhos de caracterização completa, liberação “*in vitro*” e bioensaios. De acordo com dos difratogramas de raios X, o SBL-ZnCu-PO₄ apresentou boa cristalinidade (organização estrutural) e pureza de fase, com a presença de picos basais (*hkl*) e espaçamento interlamelar (calculado a partir do difratograma) característicos de compostos lamelares do tipo da hidrotalcita. Por meio da espectrofotometria na região do infravermelho foi possível verificar a presença de bandas relativas à presença de nitrato e fosfato no SBL-ZnCu-PO₄, confirmando a troca parcial entre os íons durante a reação de troca.

O resultado da análise de TGA apresentou uma maior estabilidade térmica do SBL-ZnCu-PO₄. Enquanto que análise de MEV mostrou que o SBL-ZnCu-NO₃ precursor apresentou melhor formação de cristalinos hexagonais diferente do material de troca SBL-ZnCu-PO₄, onde foi possível observar a presença de cristalinos hexagonais com partículas agregadas e uma superfície irregular, com grande volume de poros.

Para os resultados de liberação “*in vitro*”, o SBL-ZnCu-PO₄ apresentou um comportamento semelhante ao reportado na literatura para os HDLs, onde em soluções ácidas (pH = 5,0) a matriz lamelar apresentou uma maior instabilidade causando seu desmantelamento e uma maior liberação de cobre, enquanto que, em soluções de pH = 6,0 e pH = 7,0, o SBL apresentou uma maior estabilidade, o qual pode ser observada uma liberação mais lenta de cobre para a solução.

Para os resultados de bioensaio, o SBL-ZnCu-PO₄ apresentou uma liberação gradual crescente de cobre, quando comparado com o CuO e Cu(NO₃)₂. O cobre liberado pelo SBL foi absorvido pela planta de forma gradativa, não causando toxicidade na mesma. Além disso, o suplemento de fósforo presente na matriz lamelar contribuiu para um melhor desenvolvimento da planta em todos os parâmetros avaliados.

Assim, conclui-se que o SBL-ZnCu-PO₄ pode ser considerado como material promissor de liberação sustentada de cobre para solos e plantas, com a vantagem de possuir um complemento adicional de fósforo, podendo assim aumentar a produtividade e reduzir as perdas com os fertilizantes.

6. PERSPECTIVAS

Novos estudos deverão ser realizados para dar continuidade na investigação da eficiência dos SBLs como matrizes de liberação lenta de nutrientes para as plantas. Para isso, a realização de bioensaios com cultivos sucessivos, utilizando SBLs com diferentes composições e diferentes plantas testes deverão ser realizados. Além disso, estudos de lixiviação dos íons no solo também deverão ser aplicados.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-RBAIHAT, E. A. et al. An FTIR Spectroscopic Study of a Novel Kaolinite-NPK Mixture. **J Eng Sci Comput**, v. 1, n. 1, p. 81–93, 2019.

ANGELOS, M. A. **Obtenção de hidróxidos duplos lamelares como carreadores de fármacos através de secagem por spray-drying**. Universidade Federal de Pernambuco, , 2018.

ARIZAGA, G. G. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications. **Solid State Ionics**, v. 178, n. 15–18, p. 1143–1162, 2007.

BENÍCIO, L. P. F. et al. Layered double hydroxides: Nanomaterials for applications in agriculture | Hidróxidos duplos lamelares: Nanomateriais para aplicações na agricultura. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 39, n. 1, p. 1–13, 2015.

BENÍCIO, L. P. F. et al. Layered Double Hydroxides: New Technology in Phosphate Fertilizers Based on Nanostructured Materials. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 1, p. 399–409, 2016.

BENÍCIO, L. P. F. et al. Layered double hydroxides as hosting matrices for storage and slow release of phosphate analyzed by stirred-flow method. **Materials Research**, v. 21, n. 6, 2018.

BERGER, D. Efeito da pressão na obtenção e nas propriedades óticas e sensoras de filmes finos à base de 'SN''O IND. 2'com a adição de 'ZNO'. 2013.

BRAGA, J. M.; DEFELIPO, B. V. Determinação espectrofotométrica de P em extratos de solo e material vegetal. **Revista Ceres**, v. 21, n. 113, p. 73–85, 1974.

BUNACIU, A. A.; UDRIȘTIOIU, E. G.; ABOUL-ENEIN, H. Y. X-ray diffraction: instrumentation and applications. **Critical reviews in analytical chemistry**, v. 45, n. 4, p. 289–299, 2015.

CANCIAN, M. Aplicação de cobre na cultura da soja em solos com altos teores de fósforo. 2018.

CARVALHO, A. M. X. DE et al. SPEED Stat: A free, intuitive, and minimalist spreadsheet program for statistical analyses of experiments. **Crop Breeding and Applied Biotechnology**, v. 20, n. 3, p. e327420312, 2020.

CASTRO, G. F. DE et al. Layered double hydroxides intercalated with borate: Effect of fertilization on boron leaching and successive sunflower cultivations. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 24, p. 10042–10049, 2020.

CATALDO, D. A. et al. Rapid colorimetric determination of nitrate in plant tissue by nitration of salicylic acid. **Communications in soil science and plant analysis**, v. 6, n. 1, p. 71–80, 1975.

COELHO, A. M. Nutrição e adubação do milho. **Embrapa Milho e Sorgo. Circular técnica**, 2006.

DE CASTRO, G. F. et al. Alginate beads containing layered double hydroxide intercalated with borate: a potential slow-release boron fertilizer for application in sandy soils. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 39, p. 16965–16976, 2020.

- DE OLIVEIRA, H. B.; WYPYCH, F. Evaluation of layered zinc hydroxide nitrate and zinc/nickel double hydroxide salts in the removal of chromate ions from solutions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 243, p. 136–145, 2016.
- DE SOUSA, D. M. G.; LOBATO, E. **Cerrado: correção do solo e adubação**. [s.l.] Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica; Planaltina, DF: Embrapa ..., 2004.
- DE VASCONCELOS, M. J. V.; FIGUEIREDO, J. E. F.; DE OLIVEIRA, M. F. Estudos bioquímicos e morfológicos em genótipos de milho contrastantes para eficiência no uso de fósforo. 2021.
- JAERGER, S. Compósitos de Polietileno de baixa densidade contendo Hidróxidos Duplos e Hidroxissais Lamelares organofílicos e organofóbicos. 2013.
- KATH, A. H. et al. Efeito residual da cinza de casca de arroz na disponibilidade de silício e fósforo no solo. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, v. 8, n. 3, p. 15–22, 2017.
- KHADIRAN, N. F. et al. Preparation and properties of zinc layered hydroxide with nitrate and phosphate as the counter anion, a novel control release fertilizer formulation. **Journal of Porous Materials**, v. 28, n. 6, p. 1797–1811, 2021.
- LIU, J. et al. Preparation and structural characterization of zwitterionic surfactant intercalated into NiZn-layered hydroxide salts. **Journal of Physics and Chemistry of solids**, v. 85, p. 180–187, 2015.
- LUNKES, A. M. Z. et al. Crescimento e tolerância de mudas de *Ilex paraguariensis* A. St.-Hil. cultivadas em solo contaminado com cobre. **Ciência Florestal**, v. 32, n. 4, p. 1948–1963, 2022.
- MACHINGAUTA, C. **Synthesis, characterization and application of two-dimensional layered metal hydroxides for environmental remediation purposes**. [s.l.] Marquette University, 2013.
- MALAVOLTA, E. ABC da adubação. 1989.
- MALAVOLTA, E. Nutri-Fatos. **Arquivo do Agrônomo**, n. 10, 1996.
- MARSCHNER, M. **Mineral Nutrition of Higher Plants, Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants**. , 2012.
- MENDES, A. M. S. **Introdução a fertilidade do solo**. Embrapa Semiárido-Artigo em anais de congresso (ALICE). **Anais...**In: CURSO DE MANEJO E CONSERVAÇÃO DO SOLO E DA ÁGUA, 2007, Barreiras ..., 2007.
- MEYN, M.; BENEKE, K.; LAGALY, G. Anion-Exchange Reactions of Hydroxy Double Salts. **Inorganic Chemistry**, v. 32, n. 7, p. 1209–1215, 1993.
- NEWMAN, S. P.; JONES, W. Comparative Study of Some Layered Hydroxide Salts Containing Exchangeable Interlayer Anions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 148, n. 1, p. 26–40, 1999.
- NORA, F.; DOTTO, G. L.; MEILI, L. REMOÇÃO DE 2-NITROFENOL DE SOLUÇÕES AQUOSAS USANDO HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR DE MG-FE. **Anais do Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão**, v. 11, n. 2 SE-Artigos, 28 ago. 2020.
- NOVAIS, R. F. **Fertilidade do solo**. [s.l.] Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007.
- NUNES, V. L. N. et al. Improving Nitrate Fertilization by Encapsulating Zn-Al Layered Double

Hydroxides in Alginate Beads. **Nitrogen**, v. 1, n. 2, p. 125–136, 2020.

OLIVEIRA, H. B. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DE HIDROXISSAIS DE Zn E HIDROXISSAIS DUPLOS LAMELARES DE Zn/Ni E APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE ÍONS CROMATO DE ÁGUAS. **Resma**, v. 3, n. 2, p. 13–22, 2016.

PAULI, N. M. **Estudo da cinética de liberação da vitamina B3 intercalada em hidróxidos duplos lamelares e hidroxissais lamelares**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, , 2022.

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

TAIZ, L. et al. **Fundamentos de Fisiologia Vegetal-6**. [s.l.] Artmed Editora, 2021.

TRONTO, J. **Síntese, caracterização e estudo das propriedades de hidróxidos duplos lamelares intercalados com polímeros condutores**. Universidade de São Paulo, , 2006.

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

YRUELA, I. Copper in plants. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 17, p. 145–156, 2005.

YU, T. M. **Remoção de fluoreto residual de água utilizando partículas magnéticas do tipo core@ shell formadas por magnetita recoberta com HDL-Mg/Al**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, , 2016.

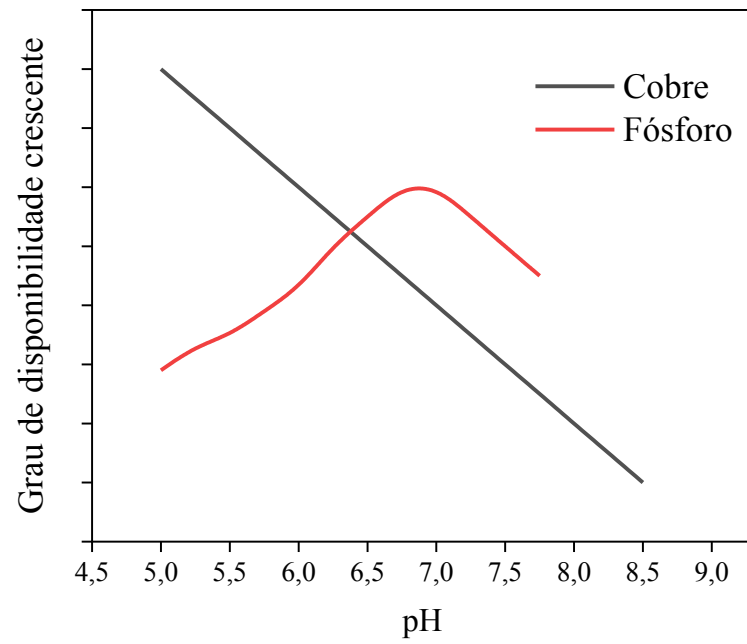
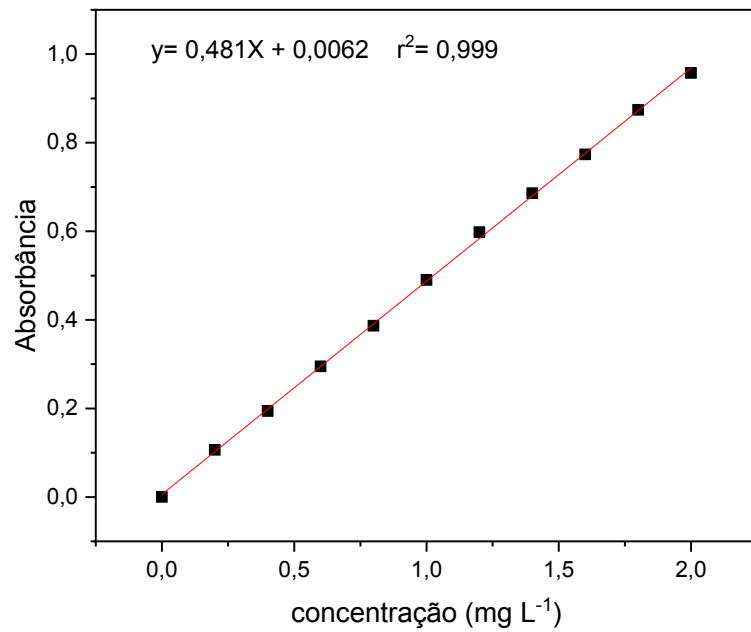
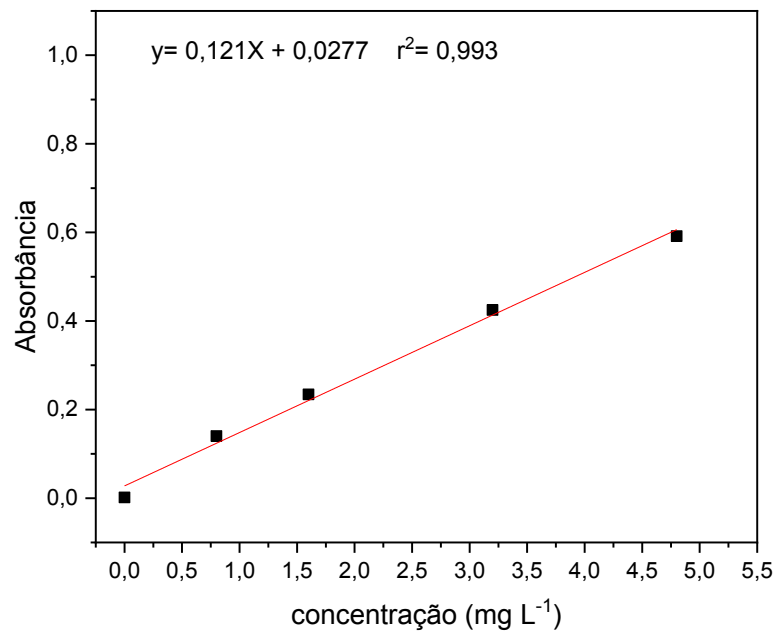
APÊNDICE A – Disponibilidade de fósforo e cobre no solo em função do pH

Figura A1. Grau de disponibilidade do fósforo e do cobre em função do pH.

APÊNDICE B – Curvas Padrão**Figura B3.** Curva analítica utilizada para quantificação do fósforo.**Figura B2.** Curva analítica utilizada para quantificação de cobre.

APÊNDICE C – Fotografias do Bioensaio



Figura C1. Imagem fotográfica da homogeneização do solo para o plantio.



Figura C2. Imagem fotográfica de 10 dia após a emergência.



Figura C3. Imagem fotográfica de 17 dia após a emergência.

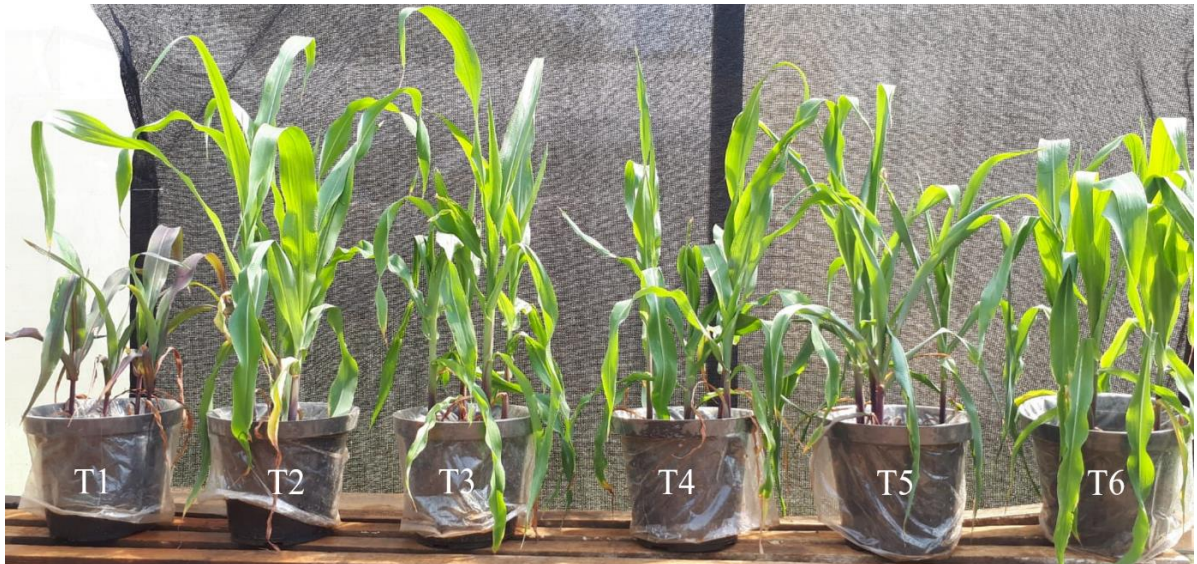


Figura C4. Imagem fotográfica da fonte de SBL-ZnCu-PO₄ 40 dias após a emergência.



Figura C5. Imagem fotográfica da fonte de CuO 40 dias após a emergência.

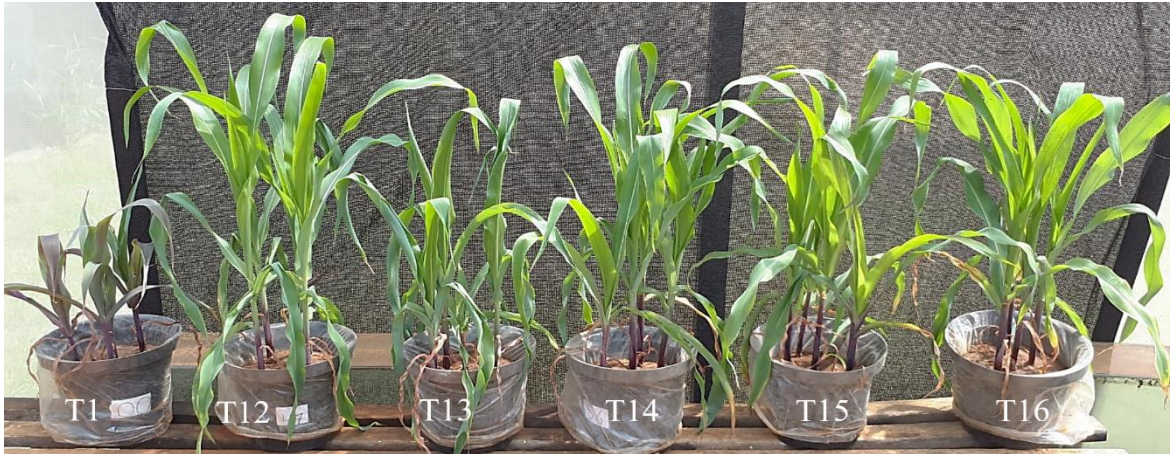


Figura C6. Imagem fotográfica da fonte de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 40 dias após a emergência.

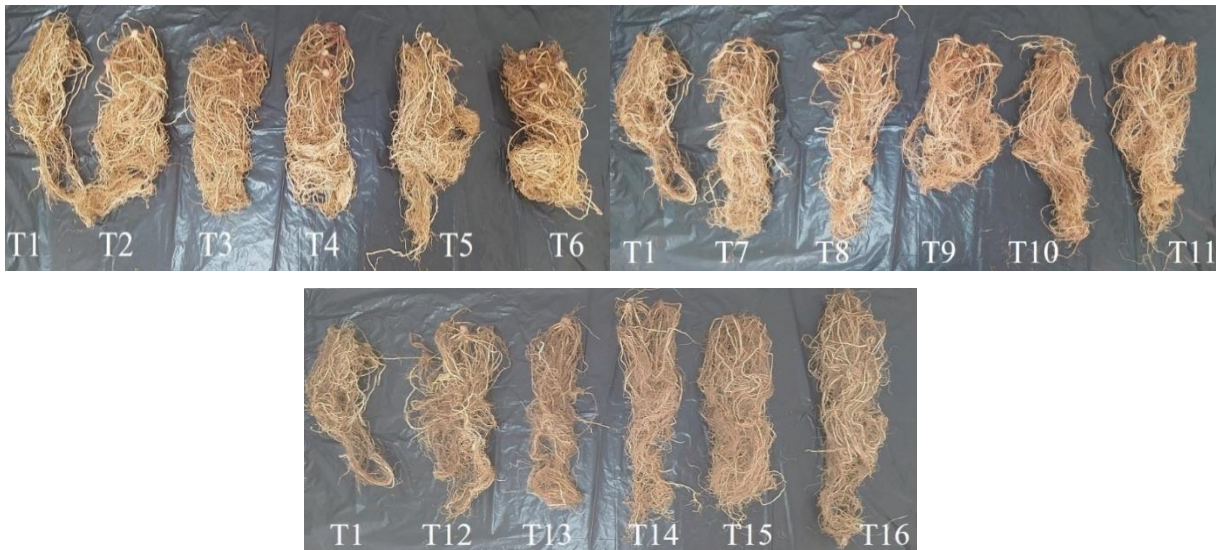


Figura C7. Imagem fotográfica das raízes lavadas.