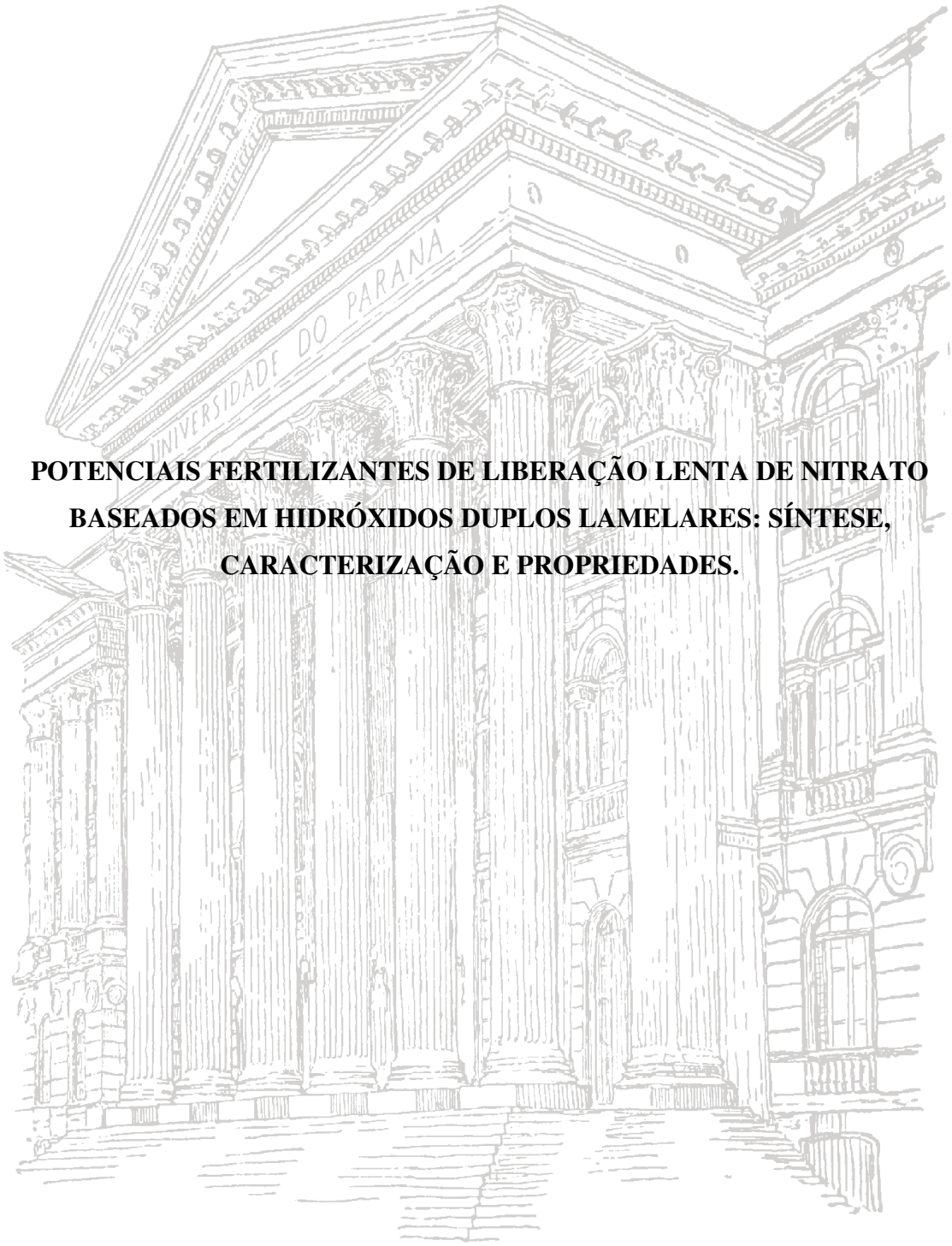
VALENTIM DA SILVA

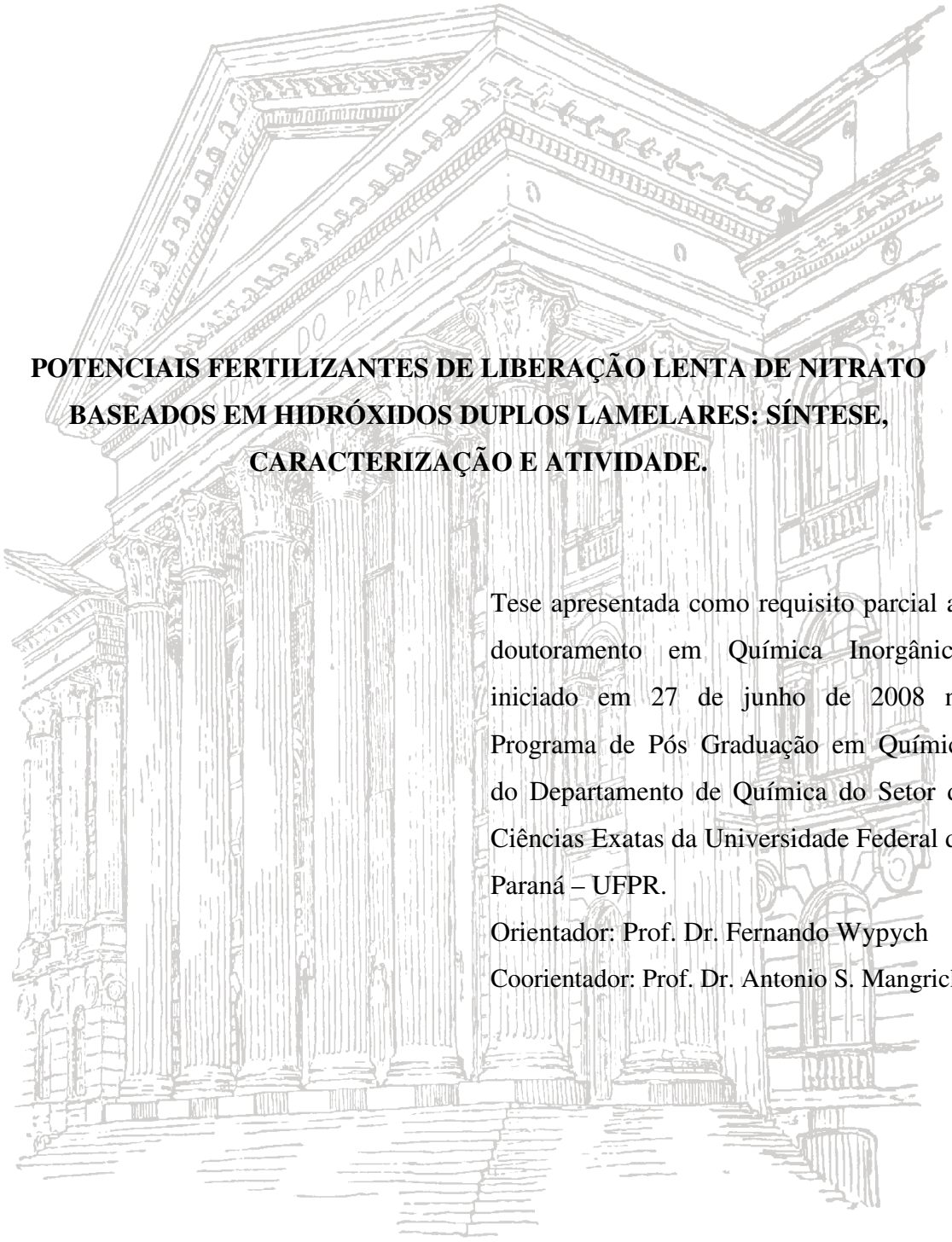


POTENCIAIS FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO LENTA DE NITRATO BASEADOS EM HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES.

Curitiba

2012.

VALENTIM DA SILVA



POTENCIAIS FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO LENTA DE NITRATO BASEADOS EM HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE.

Tese apresentada como requisito parcial ao doutoramento em Química Inorgânica, iniciado em 27 de junho de 2008 no Programa de Pós Graduação em Química do Departamento de Química do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná – UFPR.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

Coorientador: Prof. Dr. Antonio S. Mangrich

Curitiba, 23 de Novembro de 2012.

Dedico aos meus filhos,

Caetano e Bernardo,

com todo carinho e amor.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Antônio Cornélio da Silva e Maria Francisca Kupick, pelas vivências e ensinamentos, que possibilitam, oportunizam, compreendem e contribuem com todo o apoio, carinho e amor.

Aos meus filhos, Caetano Bellé da Silva e Bernardo Valentim Milek e Silva, que transformam todos os nossos momentos em vivências mágicas, estimulantes, que fortificam, incentivam e encantam a minha vida, amo-os com todo o sentimento.

Aos meus irmãos: Verônica da Silva Pietta (*in memoriam*), Cristóvão da Silva, e Dolores da Silva, e a minha companheira, Célia Cristina Milek, os quais me dedicam carinho, amor e amizade, proporcionando momentos de eterno encantamento e respeito. Amo vocês de todo meu coração.

Ao Orientador Professor Dr. Fernando Wypych pela orientação e comprometimento com o processo de aprendizagem, com dedicação, respeito e pelas valiosas contribuições profissionais e principalmente pela valorosa amizade, que esteve sempre presente, a qual será constantemente lembrada e reconhecida na minha vida profissional e pessoal, muito abrigado.

Ao coorientador Professor Dr. Antônio Sávio Mangrich pela imensa colaboração, dedicação, valiosos ensinamentos, confiança, paciência e pelo grande amigo que se tornou.

Ao curso de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Paraná pela oportunidade e contribuição à formação acadêmica e pessoal, em especial ao Secretário Marcelino Câmara.

Aos professores do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná pelos valiosos ensinamentos, em especial aos professores Doutores Patrício Guillermo Peralta Zamora, Marcio Peres de Araujo, Gilberto Abate.

Em especial ao amigo Rafael Marangoni e ao amigo Eder Borges e aos demais colegas do LAQMA: Ademir, Aline, Ana, Fábio, Leandro, Marlon e Roger.

A Luis Omar Torres-Dorante do Centro de pesquisa de Hanninghof da YARA Internacional, Alemanha.

Ao Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos – LACAUT, em nome de Lilian e Mitsuka.

Ao Departamento de Ciências Exatas – Química da Universidade de São Paulo (ESALQ), em nome do Prof. Marcos Kamogawa.

Aos colegas do Setor Litoral da UFPR pelo apoio profissional, principalmente aos da câmara de Licenciatura em Ciências e de Agroecologia, que concederam 1 ano de licença das minhas atividades docentes para o desenvolvimento da parte experimental deste trabalho.

A todos os meus amigos, próximos ou distantes, pela amizade, companheirismo, lealdade e que de alguma forma colaboram comigo e com meus ideais, acreditando e contribuindo para transformar meus sonhos em realidade. Meu abraço fraterno e meu carinho especial a todos.

EPIGRAFE

"Na natureza, nada se cria, nada se perde, tudo se transforma."

Antoine Laurent de Lavoisier, 1760.

"Não é no silêncio que os homens se fazem, mas na palavra, no trabalho, na ação-reflexão. Mas, dizer a palavra não é privilégio de alguns homens. Precisamente por isto, ninguém pode dizer a palavra verdadeira sozinho..."

Paulo Freire, 1983.

RESUMO

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs), com fórmula geral $[M^{+2}_{1-x}M^{+3}_{x}(OH)_2]^{x-}(NO_3)_x.yH_2O$ (onde M^{2+} = Mg^{2+} ou Ca^{2+} e M^{3+} = Al^{3+} e/ou Fe^{3+}), foram sintetizados por co-precipitação em pH alcalino constante e investigados como potenciais fertilizantes de liberação lenta de nitrato. Os compostos obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise térmica (TGA e DTA). Após as caracterizações, os HDLs foram submetidos a testes de liberação de nitrato em solução de $NaHCO_3$ tamponado a pH 6,5 e água destilada (nessas condições íons de HCO_3^- e CO_3^{2-}, respectivamente, são as espécies esperadas para as trocas com íons de NO_3^-). Para os testes de liberação de NO_3^-, houve a formação da barreira iônica interlamelar durante o momento rápido de liberação de nitrato. Essas barreiras ocasionam um "bloqueio" dos íons de nitrato presentes nas regiões centrais dos espaços interlamelares das estruturas e, subsequentemente, trocas lentas e liberação gradativa destes íons. As trocas de nitrato com os íons HCO_3^- nos HDLs contendo Fe(III) estrutural, apresentaram menores taxas de liberação para a solução (< 15%) no momento rápido, e desta forma, maior potencial de liberação do íon no momento lento. Já, as trocas de nitrato com íons divalentes de CO_3^{2-} nos HDLs contendo Al(III) estrutural, apresentaram menor liberação para a solução, embora consideradas altas (> 63%) para o momento rápido. Os materiais sintetizados e investigados neste trabalho demonstraram grande potencial para serem utilizados como matrizes para fertilizantes de nitrato de liberação lenta.

Palavras-chave: Hidróxidos duplos lamelares. Intercalação de nitrato. Fertilizantes de liberação lenta.

ABSTRACT

Layered double hydroxides (LDHs), with the general formula $[M^{+2}_{1-x}M^{+3}_{x}(OH)_2]^{x-}(NO_3)_x.yH_2O$ (where M^{2+} = Mg^{2+} or Ca^{2+} e M^{3+} = Al^{3+} and/or Fe^{3+}), were synthesized by co-precipitation in constant alkaline pH and investigated as potential fertilizers of nitrate slow release. The obtained compounds were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermal analysis (TGA e DTA). After the characterizations, the LDHs were submitted to the tests of nitrate release in $NaHCO_3$ solution buffered at pH 6.5 and distilled water (under these conditions HCO_3^- and CO_3^{2-}, respectively, are the expected species to be exchanged by the NO_3^-ions). For the NO_3^- release tests, an interlayer ionic barrier was formed during the quick step of nitrate release. These barriers occasion a “blocking” of the nitrate ions presented in the interlayer central regions of the structure and subsequently, slow exchange and gradative release. The nitrate exchange with the ions HCO_3^- in the LDHs containing structural Fe(III) presented smaller release taxes to the solution (< 15%) in the quick moment, consequently, bigger potential to release ions in the slow moment. The nitrate exchange with the divalent ions CO_3^{2-}, in the LDHs containing structural Al(III) presented smaller release taxes to the solution (> 63%) in the quick moment. The materials synthesized and investigated in the present work have demonstrated great potential to be used as matrixes for slow release fertilizers of nitrate.

Keywords: layered double hydroxides, slow release fertilizers, intercalation, synthetic layered compounds.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação dos momentos de adubação em cultivares agrícolas 2

Figura 2. Parâmetros comumente utilizados nos compostos lamelares para a estrutura da Hidrotalcita do tipo 3R 7

Figura 3. Representação da Estrutura dos compostos lamelares do tipo HDL 9

Figura 4. Modelos estruturais possíveis para orientação do íon nitrato intercalado nos espaços interlamelares dos HDLs 13

Figura 5. Esquematização e foto do aparato utilizado para as sínteses dos HDLs 18

Figura 6. Difratogramas de Raios X dos compostos de HDL-MgFe em diferentes razões molares (M^{2+}/M^{3+}) obtidos no pH 9,5 constante..... 26

Figura 7. Difratogramas de raios X de HDL-Mg_4Fe_1 em valores de pH 6, 7, 8 e 9,5 28

Figura 8. Difratogramas de raios X do HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ em valores de pH 8, 9 e 10 30

Figura 9. Difratogramas de raios X do HDL-MgAl em diferentes razões molares em pH 10 31

Figura 10. Difratogramas de raios X dos compostos de Ca^{2+}/Fe^{3+} sintetizados em diferentes razões molares no pH 10 33

Figura 11. Difratogramas de raios X do HDL-Mg_4Fe_1 – pH = 9,5, HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ – pH = 10 e HDL-Mg_5Al_1 – pH = 10 35

Figura 12. Espectros de FTIR de HDL-Mg_3Fe_1, HDL-Mg_4Fe_1 e HDL-Mg_5Fe_1..... 39

Figura 13. Espectros de FTIR de HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ no pH 8, 9 e 10 41

Figura 14. Espectros de FTIR dos HDL-MgAl no pH 10 42

Figura 15. Curvas de análise térmica (TGA e DTA) para: a) HDL-Mg_3Fe_1, b) HDL-Mg_4Fe_1 e c) HDL-Mg_5Fe_1 44

Figura 16. Curvas de análise térmica (TGA e DTA) para: a) HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH 8), b) HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH 9) e c) HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH 10). 46

Figura 17. Curvas de análise térmica (TGA e DTA) para: a) HDL-Mg_3Al_1, b) HDL-Mg_4Al_1 e c) HDL-Mg_5Al_1 48

Figura 18. Representação do mecanismo de barreiras iônicas interlamelares (2ª fase) 52

Figura 19. Espécies presentes de H_2CO_3, HCO_3^- e CO_3^{-2} em relação ao pH da solução..... 54

Figura 20. Curvas de liberação de NO_3^- em solução de HCO_3^- para: 1) HDL-Mg_3Fe_1, 2) HDL-Mg_4Fe_1 e 3) HDL-Mg_5Fe_1, obtidos no pH = 9,5 56

Figura 21. Comparação entre as Curvas de liberação de NO_3^- em solução de HCO_3^- para: 1) HDL-Mg_3Fe_1, 2) HDL-Mg_4Fe_1 e 3) HDL-Mg_5Fe_1, obtidos no pH 9,5 57

Figura 22. Curvas de liberação de NO_3^- em solução de HCO_3^- para: 4) HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH 8, 5) HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH 9) e 6) HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH 10)..... 59

Figura 23. Comparação entre as curvas de liberação de NO_3^- em solução de HCO_3^- para: 4) HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH 8); 5) HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH 9) e 6) HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH 10)..... 60

Figura 24. Curvas de liberação de NO_3^- em solução de HCO_3^- para: 7) HDL-Mg_3Al_1; 8) HDL-Mg_4Al_1 e 9) HDL-Mg_5Fe_1, todos obtidos no pH 10... 62

Figura 25. Comparação entre as curvas de liberação de NO_3^- em solução de HCO_3^- para: 7) HDL-Mg_3Al_1; 8) HDL-Mg_4Al_1 e 9) HDL-Mg_5Al_1..... 63

Figura 26. Comparação entre as curvas de liberação de NO_3^- em solução de HCO_3^- para: 2) HDL-Mg_4Fe_1 (pH 9,5); 6) HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH 10) e 9) HDL-Mg_5Al_1 (pH 10) 64

Figura 27. Curvas de liberação de NO_3^- em água para: 1) HDL-Mg_3Fe_1, 2) HDL-Mg_4Fe_1 e 3) HDL-Mg_5Fe_1, obtidos no pH = 9,5..... 68

Figura 28. Comparação entre as curvas de liberação de NO_3^- em água para: 1) HDL-Mg_3Fe_1, 2) HDL-Mg_4Fe_1 e 3) HDL-Mg_5Fe_1, todos obtidos no pH 9,5 70

Figura 29. Curvas de liberação de NO_3^- em água para: 4) HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH 8), 5) HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH 9) e 6) HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH 10)..... 71

Figura 30. Comparação entre as curvas de liberação de NO_3^- em água para: 4) HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH 8), 5) HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH 9) e 6) HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH 10)..... 72

Figura 31. Curvas de liberação de NO_3^- em água para: 7) HDL-Mg_3Al_1, 8) HDL-Mg_4Al_1 e 9) HDL-Mg_5Al_1, todos obtidos no pH 10 74

Figura 32. Comparação entre as curvas de liberação de NO_3^- em água para: 7) HDL-Mg_3Al_1, 8) HDL-Mg_4Al_1 e 9) HDL-Mg_5Al_1 75

Figura 33. Comparação entre curvas de liberação de NO_3^- em água para: 2) HDL-Mg_4Fe_1 (pH 9,5); 6) HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH 10) e 9) HDL-Mg_5Al_1 (pH 10) 78

Figura 34. Comparação entre as curvas de liberação de NO_3^- em A) solução de $NaHCO_3$ tamponado a pH 6,5 e B) água destilada para 2) HDL-Mg_4Fe_1 (pH 9,5); 6) HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH 10) e 9) HDL-Mg_5Al_1 (pH 10) 79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Fertilizantes nitrogenados convencionais mais utilizados nos sistemas agrícolas e o percentual de nitrogênio presente 2

Tabela 2. Raios iônicos dos principais cátions e ânions utilizados em sínteses de HDLs 10

Tabela 3. Combinações de cátions di e trivalentes para as sínteses dos HDLs..... 12

Tabela 4. Parâmetros de rede estruturais para os HDLs 37

Tabela 5. Bandas de absorção de nitrato em HDLs 39

Tabela 6. Formulas e MM, CTA e teores químicos dos HDLs sintetizados..... 50

Tabela 7. Momento rápido (*A*) e momento lento (*D*) de liberação de NO_3^- em solução de HCO_3^- tamponado em pH = 6,5 por 150 horas 66

Tabela 8. Liberação rápida (*A*) e lenta (*D*) de NO_3^- em água destilada por 72 horas. 76

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 1

1.1 USO DE FERTILIZANTES NITROGENADOS NO BRASIL 1

1.2 FERTILIZANTES NITROGENADOS DE LIBERAÇÃO LENTA 4

1.3 COMPOSTOS LAMELARES COMO TROCADORES ANIÔNICOS 6

1.3.1 Hidróxidos Duplos Lamelares - HDLs 8

1.3.2 Método de obtenção dos HDLs por co-precipitação a pH alcalino constante 11

1.3.3 Composições químicas das estruturas lamelares dos HDLs 12

1.3.4 Troca e orientações dos ânions no espaço interlamelar dos HDLs 13

1.4 APLICAÇÃO DAS ESTRUTURAS LAMELARES COMO FERTILIZANTE DE NITRATO DE LIBERAÇÃO LENTA 14

2 OBJETIVOS GERAIS 16

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 16

3 MATERIAIS E MÉTODOS 17

3.1 SÍNTESES DE HDLs 17

3.2 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX) 18

3.3 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR) 19

3.4 CARACTERIZAÇÃO POR ANÁLISE TÉRMICA 19

3.5 ANÁLISES QUÍMICAS E EXPERIMENTOS DE LIBERAÇÃO DE NITRATO 20

3.6 MODELO MATEMÁTICO APLICADO PARA OBTENÇÃO DAS CURVAS DE LIBERAÇÃO DE NO_3^- 22

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 24

4.1 MÉTODO DA CO-PRECIPITAÇÃO A pH ALCALINO CONSTANTE PARA A OBTENÇÃO DOS HDLs COM NITRATO INTERCALADO 24

4.2 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) 25

4.2.1 Caracterização por DRX para o HDL-MgFe em diferentes razões molares no pH = 9,5 25

4.2.2 Caracterização por DRX do HDL-Mg_4Fe_1 em diferentes valores de pH 28

4.2.3 Caracterização por difração de raios X de HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ no pH 8, 9 e 10 29

4.2.4 Caracterização por difração de raios X do HDL-MgAl em diferentes razões molares no pH 10 31

4.2.5 Caracterização por difração de raios X de HDL-CaFe em diferentes razões molares no pH 10 33

4.2.6 Comparação das caracterizações por difração de raios X das melhores ordens estruturais dos HDLs obtidos pelas diferentes combinações de M^{2+}/M^{3+} e dos valores de pH 34

4.2.7 HDLs para sequência das caracterizações e verificação dos parâmetros de rede estruturais 36

4.3 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR) 38

4.3.1 Caracterização por FTIR para HDL-MgFe 39

4.3.2 Caracterização por FTIR para HDL-MgAlFe 40

4.3.3 Caracterização por FTIR para HDL-MgAl 41

4.4 MEDIDAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA E DTA) DOS HDLs 42

4.4.1 Medidas de análise térmica (TGA e DTA) de HDL-MgFe 43

4.4.2 Medidas de análise térmica (TGA e DTA) de HDL-MgAlFe 45

4.4.3 Medidas de análise térmica (TGA e DTA) de HDL-MgAl 47

4.5 ESTEQUIOMETRIAS PROPOSTAS PARA OS HDLs SINTETIZADOS 49

4.6 MECANISMOS DE TROCA DE NITRATO EM HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES – HDLs 51

4.7 LIBERAÇÃO DE NITRATO EM SOLUÇÃO 53

4.8 CURVAS DE LIBERAÇÃO DE NITRATO EM SOLUÇÃO DE $NaHCO_3$ TAMPONADO A pH= 6,5 55

4.8.1 Curvas de liberação de NO_3^- em solução de HCO_3^- para HDL-MgFe 55

4.8.2 Curvas de liberação de NO_3^- em solução de HCO_3^- para HDL-MgAlFe 58

4.8.3 Curvas de liberação de NO_3^- em solução de HCO_3^- para HDL-MgAl 61

4.8.4 Curvas de liberação de NO_3^- em solução de HCO_3^- tamponado a pH = 6,5 para comportamento de HDL-Mg_4Fe_1, HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ e HDL-Mg_5Al_1 64

4.9 CURVAS DE LIBERAÇÃO DE NITRATO EM ÁGUA DESTILADA 67

4.9.1 Curvas de liberação de NO_3^- em água para HDL-MgFe 67

4.9.2 Curvas de liberação de NO_3^- em água para HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ 70

4.9.3 Curvas de liberação de NO_3^- em água para HDL-MgAl 73

4.9.4 Curvas de liberação de NO_3^- em água para HDL-Mg_4Fe_1 - pH = 9,5; HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ – pH = 10 e HDL-Mg_5Al_1 – pH = 10. 77

4.10 CURVAS DE COMPORTAMENTO DE LIBERAÇÃO DE NITRATO OBTIDAS EM DUAS SOLUÇÕES COM ÍONS MONOVALENTES E DIVALENTES 78

5. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS 81

6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS 83

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 84

8. ANEXO I - Relação e conceitos das disciplinas cursadas. 91

9 ANEXO II – Artigos submetidos 92

1 INTRODUÇÃO

1.1 USO DE FERTILIZANTES NITROGENADOS NO BRASIL

Atualmente, muitas preocupações que envolvem o ecossistema global estão relacionadas aos sistemas agrícolas: suficiência na produção de alimentos, manejo agrícola sustentável, escassez e poluição das águas, degradação dos solos e principalmente sua poluição, as quais estão relacionadas à aplicação excessiva de fertilizantes nitrogenados.

Segundo Raij (1991), as condições desfavoráveis mais frequentes nos solos brasileiros são a acidez excessiva e a baixa carga nutricional, que podem ser supridas pelas técnicas de correção da acidez e de reposição de nutrientes, através de manejos de rotação de culturas e pelos fertilizantes agrícolas. Essa última condição é fundamentada pelo desenvolvimento tecnológico da agricultura científica que, ao longo dos anos, tem melhorado os métodos e técnicas, permitindo que os solos impróprios à agricultura e/ou desgastados se tornem produtivos, de forma que tenham as condições restauradas e a produtividade potencializada.

No Brasil, existe uma preocupação nos meios agrícolas com o uso indiscriminado dos fertilizantes nitrogenados convencionais que, atualmente, têm suas formulações baseadas principalmente em nitrogênio, nutriente essencial para o crescimento das plantas (Raij, 1991).

Os formulados de fertilizantes nitrogenados são compostos por formas solúveis e/ou voláteis de nitrogênio (NO_3^- e/ou NH_4^+) (Yamada et al., 2007), que são as principais espécies iônicas assimiladas pelas plantas (Beavers, 1999). Um dos problemas decorrentes do uso desses fertilizantes é que as quantidades totais desses nutrientes, na forma de íons, não ficam disponíveis por tempos prolongados para o suprimento nutricional gradativo das plantas. Esse comportamento demonstra baixa (~50%) eficiência total (Wu et al., 2008a), em relação à proporção do N aplicado. O nitrogênio na forma de nitrato, formado preferencialmente em condições agrícolas entre pH 6 e 6,5, apresenta um comportamento extremamente móvel no solo, sendo facilmente lixiviado, um dos fatores atribuído as partículas do solo, por não possuírem ou apresentarem baixa capacidade de troca aniônica – CTA (Torres-Dorante, 2008). De acordo com Bull (2000), a forma de nitrogênio disponibilizada e absorvida pelas plantas é dependente de fatores do sistema, como atividade dos microorganismos, temperaturas, índice pluviométrico, tipos de solos e as suas interações dinâmicas nesses ambientes.

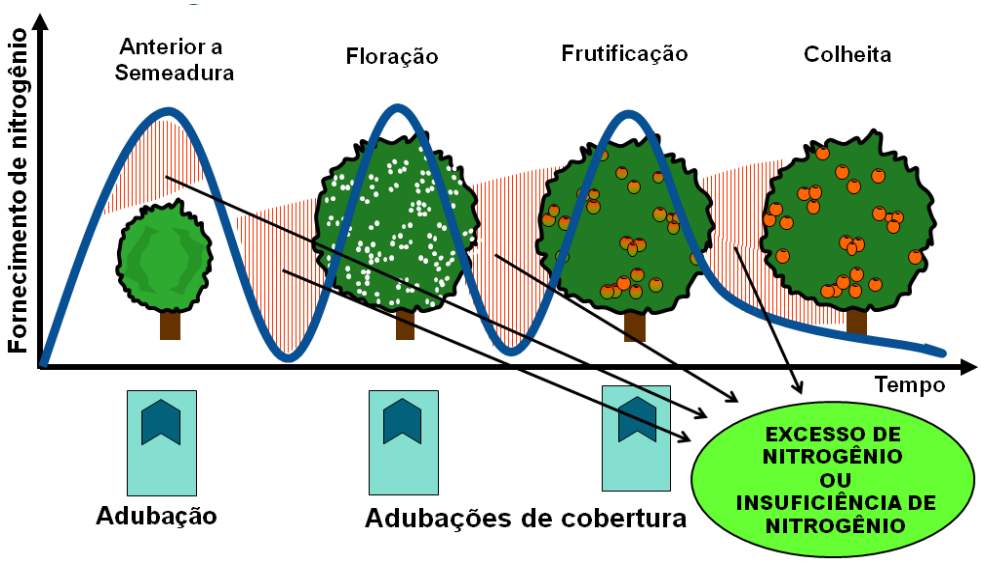
A tabela 1 apresenta alguns dos principais fertilizantes nitrogenados convencionais utilizados para suprir as necessidades das plantas nas formas de nitrato e/ou amônio.

Tabela 1. Fertilizantes nitrogenados convencionais mais utilizados nos sistemas agrícolas e o percentual de nitrogênio presente

Fertilizante/Adubo	Formula	% de N
Uréia	$CO(NH_2)_2$	45
Sulfato de Amônio	$(NH_4)_2SO_4$	21
Nitrato de Sódio (Salitre do Chile)	$NaNO_3$	16
Nitrato de Potássio	KNO_3	13
Nitrato de Amônia	NH_4NO_3	34
Nitrocálcio	$NH_4NO_3 + CaCO_3$	27
Sulfonitrato de amônio	$NH_4NO_3 + (NH_4)_2SO_4$	26
Fosfato Monoamônico - MAP	$NH_4H_2PO_4$	10
Fosfato Diamônico - DAP	$(NH_4)_2HPO_4$	16
Fertilizantes Orgânicos	-	1 - 7

Fonte: Pauletti, 2004.

Ressalta-se, ainda, que existe uma competição aniônica na solução do solo, que é determinada pela retirada das plantas e pela concentração no sistema, que está sujeita à volatilização, erosão e lixiviação. Ainda, como demonstrado na figura 1, considera-se um desafio a ser superado, a forma como os fertilizantes nitrogenados são disponibilizados no sistema agrícola.



Fonte : adaptado de WU et al. (2008) e ENTRY et al. (2008).

Figura 1. Representação dos momentos de adubação nitrogenada em espécies agrícolas.

A linha azul, na figura 1 representa o comportamento da adubação com os fertilizantes nitrogenados convencionais em diferentes momentos. No primeiro momento (adubação de semeadura), as listras vermelhas representam o excesso no fornecimento de nitrogênio na fase inicial, acreditando-se que seja muito acima da capacidade de absorção das plantas e de retenção do solo para o nitrato, elemento de estudo proposto para esse trabalho. Durante o ciclo de crescimento da planta, a aplicação da adubação nitrogenada pode ocorrer em vários momentos, denominados de adubação de cobertura. Essas adubações são realizadas para suprir sintomas de deficiência ou necessidades específicas das plantas (florada, formação de sementes e/ou frutos). Nesses momentos, também podem ocorrer doses superiores à necessidade das plantas, representadas também por listras vermelhas entre elas. No segundo momento (adubação de cobertura), as listras vermelhas, entre uma fase e outra, representam uma condição de déficit de nitrogênio, onde as plantas podem estar em período de desenvolvimento e apresentar nesses momentos deficiências de nutrientes prejudicando o pleno desenvolvimento e a potencialidade.

Pelo fato de as principais fontes de fertilizantes convencionais, com base em nitrogênio, não apresentarem a forma requerida pelas plantas, ainda temos outros agravantes. Como o íon NO_3^- é muito móvel e facilmente percolável no solo, pode ser lixiviado para as águas subterrâneas, ocorrendo, assim a contaminação desses reservatórios. Esse efeito é devido à deficiência de materiais e/ou compostos com capacidade de reter esses íons em grandes quantidades no solo. Por essa situação, no sistema agrícola, as doses de fertilizantes nitrogenados aplicadas são excessivamente altas, assegurando assim a alta produtividade dos cultivares (Amate-Ureña et al., 2011). Esse inconveniente gera um dilema: permanecer com níveis elevados, o que poderia ser irresponsabilidade ambiental ou diminuir significativamente a entrada de nitrogênio no sistema agrícola, o que pode resultar em queda na produtividade das culturas.

O excedente de nitrogênio aplicado na agricultura é um dos fatores de contaminação de águas (Köhler et al., 2006; Hosni et al., 2008; Olfs et al., 2009; Amate-Ureña et al., 2011). Ainda, o transporte de nitrogênio pelas águas de superfície tem demonstrado ser uma das causas de eutrofização nos lagos e rios, os quais, acumulando esse nutriente, estimulam o desenvolvimento de algas e plantas no sistema aquático, criando condições que interferem na diversidade de plantas e na população de animais. O acúmulo de nitrogênio em altas concentrações nas águas utilizadas para o consumo humano podem ocasionar doenças (Komarneni et al., 2003).

Amate-Ureña et al. (2011) ressalta que os danos ambientais ocasionados pelo uso indiscriminado dos atuais fertilizantes nitrogenados convencionais não se limitam a contaminar as águas de superfícies e subterrâneas, mas também, contribuem com a emissão de gases para a atmosfera, como o óxido nitroso, ocasionando consequentemente mudanças climáticas e no ecossistema. Nessa perspectiva, Hosni et al. (2008) ressalta a importância no desenvolvimento de novas tecnologias que permitam a integração regular da disponibilização de nitrogênio na forma absorvível pelas plantas e a sua disposição no sistema, minimizando os impactos ambientais.

É premente a necessidade de conciliar a liberação desse nutriente no sistema agrícola de acordo com a capacidade de retenção de cada solo e de absorção de cada cultivar. Essa prática, ainda permite assegurar a aplicação de recursos econômicos assegurando e a produtividade agrícola, utilizando quantidades seguras e adequadas de nitrogênio. Desta forma, busca-se aprimoramento técnico cientifico para potencializar a produção agrícola e preservar as águas de superfície e subterrâneas e os recursos naturais como um todo.

1.2 FERTILIZANTES NITROGENADOS DE LIBERAÇÃO LENTA

As novas tendências demonstram uma tecnologia menos agressiva ao meio ambiente e mais eficiente no método de reposição de nutrientes, derivando das mesmas os chamados fertilizantes de liberação lenta (Beavers, 1999; Bull, 2000; Mangrich et al., 2001; Wu et al., 2008b; Fukamachi et al., 2007; Torres-Dorante, 2007; Entry et al.,2008; Nicolini, et al., 2009). Essa nova tendência de liberação lenta vem amenizar o consumo exagerado dos fertilizantes convencionais e minimizar a poluição ambiental (Wu et al., 2008a), tendo, ainda, o foco principal em manter ativo o ingrediente determinado em níveis ótimos de concentração por períodos prolongados de tempo (Amate-Ureña et al., 2011).

Os fertilizantes de liberação lenta são escolhidos pela possibilidade de disponibilizar os elementos essenciais às plantas, gradativamente, durante os períodos de cultivo. As características predominantes destes compostos são a biocompatibilidade, a ausência de toxidez, a biodegradabilidade e a presença em sua composição de elementos essenciais às plantas (Entry et al., 2008; Wu et al., 2008a). Essas características os tornam potencialmente úteis em solos áridos, desérticos e ainda para regiões com altos índices pluviométricos (Wu et al., 2008a), mas também, demonstram capacidade de ampliar o potencial das regiões que já fazem práticas agrícolas. Das inúmeras vantagens citadas,

destaca-se a redução do número de aplicações dos fertilizantes, diminuindo o custo das atividades agrícolas e, ainda, aumentando a prevenção ambiental pelos menores níveis de lixiviações de íons, principalmente o íon nitrato (Amate-Ureña et al., 2011).

Segundo Wu et al. (2008a), o processo de liberação dos elementos, em função das dinâmicas de troca iônica e da degradação destes compostos é dependente de características de cada solo. Fatores relevantes como: pH; temperatura; atividade dos microorganismos; composição química e mineralógica vão interferir na disponibilização dos nutrientes para a solução do solo (Entry et al., 2008), favorecendo o processo de absorção pelas plantas e minimizando as perdas dos elementos que possam comprometer ou causar toxidade ao meio ambiente.

Os processos de sorção e dessorção de nitrogênio aplicados aos solos pelos fertilizantes nitrogenados de liberação lenta, podem apresentar impactos positivos, além da redução de lixiviação e/ou volatilização, como também, por comportarem-se como tampões no solo, liberando o nutriente gradativamente. Esse processo é de extrema importância quando direcionado para o comportamento do nitrogênio utilizado pelas plantas, principalmente na forma de íons nitrato. A incorporação/liberação de nitrogênio no sistema agrícola é dependente de fatores como a composição do solo e o comportamento do mesmo, que ocorre através das interações entre a matéria orgânica e os mecanismos de complexação. Depende ainda da presença de argilominerais, os quais possuem capacidade de troca catiônica (CTC) (Torres-Dorante, 2007), propriedade essa encontrada predominantemente nos solos brasileiros. Dessa forma, a eficiência dos fertilizantes de liberação lenta pode aumentar em solos com altos teores de argila (Beavers, 1999; Entry et al., 2008), principalmente em solos intemperisados que possuem argilas de baixa atividade e com cargas dependentes de pH.

Dentro deste cenário agrícola e da presente realidade tecnológica no meio agronômico é que se busca, através de materiais com estruturas lamelares, suprir com nutrientes essenciais às plantas durante todo o seu ciclo de crescimento. Isso, sem causar picos no sistema com excessos ou deficiências de fertilizantes ou deficiências dos mesmos. Atendendo a essa expectativa, os compostos do tipo hidróxidos duplos lamelares (HDLs), intercalados com íons nitrato, podem possibilitar a liberação desse íon lentamente, que ocorre por processos de troca aniônica com outros ânions presentes no sistema do solo, principalmente CO_3^{2-}, HCO_3^-, $H_2PO_4^-$, SO_4^{2-} e Cl^- (Tongamp et al., 2008). Segundo Torres-dorante et al., (2009), a combinação correta de metais envolvidos na estrutura dos HDLs

poderá ocasionar liberação gradativa dos íons intercalados (nutrientes) e, desta forma, atender às necessidades das plantas durante um maior período de desenvolvimento.

Uma função adicional para o uso dos HDLs é a possibilidade das trocas iônicas serem reversíveis. Isso permite que no sistema de solos tenhamos estruturas com capacidade de troca aniônica em diversos momentos durante o crescimento das plantas, admitindo ainda que se desenvolvam no seu máximo potencial, sem sofrer escassez de nutrientes ou por doses elevadas de fertilizantes convencionais. Além disso, após incorporação nos solos, os HDLs podem adsorver nitrato de fertilizantes solúveis, fixando-o no solo (Beavers, 1999; Bull, 2000; Komarneni et al., 2003; Torres-Dorante et al., 2007; Olfs et al., 2009; Amate-Ureña et al., 2011).

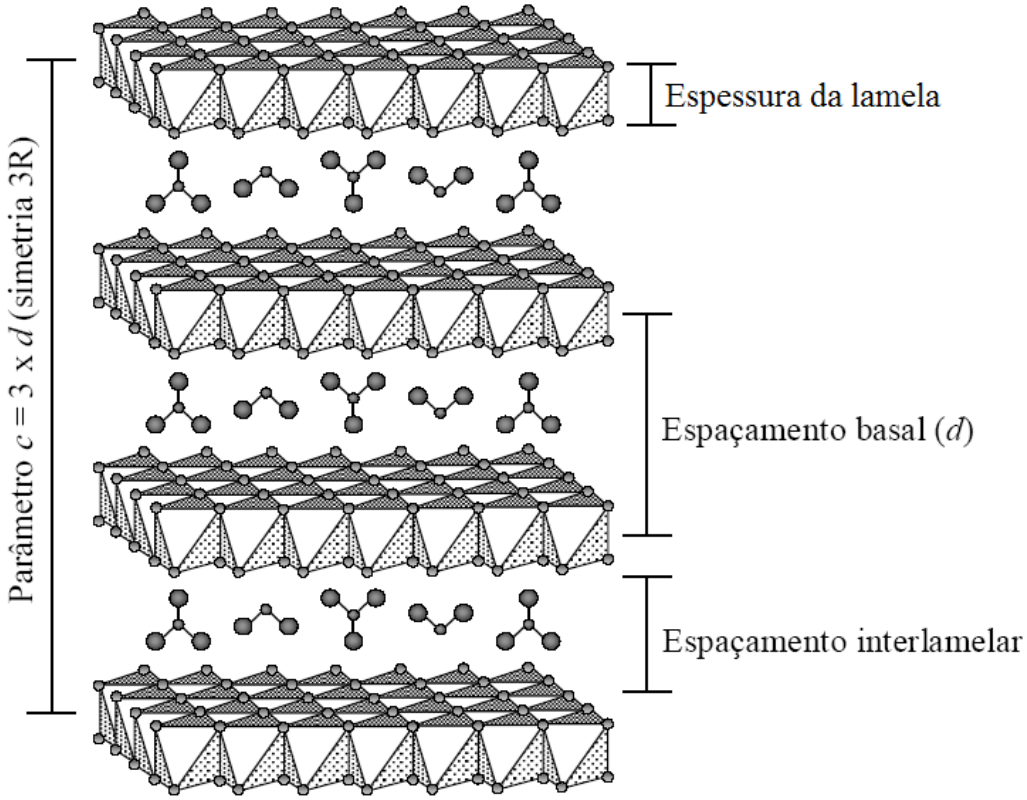
É importante enfatizar que há vários íons ou moléculas capazes de serem intercalados nas estruturas dos HDLs, com diferentes aplicações, sendo comumente encontradas na literatura especializada: fertilizantes de liberação lenta (Olanrewaju et al., 2000; Komarneni et al., 2003; Tongamp et al., 2008); ativos biológicos (Khan et al., 2002); adsorvente de herbicidas do tipo 2,4-diclorofenoxiacetato (Chao et al., 2008) e condicionadores de solos (Torres-Dorante et al., 2009). Além disso, podem ser realizadas funcionalizações das superfícies com ácidos carboxílicos (Wypych et al., 2005), intercalação de espécies com atividade catalítica (Nakagaki et al., 2005; Arízaga et al., 2009) e aplicação desses compostos em materiais multifuncionais poliméricos (Marangoni, 2009), adsorventes e trocadores aniônicos (Chitrakar et al., 2007; Gillman et al., 2008; Olfs et al., 2009; Chitrakar et al., 2011; Woo et al., 2011), além de outros.

1.3 COMPOSTOS LAMELARES COMO TROCADORES ANIÔNICOS

Os compostos lamelares pertencem a uma classe especial de materiais, na qual os cristais são construídos a partir do empilhamento de unidades conhecidas como lamelas. Essas unidades são ligadas umas às outras através de forças fracas ou de interações eletrostáticas entre os íons interlamelares (Guimarães et al., 2000). Uma importante característica dos compostos lamelares é a habilidade em reter espécies químicas com cargas elétricas compatíveis com as de suas lamelas.

De acordo com a descrição de Rives et al. (1999), os materiais com estrutura lamelar são sólidos bidimensionais que possuem átomos firmemente ligados entre si, formando lamelas, as quais são ligadas por forças fracas. A região de interação fraca entre

as lamelas é conhecida como espaçamento interlamelar ou lacuna de van der Waals (fig. 2).



Fonte: Adaptado de Rives et al., 1999.

Figura 2. Parâmetros comumente utilizados nos compostos lamelares para a estrutura da Hidrotalcita do tipo 3R

Os compostos lamelares podem ser classificados de acordo com a sua natureza elétrica: os carregados negativamente (argilominerais), que sofrem reações de troca catiônica; os neutros (hidróxidos simples lamelares) e os que são carregados positivamente (hidróxidos duplos lamelares - HDLs), os quais sofrem reações de troca aniônica (Arizaga et al., 2007). Assim, como ocorre com a liberação de cátions em argilominerais do tipo 2:1, para o sistema agrícola, a reposição de ânions como o íon NO_3^-, principal forma de nitrogênio absorvida pelas plantas, depende das propriedades dos HDLs demonstram grande potencial de aplicabilidade nestes sistemas.

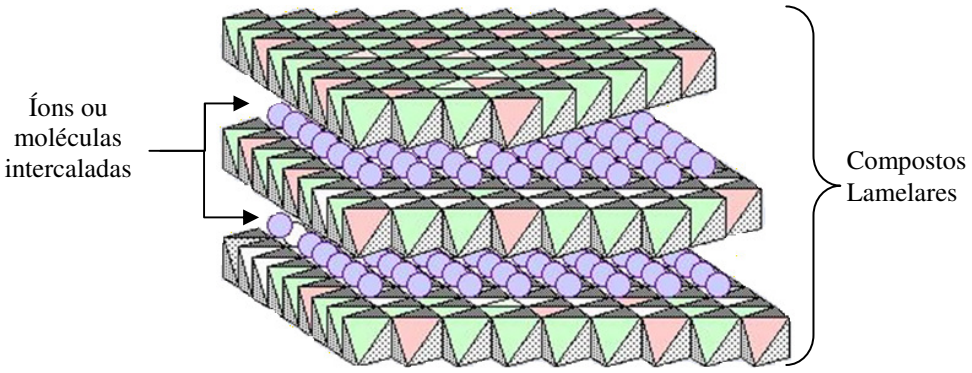
Na realidade, dentre os grupos de compostos lamelares trocadores aniônicos, os HDLs são os mais estudados, principalmente devido à sua diversidade. As sínteses que retratam as propriedades, as composições e modificações químicas de superfície, bem como a aplicação, são resultados que se destacam em alguns trabalhos (Reichle, 1986;

Beavers, 1999; Bull; 2000; Guimarães et al., 2000; Xu et al., 2001; Komarneni et al., 2003; Xiu-Mei et al., 2006; Arizaga et al., 2007; Torres-Dorante, 2007; Gillman et al., 2008; Arizaga et al., 2008a; Wu et al., 2008b; Olfs et al., 2009; Marangoni et al., 2009; Torres-Dorante et al., 2009).

1.3.1 Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs)

A primeira estrutura de hidróxido duplo lamelar (HDL) a ser encontrada na natureza foi em 1915, um mineral do grupo dos feldspatos, que foi denominado de Manasseita, nome esse dado em homenagem ao seu descobridor Manasse. Posteriormente, Manasse propôs a primeira formulação ($[Mg_6Al_2(OH)_{16}](CO_3).4H_2O$) ao composto mais comum destas, a hidrotalcita (Khan et al., 2002). O termo hidróxido duplo lamelar ou hidróxido do tipo hidrotalcita (HTL) são usados para designar compostos lamelares sintéticos ou naturais, com dois ou mais tipos de cátions metálicos nas lamelas principais, com hidratação nos domínios interlamelares, os quais contem espécies aniônicas (Beavers, 1999; He et al., 2006).

As principais estruturas sintéticas derivadas de compostos de HDLs são referenciadas nas estruturas do mineral brucita ($Mg(OH)_2$). Na Brucita os íons Mg^{2+} são coordenados octaédricamente a seis hidroxilas, as quais se ligam umas às outras, formando lamelas bidimensionais que se empilham ao longo do eixo basal. Cada hidroxila é ligada a 3 cátions metálicos, resultando numa lamela em equilíbrio eletrostático. Essas estruturas permitem, entretanto, que os cátions de Mg^{2+} sejam parcialmente substituídos isomorficamente pelos cátions trivalentes (M^{3+}) e, consequentemente, formando nessas estruturas a capacidade de troca aniônica (CTA). Essas substituições isomórficas nas lamelas geram um residual de carga positiva. Lamelas essas, que não conseguem satisfazer o princípio de valências eletrostáticas de Pauling (1929) e passam a exigir a presença de ânions interlamelares para compensar o residual de carga positiva resultante do desbalanceamento de cargas (Arizaga et al., 2007). As lamelas hospedeiras do HDL são polihidroxicátions bidimensionais e como na brucita, as unidades octaédricas compartilham vértices com três octaedros adjacentes, formando uma lamela bidimensional infinita (He et al., 2006; Marangoni, 2009). Essas estruturas são normalmente representadas como na figura 3.



Fonte: Adaptado de Forano, 2004.

Figura 3. Representação da Estrutura dos compostos lamelares do tipo HDL

As estruturas são apresentadas por formulas generalizadas. Para os HDLs a representatividade é designada pela formula geral $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2A^{n-}_{x/n}.yH_2O$, (Beavers, 1999; Khan et al., 2002; Arízaga et al., 2008; Gillman at al., 2008; Olfs et al., 2009; Marangoni, 2009), onde:

M^{2+} = aos cátions divalentes de: Mg, Ni, Zn, Cu, Co, Mn, Fe e Ca;

M^{3+} = aos cátions trivalentes de: Al, Fe, Cr, Co, Mn, Ni, Sc, Ga, La, V, Sb, Y e In;

A^{n-} = CO_3^{2-}, HCO_3^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, Cl^- e outros ânions ou compostos orgânicos.

Esses grupos de compostos lamelares apresentam estruturas que possuem ligações covalentes ao longo das direções cristalográficas "*a*" e "*b*", e que se empilham na direção do eixo "*c*" (direção basal). As lamelas empilhadas são unidas por interações fracas tipo forças de Van der Waals e forças eletrostáticas (Crepaldi et al., 1998; Guimarães et al., 2000), enquanto que as ligações internas das lamelas são do tipo covalente (Arizaga et al., 2007).

A propriedade dos HDLs de adsorver ânions orgânicos bem como ânions inorgânicos é que tem atraído a atenção de muitas áreas tecnológicas (Olanrewaju et al., 2000; Khan et al., 2002; Komarneni et al., 2003; Nakagaki et al., 2005; Wypych et al., 2005; Chitrakar et al., 2007; Arízaga et al., 2008a; Arízaga et al., 2009; Gillman et al., 2008; Marangoni, 2009; Olfs et al., 2009; Tongamp et al., 2008; Torres-Dorante et al., 2009; Chitrakar et al., 2011; Woo et al., 2011). A grande relevância destes compostos está na capacidade das estruturas apresentarem certa estabilidade e flexibilidade em diferentes sistemas com propriedades totalmente distintas.

Os HDLs podem ser sintetizados com ampla diversidade de composição química, gerando um imenso número de compostos, com variedade de metais M^{2+}/M^{3+} (Khan et al., 2002). Afirma-se que as possibilidades de síntese para esse tipo de estrutura estão relacionadas principalmente pela semelhança de raio iônico entre os íons M^{2+} e M^{3+},

podendo ocasionar substituições isomórficas, semelhança essa que respeita uma relação aproximada de $0,2 \geq x \leq 0,4$ (He et al., 2006). Em alguns casos é possível serem obtidas combinações com M^{+}/M^{3+} e M^{2+}/M^{4+}, com diferentes ânions intercalados. Isso demonstra que existem estruturas lamelares que são consideradas exceções, que possuem em suas lamelas cátions monovalentes (Ulibarri et al., 1990), e tetravalentes (Chitrakar et al., 2007), desta forma determinando que a formação das lamelas não está somente relacionada à valência catiônica mas a outros fatores, como o raio iônico.

Na tabela 2 podemos observar alguns dos principais íons (cátions e ânions) e seus respectivos raios iônicos utilizados nas sínteses de HDLs, os quais permitem pequenas variações na diversidade de composições dessas estruturas (Pauling, 1929).

Tabela 2. Raios iônicos dos principais cátions e ânions utilizados em sínteses de HDLs

Íons	Elemento	Forma iônica	Raio Iônico
Cátions	Magnésio	Mg^{2+}	0,66 Å
	Cálcio	Ca^{2+}	0,99 Å
	Ferro	Fe^{3+}	0,64 Å
	Alumínio	Al^{3+}	0,51 Å
Ânions	Nitrato	NO_3^-	2,40 Å
	Bicarbonato	HCO_3^-	1,78 Å
	Carbonato	CO_3^{2-}	2,45 Å

Fonte: Beavers, 1999; Xu et al., 2001

Os cátions são responsáveis pela formação da lamela e a troca de M^{2+} por M^{3+} gera as cargas líquidas positivas e consequentemente, apresentam a capacidade de troca aniônica (CTA). Sendo que a densidade de carga é dependente do aumento do teor de íons M^{3+} presentes na estrutura. Os valores de CTA para os HDLs, mais comumente encontrados são entre 200 e 450 meq/100g de CTA, enquanto, comparativamente, a capacidade de troca catiônica (CTC) dos argilominerais apresenta referenciais máximos de 150 meq/100g de CTC (Bull, 2001).

Os ânions acomodados nas regiões interlamelares podem exibir movimentos de liberdade, apresentando potencial de troca aniônica.

São vários os números de sínteses e técnicas empregadas com sucesso na obtenção dos HDLs, sendo o mais comumente utilizado o método de co-precipitação a pH alcalino constante (Hosni et al. 2008; Marangoni, 2009).

1.3.2 Método de obtenção dos HDLs por co-precipitação a pH alcalino constante

O método de co-precipitação em meio básico com a adição de soluções alcalinas a pH constante é o mais comum para a obtenção dos HDLs (Olfs et al., 2009) em pequenas e grandes escalas (He et al., 2006). Um vasto número de diferentes compostos lamelares, com composições químicas variadas, tem sido obtido (Khan et al., 2002) e demonstrado por este método em recentes trabalhos (Arizaga et al., 2007; Torres-Dorante et al., 2009; Woo et al., 2011). O benefício deste método é que as variáveis de temperatura, pressão, pH, concentração, sais metálicos e espécies aniônicas podem ser controlados independentemente do tempo de duração do processo de precipitação (Olfs et al., 2009). Essas variações influenciam nas características químicas e físicas dos compostos, potencializando as estruturas para possíveis novas aplicações.

As estruturas de HDLs obtidas pelo método de co-precipitação em meio básico a pH constante, em solução aquosa de M^{2+} (de um ou mais M^{2+}) e M^{3+} (de um ou mais M^{3+}) contendo o ânion que se pretende incorporar nos espaços interlamelares, são utilizadas como precursoras, sendo essa a rota preferencial para a obtenção de compostos com ânions orgânicos intercalados em HDLs, os quais são difíceis de se obter por outros métodos (He et al., 2006).

Para assegurar simultaneamente a precipitação de dois ou mais cátions na composição das estruturas, com o ânion de interesse intercalado, é necessário realizar as sínteses sob condições de supersaturação aniônica, geralmente alcançadas pelo controle do pH da solução, o qual tem que ser igual ou superior ao pH de precipitação dos (hidro)óxidos dos metais isolados. Em geral, a precipitação dos compostos acontece com a adição lenta da mistura das soluções salinas contendo os metais di e tri valentes, na relação desejada, em um recipiente contendo o ânion a ser intercalado.

Uma segunda solução básica é adicionada simultaneamente para manter o pH no valor necessário à formação das estruturas lamelares contendo os cátions metálicos. O monitoramento da titulação para o pH poderá ser efetuado manualmente ou automaticamente. O ânion a ser intercalado nos espaços interlamelares deverá estar presente em excesso e demonstrar grande afinidade com as estruturas, com os cátions metálicos, que estão sendo propostos. Preferencialmente, já se utiliza os sais metálicos do ânion que se pretende obter nas estruturas.

A principal vantagem desse método é que em muitos casos permite um controle cuidadoso da densidade de carga (razão M^{2+}:M^{3+}) dos HDLs por meio de um controle

preciso da solução de pH, além da obtenção de materiais com alta cristalinidade (He et al., 2006).

O pH tem demonstrado ser determinante nas sínteses de obtenção das estruturas de compostos lamelares, principalmente para os HDLs. Convencionalmente, para o método de co-precipitação, manter o pH constante, nas condições ótimas de obtenção de cada combinação de estrutura, geralmente, produz partículas maiores e de melhor cristalinidade do que as sínteses com pH variável.

As possibilidades de controle desta são inúmeras, com hidróxidos de sódio, amônio, potássio, sais de amônia e nitrato (Olfs et al., 2009). Normalmente os compostos são obtidos em pHs superiores a 9, apresentando características de cristalinidade e estruturação coerentes com os obtidos e relatados na literatura.

1.3.3 Composições químicas das estruturas lamelares dos HDLs

As composições químicas das lamelas dos compostos de HDLs são determinadas pela densidade de carga das próprias lamelas e do estado de hidratação, deste modo, afetando os processos de troca iônica (He et al., 2006).

A tabela 3 apresenta várias combinações de HDLs com cátions, que já foram sintetizados e estudados em diferentes condições experimentais, incluindo diversidade nas variáveis já ressaltadas como significativas para a obtenção destes compostos de acordo com levantamentos de Khan et al. (2002) e Arizaga et al.(2007).

Tabela 3. Combinações de cátions di e trivalentes para as sínteses dos HDLs

M^{2+}	M^{3+}														
	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	Ti*	La	V	Sb	Y	In	Zr*
Mg	X	X	X	X	X		X	X		X	X	X	X	X	X
Ni	X	X	X	X	X	X		X		X	X				
Zn	X	X	X					X		X					
Cu	X	X	X					X							
Co	X	X	X	X				X	X	X	X				
Mn	X		X		X			X							
Fe	X	X		X				X							
Ca	X	X	X					X		X					
Li**	X														

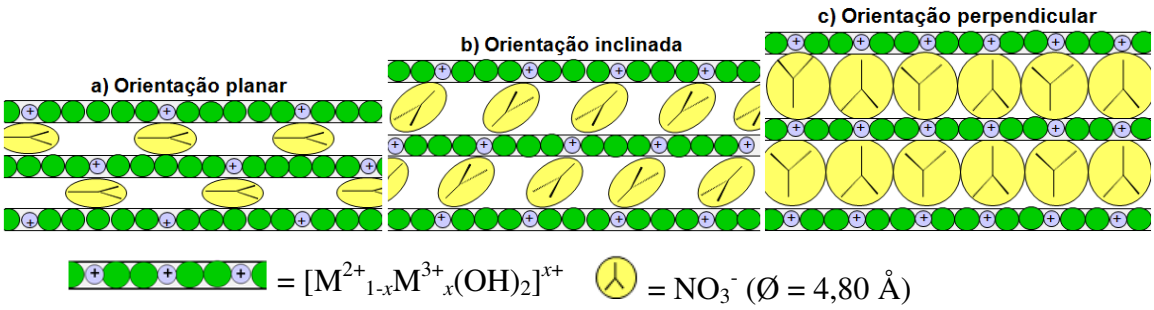
* Tetravalente, ** Monovalente. (Dados coletados de diversas referências.)

Fonte: Adaptado de Khan et al. (2002) e Arizaga et al.(2007).

1.3.4 Troca e orientações dos ânions no espaço interlamelar dos HDLs

Geralmente, a habilidade de troca de ânions se evidencia com o aumento da densidade de carga líquida (> CTA) e com o decréscimo do raio iônico dos metais presentes nas estruturas das lamelas dos HDLs. A ordem de preferência de troca nas estruturas para alguns ânions inorgânicos divalentes é: $CO_3^{2-} > HPO_4^{2-} > SO_4^{2-}$; e para ânions monovalentes é: $OH^- > F^- > Cl^- > HCO_3^- > Br^- > NO_3^- > I^-$. Além disso a co-intercalação de um segundo ânion demonstra não ter nenhuma relação de efeito com a ordem de preferência de troca iônica. Devido ao fato do nitrato ser o mais facilmente trocável, seus precursores são compostos principalmente deste ânion (He et al., 2006)

O conjunto de fenômenos relacionados diretamente com a disposição dos íons no espaço interlamelar, para o nitrato trocável (D_{3h}), pode ser de três formas: planar, na qual os íons estão dispostos paralelamente com as lamelas das estruturas, fenômeno que ocorre quando a densidade de carga líquida positiva é baixa e as estruturas apresentam menores concentrações de nitrato; inclinada, na qual os íons se apresentam quando há um aumento de carga na lamela e na concentração de nitrato nos espaços interlamelares, mas a distância interlamelar ainda não é suficiente para acomodar o íon na perpendicular, e as forças eletrostáticas das lamelas não são suficientemente fortes para romper a repulsão entre os íons de nitrato, favorecendo esse tipo de disposição; perpendicular, ocorre quando as cargas positivas das lamelas aumentam e quebram a repulsão que ocorre entre os ânions, sendo proporcionado pela maior concentração de íons nos espaços interlamelares (Xu et al.,2001a; Chao et al., 2008; Chao et al., 2009) (figura 4). Segundo Chao et al. (2009), o nitrato presente no espaço interlamelar adota orientação planar e perpendicular em menores densidade de carga na camada, sendo ainda possível coexistirem duas orientações no mesmo composto lamelar.



Fonte: Adaptado de Xu et al., 2001a.

Figura 4. Modelos estruturais possíveis para a orientação do íon nitrato intercalado nos espaços interlamelares dos HDLs

1.4 APLICAÇÃO DAS ESTRUTURAS LAMELARES COMO FERTILIZANTE DE NITRATO DE LIBERAÇÃO LENTA

Devido às propriedades de troca aniônica, podemos potencializar os compostos lamelares do tipo HDLs em várias aplicações, sendo uma das possibilidades relacionada à utilização dessas estruturas como fertilizantes de nitrato de liberação lenta. Os fertilizantes nitrogenados de liberação lenta, atualmente, são obtidos principalmente por processos físicos, preparados através dos fertilizantes convencionais encapsulados com outros materiais ou compostos (Tomaszewska et al., 2006; Chen et al., 2008), com a intenção de proporcionar a gradual liberação dos nutrientes para o sistema (Wu et al., 2008b), ou ainda, a partir da utilização dos hidróxidos duplos lamelares (Kormarneni et al., 2003).

Essa capacidade de retenção e liberação gradativa dos nutrientes minimiza as altas concentrações de nitrato nas águas. O teor de 50 mg $NO_3^-.L^{-1}$ é o máximo permitido em águas nos sistemas diversos (rios, lençóis freáticos, etc.) pela União Européia (Köhler et al., 2006). No Brasil, o teor máximo de nitrato permitido em águas para o consumo humano é de 10 $mg.L^{-1}$ (Ministério da Saúde, 2004; CONAMA, 2008). O resultado do NO_3^- lixiviado dos solos em decorrência do excesso de fertilizantes aplicados nos meios agrícolas pode ultrapassar essa faixa. Os teores de nitrogênio perdidos para o meio ambiente, provenientes de aplicações de fertilizantes nitrogenados convencionais, estão entre 40 e 70%. Esses teores não pode ser absorvido pelas plantas, sendo uma das maiores preocupações ambientais (Torres-Dorante, 2007; Wu et al., 2008b). O fato descrito ocorre nas práticas agrícolas relacionadas à reposição de elementos essenciais às plantas que desconsideram a capacidade de retenção de cada solo (Silva et al., 2008).

Os estudos relacionados a baixa eficiência do nitrogênio no sistema agrícola apontam que os altos níveis de nitrato lixiviado são devidos ao fato da maioria dos solos utilizados não terem a propriedade de troca aniônica (Torres-Dorante, 2007). Nos últimos anos, acentuaram-se os estudos sobre a aplicação dos HDLs, principalmente na forma de retentores de nitrato e como fertilizantes, com a intenção de diminuir o nitrato lixiviado pelos processos agrícolas (Beavers, 1999; Bull, 2000; Olanrewaju et al., 2000; Torres-Dorante, 2007; Torres-Dorante et al., 2009). Os ânions intercalados nas estruturas do HDL foram adsorvidos e/ou trocados lentamente por ânions presentes no solo (Biswick et al., 2006; Tongamp et al., 2008; Olfs et al., 2009), ou são liberados a partir da degradação das estruturas, ou ainda podem atuar como tampões de nitrato (Komarneni et al, 2003).

Entre os benefícios ambientais da utilização dos compostos lamelares como fertilizantes de liberação lenta, estão os aspectos agronômicos, dado o consumo exagerado

de fertilizantes nitrogenados convencionais, podendo ocorrer a minimização da carga poluente em todo o ambiente (Tongamp et al., 2008; Wu et al., 2008b).

2 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a possibilidade de se utilizar os hidróxidos duplos lamelares ($M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n}.yH_2O$) intercalados com íons nitrato, como matrizes para fertilizantes de nitrato de liberação lenta.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Sintetizar estruturas de HDLs para a fórmula: $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2]$ $(NO_3^-{}_x.nH_2O)$ (onde, M^{2+} = Ca^{2+} e Mg^{2+} e M^{3+} = Al^{3+} e/ou Fe^{3+});
- ✓ Avaliar a obtenção de compostos puros com as variações da razão molar de M^{2+}/M^{3+} em 1:1, 2:1, 3:1; 4:1 e 5:1 em diferentes valores de pH constante (pH = 6, 7, 8, 9, 9,5 e 10);
- ✓ Otimizar a melhor razão molar com o pH ideal para obter cada estrutura de HDLs com nitrato intercalado com alta capacidade de troca aniônica (CTA);
- ✓ Reter nitrato intercalado nas estruturas de HDLs e fazer testes de liberação;
- ✓ Verificar se as estruturas de HDLs apresentam características de liberação lenta de nitrato, em solução de bicarbonato de sódio tamponado a pH 6,5 e em água destilada, em função do tempo.
- ✓ Estabelecer para as estruturas sintetizadas (HDLs) variáveis de troca aniônica permanentes nas condições propostas em função da composição química das estruturas, ânions em excesso da solução e dos valores de pH;

3 MATERIAL E MÉTODOS

Buscou-se, através do método de co-precipitação em pH alcalino constante, obter HDLs com ânions de nitrato intercalados, bem como potencializar ao máximo a capacidade de troca aniônica (CTA) e, desta forma, buscar uma alta afinidade do ânion nitrato para essas estruturas. A escolha dos cátions (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+} e Al^{3+}), usados nas sínteses, foi determinada por eles poderem ser utilizados como possíveis nutrientes essenciais para as plantas (Ca^{2+}, Mg^{2+} e Fe^{3+}) e/ou por não apresentarem riscos de toxidez para as plantas em pHs superiores a 5 (Al^{3+}) (Silva et al., 2008). Além disso, esses são os principais metais utilizados na obtenção de HDLs pelo método estabelecido (Beavers, 1999; Bull, 2000; Torres-Dorante, 2007; Arizaga et al., 2007; Marangoni, 2009).

3.1 SÍNTESES DE HDLs

Os HDLs foram preparados pelo método de co-precipitação com a adição de solução básica em pH alcalino constante (Cavani et al., 1991: Beavers, 1999), na qual se utilizou dos seguintes sais que apresentavam os elementos de interesse: $Ca(NO_3)_2.4H_2O$, $Mg(NO_3)_2.6H_2O$, $Al(NO_3)_3.9H_2O$ e $Fe(NO_3)_3.9H_2O$. A equação 1 mostra um exemplo específico para a obtenção do HDL Mg^{+2}/Al^{+3} na razão molar 2:1.

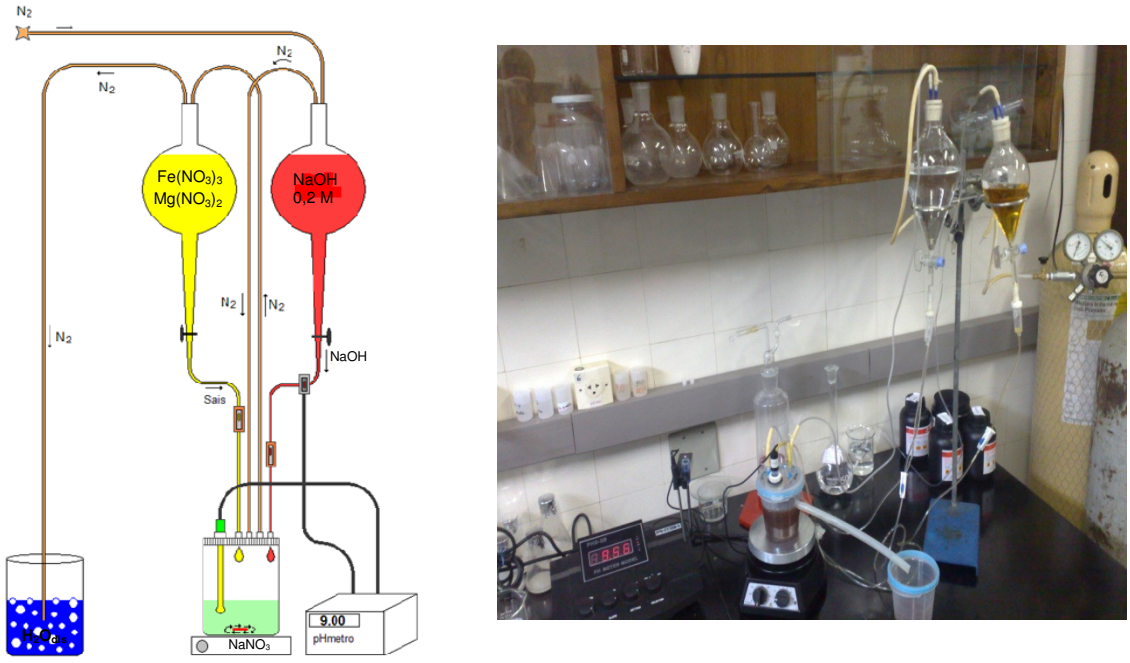
$$0{,}67Mg^{+2} + 0{,}33Al^{+3} + 2OH^- + NO_3^-{}_{(exc.)} \rightarrow Mg_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2(NO_3)_{0,33}.nH_2O \qquad \text{(Eq. 1)}$$

Para essas sínteses, os respectivos sais foram dissolvidos em 50 mL de água destilada e desaerada, precipitados em fluxo continuo de nitrogênio (N_2) (para evitar a contaminação de íons carbonato formado pelo CO_2 presente no ar) e, avolumados em 125 mL. Em seguida, ambos os sais foram misturados nas proporções desejadas e as soluções foram gotejadas lentamente sobre uma solução de $NaNO_3$, que continha quatro vezes a razão molar do ânion que se pretendia intercalar. O aparato experimental utilizado é apresentado na figura 5. O excesso de nitrato em relação à estequiometria foi usado para forçar a obtenção de um composto intercalado somente com esse íon.

Para o controle de pH (6, 7, 8, 9, 9,5 e 10), valor estipulado para rastrear a obtenção e precipitação de HDLs, foi gotejada simultaneamente uma solução de NaOH 0,2 Mol/L. O frasco reacional foi mantido em temperatura ambiente, sob agitação magnética e recebendo um fluxo de nitrogênio. O material formado foi sendo retirado pelo frasco de resgate para que o meio reacional não sofresse interferência e permanecesse com

homogeneidade para as condições estipuladas para os HDLs. Nas sínteses do sistema Mg^{2+}/Fe^{3+}, utilizaram-se as razões molares de 1:1; 2:1, 3:1; 4:1 e 5:1 e pHs de síntese de 6, 7, 8 e 9,5. No sistema $Mg^{2+}/Al^{3+}Fe^{3+}$ foram utilizadas as razões molares de 2:0,5:0,5 e pHs de síntese de 8, 9 e 10. Para verificar a otimização das variáveis pH e relação molar, os sistemas Mg^{2+}/Al^{3+} e Ca^{2+}/Fe^{3+} foram investigados nas razões molares de 3:1, 4:1 e 5:1, em pH 8, 9 e 10.

Os HDLs sintetizados foram coletados pelo "fluxo de resgate", conforme esquematizado na figura 5, e lavados 5 vezes com água destilada para remover o excesso do íon nitrato e outros íons indesejáveis. Em seguida, o sólido foi separado por centrifugação a 4500 rpm por 12 min e seco em estufa a vácuo, à temperatura de 60 °C até peso constante. As sínteses destes compostos foram dependentes de fatores principais como a razão molar e o pH, mas também influenciam a natureza dos cátions e ânions e o controle da atmosfera, que nesse caso, optou-se por ser inerte, de N_2 no meio reacional, por motivos já esclarecidos. (Biswick et al., 2006; Marangoni et al., 2009; Olfs et al., 2009).



Fonte: Adaptado de Marangoni et al., 2009.

Figura 5. Esquematização e foto do aparato utilizado para as sínteses dos HDLs

3.2 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

As medidas de difração de raios X foram realizadas em difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000, utilizando tubo de raios X de cobre (λ = 1,5418 Å), os dados foram coletados na faixa de 3,0° a 70,0° (2θ), corrente 30 mA e tensão de 40 kV, velocidade de

varredura de 1°.min^{-1} e passo de 0,02°. As amostras foram preparadas pelo depósito do sólido sobre um porta amostra de vidro e as análises realizadas no Departamento de Química da UFPR. Os difratogramas de raios X foram utilizados para monitorar a influência das variáveis de síntese sobre a cristalinidade e pureza das estruturas sintetizadas. As distâncias interplanares foram obtidas da equação de Bragg (Eq. 2).

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

Onde: d = espaçamento basal; λ = comprimento de onda do feixe monocromático de raios X em Å; n = número inteiro de comprimentos de onda (em números inteiros); θ = ângulo de Bargg (difração), em graus.

É importante salientar que picos basais - os quais são atribuídos às distâncias basais (Fig. 2), que correspondem à soma da distância interplanar basal + a espessura da lamela - são os primeiros a serem observados e normalmente ocorrem na forma de séries de picos, espaçados pelas mesmas distâncias (em 2 θ).

3.3 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

A técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é frequentemente utilizada para caracterizar grupos funcionais, dando a impressão digital dos ânions intercalados, quando estes possuem vibrações ativas nessa região do espectro de radiação eletromagnética.

As medidas foram coletadas em um espectrofotômetro Bomem Michelson MB100, no Departamento de Química da UFPR. As amostras foram preparadas adicionando-se 1% dos compostos sintetizados em KBr de grau espectroscópico, sendo que a mistura após moagem foi prensada à 10 toneladas e os discos transparentes utilizados nas análises de FTIR. As análises foram realizadas no modo transmitância, na faixa de 4000 - 400 cm^{-1}, com uma resolução de 8 cm^{-1} e acumulação de 32 varreduras.

3.4 CARACTERIZAÇÃO POR ANÁLISE TÉRMICA

As medidas de análise térmica (termogravimétrica - TGA e análise térmica diferencial calculada – c-DTA) foram realizadas no Laboratório de análise de minerais e

rochas - LAMIR/UFPR. Os processos de decomposição térmica são interpretados qualitativamente pelas características desses dois eventos principais: picos endotérmicos e exotérmicos e as variações da massa em função da temperatura. Estas análises fornecem informações em decorrência da perda de água adsorvida (≅ 150 °C), água de hidratação, perda de água estrutural, além dos processos de desidroxilização e oxidação do material inorgânico. Ainda, pela obtenção dos óxidos finais, permite-se estimar as formulas químicas das estruturas obtidas. As análises das estruturas sintetizadas foram realizadas em um aparelho Mettler Toledo TGA/S-DTA 851 E, utilizando cadinhos de platina, sob fluxo de oxigênio (50 mL.min^{-1}) e a uma taxa de aquecimento de 10º/min. A equação 3 mostra a reação de decomposição do composto $Mg_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2(NO_3)_{0,33}.nH_2O$.

$$Mg_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2(NO_3)_{0,33}.nH_2O \rightarrow 0,67MgO + 0,165Al_2O_3 + gases \quad \text{(Eq. 3)}$$

3.5 ANÁLISES QUÍMICAS E EXPERIMENTOS DE LIBERAÇÃO DE NITRATO

As quantificações químicas dos teores de metais presentes nas estruturas sintetizadas foram determinadas pelo percentual através da obtenção dos óxidos a partir das análises térmicas, seguindo procedimentos utilizados por Xu et al. (2001b).

Para as quantificações de nitrato total presente nas 9 estruturas selecionadas de HDLs sintetizados, foi utilizado o procedimento segundo adaptações para análises em solos de Lim e Jackson (1986). As amostras foram digeridas em 8 ml de ácido clorídrico – PA (36%), em pre-aquecimento utilizando um forno de microondas (Milestone Ethos Plus, Itália), equipado com sensor de fibra ótica para monitoramento da temperatura interna dos frascos fechados. Os frascos eram manufaturados em PTFE modificado, segundo o método SW 846-3051A (U. S. EPA, 2007). O processo de abertura foi realizado por 10 minutos em potência de 1.000 W, até atingir a temperatura de 200 °C, essa temperatura foi mantida por mais 20 minutos, em seguida, manteve-se as amostras no interior do aparelho por 30 minutos para resfriamento. As soluções resultantes foram avolumadas à 50 mL, com água destilada-deionizada. Essas digestões foram realizadas no Setor de Ciências Agrárias, Departamento de Solos, UFPR.

As soluções foram utilizadas para as análises de leitura total de NO_3^- pelo processo de análise por injeção em fluxo (FIA) (Kamogawa et al, 2009), sendo que o mesmo processo foi utilizado para as leituras em tempo sequencial de 0; 0,08; 0,25; 0,5; 1;

5; 24; 48; 72; 120 e 150 horas de liberação de NO_3^- em solução de bicarbonato de sódio tamponado a pH 6,5 e de 0; 0,08; 0,25; 0,5; 1; 5; 24; 48 e 72 horas de liberação de NO_3^- em água destilada.

Esta técnica tem por conceito básico a introdução da amostra em um fluído transportador (que pode ser uma solução reagente), cuja função é deslocar a zona de amostra introduzida ao logo de todo o sistema até o detector espectrofotométrico. Ainda, a operacionalização desse método de amostragem traz grandes vantagens quanto ao número de determinações que um sistema operando continuamente pode realizar por unidade de tempo, fator de fundamental importância para a obtenção dos dados propostos (Santos et al., 2010) e da curva de liberação do nitrato em solução.

Para estudar o comportamento de liberação de nitrato das estruturas de HDLs sintetizados, foi proposta a utilização de uma massa de 0,125 g dos HDLs selecionados e avolumados em 50 mL para a liberação do ânion nitrato em solução de bicarbonato de sódio tamponada a pH 6,5 e solução de água destilada. A liberação de nitrato na presença da solução de bicarbonato pretende simular a situação de menor agressividade possível que as estruturas irão encontrar para os mecanismos de troca aniônica no solo. A equação 4, mostra a reação de troca iônica do íon nitrato no composto $Mg_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2(NO_3)_{0,33}.nH_2O$, pelo íon bicarbonato presente na solução.

$$Mg_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2(NO_3)_{0,33}.nH_2O + HCO_3^-{}_{(exc.)} \rightarrow Mg_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2(HCO_3)_{0,33}.nH_2O + 0,33NO_3^- \quad \text{(Eq. 4)}$$

Para a obtenção das curvas de liberação de nitrato com trocas de maior agressividade, foram efetuadas por reações com os íons de carbonato, provenientes da reação de CO_2 do ar com a água, importante para aplicações químicas de quantificação sem a influência de impurezas.

Pelo método FIA há um consumo de 0,5 mL a cada leitura, assim, houve a necessidade de correções dos valores obtidos de concentração, utilizando-se o seguinte procedimento matemático: (Equação 5).

$$[\ ]_R = V_f \,.\, [\ ]_O \,/\, V_i \quad \text{(Eq. 5)}$$

Onde: $[\ ]_R$ = A concentração real de nitrato da amostra; V_f = Volume final da amostra; $[\ ]_O$ = Concentração de nitrato obtida na leitura da amostra; V_i = Volume inicial da amostra.

Esse procedimento auxiliou a verificação do potencial de nitrato liberado nas duas soluções em função do tempo, permitindo avaliar o comportamento dos compostos lamelares em condições de trocas mais amenas e mais agressivas. Possibilitou também verificar a viabilidade da utilização destes compostos lamelares como fertilizantes de nitrato de liberação lenta em ambiente agrícola, como fornecedor de doses totais ou parciais de nitrato para os cultivares.

As análises foram realizadas empregando-se o sistema ASIA de análise em fluxo da Ismatec (Suíça) equipado com uma bomba peristáltica de 4 canais (IS 7610) com velocidade variável de 1 a 50 rpm,, válvula eletrônica de injeção da amostra (IS 7630, Rheodyne, EUA), fotômetro de LED com comprimento de onda máximo em 605 nm (IS 7640 3EA), equipado com cela de fluxo de vidro, com volume interno de 180 μL e percurso ótico de 10 mm, câmara de difusão gasosa com percurso de 10 cm distribuídos na forma de ziguezague (sulcos de 1 mm). A aspiração da amostra foi realizada por uma bomba peristáltica de rotação contínua (IS 7600), que preenchia uma bobina de amostragem de 250 μL (tubos de polietileno com 0,8 mm d.i.) (Kamogawa et al., 2009). Essas análises foram realizadas no Departamento de Ciências Exatas – Química, da Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" – ESALQ/USP.

3.6 MODELO MATEMÁTICO APLICADO PARA OBTENÇÃO DAS CURVAS DE LIBERAÇÃO DE NO_3^-

As análises matemáticas para obtenção do comportamento das curvas de liberação de nitrato, para as duas soluções, seguiram modelo de Cabrera reparametrizado por Zeviani (2009), o qual faz estudo de aplicabilidade deste modelo estatístico para avaliar a liberação de nutrientes na solução do solo, dentro do contexto de liberação rápida e lenta. Com base nas análises descritivas e gráficas, adequou-se o modelo proposto com auxilio do software R (R Development Core Team, 2011), com a função *nls()* que implementa algoritmo Gauss-Newton, utilizado para ajustar modelo não linear, sendo, assim, coerente para liberação de NO_3^- em HDL que consideraram duas taxas de liberação simultâneas do nutriente.

O processo apresenta duas fases de liberação de nitrato em solução, em que há uma fase inicial, denominada de momento rápido (*A*), e que está relacionada à porção de nitrato presente nas regiões periféricas das estruturas, porção essa que recebe o ataque inicial pelos ânions bicarbonato e/ou do carbonato presentes na solução em alta concentração. Já a segunda fase, denominada de momento lento (*D*), consiste na liberação gradativa dos íons de nitrato que ficaram retidos nas regiões centrais das estruturas. Ambas as fases apresentam características específicas para cada HDL. A aplicação do modelo de Cabrera busca considerar coeficientes associados às taxas de cada fase, com a finalidade de interpretação química do processo. A equação 6, de ajuste, foi aplicada ao Modelo de Cabrera reparametrizado por Zeviani (2009):

$$[NO_3^-]_l = A(1-e^{-\ln(2).t/V})+D.t \qquad \text{(Eq. 6)}$$

Onde: $[NO_3^-]_l$ = Concentração de nitrato a ser liberado no tempo *t*; *A* = Taxa de liberação de nitrato no momento rápido; *t* = Tempo de liberação; *V* = Velocidade de liberação de nitrato em função do tempo; *D* = Taxa de liberação de nitrato no momento lento.

Apesar da vasta aplicabilidade desses modelos, os resultados experimentais objetivaram apresentar uma relação consistente entre a equação que dá o melhor ajuste às propriedades físico-químicas e mineralógicas do sistema solo-solução. Sendo aplicadas, temos apenas uma aproximação, uma equação empírica, tomada em intervalos limitados de tempo (Zeviani, 2009), os quais se acredita, serão superados pelas dinâmicas dos processos reais do sistema solo/solução.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) sintetizados pelo método de co-precipitação a pH alcalino constante, caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e por análise térmica (DTA e TGA), foram submetidos a processos de liberação de nitrato em solução com excesso de íons de HCO_3^- e CO_3^{2-}. Os mecanismos de trocas aniônicas foram representados graficamente por curvas de liberação de nitrato em solução, após aplicar a equação de ajuste (Eq. 6).

4.1 MÉTODO DA CO-PRECIPITAÇÃO A pH ALCALINO CONSTANTE PARA A OBTENÇÃO DOS HDLs COM NITRATO INTERCALADO

O método de co-precipitação a pH alcalino constante, além de ser o mais comumente utilizado, também é um dos mais simples. Os resultados apresentados indicam obtenção de estruturas de HDLs para algumas das combinações químicas e variáveis propostas.

Para a obtenção dos compostos lamelares do tipo HDL com presença dos íons metálicos de Mg^{2+} e Fe^{3+} nas lamelas, o método de co-precipitação a pH alcalino constante foi estabelecido a pH = 9,5. Esse método foi adaptado do trabalho de Beavers (1999), o qual mostra a síntese de HDLs do sistema Mg/Fe para serem utilizados como tampões no solo. O trabalho (Beavers, 1999), sugere ainda que o valor de pH ideal para se obter esse tipo de composto está entre pH = 9 e 10 na razão molar de 4:1.

Desta forma, para se verificar qual a razão molar ideal para a combinação de íons metálicos de Mg^{2+}/Fe^{3+} nas lamelas, foram sintetizados os compostos lamelares nas respectivas razões molares de HDL-Mg_1Fe_1, HDL-Mg_2Fe_1, HDL-Mg_3Fe_1, HDL-Mg_4Fe_1 e HDL-Mg_5Fe_1 no pH = 9,5. Após as sínteses, estes compostos foram submetidos à caracterização por DRX. Os difratogramas de raios X indicam as estruturas com melhor cristalinidade e sequência de picos basais. Dentro destes compostos, o HDL-Mg_4Fe_1 apresentou a melhor cristalinidade no pH = 9,5 constante. O HDL-Mg_4Fe_1 foi utilizado para confirmar a faixa ideal de pH de obtenção dos compostos de HDL-MgFe. Para isso, foram realizadas sínteses nos valores constantes de pH 6, 7, 8 e 9,5.

As sínteses com diferentes razões molares e valores de pHs constantes, foram utilizadas para verificar quais compostos, para as combinações de Mg^{2+}/Fe^{3+}, apresentariam pureza de fase e melhor cristalinidade. Essas combinações (Mg^{2+}/Fe^{3+})

geraram um total de 9 sínteses, cinco para razão molar no pH 9,5 constante e 4 para verificar o pH ideal na razão molar 4:1.

Também foi proposta a obtenção de compostos lamelares com a presença de dois cátions trivalente (Al^{3+} e Fe^{3+}) como constituintes da lamela dos compostos, sendo utilizada a razão molar de 2:0,5:0,5, respectivamente para $Mg^{2+}/Al^{3+}Fe^{3+}$, nos valores de pH = 8, 9 e 10. A razão molar de 2:0,5:0,5, foi estabelecida em função da literatura indicar número considerável de trabalhos com a razão molar 2:1 para os compostos sintetizados com combinações Mg^{2+}/Al^{3+}. O interesse em se obter esses compostos é meramente para informações comparativas e verificar a influência das estruturas com o íon Al^{3+} e/ou Fe^{3+} e, assim, poder verificar a interferência destes na pureza, qualidade da cristalinidade dos compostos obtidos no mecanismo de liberação de nitrato. Essas sínteses geraram um total de 3 compostos.

Para as sínteses de obtenção dos compostos de Mg^{2+}/Al^{3+}, foi estabelecida a razão molar de HDL-Mg_3Al_1, HDL-Mg_4Al_1 e HDL-Mg_5Al_1, no pH = 10 constante. E ainda, as mesmas variáveis foram utilizadas para obter os compostos HDL-Ca_3Fe_1, HDL-Ca_4Fe_1 e HDL-Ca_5Fe_1, provenientes das combinações entre Ca^{2+}/Fe^{3+} no pH = 10 constante. No total, essas duas sínteses geraram mais 6 compostos.

De acordo com Beavers (1999) e Meurer (2006), alguns cátions divalentes e trivalentes possuem similaridades de raios iônicos e podem ser utilizados para a formação estrutural lamelar do tipo HDL por processos de sínteses, gerando carga liquida positiva nos compostos. Como exemplo disso, as sínteses que utilizam íons de raio iônico como o Mg^{2+} (0,66 Å), Al^{3+} (0,51 Å) e Fe^{3+} (0,64 Å) são possíveis de se obterem. Já com a presença do Ca^{2+} (0,99 Å) em relação ao Fe^{3+} (0,64 Å), que gera um diferencial de raio iônico significativo, as condições nem sempre são favoráveis para essas sínteses.

Deste modo, esperava-se encontrar diferenças estruturais principalmente em função da composição química, raio iônico, valor de pH e razão molar, utilizados para a obtenção destes compostos. Ao todo, pelo método de co-precipitação a pH alcalino constante, foram realizadas sínteses e obtenção de 18 estruturas com combinação de M^{2+}/M^{3+}, sendo que $M^{2+} = Mg^{2+}$ ou Ca^{2+}; e $M^{3+} = Al^{3+}$ e/ou Fe^{3+}.

4.2 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

4.2.1 Caracterização por DRX para o HDL-MgFe em diferentes razões molares no pH = 9,5

Na figura 6 são apresentados os difratogramas de raios X dos compostos de HDL-MgFe obtidos nas diferentes razões molares (HDL-Mg_1Fe_1, HDL-Mg_2Fe_1, HDL-Mg_3Fe_1, HDL-Mg_4Fe_1 e HDL-Mg_5Fe_1) no pH 9,5 constante.

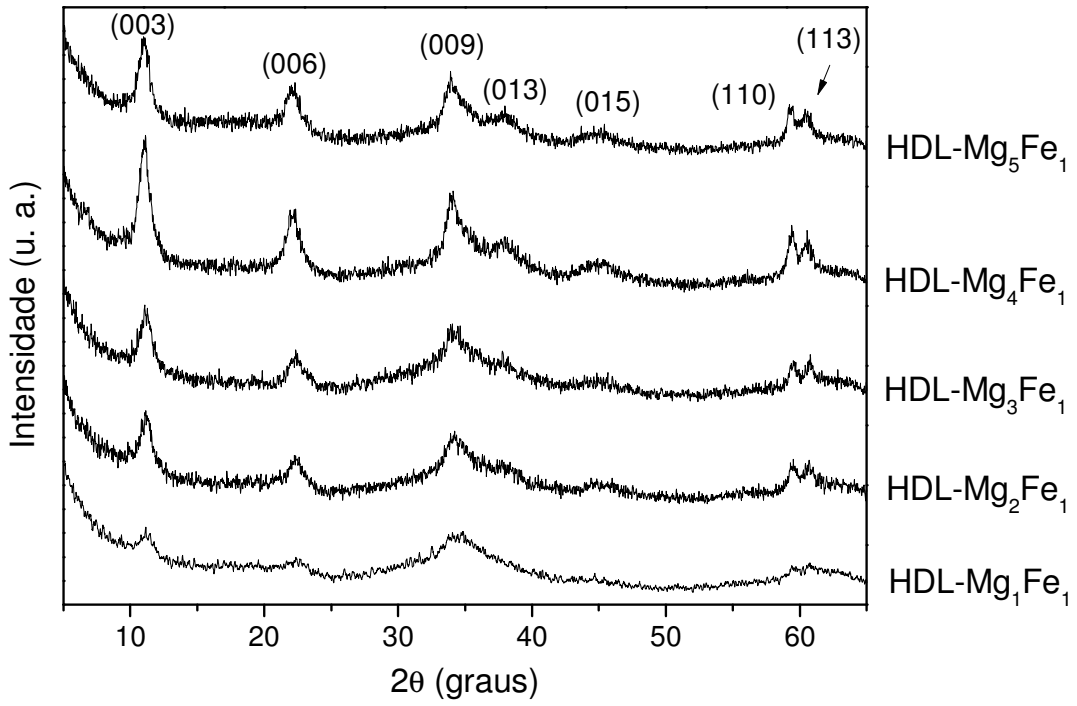


Figura 6. Difratogramas de raios X dos compostos de HDL-MgFe com diferentes razões molares (M^{2+}/M^{3+}) obtidos no pH 9,5 constante

Os difratogramas de raios X na figura 6 apresentam picos de difração que foram indexados sobre um sistema hexagonal com simetria romboédrica (grupo espacial R-3m), frequentemente usada na literatura (Beavers, 1999; Marangoni, 2009). Comparativamente, os compostos sintetizados apresentaram sequências de picos basais d(00l), característicos dos HDLs, indicando que as variáveis de controle das sínteses foram determinantes na obtenção destes compostos lamelares. O afinamento da base dos picos basais e a intensidade estão relacionados com a ordem estrutural, qualidade dos cristais, das lamelas, da organização do empilhamento e do número de lamelas empilhadas ao longo do eixo basal.

A presença dos picos $d_{(003)}$, $d_{(006)}$ e $d_{(009)}$, de base alargada, indica que temos cristais pequenos com poucas lamelas empilhadas ao longo desse eixo cristalográfico e, pela base alargada dos picos $d_{(013)}$ e $d_{(015)}$, demonstram que as lamelas apresentam empilhamento rotacionado, umas em relação às outras.

Para estes HDLs a cristalinidade melhorou em função da crescente razão molar de M^{2+}/M^{3+}, encontrando um limitante na razão molar HDL-Mg_4Fe_1, evidenciado na melhor definição do pico de difração $d_{(110)}$. O mesmo plano de difração ($d_{(110)}$) indica que para a razão molar HDL-Mg_5Fe_1 ocorreu redução na ordem do empilhamento das lamelas. O mesmo acontece para os HDLs obtidos nas razões molares de HDL-Mg_1Fe_1, HDL-Mg_2Fe_1, HDL-Mg_3Fe_1, que perderam qualidade dos cristais à medida que o teor de íon M^{3+} é acrescido nas sínteses.

A melhor cristalinidade do HDL-Mg_4Fe_1 está relacionada ao ponto apropriado de substituição do M^{2+}/M^{3+}, considerando a similaridade dos raios iônicos entre o Mg^{2+} (0,66 Å) e o Fe^{3+} (0,64 Å). Ainda, diferenças entre outras razões molares são esperadas, haja visto que a razão de M^{2+}/M^{3+} ocorre das distinções químicas entre os metais envolvidos, como o peso atômico, raio iônico e configuração eletrônica. Em Marangoni (2009) encontramos os referenciais sobre as razões molares entre M^{2+}/M^{3+}, sendo que para a obtenção de compostos puros e com fase cristalina a razão deve estar entre 1 e 6, que determina a densidade de carga da lamela do HDL, influenciando as propriedades de cristalinidade e de capacidade de troca aniônica (CTA). De forma generalizada, o aumento da razão molar dificulta a cristalinidade e a diminuição dos teores de M^{3+} na lamela reduzem a densidade de carga, por isso, há necessidade de se encontrar o equilíbrio entre a razão molar de Mg^{2+}/Fe^{3+}, determinantes na obtenção de compostos de fases puras e cristalinas.

Os difratogramas de raios X dos compostos de HDL-Mg_1Fe_1, HDL-Mg_2Fe_1, HDL-Mg_3Fe_1, HDL-Mg_4Fe_1 e HDL-Mg_5Fe_1, obtidos no pH 9,5 constante, apresentaram-se sem impurezas cristalinas (fig. 6). Embora esses compostos não tenham apresentado impurezas cristalinas, os compostos de razão molar HDL-Mg_1Fe_1, HDL-Mg_2Fe_1, HDL-Mg_3Fe_1 e HDL-Mg_5Fe_1, apresentaram baixa cristalinidade. As estruturas HDL-Mg_3Fe_1, HDL-Mg_4Fe_1 e HDL-Mg_5Fe_1 serão selecionadas para futuras caracterizações e testes de liberação de nitrato em solução, sendo o HDL-Mg_4Fe_1, obtido no pH 9,5 o que apresentou melhor cristalinidade para a combinação de Mg^{2+}/Fe^{3+}.

Para o HDL-Mg_5Fe_1 ocorre uma redução na ordem do empilhamento das lamelas, acentuando-se para o HDL-Mg_3Fe_1, ocasionando uma perda da qualidade dos cristais à medida que o teor de íon M^{3+} é acrescido nas sínteses, sendo que a alta ou baixa razão molar M^{2+}/M^{3+} afeta diretamente a formação estrutural dos compostos lamelares com Mg^{2+}/Fe^{3+}, observados claramente para os compostos de HDL-Mg_3Fe_1 e HDL-Mg_5Fe_1. Os difratogramas de raios X das sínteses para a obtenção da razão molar para os compostos

HDL-Mg_1Fe_1 e HDL-Mg_2Fe_1 no pH 9,5 não apresentaram boa ordem no empilhamento e constituição das lamelas, sendo descartadas para análises e testes de liberação de nitrato em solução.

4.2.2 Caracterização por DRX do HDL-Mg_4Fe_1 em diferentes valores de pH

A variação dos valores de pH para obtenção dos HDLs, com os íons de Mg^{2+}/Fe^{3+}, é de suma importância, já que essa variável é extremamente significativa e determinante na obtenção de compostos lamelares. Em face ao exposto, as observações com a variação de pH, como esperado, demonstraram efeito significativo em relação à constituição e à formação das estruturas. Observou-se um aumento significativo na cristalinidade das estruturas lamelares obtidas com maiores valores de pH, sendo que compostos sintetizados a pH 9,5 exibem padrões de difração com intensidades de pico de ordem de magnitude maior do que os observados em pH 7 e 8. Desta forma, a melhor ordem estrutural obtida foi para o HDL-Mg_4Fe_1 com pH = 9,5, como pode ser observada na figura 7.

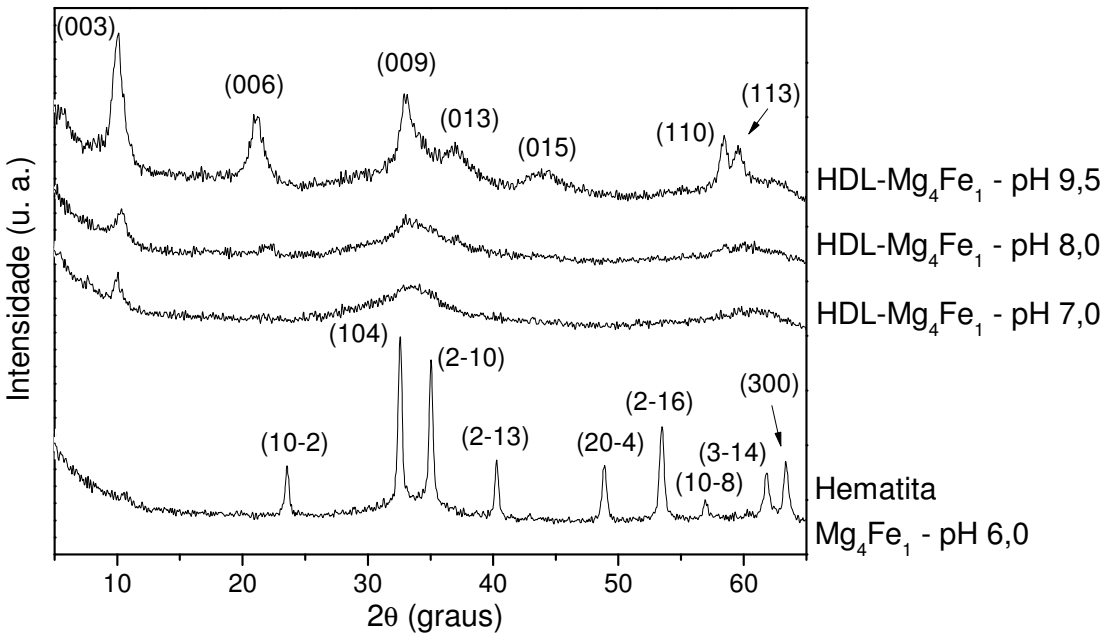


Figura 7. Difratogramas de raios X de HDL-Mg_4Fe_1 em valores de pH 6, 7, 8 e 9,5

Observa-se que, o composto de HDL-Mg_4Fe_1 obtido em diferentes valores de pH apresenta uma cristalinidade que se acentua em valores acima de pH 8, chegando a melhor ordem estrutural no pH = 9,5. De acordo com Beavers (1999), pHs mais elevados

apresentam a formação de compostos de óxidos de Ferro III. Ainda, na figura 7, os difratogramas de raios X demonstram que com a elevação do pH ocorre a cristalização da fase de HDL, que se apresenta praticamente amorfa em pH 7,0 e 8,0, embora nenhuma impureza cristalina tenha sido observada nesses compostos para esses valores de pHs. A variável pH é determinante nas obtenções de HDL-Mg_4Fe_1, afirmativa essa constatada pelo pH 6,0. O difratograma de raios X (fig. 7) não apresentou picos basais que identificassem o composto lamelar do tipo HDL-Mg_4Fe_1 no pH = 6. Somente foi possível constatar estruturas de óxido de Ferro III com valor de pH 6,0, atribuídos à precipitação do mineral Hematita ($Fe(OH)_3$), confirmada pela indexação dos picos do difratograma de raios X (JCPDS; ficha 89-0599).

Os picos indexados na figura 7 demonstram intensidade acentuada nas três direções cristalográficas para o HDL-Mg_4Fe_1 no pH 9,5, o que nos possibilita afirmar que a presença de Fe^{3+} está associada a um nível adequado de substituição dos metais divalentes nas lamelas para essa razão molar, favorecendo o grau de cristalinidade. Esse indicativo nos permitiu escolher somente uma das três estruturas sintetizadas, o HDL-Mg_4Fe_1 obtido no pH 9,5 constante, e utilizado para caracterizações complementares e para os testes de liberação de NO_3^- em solução. Os compostos de HDL-Mg_4Fe_1 sintetizados nos valores de pH = 7 e 8 não apresentaram boa cristalinidade e o composto obtido no pH = 6 não apresentou picos indexados de estruturas de HDLs, sendo descartados para futuras caracterizações.

O propósito de se encontrar a melhor razão molar e pH ideal para a obtenção de compostos lamelares foi relacionar a síntese dos compostos de HDL-MgFe com maior CTA e potencializar as quantidades de nitrato intercalado nessas estruturas.

4.2.3 Caracterização por difração de raios X de HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ obtidos em pH 8, 9 e 10

Os difratogramas de raios X da figura 8 apresentaram as fases correspondentes aos parâmetros indexáveis para estruturas do tipo HDL, sendo que para a composição de cátions $Mg^{2+}/Al^{3+}Fe^{3+}$ os mesmos foram obtidos nos valores de pH 8, 9 e 10 e na razão molar de HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$.

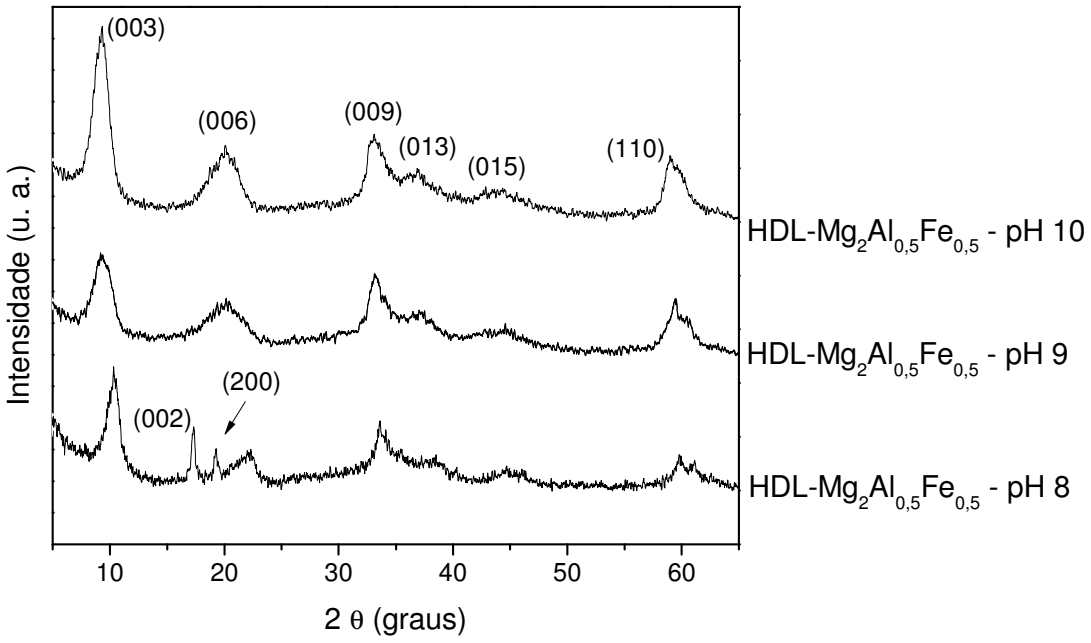


Figura 8. Difratogramas de raios X do HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ sintetizadas em valores de pH 8, 9 e 10

As composições químicas para a formação das estruturas lamelares, com a presença de dois íons M^{3+} interferiram no arranjo cristalográfico dos compostos de HDLs obtidos nos valores de pH 8, 9 e 10, e esta interferência está evidenciadas na figura 8 pelos difratogramas de raios X. Os três metais presentes na lamela, com diferenças de raios iônicos dos metais Mg^{2+} (0,66 Å), Al^{3+} (0,51 Å) e Fe^{3+} (0,64 Å) acabaram dificultando a formação estrutural homogênea das lamelas.

A presença dos picos $d_{(003)}$, $d_{(006)}$ e $d_{(009)}$ alargados indica que foram obtidos cristais pequenos ao longo desse eixo cristalográfico. O empilhamento lamelar rotacionado é constatado pela presença dos picos $d_{(013)}$ e $d_{(015)}$ com base alargada dos planos indexados. O pico $d_{(110)}$ não está bem definido, significando lamelas de baixa qualidade, indicando a formação irregular da lamela com a presença de três metais (um divalente e dois trivalentes).

Na combinação de três metais ($Mg^{2+}/Al^{3+}Fe^{3+}$) não houve restrições na formação dos compostos de HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ nos diferentes valores de pHs propostos (pH 8, 9 e 10), embora seja sugerido que a cristalinidade e ordem estrutural destes compostos tenham sido limitada pela diversa composição química e pelos valores de pHs, principalmente os mais baixos. Para esses compostos obteve-se a melhor cristalinidade em pHs mais elevados, evidenciada para a estrutura HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ obtida no pH = 10. Ainda para a

estrutura de HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ obtida no pH = 8, podemos verificar a presença de dois picos de reflexão $d_{(002)}$ e $d_{(200)}$, característicos do mineral Bayerita (JCPDS; ficha 77-0250), significando que houve precipitação de hidróxidos de alumínio ($Al(OH)_3$), considerados como impurezas para esse pH. Ainda, este composto (HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ obtido no pH 8), apresentou menor espaçamento basal comparativamente com os outros HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ obtidos nos valores de pH 9 e 10.

Os difratogramas das sínteses de HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5,}$ nos valores de pH 8, 9 e 10 indicam que as estruturas apresentaram ordem estrutural, e serão utilizados para as caracterizações complementares e para os testes de liberação de NO_3^- em solução.

4.2.4 Caracterização por difração de raios X do HDL-MgAl em diferentes razões molares no pH 10

Na figura 9, os difratogramas de raios X dos compostos HDL-MgAl, revelaram que o pH = 10 utilizado para a obtenção destes compostos lamelares levaram a uma maior ordem estrutural e cristalinidade quando a razão molar M^{2+}/M^{3+} foi usada em ordem crescente, sendo coerente com a formação lamelar para razão molar HDL-Mg_3Al_1, melhor formação lamelar para HDL-Mg_4Al_1 e, de forma comparativa, melhor ainda para o HDL-Mg_5Al_1.

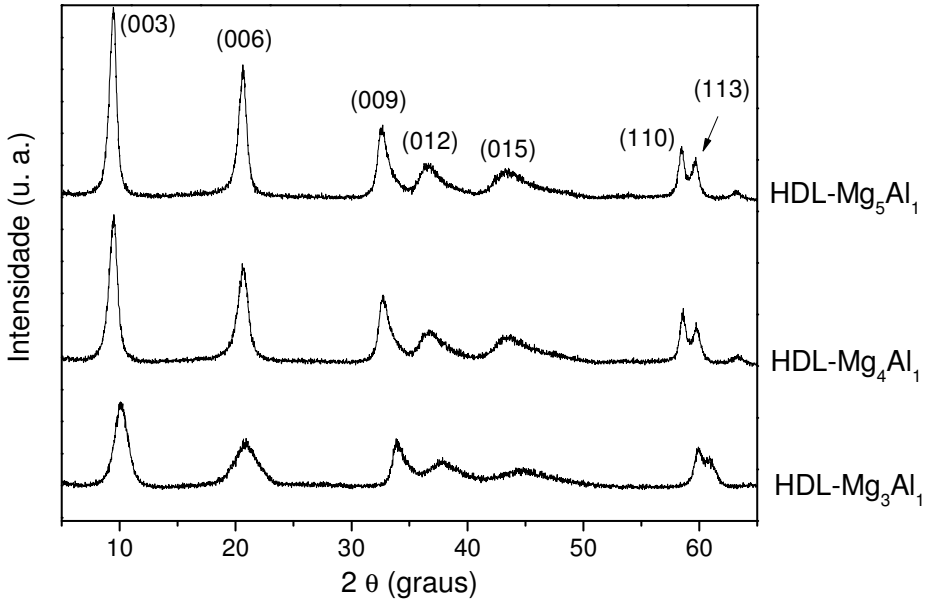


Figura 9. Difratogramas de raios X do HDL-MgAl em diferentes razões molares em pH 10

Para a combinação Mg^{2+}/Al^{3+} observa-se que menores teores de Al^{3+} na lamela proporcionaram melhor cristalinidade, o que pode estar relacionado ao menor raio iônico do metal trivalente (0,51 Å) em relação ao metal divalente (0,66 Å). Além disso, verificamos que as estruturas têm um teor ótimo de aceitação na substituição isomórfica entre os cátions Mg^{2+}/Al^{3+}, evidenciado na estrutura HDL-Mg_5Al_1. Deste modo, os efeitos nas dimensões dos parâmetros de redes podem ser favorecidos pela presença do íon trivalente de menor raio iônico, sendo que o tamanho e a valência são relevantes para a localização e orientação nas lamelas, bem como a orientação e localização dos ânions nos espaços interlamelares. Essa configuração pode influenciar positivamente na cristalinidade dos HDLs.

Os difratogramas de raios X não apresentaram para estas sínteses interferentes cristalinos e impurezas. O método indica que o valor de pH utilizado foi adequado para obtenção destes compostos, confirmado pelo grau de cristalinidade do conjunto de difratogramas de raios X apresentados na figura 9 para os três compostos sintetizados.

Os difratogramas de raios X dos materiais obtidos nessas condições apresentam picos de difração bem definidos, indexados como $d_{(003)}$, $d_{(006)}$, $d_{(009)}$ e $d_{(110)}$. Essas indexações permitem obter os parâmetros de rede estruturais. Já os picos de reflexões basais $d_{(012)}$ e $d_{(015)}$ indicam a presença de um empacotamento desemparelhado das lamelas, as quais se encontram levemente rotacionadas, embora os HDL-MgAl apresentem, de forma generalizada, boa estruturação ao longo dos eixos '*a*' e '*c*'. Esses dados estão de acordo com os obtidos por Olfs et al. (2009), que obteve HDL-MgAl (2:1 e 5:1) no pH 10,5.

Ainda na figura 9, pode-se verificar que para o composto HDL-Mg_5Al_1 as reflexões basais estreitas ($d_{(003)}$, $d_{(006)}$ e $d_{(009)}$) demonstram a presença de cristais de boa qualidade. A medida que o teor de alumínio aumenta nas estruturas dos compostos (HDL-Mg_3Al_1 e HDL-Mg_4Al_1), provoca acentuado alargamento da base de reflexão basal dos picos de difração e, consequentemente, diminui a qualidade e tamanho dos cristais, efeito esse evidenciado principalmente para o HDL-Mg_3Al_1. Esse comportamento está associando o número de substituições permitidas nas lamelas dos cátions divalentes pelos trivalentes. Devido às variáveis de raio iônico dos íons, peso atômico, valência e pH, forma-se as especificidades para a obtenção de tamanho de estruturas e de cristalinidade.

Embora os resultados apresentados por Beavers (1999) indiquem que a razão molar HDL-Mg_2Al_1 apresenta a melhor cristalinidade, Olfs et al. (2009) demonstram

obtenção de compostos com excelente cristalinidade para o composto de HDL-Mg_5Al_1, no método de co-precipitação a pH alcalino constante.

Para os compostos de Mg^{2+}/Al^{3+} os difratogramas de raios X para HDL-Mg_3Al_1, HDL-Mg_4Al_1 e HDL-Mg_5Al_1 no pH 10 apresentaram boa ordem e cristalinidade, determinantes em sua seleção para as caracterizações complementares e testes de liberação de NO_3^- em solução.

4.2.5 Caracterização por difração de raios X de CaFe obtidos em diferentes razões molares no pH 10

A diversidade de razões molares e de composição química de HDLs tem crescido constantemente. Em estudos recentes, Woo et al. (2011) apresentam, pelo método de co-precipitação, a formação de HDL-CaFe obtidos em pH fortemente alcalino (próximo a 12). O presente estudo não compartilha dos resultados promissores alcançados pelo mesmo, quando somente materiais distintos de HDLs foram isolados. Os difratogramas de raios X exibem na figura 10 mostram a estrutura dos compostos obtidos nas sínteses realizadas em pH = 10 para as possíveis razões molares de Ca_3Fe_1, Ca_4Fe_1 e Ca_5Fe_1.

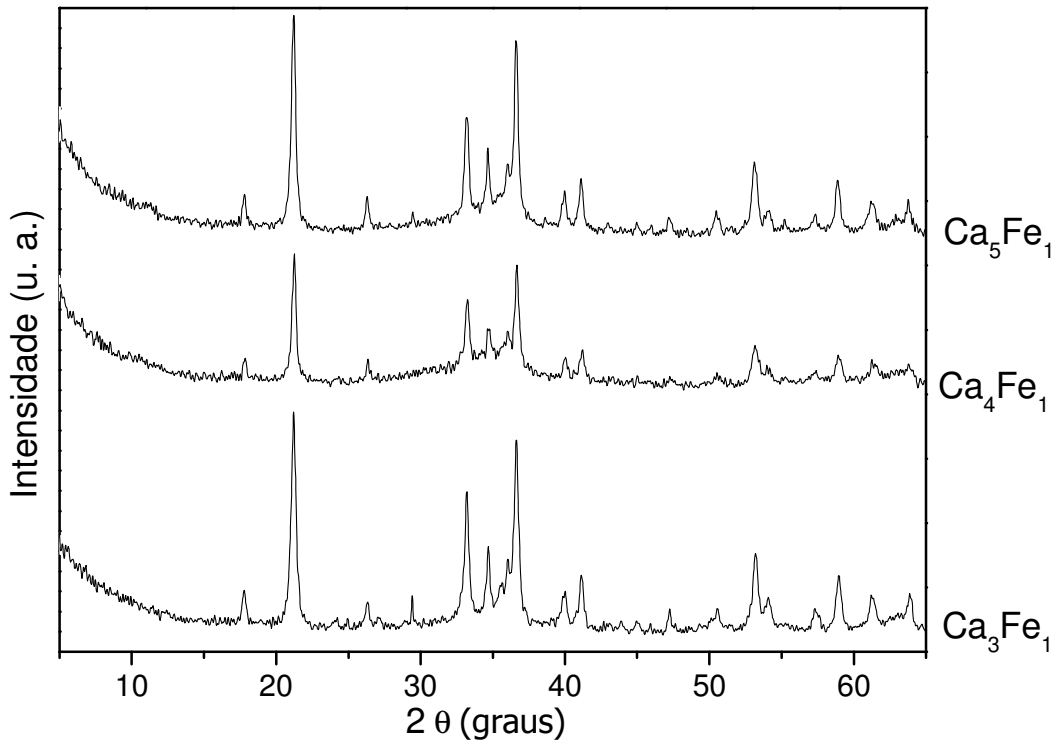


Figura 10. Difratogramas de raios X dos compostos de Ca^{2+}/Fe^{3+} sintetizados em diferentes razões molares no pH 10

Os compostos obtidos não apresentam picos indexados de HDLs, sendo que o principal fator determinante para a não obtenção dessas estruturas de HDL-CaFe foi atribuído ao valor pH = 10. Essa variável demonstrou ser determinante na obtenção destes e dos demais compostos utilizados neste trabalho. O pH = 10 utilizado apresenta-se como inviável para a síntese e obtenção de compostos lamelares do tipo HDL-CaFe por apresentar-se com valor de alcalinidade baixa, sendo necessário valores mais elevados de pH, próximo a 12 como constado por Woo et al. (2011). A importância do controle desta variável (pH) sugere o cuidado seletivo com os metais na composição das lamelas, pois diferentes metais sugerem controles diferenciados da variável de pH e de razão molar. Outros fatores podem ter influenciado a não obtenção dos compostos com Ca^{2+} e Fe^{3+}, como a solução aniônica. No trabalho apresentado por Woo et al. (2011) há diferença dos ânions de interesse, o qual utiliza derivados do ácido fosfórico ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}), sendo em alguns casos, as espécies químicas aniônicas as responsáveis pelas influências definitivas na obtenção dos compostos em determinados valores de pHs. De modo que neste trabalho, a ordem estrutural dos compostos de HDL-CaFe, foi perseguida pelo estudo de combinações entre sais de nitrato.

Os compostos de Ca^{2+}/Fe^{3+}, nas razões molares de Ca_3Fe_1, Ca_4Fe_1 e Ca_5Fe_1 no pH 10 constante, não geraram picos identificados pelos difratogramas de raios X como indexáveis para HDLs, critério utilizado para selecionar os compostos neste trabalho para etapas futuras de caracterizações, análises e testes de liberação de nitrato em solução. A inviabilidade de identificação foi atribuída ao pH 10, abaixo do pH ideal para obter essas estruturas, conciliando a possíveis relações com diferentes ânions nos processos de sínteses. Outras possibilidades de restrições, que se somam a essas duas, estão relacionadas à diferença do raio iônico destes dois metais (Ca^{2+} 0,99 Å e Fe^{3+} 0,64 Å) e à solução aniônica. Os compostos obtidos de Ca/Fe não foram utilizados em etapas de caracterização e de liberação na sequência deste trabalho.

4.2.6 Comparação das caracterizações por difração de raios X das melhores ordens estruturais dos HDLs obtidas pelas diferentes combinações de M^{2+}/M^{3+} e dos valores de pH

Na figura 11, apresenta-se as estruturas com melhor ordem estrutural, maior tamanho de partícula, melhor cristalinidade dentre as diferentes combinações químicas, razão molar e valores de pH, estabelecidos pelos difratogramas de raios X. Enquadrados

nestas características estão os compostos de HDL-Mg_4Fe_1 obtidos no pH 9,5, o HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ e o HDL-Mg_5Al_1, ambos obtidos no pH 10. Isso permite afirmar que a alta alcalinidade favorece a estruturação de compostos lamelares do tipo HDL, independente da razão molar e da diversidade de combinações de metais M^{2+}/M^{3+}.

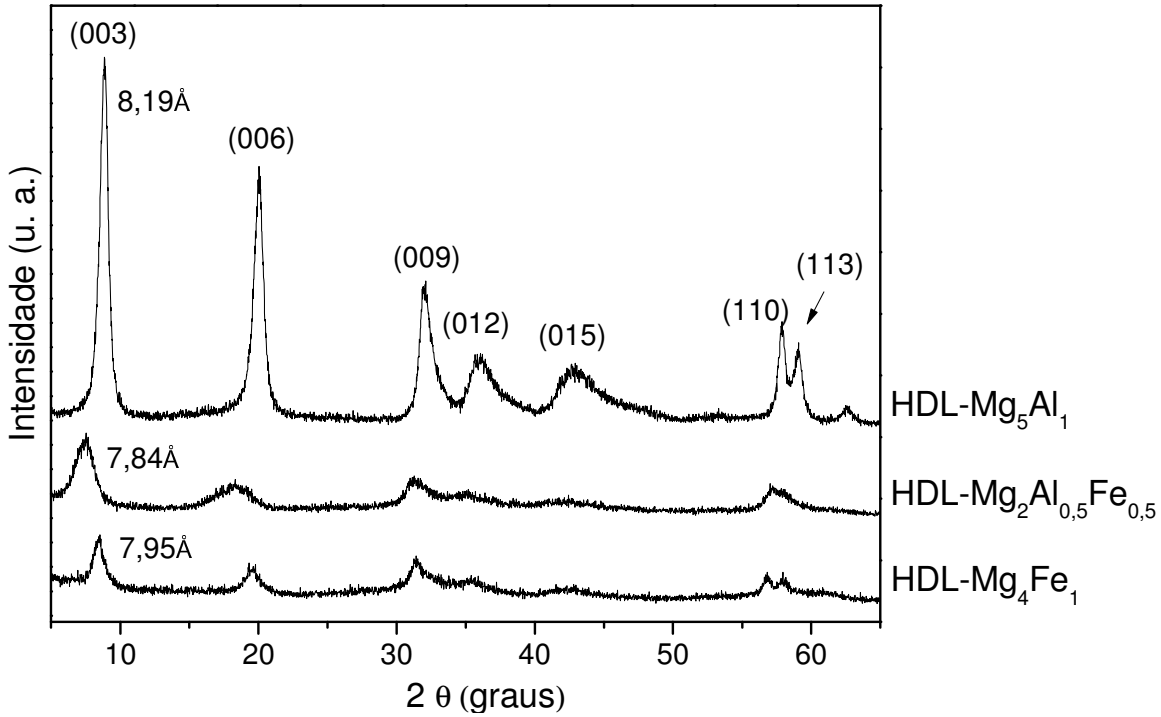


Figura 11. Difratogramas de raios X do HDL-Mg_4Fe_1 (pH = 9,5), HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH = 10) e HDL-Mg_5Al_1 (pH = 10).

Comparativamente, o conjunto de difratogramas de raios X demonstra as diferenças de cristalinidade entre o HDL-Mg_5Al_1 e HDL-Mg_4Fe_1 mais coerentes por apresentarem claramente picos que permitem caracterizar e indexar os HDLs. O difratograma de raios X do HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ evidencia a má formação estrutural e a interferência na cristalinidade provocada pela presença de dois metais trivalentes na constituição da lamela, exibindo menor intensidade e maior alargamento na base dos picos indexados.

Dentre os compostos sintetizados e caracterizados por DRX, 9 estruturas apresentaram picos indexados com características de compostos lamelares do tipo HDL. Dentre essas, as amostras HDL-Mg_3Fe_1, HDL-Mg_4Fe_1, HDL-Mg_5Fe_1 (obtidas no pH 9,5), HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (obtidas nos valores de pH 8, 9 e 10), e HDL-Mg_3Al_1, HDL-Mg_4Al_1, HDL-Mg_5Al_1 (obtidas no pH 10), foram utilizadas para as caracterizações complementares de estrutura, análises percentuais dos teores químicos, estabilidade térmica, estatísticas,

testes de liberação de nitrato e verificação do comportamento das curvas de liberação de NO_3^- em solução.

Embora a cristalinidade inicial tenha sido uma determinante na escolha das amostras para as etapas futuras de caracterização e testes de liberação de nitrato, ela não é um imperativo para as amostras serem consideradas como viáveis ou inviáveis para a sua utilização como fertilizantes de nitrato de liberação lenta. O objetivo principal deste trabalho é procurar amostras com potencial de retenção de nitrato e a sua liberação para o meio ambiente, de modo lento, sendo que a constituição estrutural dos compostos é meramente para rastreamento da melhor ordem estrutural com o melhor potencial de retenção/liberação do íon proponente.

4.2.7 HDLs escolhidos para a sequência das caracterizações e verificação dos parâmetros de rede estruturais

Os parâmetros de rede dependem da natureza dos ânions e do conteúdo de metal trivalente. Os dados são obtidos pela observação do primeiro pico basal ($d_{(003)}$), o qual permite o cálculo do parâmetro de rede basal *c* através da equação 7.

$$c/3 = d_{(003)} \qquad \text{(Eq. 7)}$$

Foi realizada a multiplicação por 3 (simetria 3R) do espaçamento basal (d) para a obtenção do parâmetro de rede (*c*), embora não seja uma boa estratégia, já que a equação de Bragg (Eq. 2) preconiza que quanto menores os ângulos de Bragg, maiores os erros. Consequentemente, para a determinação desse parâmetro é necessário usar picos de maior ordem possível, e nos casos descritos nesse trabalho foram utilizados os picos $d_{(009)}$.

Para a obtenção do parâmetro de rede *a*, utiliza-se as distâncias interplanares geradas a partir dos picos não basais, $d_{(110)}$. Considerando-se que a cela unitária hexagonal/romboédrica preconiza que o parâmetro de rede *a* é igual ao parâmetro *b*, é possível determinar a distância interatômica metal-metal da lamela (*a*) pela equação 8.

$$a/2 = d_{(110)} \qquad \text{(Eq. 8)}$$

Para os cálculos das expansões basais (Δd), utilizou-se os espaçamentos basais dos HDLs sintetizados, subtraindo-se o espaçamento basal da Brucita (d = 4,78 Å). Os parâmetros de rede estruturais calculados são apresentados na tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros de rede estruturais para os hidróxidos duplos lamelares (HDLs)

Am.	HDL-$M^{2+}M^{3+}$	pH	d (Å)	Δd (Å)	*a* (Å)	*c* (Å)
1	HDL-Mg_3Fe_1	9,5	7,89	3,11	3,107	23,67
2	HDL-Mg_4Fe_1	9,5	7,88	3,10	3,109	23,64
3	HDL-Mg_5Fe_1	9,5	7,90	3,12	3,116	23,7
4	HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$	8,0	7,99	3,21	3,092	23,97
5	HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$	9,0	8,09	3,31	3,110	24,27
6	HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$	10,0	8,11	3,33	3,129	24,33
7	HDL-Mg_3Al_1	10,0	7,92	3,14	3,087	23,76
8	HDL-Mg_4Al_1	10,0	8,20	3,42	3,151	24,6
9	HDL-Mg_5Al_1	10,0	8,22	3,44	3,157	24,66

d = espaçamento basal; Δd = produto da diferença de espaçamento basal da brucita (4,78 Å); *a* = parâmetro de rede; *b* = parâmetro de rede;

As distâncias basais (d) dos compostos (fig. 11) com melhor cristalinidade entre as diferentes combinações químicas, foram observadas em d = 8,22 Å para o HDL-Mg_5Al_1 (pH = 10), d = 8,11 Å para o HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH = 10) e d = 7,88 Å para o HDL-Mg_4Fe_1 (pH = 9,5) e, respectivamente, o Δd = 3,44 Å, 3,33 Å, e 3,10 Å, em relação ao d = 4,78 Å da Brucita. As diferenças encontradas para os valores de d entre as estruturas obtidas, estão principalmente relacionadas ao número de íons M^{3+} presentes na lamela e aos valores de pH utilizados para se obter cada composto, embora as estruturas sofram também influências diretas dos raios iônicos dos íons utilizados nas sínteses.

Esses espaçamentos basais possuem diâmetro menor que o íon nitrato (Ø = 4,80 Å), desta forma, inviabilizando a intercalação do íon na perpendicular, embora seja possível obter intercalação com orientações inclinadas e/ou planas. A orientação planar dos íons intercalados, sugerida para os menores espaçamentos basais, é consequência da menor carga líquida gerada em função da menor razão molar M^{2+}/M^{3+} presente na estrutura lamelar. Enquanto que a orientação inclinada e a perpendicular são provocadas pelo aumento, consecutivamente, da carga líquida gerada, favorecendo o aumento do espaçamento basal.

Ainda, segundo Tongamp et al. (2008), que utilizaram o processo de síntese mecanoquímica para a obtenção do HDL-Mg_3Al_1, observaram que o espaçamento basal diminui com menores razões molares de nitrato presente na formação das estruturas.

As diferenças nos difratogramas de raios X dos HDLs sintetizados foram significativas, por variáveis já discutidas e evidenciadas. Entretanto, verifica-se a influência do alumínio presente nas estruturas de HDLs, o qual possibilitou, de forma generalizada, a obtenção de cristais com maior espaçamento basal, o que pode ser verificado comparativamente na tabela 4. Isso indica que a substituição isomórfica do Al^{3+}, ao invés do Fe^{3+}, pelo Mg^{2+}, na formação dos HDLs favoreceu a estruturação e cristalinidade dos compostos.

4.3 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

A técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) fornece informações sobre os ânions intercalados nos espaços interlamelares e algumas informações adicionais complementares sobre os componentes que formam as estruturas lamelares dos compostos sintetizados.

Os espectros de FTIR são característicos por apresentarem bandas relativas às vibrações dos estiramentos e ângulos de formação das ligações dos átomos que compõem as estruturas lamelares, onde certos grupos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, o que permite a obtenção de informações estruturais úteis (Silverstein et al., 2000).

O principal interesse nos espectros de FTIR é a análise das posições das bandas, que permite obter valiosas informações sobre a natureza e posição dos grupamentos funcionais presentes nas estruturas (Stevenson, 1994; Arízaga et al., 2008a).

As bandas de FTIR para o íon NO_3^- intercalado entre as lamelas são conhecidas: NO_3^- livre com alta simetria (D_{3h}) e com baixa simetria (C_{2v}), bem como as das hidroxilas (OH^-) e água (H_2O), que podem ser identificadas na tabela 5, pelos seus respectivos números de ondas em cm^{-1}.

Esses estiramentos simétricos ($\nu 3$) de N-O, na região aproximada de 1380 cm^{-1} esperados para o NO_3^- livre entre as lamelas dos compostos de HDLs são confirmados por Olanrewaju et al. (2000), Arizaga et al. (2007), Olfs et al. (2009) e Woo et al. (2011), que

obtiveram compostos lamelares do tipo HDL com NO_3^- intercalado com vibrações nessas regiões.

Tabela 5. Bandas de absorção de nitrato em HDLs

	Comprimento de onda (cm^{-1})			
Nitrato Livre	836	1380	1762	
Nitrato Não livre	825	840	1050	1425
H_2O/OH^-	950-1000	1620	3220	3300-4000

Fonte: Adaptado de Beavers, (1999); Arizaga et al. (2007); Marangoni et al. (2009)

4.3.1 Caracterização por FTIR para HDL-MgFe

De acordo com a figura 12, os espectros de FTIR para HDL-Mg_3Fe_1, HDL-Mg_4Fe_1 e HDL-Mg_5Fe_1, apresentam bandas características dos compostos presentes nas estruturas e vibrações características do ânion nitrato intercalado.

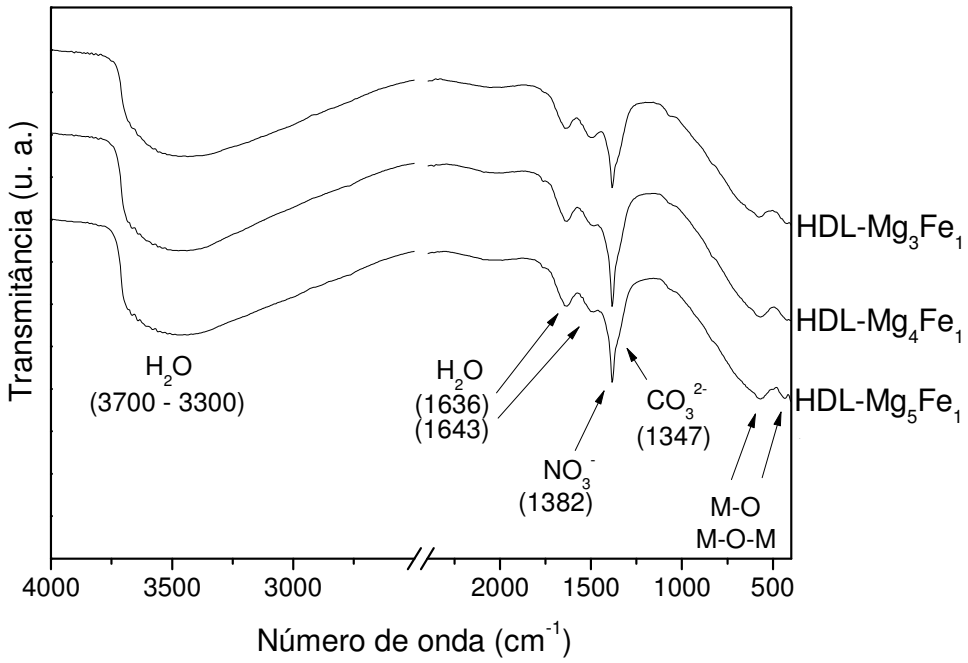


Figura 12. Espectros de FTIR de HDL-Mg_3Fe_1, HDL-Mg_4Fe_1 e HDL-Mg_5Fe_1

As bandas de vibração (fig. 12) permitem identificar os compostos lamelares do tipo HDL-MgFe. As bandas entre 3300 a 3700 cm^{-1} são referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos de hidroxilas da molécula de água. Bandas mais acentuadas podem ser atribuídas às hidroxilas livres e bandas menores são características de moléculas de água conectadas por ligações de hidrogênio.

Em 1636 cm^{-1} e 1643 cm^{-1} são observadas vibrações de deformações angulares das moléculas de água que estão fisissorvidas ou intercaladas nos espaços interlamelares. As vibrações em 1382 cm^{-1} são correspondentes ao estiramento simétrico (υ3), causado pelo nitrato intercalado livre com alta simetria (D_{3h}). Ainda nessa mesma região verificam-se vibrações de estiramento dos íons carbonato em 1347 cm^{-1}, evidenciadas pelo alargamento da banda e pela presença de um ombro incipiente. As bandas abaixo de 600 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos de M-O dos respectivos óxidos e das flexões de M-O-M, onde M pode ser Mg^{2+} ou Fe^{3+}.

Embora a reação de precipitação tenha sido conduzida em atmosfera inerte e tenha sido utilizada água desaerada, a formação de carbonato intercalado é difícil de ser evitada, mesmo porque o material após secagem está exposto ao ambiente, o que propicia a contaminação. As principais características identificadas pelos FTIR. Residem no fato que o HDL-Mg_3Fe_1, HDL-Mg_4Fe_1 e HDL-Mg_5Fe_1 apresentaram significativamente as bandas que se referem ao nitrato livre intercalado.

4.3.2 Caracterização por FTIR para HDL-MgAlFe

Os espectros das amostras de HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ obtidos em pH 8, 9 e 10, exibidos na figura 13, apresentam banda intensa em 1389 cm^{-1}, característica do íon de nitrato livre intercalado. Nessa mesma região, confirma-se novamente a contaminação comprovada pela presença das bandas vibracionais de estiramento assimétrico do íon carbonato em 1355 cm^{-1}. Em 3300 a 3700 cm^{-1} forma-se uma banda larga devida às vibrações referentes aos estiramentos do grupo hidroxila ocasionadas pelas ligações hidrogênio com moléculas de água e de hidroxilas livres do reticulo lamelar.

As bandas em 1638 cm^{-1} são decorentes da deformação angular das moléculas de água que estão nos espaços interlamelares. Ainda podemos observar as vibrações abaixo de 600 cm^{-1} pertencentes a flexões dos grupos M-O-M e aos estiramentos referentes aos grupos M-O. As bandas de estiramento vibracional abaixo de 600 cm^{-1} para OH^- tiveram suas intensidades diminuídas pela presença de dois metais M^{3+} nas estruturas. Essas bandas

podem ser atribuídas aos respectivos estiramentos de óxidos, estando os metais em geometria octaédrica (MgO, AlO e FeO).

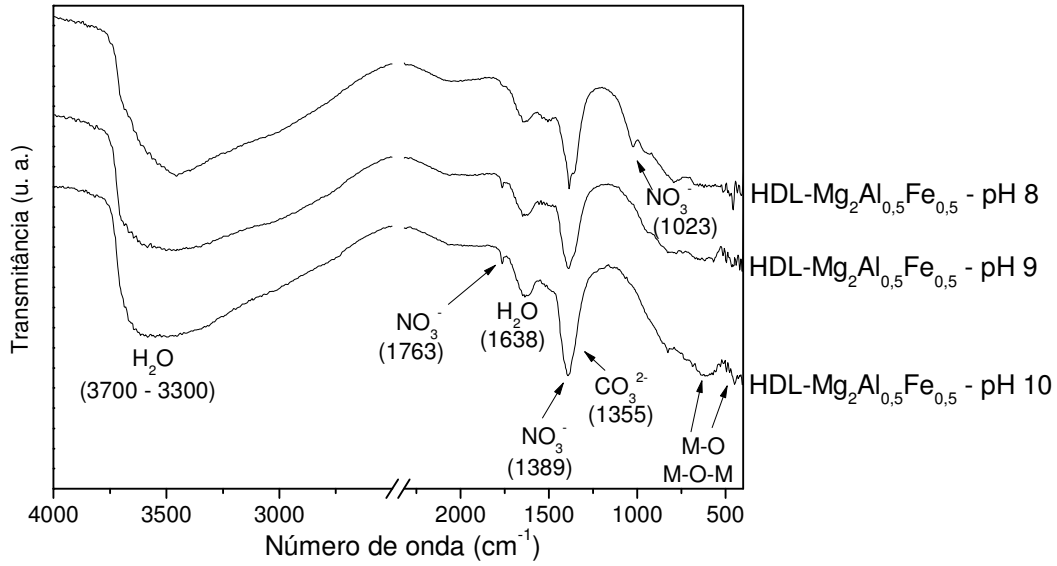


Figura 13. Espectros de FTIR de HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ no pH 8, 9 e 10

De acordo com o espectro apresentado (fig. 13), verificamos bandas de vibração na região de 1763 cm^{-1}, que também são atribuídas ao NO_3^- livre, presentes em dois compostos obtidos de HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ em pH 9 e 10. O HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ obtido no pH 8, apresenta banda de vibração em 1023 cm^{-1} que, a priori, está sendo referenciada para o íon NO_3^- com estiramento simétrico ($\upsilon 3$). Importante lembrar que este composto apresenta contaminantes, atribuídos à formação de Bayerita - $Al(OH)_3$, verificada pelo DRX (item 4.2.3 – figura 8). Esses últimos eventos vibracionais atribuídos ao nitrato, são relacionados à presença do alumínio na estrutura da lamela.

4.3.3 Caracterização por FTIR para HDL-MgAl

Na figura 14, observa-se os espectros de FTIR para HDL-MgAl apresentam acentuadas bandas de vibrações em 1389 cm^{-1}, pertencentes ao íon livre de NO_3^-, indicando que este composto está no espaçamento interlamelar e apresenta simetria D_{3h} (livre). Constata-se ainda a presença de bandas em 829 cm^{-1} e 1763 cm^{-1}, correspondentes aos estiramentos simétricos ($\upsilon 2$), causados pelo nitrato livre intercalado com alta simetria (D_{3h}).

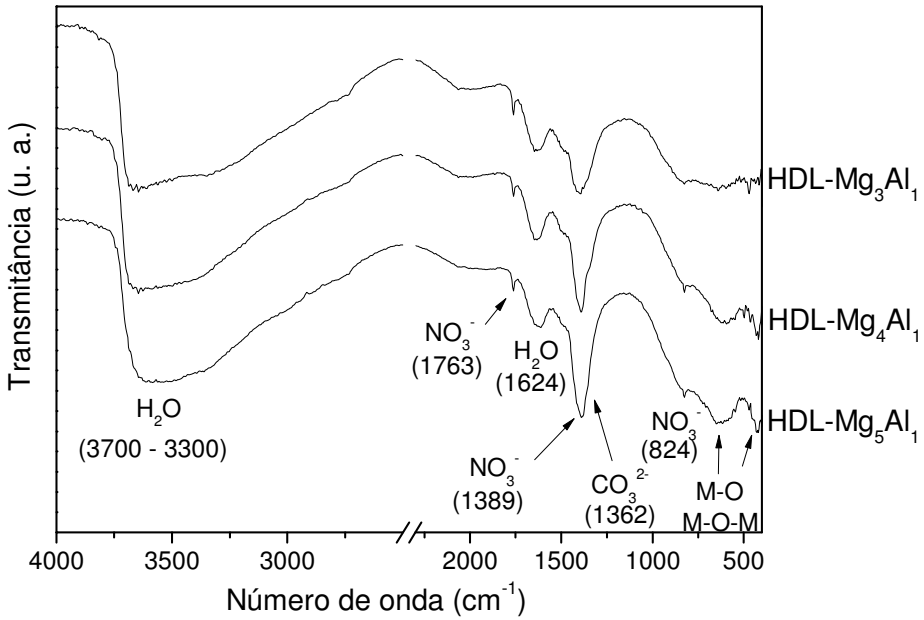


Figura 14. Espectros de FTIR dos HDL-MgAl no pH 10

Nesta mesma região, observa-se a presença das bandas vibracionais de estiramentos assimétricos de CO_3^{2-}, evidenciadas pelo ombro em 1362 cm^{-1}, ocasionando um alargamento na região da banda. Na banda em 1624 cm^{-1}, são observadas vibrações de deformação angular das moléculas de água que estão adsorvidas nos espaços interlamelares. Ainda, os espectros de HDL-MgAl apresentaram bandas referentes às vibrações dos grupamentos hidroxilas e da água em 3300 a 3700 cm^{-1}, correspondentes às vibrações de estiramento de O-H das OH^-, os picos mais acentuados podendo ser atribuídos aos estiramentos vibracionais de OH livres. Os picos menores são característicos de ligações hidrogênio e das flexões de moléculas de água. As bandas abaixo de 600 cm^{-1} são atribuídas às flexões dos grupos M-O-M e aos estiramentos dos grupos M-O presentes nas lamelas. O que se pode afirmar para estes compostos, é que as vibrações de nitrato livre foram constatadas por diferentes bandas, creditando-se isso ao alumínio, que como constituinte da lamela, propicia diferentes tipos de intercalação do íon nitrato.

4.4 MEDIDAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA E DTA) DOS HDLs

Os compostos de HDLs foram avaliados por análise térmica (termogravimétrica – TGA e termodiferencial – DTA), convencionando-se que os picos de eventos endotérmicos estarão dirigidos para baixo e os de eventos exotérmicos, para cima. O primeiro pico endotérmico, geralmente mais largo, comum para os HDLs, ocorre ao redor de 100 °C, e é

atribuído à evaporação das moléculas de água fisissorvida. Um segundo pico, de menor intensidade, ocorre entre temperaturas de 150 e 250°C, e é atribuído à eliminação de água de solvatação dos íons intercalados. Muitas vezes as moléculas de água intercalada são eliminadas ao mesmo tempo em que o são as moléculas de água fracamente ligadas, apresentando um único pico para esses dois eventos. Um terceiro pico endotérmico (algumas vezes o segundo) observado ao redor de 350-400 °C, é atribuído à deshidroxilação dos HDLs, com liberação dos gases, e à formação dos respectivos óxidos, os quais muitas vezes reagem entre si, formando óxido binários. Normalmente, os compostos de HDLs apresentam somente dois eventos endotérmicos.

A observação destes eventos através dos picos, permite desenvolver os cálculos associados ao percentual de H_2O envolvida, a formulação dos compostos avaliados e aos teores percentuais dos elementos que compõem as estruturas dos HDLs.

A técnica de DTA, que avalia a área dos picos, está relacionada ao teor de energia envolvido nos processos de decomposição térmica e dizem respeito à estabilidade das ligações químicas, enquanto que a TGA se refere à perda de massa com o aumento da temperatura e obtenção dos compostos da fase inicial, anidra e dos óxidos, respectivamente.

4.4.1 Medidas de análise térmica (TGA e DTA) de HDL-MgFe

O comportamento térmico representado na figura 15 para os três compostos de HDL-MgFe demonstra três eventos endotérmicos nas curvas de DTA. O primeiro pico pertencente à formação do composto anidro em 85 °C para o HDL-Mg_3Fe_1, em 94 °C para o HDL-Mg_4Fe_1 e em 105 °C para o HDL-Mg_5Fe_1. Esses dois últimos picos, de menor intensidade e mais alargados, representam uma menor absorção de calor pela amostra para liberar menores teores de água presentes nos compostos. Ainda, o aumento de temperatura para o primeiro evento demonstra que houve maior estabilidade na estrutura com a diminuição dos teores de Ferro III nas lamelas. Esse primeiro evento endotérmico, ao redor de 100 °C, adiciona em conjunto, dois fenômenos relacionados às perdas de moléculas de água fisissorvidas e intercaladas. Esse fenômeno duplo, ocasionando a maior intensidade e alargamento do pico de DTA, está relacionado à quantidade de energia gasta para liberar as moléculas de água das estruturas e à formação do composto anidro.

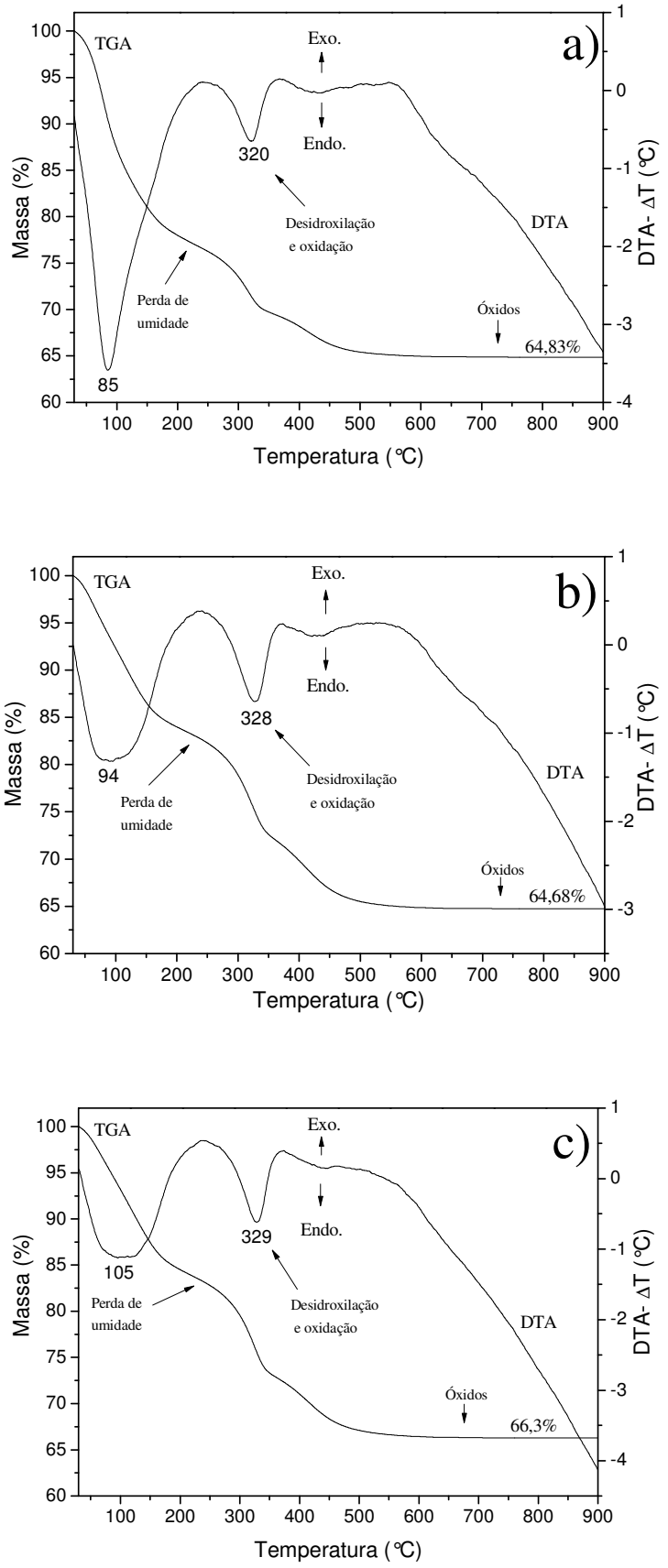


Figura 15. Curvas de análise térmica (TGA e DTA) para: a) HDL-Mg_3Fe_1, b) HDL-Mg_4Fe_1 e c) HDL-Mg_5Fe_1

Em temperaturas mais elevadas, podemos observar a presença de eventos no DTA, para o HDL-Mg_3Fe_1 ressalta-se um pico endotérmico em 320 °C, para o HDL-Mg_4Fe_1 em 328 °C e para o HDL-Mg_5Fe_1 em 329 °C. Estes picos endotérmicos são atribuídos aos eventos de perdas de massa ocasionadas pelas deshidroxilação dos HDLs e eliminação dos ânions intercalados. Nesse segundo fenômeno ocorre a formação dos óxidos, com a completa oxidação dos respectivos metais presentes na constituição da lamela dos HDLs.

Nestes picos considera-se a liberação de NO_2 e HNO_3, provenientes do ânion de NO_3^- intercalado nas reações de sínteses, e a liberação de CO_2 advindo de contaminações com CO_3^{2-}, conforme apresentados pelos FTIR (ver item 4.3.1. – fig. 12).

Conforme evidenciado na figura 15-a, a formação do primeiro patamar da curva de TGA, para o composto HDL-Mg_3Fe_1 indica um maior teor de umidade. O teor de água, presente nessa amostra, foi atribuído principalmente ao tempo insuficiente de secagem em estufa ou, ainda, a maiores teores de águas fisissorvidas/intercaladas na amostra.

A formação dos óxidos (MgO e Fe_2O_3), caracterizada pela formação do último patamar, é similar para as três amostras, comparativamente em percentual de massa. O segundo pico endotérmico apresenta pequenas variações, acentuando-se para o HDL-Mg_4Fe_1 e HDL-Mg_5Fe_1, atribuído ao maior teor de ânions intercalado nas amostras e maior estabilidade de ligação entre os elementos que compõem a estrutura, consequentemente, há maior quantidade de energia gasta para liberação destes ânions e deshidroxilação da matriz.

4.4.2 Medidas de análise térmica (TGA e DTA) de HDL-MgAlFe

O comportamento térmico dos HDLs (HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$) está relacionado à cristalinidade e formação dos cristais, conforme apresentadas nos DRX (ver item 4.2.3 – fig. 8), sendo que para HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ pH 9 e 10, há um comportamento similar, enquanto comportamento do HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ pH 8 se mostrou diferenciado. Essas afirmações estão relacionadas com a formação nítida dos patamares na curva de representação da TGA e dos picos endotérmicos da DTA, como apresentadas na figura 16:

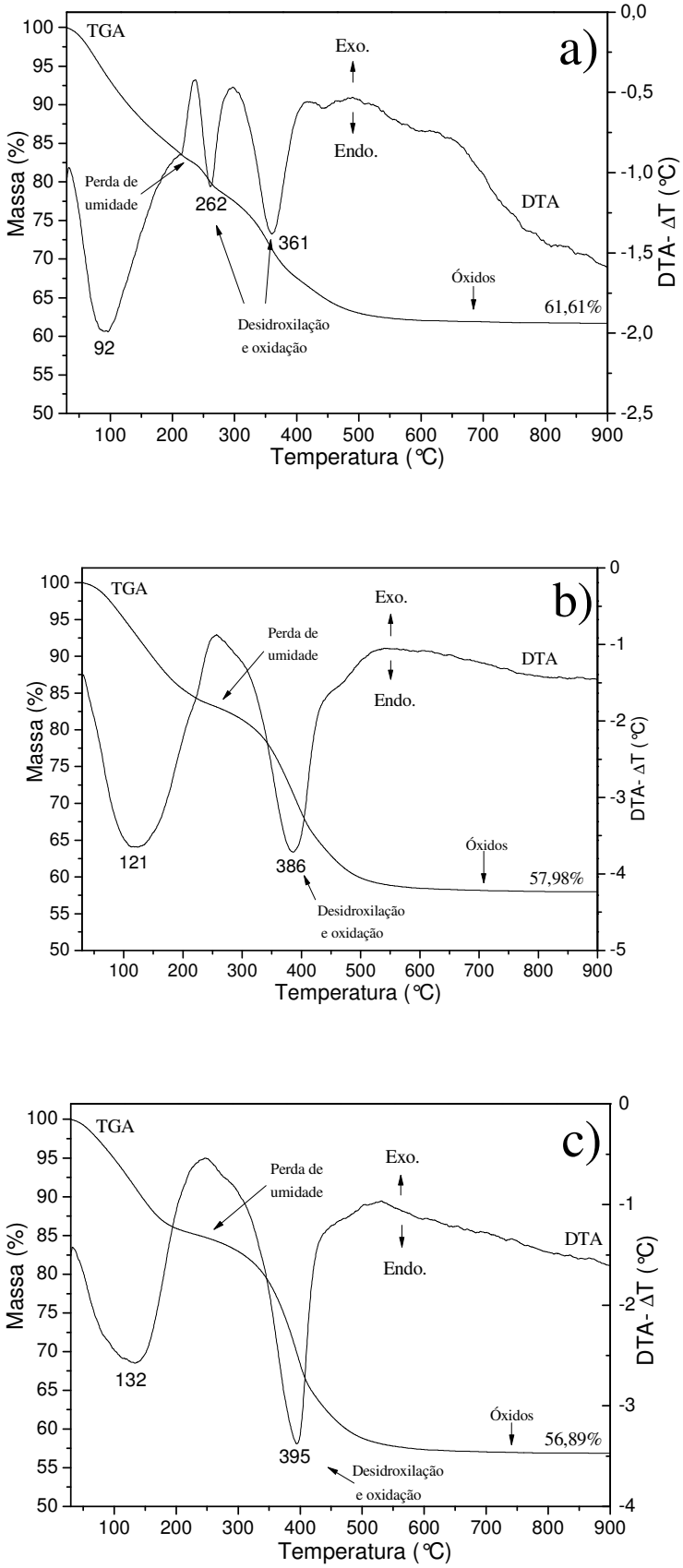


Figura 16. Curvas de análise térmica (TGA e DTA) de: a) HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH 8), b) HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH 9) e c) HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH 10)

A figura 16, para o HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ pH 8, excepcionalmente, apresenta três eventos endotérmicos, o primeiro pico mais alargado em 92 °C, considera-se água de superfície e estrutural, evento este também observado em 121 °C para o HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ pH 9 e em 132 °C para o HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ pH 10. No entanto, no HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ pH 8, observa-se um pico intermediário em 262 °C, atribuído ao evento de perda de massa de H_2O estrutural de hidratação da Bayerita ($Al_2O_3.6H_2O$), previamente identificada no DRX (item 4.2.3. – fig. 8), evento esse, que aparentemente influenciou na formação e quase ausência do primeiro patamar (TGA) para esse composto.

Para o último evento térmico, para HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ pH 8, HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ pH 9 e HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ pH 10, a perda de massa foi ocasionada pela deshidroxilação da matriz e pela queima dos íons intercalados, apresentando picos endotérmicos em 361 °C, 386 °C e 395 °C, obtendo finalmente os óxidos de MgO, Al_2O_3 e Fe_2O_3.

Comparativamente entre os compostos HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ pH 8, HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ pH 9 e HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ pH 10, pode-se observar que houve maior consumo de energia para a liberação de águas fisissorvidas/intercaladas, primeiro evento endotérmico, com a excepcionalidade do HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ pH 10, que apresenta menores teores de umidade. No último evento (DTA), houve o gasto energético para a liberação dos compostos em temperaturas mais elevadas, como mostra os últimos picos endotérmicos. Esses fenômenos são atribuídos ao número de moléculas de águas intercaladas, que diminuem com aumento da cristalinidade. Esses espaços interlamelares são ocupados pela maior concentração de íons de NO_3^- e ao CO_3^{-2}, esse último em concentrações residuais, que poderão ser evidenciadas nas análises químicas discutidas no item 4.5.

4.4.3 Medidas de análise térmica (TGA e DTA) de HDL-MgAl

Para os compostos de HDL-MgAl apresentados na figura 17, os resultados das análises térmicas (TGA e DTA) corroboram com as caracterizações do DRX (ver item 4.2.4. – fig. 9). A afirmação anterior está relacionada ao comportamento semelhante para as curvas de DTA, para os três compostos (HDL-Mg_3Al_1, HDL-Mg_4Al_1 e HDL-Mg_5Al_1).

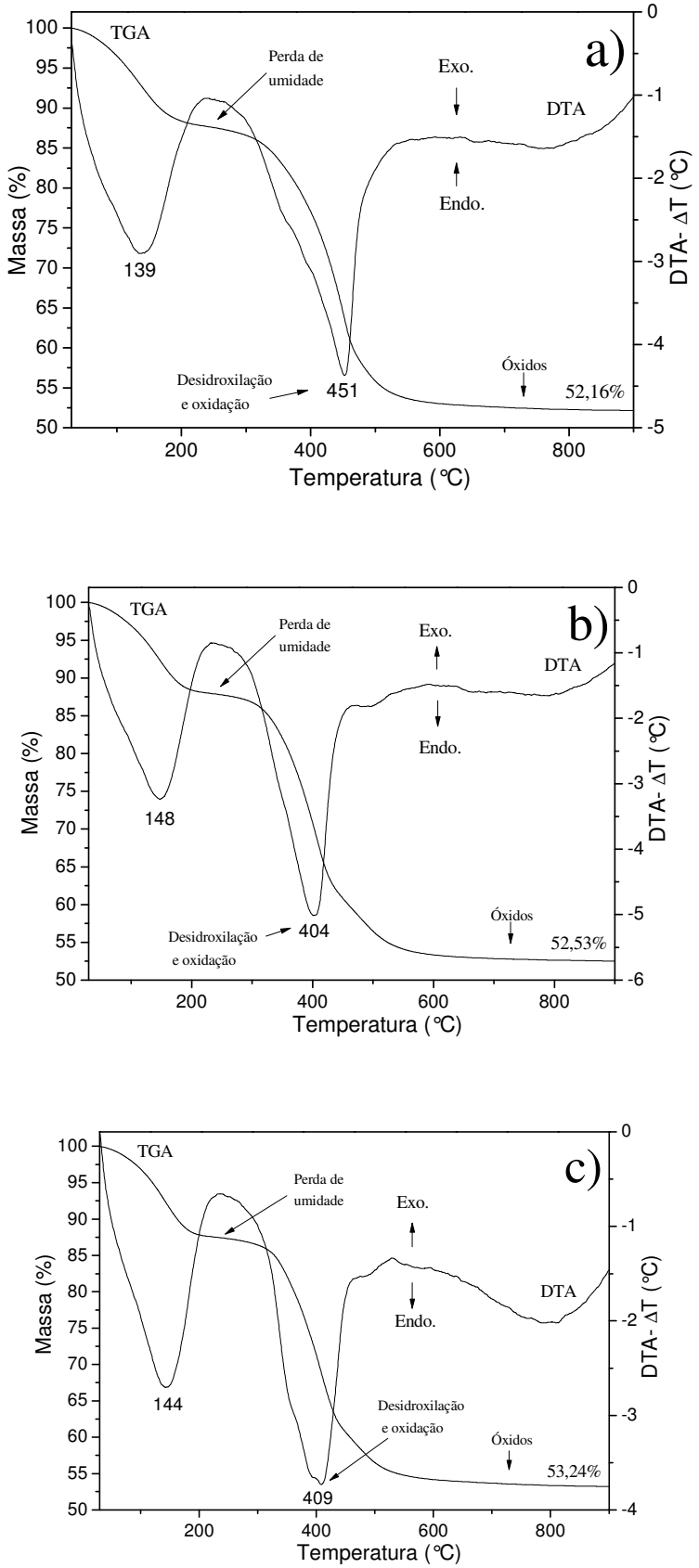


Figura 17. Curvas de análise térmica (TGA e DTA) para: a) HDL-Mg_3Al_1, b) HDL-Mg_4Al_1 e c) HDL-Mg_5Al_1

Ainda, observa-se semelhanças nos percentuais de perda de massa para a formação dos óxidos de Al_2O_3. Assim, considera-se maiores teores de íons/moléculas intercaladas. Ressaltando, ainda, a boa cristalinidade, verifica-se que os eventos estão representados somente por dois picos na curva de DTA, sendo o primeiro pico, com acentuação em 139 °C, 148 °C e em 144 °C, referente aos eventos de perda de massa das moléculas de água fisissorvidas/intercaladas e o segundo pico, mais intenso em 457 °C, 404 °C e em 409 °C, atribuídos aos eventos de perda de massa ocasionados pela deshidroxilação da matriz e liberação dos ânions intercalados, respectivamente para o HDL-Mg_3Al_1, HDL-Mg_4Al_1 e HDL-Mg_5Al_1.

A verificação do primeiro evento, observado na curva de DTA, em temperaturas superiores a 100 °C, caracteriza a existência de fortes ligações com a água e o aumento na estabilidade estrutural destes HDLs, pois necessitam de mais energia no sistema para que ocorram os eventos. Embora a estrutura HDL-Mg_5Al_1 tenha apresentado uma maior intensidade do primeiro pico DTA, não necessariamente esse evento está relacionado à concentração de íons/moléculas retidas, haja visto que também o segundo pico demonstra alto grau de intensidade de energia para o desprendimento dos íons/moléculas. Esses eventos estão relacionados à boa estabilidade das ligações feitas pelo íons/moléculas com a estrutura dos compostos.

4.5 ESTEQUIOMETRIAS PROPOSTAS PARA OS HDLs SINTETIZADOS

As caracterizações possibilitaram verificar se os elementos escolhidos e disponibilizados na forma de sais, nos processos de síntese, encontram-se de acordo com as relações molares propostas para a obtenção dos HDLs pretendidos, considerando as caracterizações de DRX, FTIR e análises termicas (DTA e TGA).

O que podemos observar em relação às caracterizações de DRX, é que os compostos sintetizados não apresentaram impurezas cristalinas, sendo o íon CO_3^{2-} a única espécie contaminante, confirmada pelas bandas exibidas nos espectros de FTIR. Esses resultados foram complementados pelas análises térmicas (TGA/DTA), que após a perda de umidade, da deshidroxilação das lamelas das estruturas, da liberação dos gases provenientes dos ânions intercalados mostraram a obtenção dos óxidos dos respectivos metais presentes em cada composto de HDL sintetizado. Através da obtenção dos óxidos e dos processos descritos da análise térmica, permite-se calcular e obter a fórmula de cada composto. As fórmulas encontradas, massa molar (MM), capacidade de troca aniônica

(CTA) e os teores químicos em percentual dos metais M^{2+}, M^{3+} e do NO_3^- são apresentados na tabela 6:

Tabela 6. Fórmulas e massa molar (MM), capacidade de troca aniônica (CTA) e teores químicos dos hidróxidos duplos lamelares (HDLs) sintetizados

Am.	Formula dos HDLs*	MM	CTA	Mg^{2+}	Fe^{3+}	Al^{3+}	NO_3^-
		g/mol	meq/100g	% Calculado			
1	$Mg_{0,75}Fe_{0,25}(OH)_2(NO_3)_{0,25}.1,37H_2O$	106	235	17,1	13,1		14,6
2	$Mg_{0,80}Fe_{0,20}(OH)_2(NO_3)_{0,20}.0,80H_2O$	91	219	21,3	12,2		13,6
3	$Mg_{0,83}Fe_{0,17}(OH)_2(NO_3)_{0,17}.0,81H_2O$	91	186	22,1	10,4		11,5
4	$Mg_{0,66}Al_{0,17}Fe_{0,17}(OH)_2(NO_3)_{0,33}.0,97H_2O$	102	323	15,7	9,3	4,5	20,0
5	$Mg_{0,66}Al_{0,17}Fe_{0,17}(OH)_2(NO_3)_{0,33}.0,95H_2O$	102	325	15,8	9,3	4,5	20,1
6	$Mg_{0,66}Al_{0,17}Fe_{0,17}(OH)_2(NO_3)_{0,33}.0,84H_2O$	100	331	16,1	9,5	4,6	20,5
7	$Mg_{0,75}Al_{0,25}(OH)_2(NO_3)_{0,25}.0,59H_2O$	85	294	21,4		7,9	18,2
8	$Mg_{0,80}Al_{0,20}(OH)_2(NO_3)_{0,20}.0,54H_2O$	81	247	24,0		6,7	15,3
9	$Mg_{0,83}Al_{0,17}(OH)_2(NO_3)_{0,17}.0,56H_2O$	79	214	25,4		5,8	13,3

* teores previstos pelas sínteses.

As diferenças dos teores de M^{3+} presentes em cada HDL são atribuídas à concentração de interesse de metal trivalente (Al^{3+} e/ou Fe^{3+}) para cada síntese. Essas diferenças particulares envolvem os raios iônicos, devido ao percentual de substituição isomórfica permitido na manutenção da estrutura do HDL, tensões nas redes cristalinas e ainda a massa molar de cada elemento. Especificidades essas que influenciam no grau de cristalinidade e na forma como os íons são intercalados nos espaços interlamelares, sendo um dos principais fatores que interferem no potencial de troca dos íons presentes nos espaços interlamelares dos compostos lamelares.

Observa-se que os dados da tabela 6 complementam as informações sobre os teores de NO_3^- intercalado nas amostras. Observa-se que a CTA destes compostos, de modo generalizado, são muito superiores as CTCs encontradas nos solos para os argilominerais do tipo 2:1, os quais apresentam aproximadamente 150 meq/100g de CTC para os minerais vermiculita e montmorilonita. Ressalta-se que estes minerais, do tipo 2:1 (com CTC alta), são pouco encontrados nos solos agrícolas brasileiros.

4.6 MECANISMOS DE TROCA DE NITRATO NOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDLs)

Os compostos lamelares obtidos demonstraram características específicas de troca de nitrato em função das diferentes razões molares M^{+2}/M^{+3}, presentes nas estruturas, consequentemente originando diferentes CTAs, e em função das espécies aniônicas (monovalente ou divalente) disponibilizadas na solução para efetivar os mecanismos de troca. A afinidade pela intercalação de NO_3^- aumenta com a maior densidade de carga (tab. 6) e com o aumento do espaçamento basal (tab. 4), mas é dificultada pela intercalação do nitrato na orientação inclinada e planar no espaçamento interlamelar dos HDLs.

De modo geral, o nitrato possui um diâmetro iônico de 4,80 Å (Xu et al., 2001) maior que o espaçamento basal da Brucita de 4,78 Å. De acordo com a diferença de espaçamento interlamelar (Δd) (tab. 4), o espaçamento basal dos HDLs é insuficiente para intercalar os íons na orientação perpendicular às lamelas. Essa orientação (perpendicular) ocorre somente em estruturas com menor razão molar M^{2+}/M^{3+} (entre 1:1 e 2:1), originando menor CTA, sendo necessárias maiores concentrações de íons de nitrato no espaço interlamelar, embora esses fatores favoreçam os processos de liberação de íons.

Para acomodar os íons na perpendicular, temos que considerar a necessidade de obter estruturas com espaçamento basal superior a 9,58 Å (diâmetro do íon nitrato de 4,80 Å, acrescido do espaçamento da Brucita 4,78), portanto, maior que os valores observados na tabela 4. Desta forma, acredita-se que com a densidade de carga obtida dos HDLs, os íons de nitrato estão intercalados na orientação inclinada e/ou plana, em relação às lamelas, podendo-se encontrar as duas orientações na mesma estrutura.

Há ainda algumas conformidades que se relacionam com essas suposições, que irão influenciar na menor liberação de NO_3^-, tornando-a para o momento mais lenta. Quando os valores de "x" são menores (maiores razões molares M^{+2}/M^{+3}), surge um menor valor de CTA e de espaçamento basal, o que propicia a intercalação de íons com o tipo de arranjo inclinado ou plano, e dificulta a troca de íons no espaçamento interlamelar. Essas suposições de intercalação de íons no arranjo inclinado ou plano favorece a formação de efetivas "barreiras iônicas interlamelares", dificultando as trocas dos íons, fazendo com que ocorram somente de forma gradativa e lenta. O mecanismo que da origem às barreiras é apresentado na figura 18.

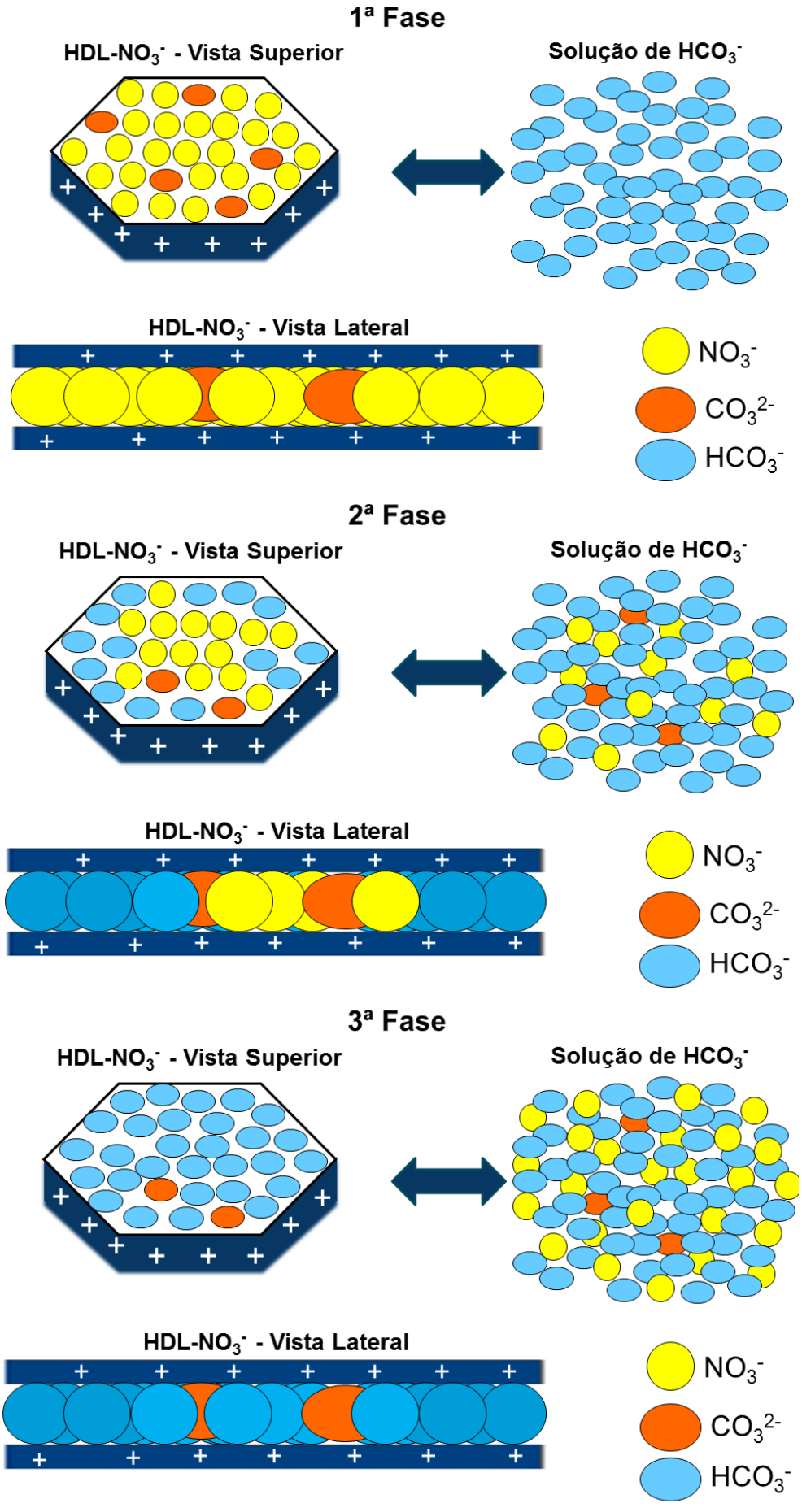


Figura 18. Representação do mecanismo de barreiras iônicas interlamelares

Esses processos cinéticos de troca de nitrato em solução estão condicionados a três fases de comportamento (fig. 18), de modo simplificado e complementar. Esse mecanismo é evidenciado pelo surgimento da barreira iônica interlamelar, que está representada especificamente na 2ª fase da figura 18 para estruturas de HDLs,

Na 1ª fase, somente ânions de NO_3^- intercalados (CO_3^{2-} como contaminantes) estão presentes nas estruturas; na 2ª fase, na medida em que os íons presentes na solução promovem as trocas de nitrato nas regiões periféricas das estruturas, forma-se a denominada "barreira iônica interlamelar", que dificulta as próximas trocas, favorecendo subsequentemente, o mecanismo de troca do momento lento; a 3ª fase ocorre quando todos os íons presentes nos espaços interlamelares foram trocados, restando nas estruturas somente os íons que estão em excesso na solução. Essas fases sequenciais devem ocorrer somente após elevados tempos de troca e em condições extremas do meio (excesso constante de íons diferentes dos intercalados).

Ainda, como ressaltado, as barreiras iônicas interlamelares formam-se com mais facilidade em estruturas que apresentam menor espaçamento basal, onde a intercalação de nitrato com orientação inclinada e plana é favorecida, acentuando a taxa de liberação lenta (*D*). Esses fatores, variáveis em cada estrutura, contribuem para explicar as diferenças no comportamento de liberação de nitrato para o momento rápido e lento de NO_3^- em HDLs.

4.7 LIBERAÇÃO DE NITRATO EM SOLUÇÃO

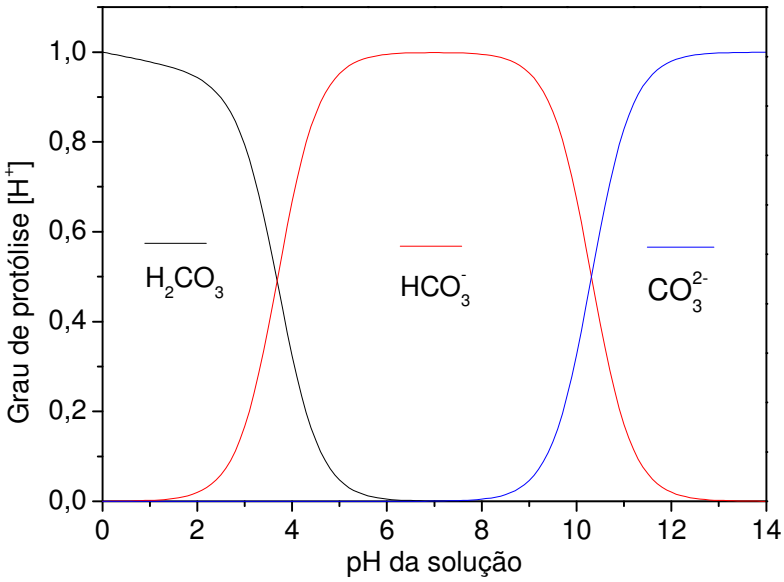
As estruturas de HDLs sintetizadas foram submetidas a processos de liberação de NO_3^- em solução de $NaHCO_3$ tamponado a pH= 6,5 por 150 horas, e em água destilada por 72 horas, para observar os efeitos da liberação do ânion nestas soluções. As curvas que representam o comportamento de liberação de nitrato em função do tempo (150 e 72 horas, respectivamente), estão representadas por dois momentos distintos e complementares: o primeiro, representa a liberação rápida (*A*) e o segundo, representa a liberação lenta (*D*) de NO_3^-.

Nessas condições, o comportamento das curvas de liberação ocorre em função das trocas de NO_3^- em solução. Para a solução de $NaHCO_3$ tamponada a pH 6,5, os íons HCO_3^- são as espécies químicas utilizadas para trocar com os íons NO_3^-. Para a solução de água destilada, os experimentos indicam que com a adição dos hidróxidos duplos lamelares (HDLs) há elevação do pH para valores superiores a 9, devido à dissociação dos hidróxidos de metais das estruturas. Essa reação, nessas condições (valor de pH acima de

9), gera os íons de carbonato, espécie que se espera que venha a trocar com os íons NO_3^-. A presença dos íons CO_3^{2-} é devido à dissolução do CO_2 atmosférico na água que, ao ser hidratado, forma o H_2CO_3 através da equação 9;

$$CO_{2(aq)} + H_2O \rightarrow H_2CO_3 \qquad \text{(Eq. 9)}$$

O pH da água em equilíbrio com o dióxido de carbono é essencialmente desprovido de outros interferentes. Esses mecanismos de reação, representados na figura 19, podem ser considerados para ilustrar e compreender o comportamento de dissociação das duas espécies, bicarbonato e carbonato, em função do pH, duas das mais importantes espécies químicas em equilíbrio nos solos.



Fonte: adaptado de Lower (2002).

Figura 19. Espécies presentes de H_2CO_3, HCO_3^- e CO_3^{-2} em relação ao pH da solução

De acordo com Zeviani (2009), através da equação 10, é possível aplicar o ajuste considerando os dois momentos de liberação de nitrato (rápido e lento), sendo possível apresentar numericamente os índices de liberação de nitrato para o meio de forma integrada. O primeiro momento, na curva de liberação, é a representação da liberação rápida (*A*) e o segundo é a representação da liberação lenta (*D*), respectivamente para cada HDL sintetizado e submetido aos processos de liberação em solução.

$$[NO_3^-]_l = A(1\text{-}e^{-\ln(2).t/V}) + D.t \qquad \text{(Eq. 10)}$$

4.8 CURVAS DE LIBERAÇÃO DE NITRATO EM SOLUÇÃO DE $NaHCO_3$ TAMPONADO A pH= 6,5

4.8.1 Curvas de liberação de NO_3^- em solução de HCO_3^- para HDL-MgFe

Os compostos HDL-Mg_3Fe_1, HDL-Mg_4Fe_1 e HDL-Mg_5Fe_1 sintetizados a pH 9,5, foram submetidos à solução de $NaHCO_3$ tamponado a pH 6,5 e observados os efeitos de liberação de NO_3^-. Nessas condições, os íons de HCO_3^- são as espécies esperadas para as trocas com os íons de NO_3^-. Os dois momentos distintos e complementares (liberação rápida (*A*) e liberação lenta (*D*) de NO_3^-) foram representados na figura 20, através da curva de liberação em função do tempo, até um limite de 150 horas.

Pode-se observar na figura 20-1 que a concentração total de NO_3^- passível de liberação rápida (*A*) foi em torno de 8,2 % (IC: 95% 4,4;11,99 %), 15,97 % (IC: 95% 11,11;20,83 %) e 14,99 % (IC: 95% 9,66;20,33 %). Os resultados evidenciam pouca liberação de NO_3^- no primeiro momento (*A*). Essa taxa demonstra que o percentual de NO_3^- presente na amostra é alto em relação ao liberado na fase inicial, rápida (*A*).

O segundo momento apresenta taxa de liberação lenta (*D*), onde se verifica que a taxa *D* em função do tempo proporciona comportamento gradativo crescente, ao longo das 150 horas. O resultado sugere que esta taxa indica que os íons de HCO_3^-, após as trocas no primeiro momento (*A*), criaram um mecanismo de trocas lentas dos íons de NO_3^- que estão presentes nos espaços interlamelares da estrutura. Esse mecanismo é atribuído ao surgimento das barreiras iônicas interlamelares, criadas no primeiro momento (*A*).

Os dois momentos tiveram a taxa de velocidade de liberação (*V*) de 0,04, 0,20 e 0,35 %, respectivamente, para HDL-Mg_3Fe_1 (fig.20-1), HDL-Mg_4Fe_1 (fig. 20-2) e HDL-Mg_5Fe_1 (fig.20-3), sendo a taxa de liberação lenta (*D*) essencial para a caracterização de fertilizantes de liberação lenta.

O diferencial de liberação entre as estruturas (fig. 20) apresentadas também, nos DRX (ver item 4.2.1; fig. 6), para o momento rápido é atribuído às diferenças de cristalinidade, tamanho dos cristais, relação M^{2+}/M^{3+} e tamanho do espaçamento basal. Embora as estruturas de HDL-Mg_3Fe_1 tenham demonstrado menor taxa de liberação rápida, essas estruturas também apresentam a menor cristalinidade. Essa observação indica que a cristalinidade não é um indicativo para a retenção de nitrato em estruturas de HDL-MgFe.

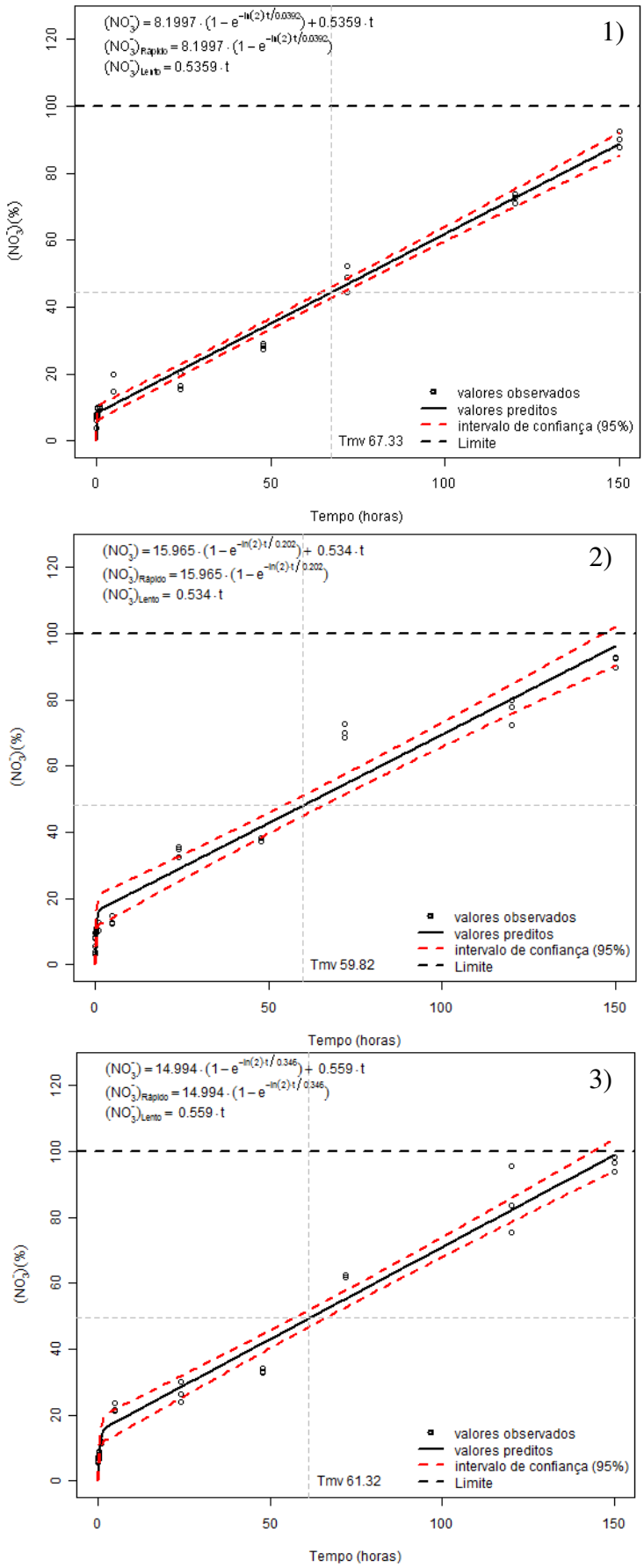


Figura 20. Curvas de liberação de NO_3^- em solução de HCO_3^- para: 1) HDL-Mg_3Fe_1, 2) HDL-Mg_4Fe_1 e 3) HDL-Mg_5Fe_1, obtidos no pH = 9,5

O comportamento de liberação rápida, de modo generalizado para HDL-MgFe, é relativamente baixo, menor do que 15% do nitrato total. Esse fator, indica que a intercalação dos íons na orientação inclinada e plana dificulta as trocas de íons nas regiões centrais, denunciando maiores interações eletrostáticas entre os íons de nitrato e as lamelas das estruturas.

Comparativamente, representadas na figura 21, as três curvas de liberação de NO_3^- em solução de HCO_3^- tamponado a pH = 6,5 para os HDLs-MgFe (HDL-Mg_3Fe_1, HDL-Mg_4Fe_1 e HDL-Mg_5Fe_1), demonstram que o comportamento das curvas de liberação apresentam suaves diferenças nos momentos de liberação rápida e lenta.

O tempo de meia vida (Tmv) de 67,33, 59,82 e 61,32 horas, respectivamente, para HDL-Mg_3Fe_1, HDL-Mg_4Fe_1 e HDL-Mg_5Fe_1, indicando que o tempo total para que 50% do nitrato total presente na estrutura esteja na solução, demonstra resistência prolongada nas trocas aniônicas.

Tais resultados sugerem que o aumento do NO_3^- prontamente liberável, momento *A*, está associado ao menor tempo de meia vida (Tmv), representado na amostra HDL-Mg_4Fe_1, e que o aumento na taxa de liberação lenta (*D*) está associado à diminuição do conteúdo de NO_3^- prontamente liberável e, consequentemente, aumentando o Tmv.

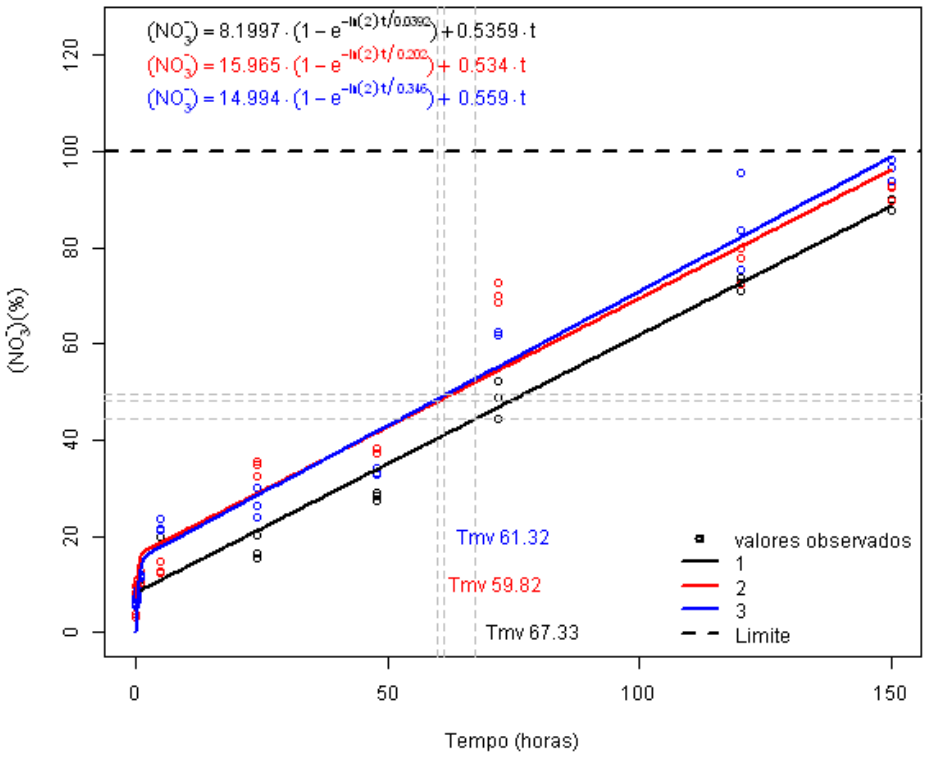


Figura 21. Comparação entre as Curvas de liberação de NO_3^- em solução de HCO_3^- para: 1) HDL-Mg_3Fe_1, 2) HDL-Mg_4Fe_1 e 3) HDL-Mg_5Fe_1, obtidos no pH = 9,5

Esses resultados confirmam o mecanismo de barreiras iônicas interlamelares, pois a menor taxa de liberação rápida sugere que as barreiras são criadas em intervalos de tempo muito curtos, o que proporciona aumento do tempo de liberação e da taxa do Tmv. Os resultados são considerados promissores para obtenção de matrizes de fertilizantes de nitrato de liberação lenta.

4.8.2 Curvas de liberação de NO_3^- em solução de HCO_3^- para HDL-MgAlFe

As estruturas de HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ - pH = 8, HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ - pH = 9 e HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ - pH = 10 foram submetidas em solução de $NaHCO_3$ tamponado a pH = 6,5 em seguida, foram observados os efeitos de liberação de NO_3^- em presença de íon monovalente (HCO_3^-) em excesso na solução.

Para esses compostos, os dois momentos distintos e complementares do comportamento de liberação rápida e liberação lenta de NO_3^- são representados através de curvas de liberação em função do tempo de 150 horas, exibidos na figura 22.

Na figura 22, os HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH 8), HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH 9) e HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH 10), apresentaram, respectivamente, as seguintes taxas de liberação no primeiro momento: liberação rápida (*A*), de 13,57 % (IC: 95% 9,85;17,30 %), 21,42 % (IC: 95% 16,56;26,28 %) e 26,02 (IC: 95% 20,62;31,42) % e, no segundo, momento, de liberação lenta (*D*), de 0,57, 0,55 e 0,50 %, em relação à concentração total de NO_3^- passível de liberação. Esses resultados, ainda, são classificados como baixa liberação de NO_3^- no momento rápido (*A*), porque apresenta taxas menores que 26%. Para o segundo momento, verifica-se que a taxa de liberação lenta em função do tempo está em comportamento gradativo crescente de liberação de nitrato, ao longo das 150 horas. Essas taxas são estatisticamente significativas.

O momento *D* apresenta-se como liberação baixa, indicando potencial de liberar acima de 74% do NO_3^- presente na amostra, disponível para o momento de liberação lenta. Esses resultados confirmam, após as trocas no primeiro momento (*A*), o surgimento da barreira iônica interlamelar, que favorece o processo de troca lenta dos íons de NO_3^-, aumentando a o tempo de meia vida (Tmv) e contribuindo para que seja maior o tempo necessário para que os íons presentes nas regiões centrais nos espaços interlamelares da estrutura sejam trocados.

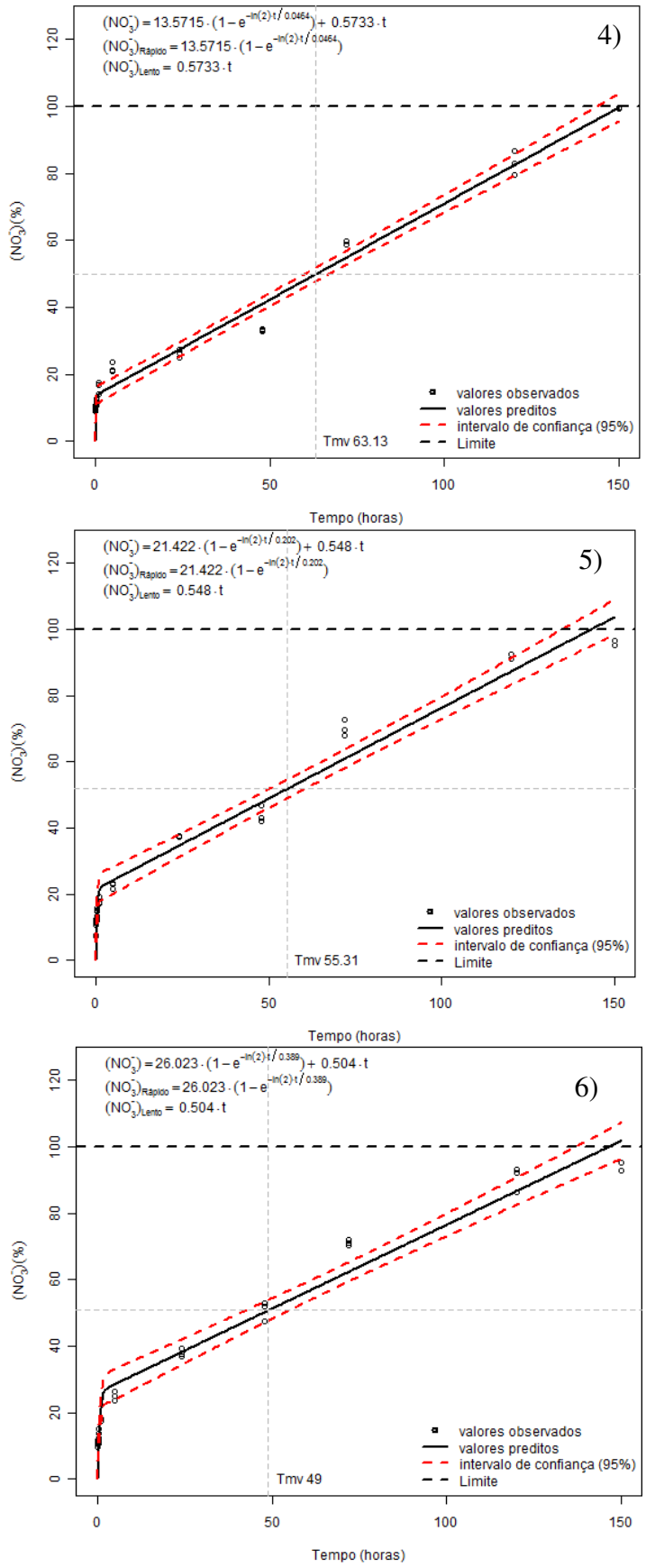


Figura 22. Curvas de liberação de NO_3^- em solução de HCO_3^- para: 4) HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ - pH = 8, 5) HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ - pH = 9 e 6) HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ - pH = 10

Já na figura 23, as comparações dos comportamentos das curvas de liberação demonstram diferenças significativas (próximo de 50% entre as amostras), para a taxa de liberação rápida (*A*) e para a taxa do Tmv, atribuídas aos diferentes valores de pH de obtenção dos compostos. Ainda, em relação aos compostos de HDL-MgFe, percebe-se que a presença do Al^{3+} nestas estruturas favoreceu a liberação de nitrato para a solução. Esses HDLs (HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$) ainda se diferenciam pela menor cristalinidade e menor tamanho dos cristais obtidos, de acordo com os difratogramas de raios X obtidos para esses compostos (ver item 4.2.3, fig. 8).

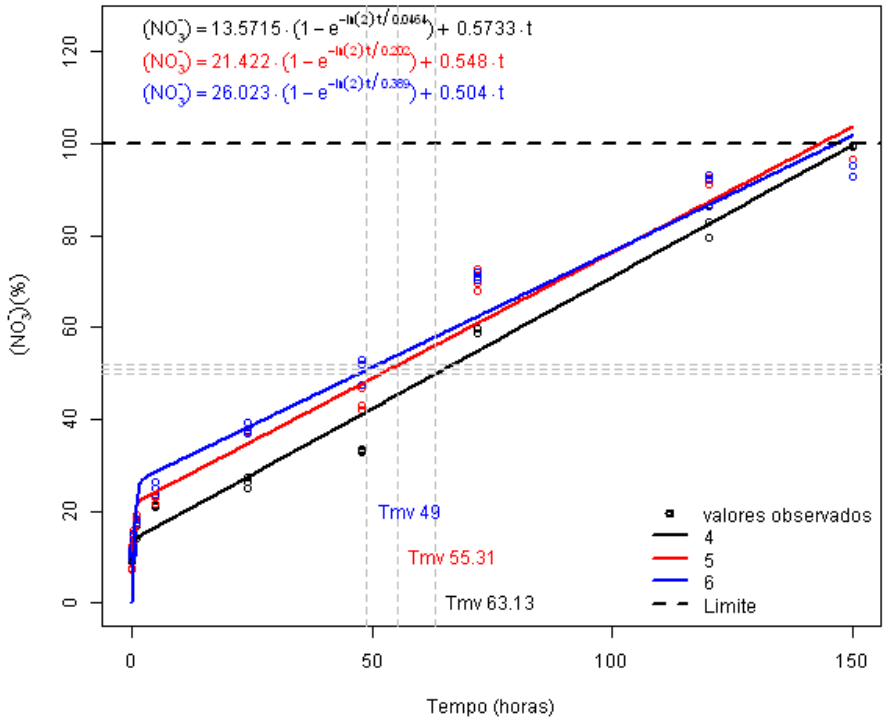


Figura 23. Comparação entre as curvas de liberação de NO_3^- em solução de HCO_3^- para: 4) HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH 8); 5) HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH 9) e 6) HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH 10)

A estrutura de HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH 8) apresenta uma menor taxa de liberação rápida (13,57%) e tem seu comportamento discrepante em relação ao das outras duas amostras, ocasionado pela presença da estrutura caracterizada como Bayerita ($Al(OH)_3$). Já para o primeiro momento de liberação rápida, para HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ pH = 9 e HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ pH = 10, não há presença de interferentes nas amostras.

Comparativamente na figura 23, as taxas de tempo de meia vida (Tmv) de 63,13, 55,31 e 49 horas, respectivamente, para HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ pH = 8, HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ pH = 9 e HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ pH = 10 indicam que os compostos apresentam resistência

prolongada na troca aniônica das estruturas com a solução de HCO_3^- em meio agressivo de trocas, embora sejam menores se comparadas com as das estruturas de HDL-MgFe.

Na relação estabelecida, de modo generalizado, entre as estruturas de HDL-MgFe e HDL-MgAlFe (fig. 21 e 23, respectivamente), percebe-se que a taxa do Tmv decresceu e a liberação de NO_3^- aumentou com a menor cristalinidade, tamanho de partículas e presença do alumínio nas estruturas. Esse comportamento sugere que compostos de HDLs com Ferro III, demonstram uma maior facilidade de retenção dos íons de NO_3^- nos espaços interlamelares, fenômeno este relacionado com a presença dos orbitais d do metal Fe^{3+}.

4.8.3 Curvas de liberação de NO_3^- em solução de HCO_3^- para HDL-MgAl

Os compostos de HDL-Mg_3Al_1, HDL-Mg_4Al_1 e HDL-Mg_5Al_1 obtidos a pH = 10 foram submetidos à solução de $NaHCO_3$ tamponado a pH = 6,5 e observados os efeitos de liberação de NO_3^- em presença de íon HCO_3^- em excesso em solução. O comportamento foi representado através de curvas de liberação em função do tempo, por 150 horas e está apresentado na figura 24.

As trocas de nitrato por HCO_3^- apresentam os dois momentos distintos e complementares, liberação rápida e liberação lenta de NO_3^- para o meio. Observa-se que a concentração em percentual de NO_3^- liberado no momento rápido (*A*) é de 41,51 % (IC: 95% 36,06; 47,16 %), 33,85 % (IC: 5% 28,92; 38,78 %) e 30,10 % (IC: 95% 26,05; 34,18 %) do percentual total presente na amostra. Esses dados demonstram que essas estruturas, com presença do metal trivalente na lamela, favorecem, nessas condições, a liberação de nitrato para o momento rápido. Esse fenômeno está relacionado com o maior espaçamento basal, menor raio iônico e ausência dos orbitais d do Al^{3+}, orientação dos íons de nitrato intercalados no espaçamento interlamelar e, ainda, menor formação das barreiras iônicas interlamelares.

Para o segundo momento, verifica-se que a taxa de liberação lenta (*D*) de 0,40 % (IC: 95% 0,34;0,46 %), 0,46 % (IC: 5% 0,40;0,52 %) e 0,49 % (IC: 95% 0,44;0,55 %), respectivamente para HDL-Mg_3Al_1, HDL-Mg_4Al_1 e HDL-Mg_5Al_1, em função do tempo, foi de liberação gradativa. Essas taxas demonstram ser estatisticamente significativas.

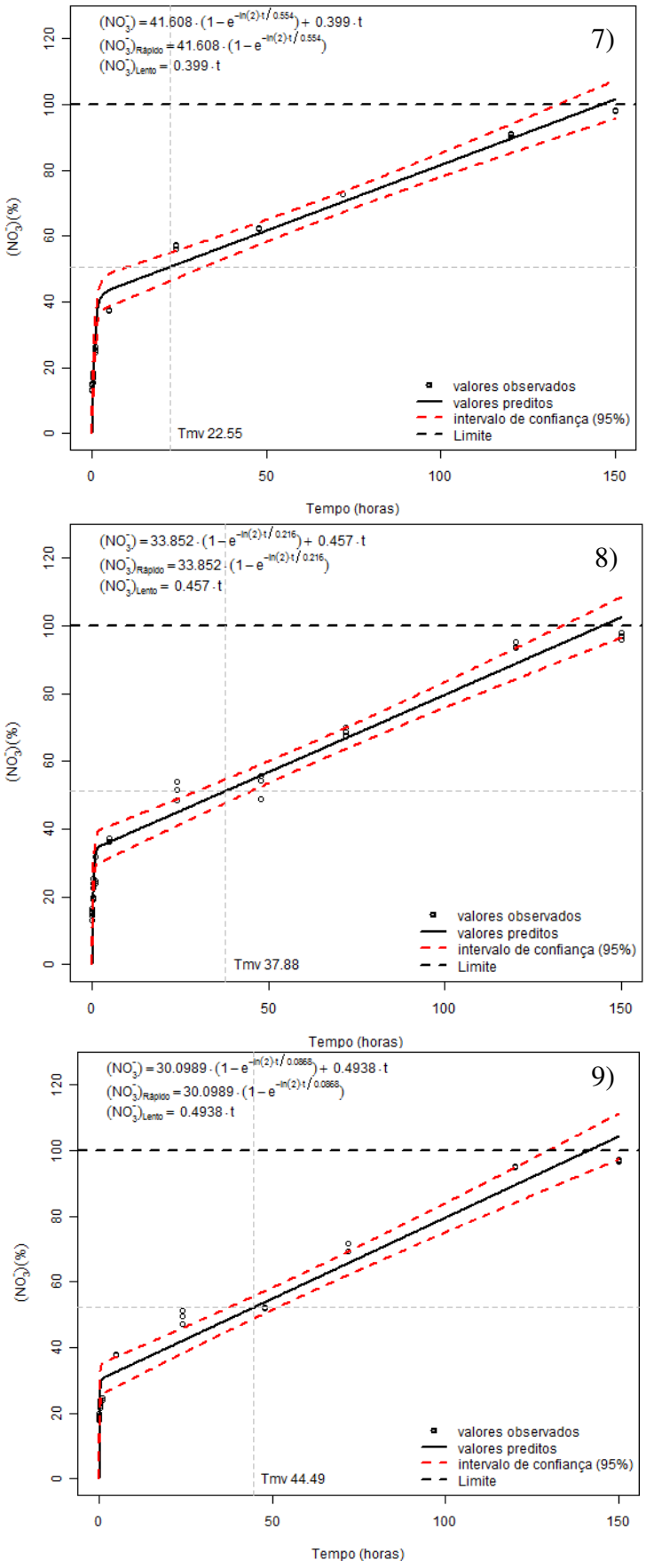


Figura 24. Curvas de liberação de NO_3^- em solução de HCO_3^- para: 7) HDL-Mg_3Al_1; 8) HDL-Mg_4Al_1 e 9) HDL-Mg_5Fe_1, todos obtidos no pH 10

A taxa de liberação de nitrato na fase lenta ocorre em níveis superiores a 60% de NO_3^- presente na amostra a ser liberado. Os resultados sugerem que essa taxa (*D*) indica que os íons HCO_3^-, após as primeiras trocas nas regiões periféricas das estruturas de HDL-MgAl, também criam o mecanismo de barreiras iônicas interlamelares, mas com menores teores residuais nas regiões centrais dos espaços interlamelares das estruturas em relação aos compostos que contém Ferro III nas lamelas.

Na figura 25, foram comparadas as curvas de liberação obtidas para HDL-Mg_3Al_1, HDL-Mg_4Al_1 e HDL-Mg_5Al_1, que demonstram as diferenças significativas que existe entre as taxas de liberação rápida (*A*), lenta (*D*) e o tempo Tmv.

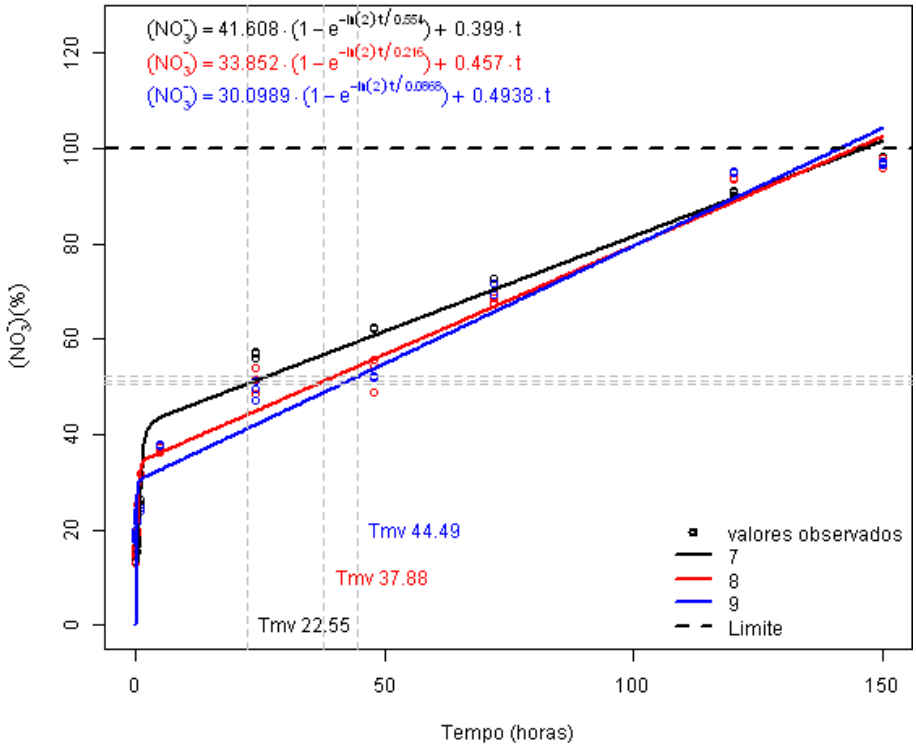


Figura 25. Comparação entre as curvas de liberação de NO_3^- em solução de HCO_3^- para: 7) HDL-Mg_3Al_1; 8) HDL-Mg_4Al_1 e 9) HDL-Mg_5Al_1

O diferencial para o momento de liberação rápida (*A*) entre estas estruturas (HDL-MgAl), está sendo atribuído principalmente à diferença de cristalinidade entre os compostos, apresentada pelo DRX (ver item 4.2.4, fig. 9), sendo que, para HDL-MgAl, de forma generalizada, o aumento da cristalinidade favoreceu a retenção de nitrato. A cristalinidade foi favorecida em compostos com menores teores de Alumínio. Ainda, os menores valores de CTA e consequentemente, menores teores de nitrato intercalado (ver item 4.5; tab. 6), levaram à uma menor taxa % de NO_3^- liberado no momento rápido para o composto HDL-Mg_5Al_1, da figura 25.

O composto de HDL-Mg_5Al_1 teve um aumento significativo para a taxa de liberação lenta (*D*), favorecendo a liberação de nitrato nesse momento. Sugere-se que, embora esse composto apresente uma maior retenção de nitrato na fase inicial, as barreiras iônicas interlamelares originadas no primeiro momento (*A*) não restringiram a liberação do íon de forma lenta e gradativa como ocorreu com relação aos outros dois compostos de HDL-MgAl (HDL-Mg_3Al_1 e HDL-Mg_4Al_1).

4.8.4 Curvas de liberação de NO_3^- em solução de HCO_3^- tamponado a pH = 6,5 para comportamento de HDL-Mg_4Fe_1, HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ e HDL-Mg_5Al_1

As estruturas de HDL-Mg_4Fe_1 (pH 9,5), HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH 10) e HDL-Mg_5Ale_1 (pH 10) (ver item 4.2.6, fig. 11), indicam melhor cristalinidade quando comparam aos entre os seus pares de compostos sintetizados, sugerindo melhor potencial para serem utilizados como matrizes de fertilizantes de nitrato de liberação lenta. Esses compostos foram usados para a comparação em diferentes caracterizações e também nos processos de liberação de NO_3^- com excesso de HCO_3^- em solução, representada na figura 26:

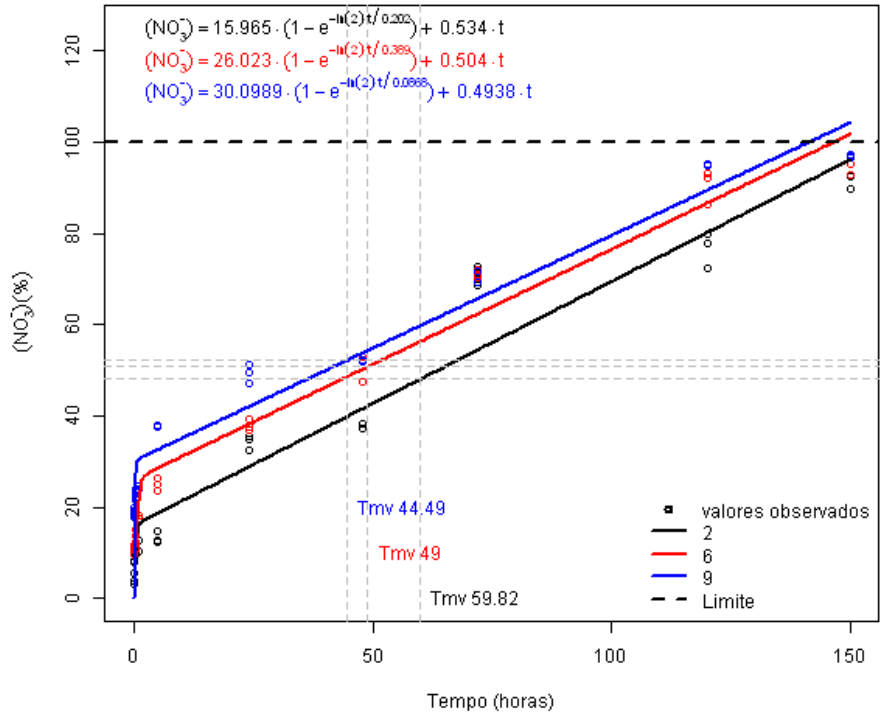


Figura 26. Comparação entre as curvas de liberação de NO_3^- em solução de HCO_3^- para: 2) HDL-Mg_4Fe_1 (pH 9,5); 6) HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH 10) e 9) HDL-Mg_5Al_1 (pH 10)

No composto HDL-Mg_4Fe_1, que apresenta o menor percentual de liberação rápida (A = 15,97) e o maior Tmv (59,82 horas), sugere-se que a estrutura "resistiu" ao ataque inicial do HCO_3^-, formando rapidamente as barreiras iônicas interlamelares e retendo maior teor de NO_3^- trocável nas regiões centrais do espaço interlamelar. Esse comportamento determina aumento dos teores disponíveis para o processo de liberação lenta (D) em função do tempo.

Acredita-se que os compostos com Ferro III na estrutura das lamelas possibilitam maiores retenções de NO_3^- esse fenômeno estaria relacionado para além da densidade de carga positiva e do raio iônico do Fe^{3+} (0,64 Å). Acredita-se que pelo fato do Ferro III ser um metal de transição e apresentar os orbitais d, os elétrons do NO_3^- possam fazer interações eletrostáticas de maior eficiência com esse metal. Ainda, a diferença entre as distâncias dos espaços interlamelares (Δd), sendo o Δd = 3,17 Å para o HDL-Mg_4Fe_1 e de Δd = 3,41 Å para o HDL-Mg_5Al_1, pode ser mais um dos fatores que contribuem para a liberação do nitrato, relacionada com a possível orientação dos íons no espaço interlamentar das estruturas. As variações dos parâmetros de rede basais podem ser uma explicação viável para as diferentes propriedades de absorção dos HDLs.

Em contraste com os resultados de difração de raios X (ver item 4.2.6, fig. 11), os espectros de FTIR (ver item 4.3.1 – fig. 12; item 4.3.2 – fig. 13; item 4.3.3 fig. 14) apresentam pequenas diferenças nas bandas vibracionais, relacionadas ao NO_3^- com a presença de apenas uma banda vibracional para o HDL-Mg_4Fe_1 (em 1382 cm^{-1}), duas para HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (em 1389 cm^{-1} e 1763 cm^{-1}) e três para HDL-Mg_5Al_1 (em 824 cm^{-1} - 1389 cm^{-1} - 1763 cm^{-1}), indicando alta simetria D_{3h} e estiramentos simétricos ($\upsilon 2$) causados pelo NO_3^- livre no espaçamento interlamelar das estruturas de HDLs.

O aumento no número de bandas de vibrações correspondentes ao NO_3^- pode estar relacionado à existência de diferentes coordenações possíveis entre os arranjos dos octaedros nas lamelas das estruturas de HDLs. O NO_3^- intercalado pode estar numa "área" de octaedros formados por $3M^{2+}$, $2M^{2+} + M^{3+}$, $M^{2+} + 2M^{3+}$, $3M^{3+}$, resultando em diferentes bandas vibracionais. Esses resultados implicam na não homogeneidade da estrutura da lamela, o que poderia em algum momento favorecer a liberação de NO_3^-. As estruturas que apresentam $3M^{2+}$ podem ter pontos "neutros" na lamela, o que facilitaria a liberação do íon intercalado. Neste caso, sugere-se esta configuração para as estruturas que contém o metal alumínio na estrutura das lamelas. Essas afirmações justificam a maior liberação de NO_3^- para os compostos de HDL-MgAl.

De acordo com os resultados das representações dos comportamentos de liberação de nitrato através das curvas, aplicando a equação de ajustes (Eq. 9), é também possível, considerando os dois momentos integrados, obter numericamente os índices de liberação rápida e lenta e o somatório dos dois momentos (dados da tabela 7) respectivamente para cada HDL sintetizado e submetido aos processos de liberação em solução.

Esses dados demonstram claramente as diferenças entres os teores liberados no momento rápido (*A*) e o total liberado para a solução das nove estruturas caracterizadas e submetidas ao processo de liberação. Percebe-se que há uma relação significativa com a presença de íons M^{3+} nas estruturas, sendo que estruturas de HDL-MgFe apresentam menores teores de NO_3^- liberados de forma generalizada, em relação a amostras que contém íon Al^{3+}. Essa relação sugere que compostos de HDLs sintetizados com o íon Fe^{3+} têm melhores propensões de retenção de NO_3^- no momento rápido e no lento.

Tabela 7. Momento rápido (*A*) e momento lento (*D*) de liberação de NO_3^- em solução de HCO_3^- tamponado em pH = 6,5 por 150 horas

Am.	Fórmula dos HDLs	$[NO_3^-]_l = A(1-e^{-\ln(2).t/V}) + D.t$			NO_3^-
		A	***D***	***V***	**% Total**
1	$Mg_{0,75}Fe_{0,25}(OH)_2(NO_3)_{0,25}.1,37H_2O$	8,200	0,536	0,039	88,6
2	$Mg_{0,80}Fe_{0,20}(OH)_2(NO_3)_{0,20}.0,80H_2O$	15,965	0,534	0,202	96,1
3	$Mg_{0,83}Fe_{0,17}(OH)_2(NO_3)_{0,17}.0,81H_2O$	14,994	0,559	0,346	98,8
4	$Mg_{0,66}Al_{0,17}Fe_{0,17}(OH)_2(NO_3)_{0,33}.0,97H_2O$	13,572	0,573	0,046	99,6
5	$Mg_{0,66}Al_{0,17}Fe_{0,17}(OH)_2(NO_3)_{0,33}.0,95H_2O$	21,422	0,548	0,202	103,6
6	$Mg_{0,66}Al_{0,17}Fe_{0,17}(OH)_2(NO_3)_{0,33}.0,84H_2O$	26,023	0,504	0,389	101,6
7	$Mg_{0,75}Al_{0,25}(OH)_2(NO_3)_{0,25}.0,59H_2O$	41,608	0,399	0,554	101,4
8	$Mg_{0,80}Al_{0,20}(OH)_2(NO_3)_{0,20}.0,54H_2O$	33,852	0,457	0,216	102,4
9	$Mg_{0,83}Al_{0,17}(OH)_2(NO_3)_{0,17}.0,56H_2O$	30,099	0,494	0,087	104,2

A = liberação rápida de NO_3^-; *D* = liberação lenta de NO_3^-; *V* = velocidade de liberação de NO_3^-.

Para os dados de liberação da tabela 7, as trocas iônicas no momento rápido, para compostos com presença de Ferro III na estrutura, sugerem que as barreiras iônicas interlamelares são maiores e a força de retenção acentuada, o que dificulta as trocas posteriores (momento lento) nas amostras.

Outro favor que favorece a liberação de NO_3^- destas estruturas é o tamanho dos cristais, os menores facilitam a troca e minimizam o surgimento das barreiras iônicas interlamelares. De modo generalizado, os compostos com presença de Ferro III nas

estruturas retêm os íons de NO_3^- com maior eficiência em relação às trocas com íons monovalentes de HCO_3^-. Esses fatores são determinantes para que a estrutura HDL-Mg_4Fe_1, seja indicada como aquela com maior potencial para se obter fertilizantes de nitrato de liberação lenta.

4.9 CURVAS DE LIBERAÇÃO DE NITRATO EM ÁGUA DESTILADA

4.9.1 Curvas de liberação de NO_3^- em água para HDL-MgFe

Os compostos de HDL-Mg_3Fe_1, HDL-Mg_4Fe_1 e HDL-Mg_5Fe_1 foram adicionados em água destilada para se observar os efeitos cinéticos de liberação de NO_3^-, ocasionada pelas trocas com os íons de CO_3^{2-}. Esse mecanismo de troca também apresentou dois momentos distintos e complementares em relação à liberação de NO_3^-: o primeiro momento denominado de liberação rápida (*A*) e o segundo, de liberação lenta (*D*), ambos representados na figura 27.

É importante ressaltar que a presença de carbonato é descartada em pH abaixo de 8 (Fig. 19). Porém os HDLs sofrem solubilização, permitindo que o pH da solução aumente para valores acima de 9 favorecendo a formação de íons carbonato, que serão trocados pelo íon nitrato intercalado nos espaços interlamelares dos HDLs.

Observa-se na figura 27, que as concentrações de NO_3^- liberadas no momento rápido (*A*) foram de 81,58 % (IC: 95% 71,59;91,57 %), 80,33 % (IC: 95% 69,32;91,34 %) e 82,80 % (IC: 95% 72,35;93,25 %), respectivamente para HDL-Mg_3Fe_1, HDL-Mg_4Fe_1 e HDL-Mg_5Fe_1. Essas taxas permitem afirmar que houve alta liberação de NO_3^- no primeiro momento (*A*), comportamento esse atribuído às trocas intensas promovidas pelos ânions divalentes de carbonato. Os íons de CO_3^{2-}, em função da dupla valência e pela proximidade de diâmetro com o nitrato (ver item 1.3.1. - tab. 2), são favorecidos nos mecanismos de troca em relação ao nitrato com ligações mais estáveis por apresentarem a dupla valência.

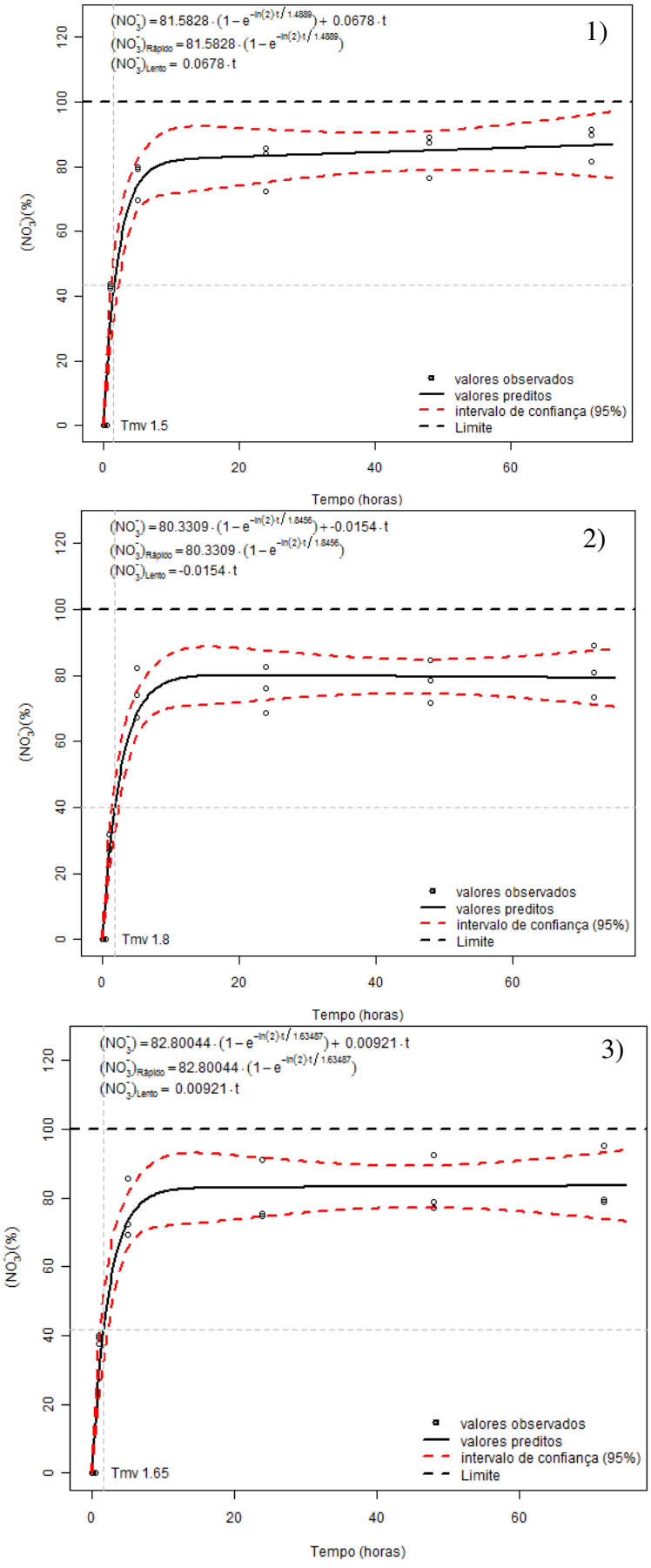


Figura 27. Curvas de liberação de NO_3^- em água para: 1) HDL-Mg_3Fe_1, 2) HDL-Mg_4Fe_1 e 3) HDL-Mg_5Fe_1, obtidos no pH = 9,5

O segundo momento, de liberação lenta (*D*), foi de 0,068, -0,015 e 0,009 %, respectivamente para HDL-Mg_3Fe_1, HDL-Mg_4Fe_1 e HDL-Mg_5Fe_1, sendo excepcionalmente negativa para o HDL-Mg_4Fe_1. Para esses compostos, acredita-se que o surgimento das barreiras iônicas interlamelares, realizadas com rapidez, são insuficientes para reter altas concentrações de NO_3^- nas regiões centrais das estruturas dos HDLs. Ainda, as barreiras iônicas interlamelares, ocasionadas pelos íons divalentes, determinam que as próximas trocas, no momento lento, ocorram com maiores dificuldades, pois os íons da solução precisam "romper" a barreira de íons divalentes, fortemente ligados às lamelas dos compostos.

A excepcionalidade do HDL-Mg_4Fe_1, que apresenta uma taxa negativa de liberação lenta (-0,015), sugere que esse mecanismo esteja relacionado ao comportamento tampão, suavemente evidenciado pela característica de reversibilidade de troca iônica e, por isso, apresentando a taxa negativa.

As taxas demonstraram ser estatisticamente significativas, sendo que as estruturas liberaram praticamente todo o NO_3^- no primeiro momento, superior a 80%. De modo que, o diferencial, residual de NO_3^- ao redor de 20% que fica retido na região central do espaço interlamelar das estruturas é atribuído à dificuldade dos íons nitrato superarem as barreiras iônicas interlamelares e, desta forma, serem disponibilizados para a solução.

Ao compararmos os comportamentos de liberação obtidos, representados na figura 28, observamos as semelhanças em função das representações das curvas de liberação, caracterizados pelas trocas dos íons nitrato pelos íons carbonato.

A estrutura de HDL-Mg_4Fe_1 apresentou menor taxa de liberação rápida (A = 80 %), excepcionalmente, taxa negativa de liberação lenta, dentre as estruturas sintetizadas. A taxa negativa indica o comportamento tampão destes compostos, embora sendo um resultado tímido, ressalta-se neste caso a necessidade de investigar profundamente o comportamento deste composto, pois essa estrutura, nessas condições, demonstra minimamente, maior potencial de retenção/liberação de NO_3^-, frente a uma condição muito adversa. Ainda existe a possibilidade de fornecer maiores informações a respeito dos processos de reversibilidade nas trocas iônicas de um íon monovalente por um divalente.

O comportamento destas estruturas, nestas condições, acredita-se que sejam amenizadas em condições naturais de solo, haja visto que o poder tamponante dos solos agrícolas frente a mudanças de pH ficam ao redor de 6,5 e ainda com diversidade de ânions.

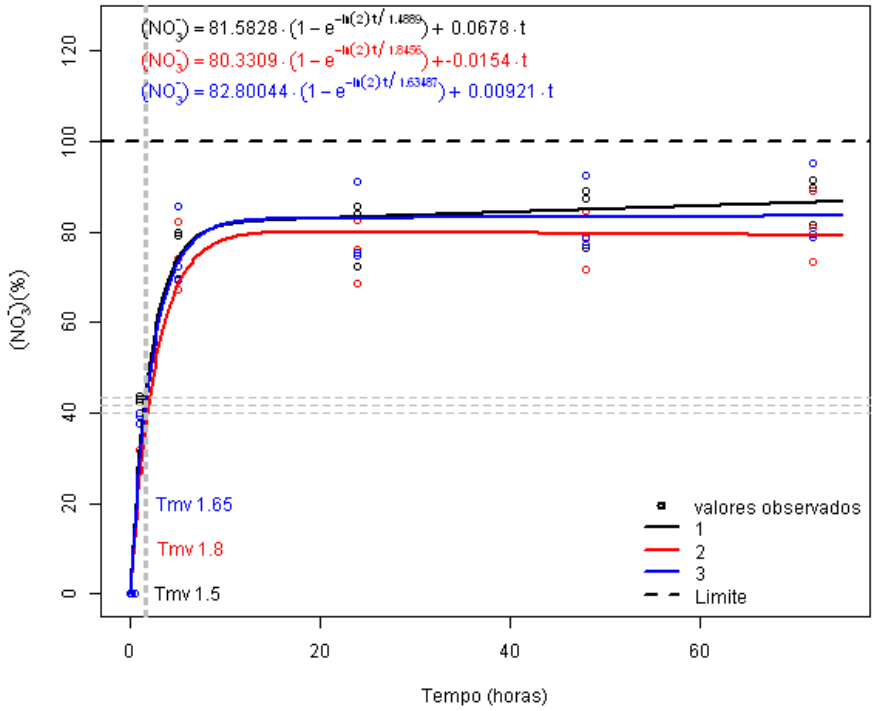


Figura 28. Comparação entre as curvas de liberação de NO_3^- em água para: 1) HDL-Mg_3Fe_1, 2) HDL-Mg_4Fe_1 e 3) HDL-Mg_5Fe_1, todos obtidos no pH 9,5

4.9.2 Curvas de liberação de NO_3^- em água para HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$

As estruturas de HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$, foram submetidas a processo de liberação de NO_3^- em água destilada. Os efeitos de liberação de NO_3^-, nessas condições, estão representados na figura 29. Respectivamente para os HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH 8), HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH 9) e HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH 10), apresentam as seguintes taxas de liberação para a concentração de NO_3^- liberado para a solução. No primeiro momento, liberação rápida (*A*), de 89,77 % (IC: 95% 79,14;100,41 %), 67,02 % (IC: 95% 59,12;74,92 %) e 68,19 % (IC: 95% 60,09;76,29 %). Essas taxas demonstram, de forma generalizada, que a presença de alumínio nas estruturas apresenta menor liberação de NO_3^-, para o momento rápido (*A*), em comparação com estruturas de HDL-MgFe nessas condições.

A exceção de comportamento entre as estruturas está representada para HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH 8), justificado pela presença da Bayerita ($Al(OH)_3$) como interferente. Para essa estrutura (HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ - pH = 8), pode-se observar que a taxa de liberação de NO_3^-, no momento rápido, foi maior em relação aos outros dois compostos que não contém mineral interferente. Para as outras duas estruturas (HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ - pH = 9 e HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ - pH = 10), podemos observar que tiveram taxas de liberação lenta (*D*) de 0,058, 0,40 e 0,33, sendo estatisticamente significativas. A taxa *D*, representa comportamento gradativo de liberação de NO_3^- em função do tempo de 72 horas. Essa taxa confirma a relação direta com aquela de liberação do

momento rápido (*A*), sendo que com altas taxas de *A* a taxa *D* é menor, justificada pela menor carga de íons intercalados nas estruturas.

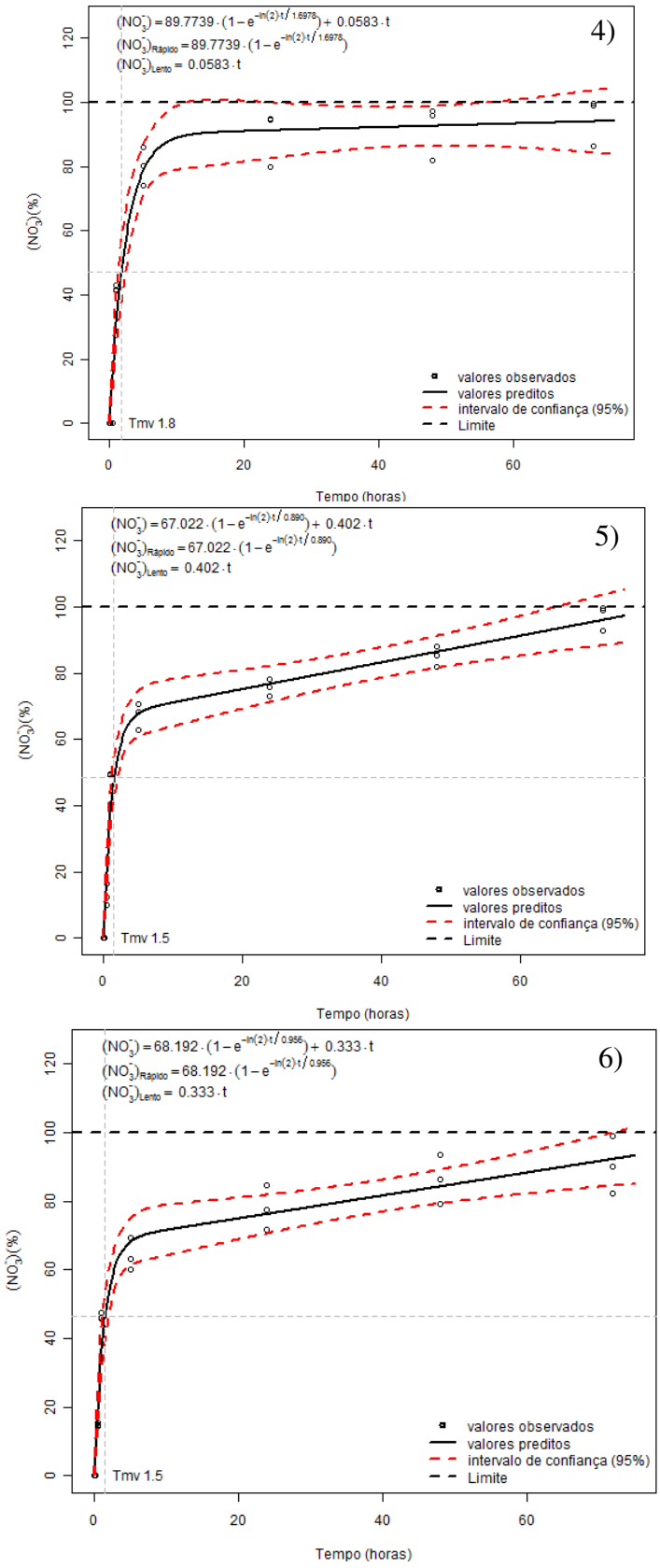


Figura 29. Curvas de liberação de NO_3^- em água para: 4) HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH 8), 5) HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH 9) e 6) HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH 10)

Na figura 30, as comparações para os HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ pH = 8, HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ pH = 9 e HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ pH = 10, demonstram as diferença entre estes compostos e as taxas de liberação rápida (*A*), lenta (*D*) e o Tmv para os compostos.

O diferencial de liberação entre as estruturas, com maior taxa *A*, está sendo atribuído à presença da Bayerita (Al). Embora na figura 30, seja observado que a menor cristalinidade e o menor tamanho dos cristais do composto de HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ pH = 8, propiciou a liberação de íons de NO_3^- em maiores concentrações para a solução. Em contra ponto, há poucas diferenças de liberação de NO_3^- entre os compostos de HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ pH = 9 e HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ pH = 10, indicando que a cristalinidade não foi o diferencial para essas estruturas. Nessas condições, a determinante foi a presença de alumínio como componente estrutural, de modo que este metal (Al) favoreceu a retenção de nitrato em relação aos mecanismos de troca com os íons divalentes de carbonato.

A taxa do Tmv está associada à taxa de liberação de nitrato no momento lento, sendo que quanto menor essa taxa, maior é o Tmv. Ainda, verifica-se que o Tmv foi menor do que duas horas, indicando que altas concentrações de nitrato foram trocadas no momento rápido, novamente sugerindo que as barreiras iônicas interlamelares se formaram com pouco NO_3^- nas regiões centrais das estruturas de HDLs.

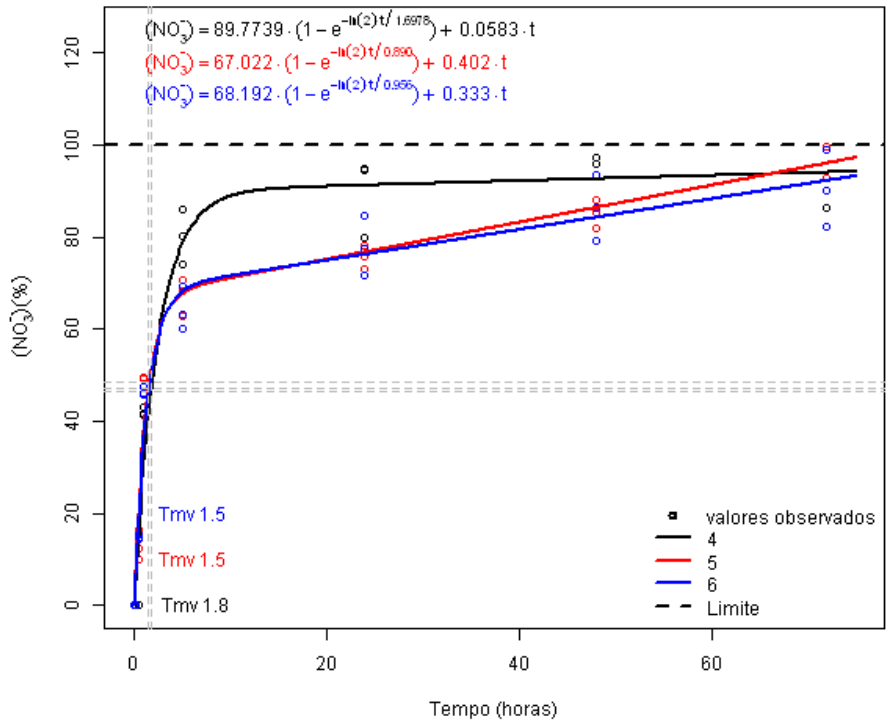


Figura 30. Comparação entre as curvas de liberação de NO_3^- em água para: 4) HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH 8), 5) HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH 9) e 6) HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH 10)

4.9.3 Curvas de liberação de NO_3^- em água para HDL-MgAl

Os HDL-Mg_3Al_1, HDL-Mg_4Al_1 e HDL-Mg_5Al_1 sintetizados no pH 10, foram submetidos ao processo de liberação de NO_3^- em solução de água destilada. Os efeitos foram observados em função do tempo de 72 horas e o comportamento, apresentado na figura 31.

Nessas condições, os íons de CO_3^{2-} são as espécies esperadas para trocar como os íons monovalentes de NO_3^- presentes nos espaços interlamelares dos HDLs, os quais apresentam os dois momentos distintos e complementares de liberação rápida e lenta de nitrato para a solução.

As taxas de liberação de NO_3^- para essas estruturas, no primeiro momento, liberação rápida (*A*), de 72,66 % (IC: 95% 57,57;87,74 %), 69,31 % (IC: 95% 55,26;83,35 %) e 63,06 % (IC: 95% 51,65;74,47 %), permitem afirmar que a ausência do Ferro III na estrutura dos compostos influenciou no processo de retenção de nitrato para essas estruturas, em relação às trocas proporcionadas pelo íon divalente CO_3^{2-}.

No segundo momento, a taxa de liberação lenta (*D*) é de 0,19, 0,14 e 0,24 %, apresentando comportamento gradativo de liberação de NO_3^- para a solução, ainda demonstrando que o tempo de 72 horas foi insuficiente para que todo o NO_3^- presente nas estruturas fosse liberado. Essas taxas são estatisticamente significativas.

Os intervalos de confiança (95%), representados pelas linhas vermelhas pontilhadas na figura 31, apresentaram uma variação de mais ou menos 10% na fase de liberação lenta em valores muito próximos da média da fase de liberação rápida. Esse comportamento é atribuído pela homogeneidade das amostras e das condições experimentais estabelecidas para obtenção desses compostos lamelares, sendo de maiores cristalinidades.

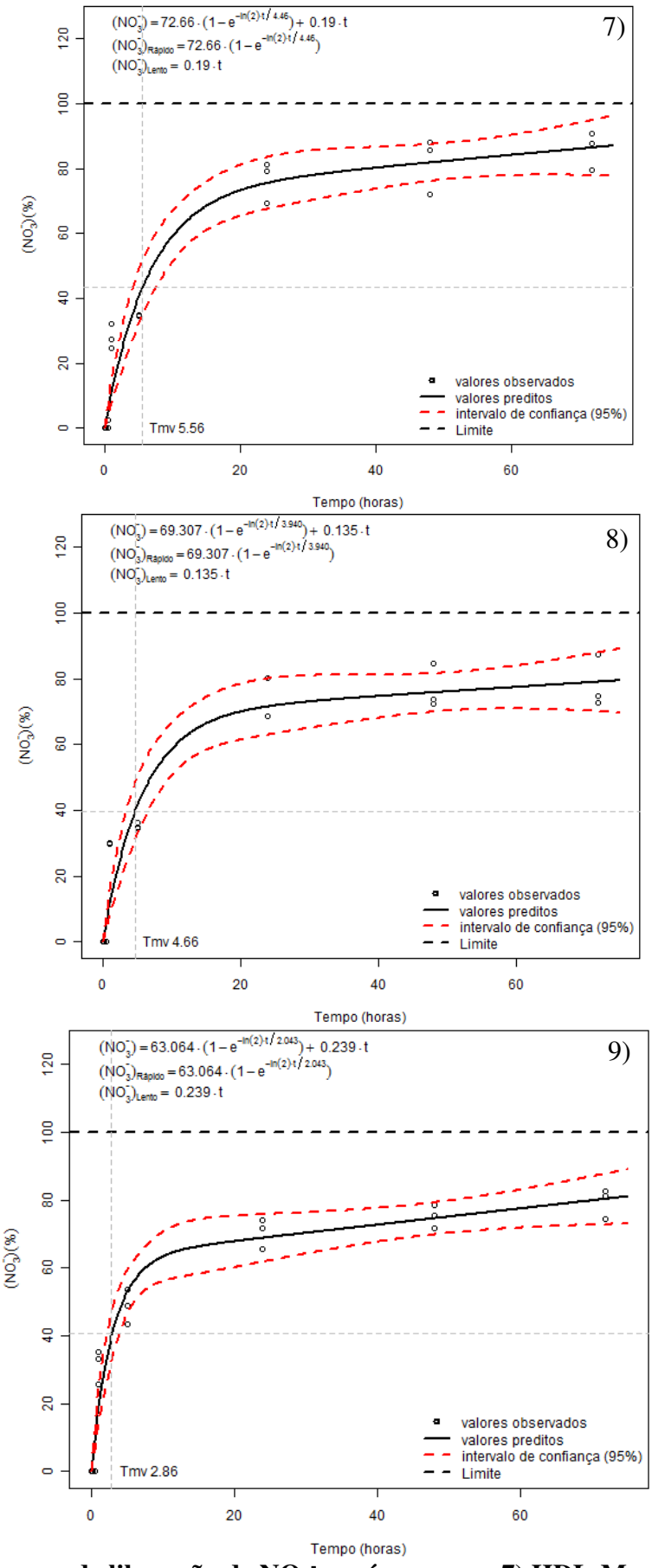


Figura 31. Curvas de liberação de NO_3^- em água para: 7) HDL-Mg_3Al_1, 8) HDL-Mg_4Al_1 e 9) HDL-Mg_5Al_1, todos obtidos no pH 10

As comparações dos comportamentos de liberação, evidenciadas na figura 32, representam poucas diferenças entre HDL-Mg_3Al_1, HDL-Mg_4Al_1 e HDL-Mg_5Al_1. Embora, observa-se que o aumento da cristalinidade tenha favorecido a retenção de nitrato no momento rápido, ocasionando menor taxa do Tmv (2,86 horas).

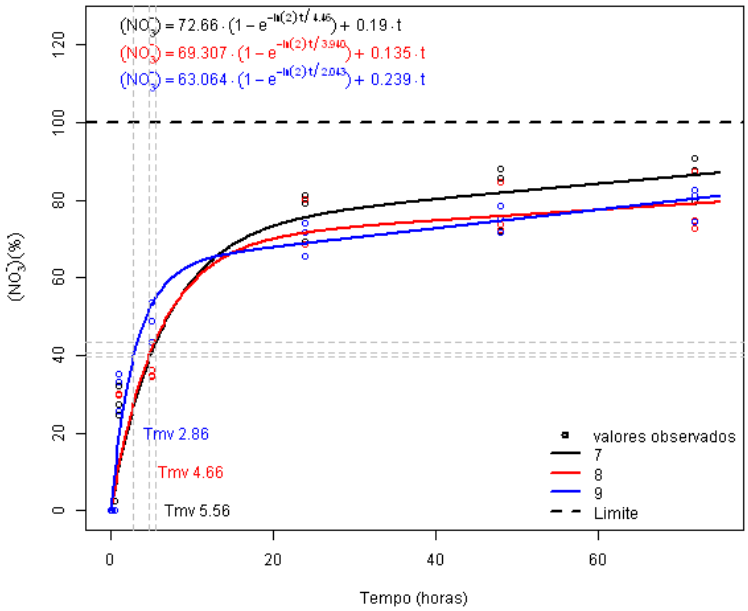


Figura 32. Comparação entre as curvas de liberação de NO_3^- em água para: 7) HDL-Mg_3Al_1, 8) HDL-Mg_4Al_1 e 9) HDL-Mg_5Al_1

Os HDLs submetidos ao processo de liberação em água destilada, de forma generalizada, apresentaram menores taxas de liberação rápida em função da melhor cristalinidade. Essa afirmativa está coerente com a menor carga líquida gerada nas estruturas com menores teores de metal trivalente nas lamelas e menores teores de nitrato intercalado. O comportamento da curva de liberação demonstra que, após o momento de liberação rápida de nitrato, surgem as barreiras iônicas interlamelares. O mecanismo de bloqueio causado pelos íons CO_3^{2-}, trocados preferencialmente nas regiões periféricas dos cristais de HDLs, dificultam as trocas dos íons de NO_3^- que ainda se encontram nas regiões centrais do espaço interlamelar das estruturas. Esse comportamento se justifica pela forte ligação que o íon divalente (CO_3^{2-}) faz com a estrutura do HDL-MgAl na região periférica, fazendo com que permaneça o NO_3^- no espaço interlamelar e que essa eficiência de troca seja diminuída pelo "bloqueio" causado pelas trocas inicias de CO_3^{2-}. Esse comportamento sugere que a cristalinidade é uma determinante para o entendimento dos mecanismos de troca e do surgimento da barreira iônica interlamelar frente à retenção/liberação lenta de NO_3^- em matrizes de HDLs.

Os índices numéricos dos mecanismos de liberação de nitrato em água destilada gerados pela a equação 9, são apresentados na tabela 8.

Tabela 8. Liberação rápida (*A*) e lenta (*D*) de NO_3^- em água destilada por 72 horas.

	Formula dos HDLs	$[NO_3^-]_l = A(1-e^{-\ln(2).t/V}) + D.t$			NO_3^-
		A	***D***	***V***	**% Total**
1	$Mg_{0,75}Fe_{0,25}(OH)_2(NO_3)_{0,25}.1,37H_2O$	81,583	0,068	1,489	86,5
2	$Mg_{0,80}Fe_{0,20}(OH)_2(NO_3)_{0,20}.0,80H_2O$	80,331	-0,015	1,846	79,2
3	$Mg_{0,83}Fe_{0,17}(OH)_2(NO_3)_{0,17}.0,81H_2O$	82,800	0,009	1,635	83,5
4	$Mg_{0,66}Al_{0,17}Fe_{0,17}(OH)_2(NO_3)_{0,33}.0,97H_2O$	89,774	0,058	1,698	94,0
5	$Mg_{0,66}Al_{0,17}Fe_{0,17}(OH)_2(NO_3)_{0,33}.0,95H_2O$	67,022	0,402	0,890	96,0
6	$Mg_{0,66}Al_{0,17}Fe_{0,17}(OH)_2(NO_3)_{0,33}.0,84H_2O$	68,192	0,333	0,956	92,2
7	$Mg_{0,75}Al_{0,25}(OH)_2(NO_3)_{0,25}.0,59H_2O$	72,657	0,190	4,457	86,4
8	$Mg_{0,80}Al_{0,20}(OH)_2(NO_3)_{0,20}.0,54H_2O$	69,307	0,135	3,940	79,0
9	$Mg_{0,83}Al_{0,17}(OH)_2(NO_3)_{0,17}.0,56H_2O$	63,064	0,239	2,043	80,3

Obs: *A* = liberação rápida de NO_3^-; *D* = liberação lenta de NO_3^-; *V* = velocidade de liberação de NO_3^-.

Os dados de liberação percentual total de NO_3^- demonstram semelhanças, de forma generalizada, principalmente para as estruturas que contém somente um M^{3+}. De forma generalizada para as nove estruturas de HDLs submetidas ao processo experimental de liberação, entende-se que para o primeiro momento (*A*), o meio contendo os íons divalentes é totalmente agressivo em relação aos mecanismos de troca iônica para essas estruturas. Ainda, que não haja liberação de 100% do NO_3^- presente nas amostras, o que nos leva a afirmar a presença das barreiras iônicas interlamelares geradas pelos íons CO_3^{2-} após as trocas nas regiões periféricas das estruturas, dificultando ou restringindo completamente as trocas subsequentes dos íons de NO_3^- nas regiões centrais dos espaços interlamelares destes compostos.

Para o composto HDL-Mg_4Fe_1, excepcionalmente, há uma redução do teor percentual de NO_3^- liberado no momento rápido (*A*), que apresenta taxa negativa de liberação lenta, em relação ao teor total percentual de NO_3^- liberado. Fator esse que pode estar relacionado às trocas de NO_3^- por CO_3^{2-} que ocorrem após o momento de equilíbrio da solução. Esse equilíbrio pode estar relacionado a duas situações, ao tempo, que pode ser baixo para o acompanhamento total do comportamento de liberação de NO_3^- em água; e ao comportamento tampão que permite que o NO_3^- em solução volte a ser intercalado nas estruturas, o que possibilita a existência de um mecanismo de troca iônica constante.

4.9.4 Curvas de liberação de NO_3^- em água para HDL-Mg_4Fe_1 - pH = 9,5; HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ – pH = 10 e HDL-Mg_5Al_1 – pH = 10

A cristalinidade das estruturas de HDL-Mg_4Fe_1 - pH = 9,5, HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ e HDL-Mg_5Ale_1 ambas obtidas no pH = 10, apresentadas no DRX (ver item 4.2.6, fig. 11), e usadas para a comparação estrutural e de liberação de NO_3^- (ver item 4.8.3, tabela 8), demonstra que compostos mais cristalinos apresentam menores liberações de NO_3^- no momento rápido (*A*) e menores taxas de liberação lenta (*D*), em presença de íons divalentes como trocadores, comportamento que se constata na figura 33.

A estrutura HDL-Mg_4Fe_1, apresenta para a taxa *D* um fator negativo de liberação, sugerindo que a mesma após o momento de liberação *A*, entra em equilíbrio na solução e pode iniciar reações de deslocamento reversivo dos íons divalentes pelos íons monovalentes. Nesse momento, os íons NO_3^- voltam a ocupar os espaços interlamelares das estruturas de HDL-MgFe, o que não ocorreu para as outras duas combinações, isso caracteriza comportamento tampão desse composto. Especialmente esse resultado é muito promissor no requisito tampão, pois acredita-se que esse efeito é de primordial importância no solos, frente a aplicação ou mecanismos de reações que possam disponibilizar o íon NO_3^- via reações biológicas ou químicas no meio. Embora o tempo de 72 horas não seja suficiente para prevermos o comportamento final destas estruturas e deste efeito, esses resultados são somente sugestões futuras de trabalhos frente aos dados obtidos. Dentro destas evidencias, afirma-se a necessidade de estudos mais aprofundados para investigar o poder tamponante deste composto.

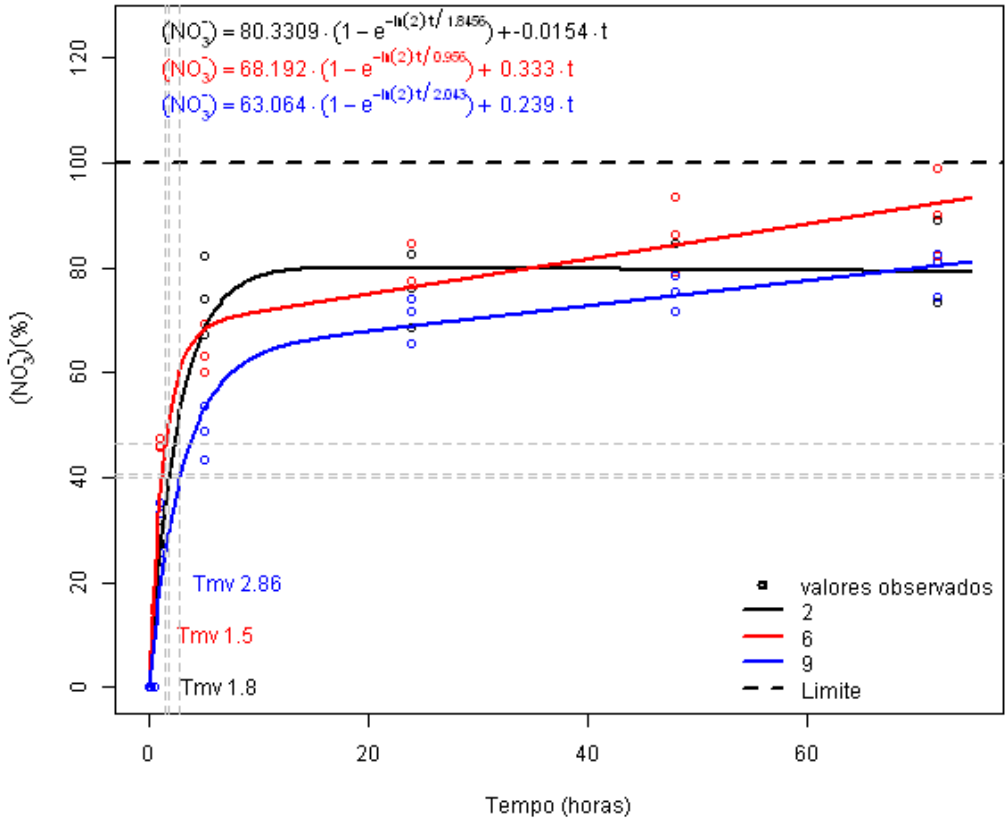


Figura 33. Comparação entre curvas de liberação de NO_3^- em água para: 2) HDL-Mg_4Fe_1 (pH 9,5); 6) HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH 10) e 9) HDL-Mg_5Al_1 (pH 10)

Embora a estrutura de HDL-Mg_4Fe_1 demonstre que os íons de Fe^{3+} possibilitam maiores retenções de NO_3^- após o equilíbrio da solução e, ainda, desloquem o ânion divalente, o mesmo não ocorre no momento de liberação *A*, onde as estruturas que apresentam o íon Al^{3+} retêm inicialmente maiores concentrações de NO_3^- nas suas estruturas. Os mecanismos de troca iônica foram menos acentuados com a presença de Al^{3+} nessas condições. Determinando que o Al^{3+} em relação ao Fe^{3+} em mecanismos de troca com o ânion divalente CO_3^{2-} favorece a retenção de nitrato nas estruturas.

4.10 CURVAS DE COMPORTAMENTO DE LIBERAÇÃO DE NITRATO OBTIDAS EM DUAS SOLUÇÕES COM ÍONS MONOVALENTES E DIVALENTES

A figura 34 apresenta comparativamente o comportamento das liberações de NO_3^- em solução de HCO_3^- tamponado a pH = 6,5 e em água destilada, para três estruturas, HDL-Mg_4Fe_1 obtido no pH = 9,5, HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ e HDL-Mg_5Al_1 obtidos no pH = 10, que dentre as combinações sintetizadas de M^{2+}/M^{3+} (M^{2+}/Fe^{3+}; $M^{2+}/Al^{3+}Fe^{3+}$ e M^{2+}/Al^{3+})

em diferentes relações molares, apresentaram melhor cristalinidade (ver item 4.2.6 – figura 11).

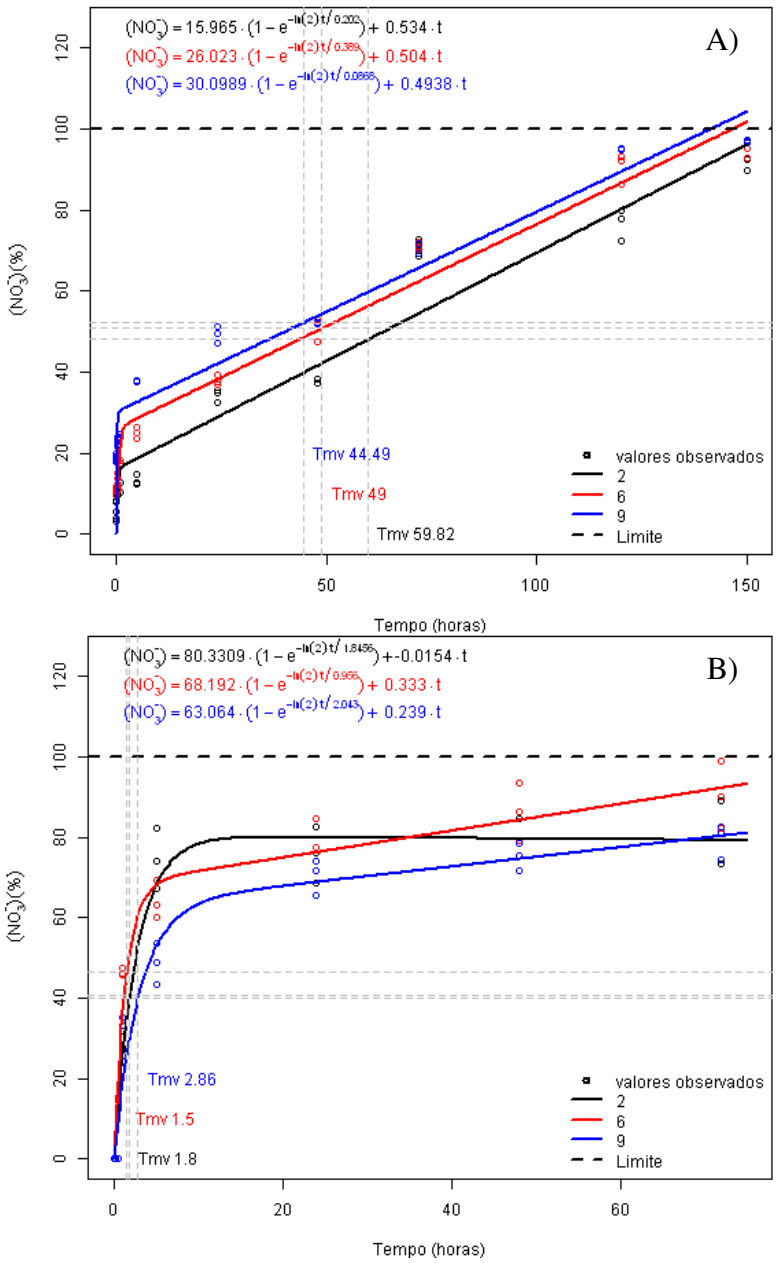


Figura 34. Comparação entre as curvas de liberação de NO_3^- em: A) solução de $NaHCO_3$ tamponado a pH 6,5 e B) água destilada para compostos de 2) HDL-Mg_4Fe_1 (pH 9,5); 6) HDL-$Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ (pH 10) e 9) HDL-Mg_5Al_1 (pH 10)

O comportamento de liberação de NO_3^- (monovalente), em solução de HCO_3^- (monovalente) tamponado a pH = 6,5 e em água destilada, comportamento atribuído aos íons de CO_3^{2-} (divalente), é atribuído principalmente às cargas, em relação à cristalinidade

e composição química das estruturas, já que os raios iônicos desses ânions são muito próximos.

Para o comportamento de liberação de NO_3^- na figura 34-A, a carga do íon NO_3^- em relação ao íon HCO_3^- não é o mais importante, nem tampouco o efeito do tamanho, pois além de apresentarem a mesma carga, possuem semelhanças de raio iônico. Os ânions de NO_3^- com relação carga/raio reduzida, como é o caso em comparação com o HCO_3^-, são solúveis, pois possuem maior energia de hidratação e maior entropia, características suficientes para a preferencial adsorção de HCO_3^-.

O diferencial neste caso está relacionado na Figura 34-B, onde a relação carga/raio do CO_3^{2-} aumenta a energia reticular dos carbonatos que é preferencialmente compensada pela energia eletrostática das estruturas de HDLs, favorecendo assim a sua intercalação. Desta forma, um expressivo aumento da relação carga/raio favorece a adsorção de CO_3^{2-} em relação ao NO_3^-, sendo aqui o efeito carga primordial em relação ao tamanho do íon. Ainda o grau de entropia dos compostos de NO_3^- são maiores do que nos compostos de CO_3^{2-}, outra característica que favorece a sua adsorção nas estruturas de HDLs.

Outro fenômeno associado ao comportamento de liberação de NO_3^- representado na figura 33 está relacionado ao potencial de carga positiva dos íons metálicos trivalentes e ao raio iônico destes, que compõem as estruturas dos HDLs, na qual o íon do metal Fe^{3+} (0,64 Å), apresenta maior semelhança com o raio iônico do Mg^{2+} (0,66 Å), do que o íon Al^{3+} (0,51 Å).

5 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

O principal objetivo deste trabalho foi pesquisar estruturas de hidróxidos duplos lamelares que possam ser utilizados como matrizes de fertilizantes de nitrato de liberação lenta. Desta forma, foi avaliado o potencial de obtenção destas estruturas pelo método da co-precipitação a pH alcalino constante. As demais caracterizações confirmam a efetividade do método de obtenção das estruturas com o nitrato intercalado e atestam o potencial e a finalidade destes compostos lamelares.

Os resultados foram considerados satisfatórios para obtenção dos compostos de HDLs com formula $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n}.yH_2O$ pelo método de co-precipitação a pH alcalino constante, considerando $M^{2+} = Mg^{2+}$ e $M^{3+} = Al^{3+}$ ou Fe^{3+}. As possibilidades de sínteses para esses tipos de estruturas estão relacionadas principalmente às semelhanças de raio iônico e valor de pH. Entre os íons M^{2+} e M^{3+}, podem ocorrer substituições isomórficas, respeitando a relação aproximada de $0,17 \leq x \geq 0,33$, na qual para HDL-Fe^{3+} sendo o pH = 9,5 e para HDL-Al^{3+} o pH = 10.

As estruturas de HDL-Mg_4Fe_1 obtidas no pH = 9,5 e HDL-Mg_5Al_1 obtidas no pH = 10 apresentaram melhores resultados de retenção de nitrato em solução com excesso de íons monovalente (HCO_3^-) e divalente (CO_3^{2-}), respectivamente. A cristalinidade é fator determinante nos testes de liberação e para a obtenção dos HDLs. Esses dois HDLs, apresentaram alta CTA, de 214 e 219 meq.$100g^{-1}$ e, 12,4 e 10,5 % de NO_3^-, respectivamente, para essas estruturas.

As características dos HDLs para a CTA estão relacionadas à substituição do Mg^{2+} pelos M^{3+} (Al^{3+} e Fe^{3+}) nas lamelas das estruturas, possibilitando concluir que o grau de cristalinidade em todas as três direções dos eixos cristalográficos é dependente principalmente do ajuste do pH ideal e da relação molar M^{2+}/M^{3+} adequada para cada combinação de metais que compõe as lamelas e os ânions que são intercalados nos HDLs.

De todos os compostos sintetizados e testados em liberação de nitrato em solução, o HDL-Mg_4Fe_1 obtido no pH = 9,5 apresenta maior potencial de utilização em matrizes para fertilizantes de nitrato de liberação lenta. Pois, apresentou maior retenção de NO_3^- no momento rápido em solução com excesso de HCO_3^- a pH 6,5. Esse resultado permite afirmar o melhor comportamento em condições semelhantes às reais do solo, haja visto que os pHs dos solos agrícolas tentem a esse valor de pH.

De forma generalizada, os compostos obtidos nesse trabalho, demonstram potencial para serem disponibilizados em ambientes agrícolas como fornecedores de elementos essenciais às plantas, principalmente o Nitrogênio na forma de nitrato, de forma

isolada ou complementar e, principalmente, como matrizes para fertilizantes de nitrato de liberação lenta.

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs), no presente estudo, apresentaram alto potencial para serem utilizados como matrizes para a obtenção de fertilizantes de nitrato de liberação lenta. De modo que para aumentar o potencial e elucidar dúvidas a respeito destas finalidades, sugere-se que se desenvolvam etapas futuras para algumas verificações:

1) otimização das sínteses de obtenção dos hidróxidos duplos lamelares; estas condições devem ser submetidas com a finalidade de obter maiores quantidades dos compostos, para verificar os mecanismos de troca em grandes proporções e obter quantidades consideráveis para eventuais usos em cultivares;
2) os processos de liberação de nitrato devem ser testados em casa de vegetação, com simulação de altos índices pluviométricos para verificar os teores lixiviados deste ânion;
3) ainda, sugere-se que experimentos de liberação/fornecimento para plantas, em casa de vegetação e em campo sejam implementados;
4) testes experimentais, somente com a utilização e em complementação dos hidróxidos duplos lamelares com nitrato intercalado devem ser testados em presença e ausência de plantas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ARIZAGA, G. G. C.; MANGRICH, A. S.; GARDOLINSKI, J. E. F. C.; WYPYCH, F. **Chemical modification of zinc hydroxide nitrate and Zn-Al-layered double hydroxide with dicarboxylic acids.** Jornal of Colloid and Interface Science. 320:168-176, 2008a.

ARIZAGA, G. G. C.; MANGRICH, A. S.; WYPYCH, F. **Cu^{2+} ions as a paramagnetic probe to study the surface chemical modification process of layered double hydroxides and hydroxide salts with nitrate and carboxylate anions.** Journal of Colloid and Interface Science. 320:238-244, 2008b.

ARIZAGA, G. G. C.; GARDOLINSKI, J. E. F. C.; SCHREINER, W. H.; WYPYCH, F. **Intercalation of an oxalatooxoniobate complex into layered double hydroxides and layered zinc hydroxide nitrate.** Journal of Colloid and Interface Science. 330:352-358, 2009.

BEAVERS, KIRSTIN. **A crystal chemical study on layered double hydroxide (LDHs): an approach to develop a nitrate specific anion exchanger.** Dissertação de mestrado. Institute of mineralogy. University Hannover. 1999.

BISWICK, T.; JONES, W.; PACULA, A.; SERWICKA, E. **Synthesis, characterization and anion exchange properties of copper, magnesium, zinc and nickel hydroxyl nitrates.** Journal of Solid State Chemistry. 179:49-55, 2006.

BULL, C. **Development and evaluation of Layered Double Hydroxides (LDHs) for nitrate exchange in soil.** Ph. D. thesis, University of Hannover, Germany, 2001.

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

CHAO, Y.; LEE, J.; WANG, S. **Preferential adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetate from associated binary-solute aqueous systems by Mg/Al-NO3 layered double hydroxides with different nitrate orientations.** Journal of Hazardous Materials, 165:846-852, 2009.

CHAO, Y.; CHEN, P.; WANG, S. **Adsorption of 2,4-D on Mg/Al–NO3 layered double hydroxides with varying layer charge density.** Applied Clay Science. 40:193-200, 2008.

CHEN, L.; XIE, Z.; ZHUANG, X.; CHEN, X.; JING, X. **Controlled release of urea encapsulated by starch-g-poly(L-lactide)**. Carbohydrate Polymers. 72:342-348, 2008.

CHITRAKAR, R.; TEZUDA, S.; SONODA, A.; SAKANE, K.: Ooi, K.; HIROTSU, T. **Synthesis and phosphate uptake behavior of Zr4+ incorporated MgAl-layered double hydroxide.** Journal of Colloid and Interface Science. 313:53-63, 2007.

CHITRAKAR, R.; MAKITA, Y.; SONODA, A.; HIROTSU, T. **Fe-Al layered double hydroxide in bromated reduction: Synthesis and reactivity.** Journal of Colloid and Interface Science, 354:798-803, 2011.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMIENTE – CONAMA. "Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências." Resolução CONAMA Nº 396, de 03 de abril de 2008. Publicada em DOU nº 66, de 07 de abril de 2008, págs. 66-68. Disponível em: http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562. Acesso em: 16 de outubro de 2010.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. **Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicações**. Química Nova. 21:300-311, 1998.

Data collection of The Joint Committee on Powder Diffraction Standard. **$Al(OH)_3$, card 77-0250.** PCPDFWIN version 2.2, June 2001. Copyright © 2001.

Data collection of The Joint Committee on Powder Diffraction Standard. **Fe_2O_3, card 89-0599.** PCPDFWIN version 2.2, June 2001. Copyright © 2001.

ENTRY, J. A., SOJKA, R. E. **Matrix based fertilizers reduce nitrogen and phosphorus leaching in three soils.** Journal of Environmental Management. 87:364-372, 2008.

FORANO, CLAUDE. Environmental Remediation Involving Layered Double Hydroxides. In: Wypych, Fernando. **Clay Surfaces: Fundamentals and Applications.** Academic Press, 566 p. 2004.

FUKAMACHI, C.R. B.; WYPYCH, F.; MANGRICH, A. S. **Use of Fe^{3+} ion probe to study the stability of urea-intercalated kaolinite by electron paramagnetic resonance.** Journal of Colloid and Interface Science. 313:537-541, 2007.

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

GLOE, K.; STEPHAN, H.; GROTJAHN, M. **Where is the Anion Extraction Going?** Chemical Engineering & Technology. 26:1107-1117, 2003.

GUIMARÃES, J. L.; MARANGONI, R.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. **Covalent Grafting of Ethylene Glycol into the Zn-Al-CO_3 Layered Double Hydroxide.** Journal of Colloid and Interface Science. 227:445-451, 2000.

GUIMARÃES, E. **Caracterização de solos basálticos através de análises química e espectroscópica em laboratório e por satélite**. Tese (Doutorado). Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná. 2006.

HE, JING; WEI, MIN; LI, BO; KANG, YU; EVANS, DAVID G.; DUAN, XUE. **Struct Bond: Preparation of Layered Double Hydroxides.** 119:89-119, 2006.

HOSNI, K.; SRASRA, E. **Nitrate Adsorption from Aqueous Solution by M^{II}-Al-CO_3 Layered Double Hydroxide.** Inorganic Materials, 44:742-749, 2008.

HUE, N. V; GRADDOCK, G. R.; ADAMS, F. **Effect of Organic Acids on Aluminum Toxicity in Subsoils.** Soil Science Society of America Journal. Wisconsin, USA. 50:28-34, 1986.

LIM, C.H.; JACKSON, M. L. **Dissolution for total elemental analysis.** IN: page, A. L. (ed) Methods of soil analysis. Part 2, Chemical and microbiological properties. American Society of Agronomy, Madson, p. 1-12, 1986.

LOWER, STEPHEN K. Carbonate equilibria. In: SPARKS, DONALD L. **Environmental Soil Chemistry.** Academic Press. Second Edition, p. 352, 2002. Disponível em: http://lawr.ucdavis.edu/classes/ssc102/Section5.pdf , Acessado em: 30 de setembro de 2012.

KHAN, AAMIR I.; O´HARE DERMOT. **Intercalation chemistry of layered Double hydroxides: recent developments and applications.** Journal of Materials Chemistry. 12:3191-3198, 2002.

KAMOGAWA, M. Y.; TEIXEIRA, M. A. **Autoamostrador de Baixo Custo para Análise por Injeção em Fluxo.** Química Nova. 32:1644-1646, 2009.

KOMARNENI, S.; NEWALKAR, B.; LI, D.; GHEYI, T.; LOPANO, C.; HEANEY, P.; POST, J. **Anionic Clays as Pontential Slow-Release Fertilizers: Nitrate Ion Exchange.** Journal of Porous Materials. 10:243-248, 2003.

KÖHLER, K.; DUIJNISVELD, W.; BÖTTCHER, J. **Nitrogen fertilization and nitrate leaching into groundwater on arable Sandy soils**. Journal Plante Nutricional Soil Science. 169:185-195. 2006.

MANGRICH, A. S.; LERMEN, A. W.; SANTOS, E. J.; GOMES, R. C.; COELHO, R. R. R.; LINHARES, L. F.; SENESI, N. **Electron Paramagnetic Resonance and**

Ultraviolet-Visible Spectroscopic Evidence for Copper Porphyrin in Actinomycete Melanins. Biol Fertil Soil. 26:341-345, 1998.

MANGRICH, A. S.; TESSARO, L. C.; ANJOS, A.; WYPYCH, F.; SOARES, J. F. **A slow-release K^+ fertilizer from residues of the Brazilian oil-shale industry: synthesis of kalsilite-type structures.** Environmental Geology, 40:1030-1036, 2001.

MARANGONI, R.; BOUHENT, M.; TAVIOT-GUÉHO, C.; WYPYCH, F.; LEROUX, F. **Zn_2Al layered double hydroxides intercalated and adsorbed with anionic blue dyes: A physico-chemical characterization.** Journal of Colloid and Interface Science. 333:120-127, 2009.

MARANGONI, RAFAEL. **Materiais multifuncionais obtidos a partir da intercalação de corantes aniônicos em hidróxidos duplos e hidroxissais lamelares e dispersos em polímeros.** Tese de doutorado. Universidade Federal do Paraná. 2009.

MINISTÉRIO DA SAÚDE, **Norma de qualidade da água para consumo humano.** Portaria N.º 518, de 25 de Março de 2004.

NAKAGAKI, S.; HALMA, M.; BAIL, A.; ARÍZAGA, G. G. C.; WYPYCH, F. **First insight into catalytic activity of anionic iron porphyrins immobilized on exfoliated layered double hydroxides.** Journal of Colloid and Interface Science. 281:417-423, 2005.

NICOLINI, K. P.; FUKAMACHI, C. R. B.; WYPYCH, F.; MANGRICH, A. S. **Dehydrated halloysite intercalated mechanochemically with urea: thermal behavior and structural aspects.** Journal of Colloid and Interface Science. 338: 474-479, 2009.

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

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

PAULING, LINUS. **The Principles determining the structure of complex ionic crystals.** Contribution from Gates Chemical Laboratory, California Institute of Technology. N° 192, 51:1010-1025, 1929.

PETROV, K.; LYUBCHOVA, A.; MARKOV, L.; **Synthesis and thermal decomposition of magnecium hydroxide nitrates.** Polyhedron. 8:1061-1067, 1989.

R Development Core Team. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, 2011. Disponível em: http://www.R-project.org. Acesso em 24 de Outubro de 2011.

RAIJ, B. V. **Fertilidade do Solo e Adubação:** Acidez e Calagem. Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato. Editora Agronômica Ceres Ltda. Piracicaba, SP. p. 343, 1991.

REICHLE, W. **Synthesis of Anionic Clay Minerals (Mixed Metal Hydroxides, Hydrotalcite).** Solid States Ionics. 22:135-141, 1986.

RIVES, VICENTE; ULIBARRI, MARÍA ANGELES. **Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates.** Coordination Chemistry Reviews. 181:61-120, 1999.

SANTOS, A. C. V. dos; MASINI, J. C.; **A Análise por Injeção Sequencial (SAI): Vinte anos em uma perspectiva brasileira.** Química Nova. 33:1949-1956, 2010.

SILVA, L. A.; MARTINS, C. R.; ANDRADE, J. B. **Por que todos os nitratos são solúveis?** Revista Química Nova. 27:1016-1020, 2004.

SILVA, Valentim. **Variáveis de acidez em função da mineralogia do solo.** Dissertação, Universidade Federal do Paraná. p. 93, 2006.

SILVA, V.; MOTTA, A. C. V.; MELO, V. F.; LIMA, V. C. **Variáveis de acidez em função da mineralogia da fração argila do solo.** Revista Brasileira de Ciências do Solo. 32:551-559, 2008.

SILVERSTEIN, M. R.; WEBSTER, X. F. **Identificação Espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro Ed. LTC-livros técnicos e científicos S.A. 6ª. ed. 2000.

STENBERG, B.; PELL, M.; TORSTENSSON, L. **Integrated Evaluation of Variation in Biological, Chemical and Physical Soil Properties.** Ambio. 27:9-15, 1998.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: genesis, composition, reaction.** New York: Wiley Interscience, p. 443, 1994.

TOMASZEWSKA, M.; JAROSIEWICZ, A. Encapsulation of mineral fertilizer by polysulfone using a spraying method. Desalination. 198:346-352, 2006.

TONGAMP, W.; ZHANG, Q.; SAITO, F. **Mechanochemical route for synthesizing nitrate form of layered double hydroxide.** Power Technology. 185:43-48, 2008.

TORRES-DORANTE, L. **Evaluation of a Layered Double hydroxide (LDH) mineral as a long-term nitrate exchange in soil.** Cuvillier Verlag Göttingen. Diss. Univ. Hannover. 2007.

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

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

U. S. ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method SW 846-3051A – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils.** Washington, DC, Revision 1, 2007. 30 p. Disponível em: http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf. Acesso em 21 de Fevereiro de 2011.

ULIBARRI, M. A.; LUQUE, J. M. **Heating-induced effects on the anionic clay mineral $[Al_2Li(OH)_6](picrate) \cdot nH_2O$.** Materials Chemistry and Physics, 25:81-90, 1990.

UREÑA-AMATE, M. D.; BOUTARBOUCH, N. D.; SOCIAS-VICÍANA, M. M.; GONZÁLES-PRADAS, E. **Controlled release of nitrate from hydrotalcite modified formulations.** Apllied Clay Science., 52:368-373, 2011.

VAN RAIJ, B.; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. **Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais.** Campinas, Instituto Agronômico, 2001.

WILLIAMS, G. R.; O´HARE, D. **New phosphonate intercalates of $[Ca_2Al(OH)_6]NO_3.yH_2O$: A synthetic and kinetic study.** Solid State Science, 8:971-980, 2006.

WYPYCH, F.; ARÍZAGA, G. G. C.; **INTERCALAÇÃO E FUNCIONALIZAÇÃO DA BRUCITA COM ÁCIDOS CARBOXÍLICOS.** Química Nova. 28:24-29, 2005.

WYPYCH, F.; ARÍZAGA, G. G. C.; GARDOLINSKI, J. E. F. C. **Intercalation and functionalization of zinc hydroxide nitrate with monoand dicarboxylic acids.** Journal of Colloid and Interface Science. 283:130-138, 2005b.

WU, L.; LIU, M.; LIANG, R. **Preparation and properties of a double-coated slow-release NPK compound fertilizer with superabsorbent and water-retention.** Bioresource Technology, 99:547-554, 2008a.

WU L.; LIU, M. **Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention.** Carbohydrate Polymers. 72:240-247, 2008b.

XIU-MEI, L.; ZHAO-BIN, F.; FU-DAO, Z.; SHU-QING, Z.; XU-SHENG, H. **Preparation and Testing of Cementing and Coating Nano-Subnanocomposites of Slow/Controlled-Release Fertilizer.** Agricultural Sciences in China. 05:700-706, 2006.

XU, Z. P.; ZENG, H. C. **Abrupt Structural Transformation in Hidrotalcite-like Compounds $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(NO_3)_x.nH_2O$ as a Continuous Function of Nitrate Anions.** Journal Physical Chemistry, 105:1743-1749, 2001a.

XU, Z. P.; ZENG, H. C. **Decomposition Pathways of Hydrotalcite-like Compounds $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(NO_3)_x.nH_2O$ as a Continuous Function of Nitrate Anions.** Chem. Mater. 13:4564-4572, 2001b.

ZEVIANI, WALMES MARQUES. **Avaliação de modelos de regressão não linear na cinética de liberação de potássio de resíduos orgânicos.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Lavras. Lavras – MG, 2009.

8 ANEXO I - Relação e conceitos das disciplinas cursadas.

De acordo com o cronograma, segue as informações acadêmicas com a relação das disciplinas cursadas no período coberto pelo cronograma do doutoramento.

Cód.	Disciplina	Créditos	Conceito	Ano/sem
CQ736	Tópicos Especiais em Química II – Tratamentos de efluentes	4	A	2008/01
CQ832	Química Inorgânica Avançada	4	A	2008/1
AL713	Mineralogia do Solo	5	C	2008/2
CQ719	Química de Solo	5	A	2008/2
CQ735	Tópicos Especiais em Química I – Equilíbrio Químico Aplicado a Problemas Ambientais	2	B	2008/2
CQ735	Tópicos Especiais em Química I – Aspectos estruturais e reatividade de materiais lamelares naturais	2	A	2008/2
CQ736	Tópicos Especiais em Química II – A química inorgânica em fertilizantes de liberação lenta	4	A	2008/2
CQ821	Calibração Multivariada em Química Analítica	4	A	2009/2
AL711	Nutrição Mineral de Plantas	5	B	2010/1
AL712	Fertilidade do Solo	5	C	2010/1
CQ794	Seminários	2	A	2011/1
	Total de Créditos Cursados	**42**		

9 ANEXO II – Artigos submetidos.

De acordo com o cronograma, segue as informações acadêmicas com a relação aos artigos submetidos, no período coberto pelo cronograma do doutoramento.

SILVA, V.; KAMOGAWA, M. Y.; MARANGONI, R.; MANGRICH, A. S.; WYPYCH, F.; **Potenciais fertilizantes de liberação controlada/lenta de nitrato baseados em hidróxidos duplos lamelares**. Revista Brasileira de Ciência do Solo.

SILVA, V.; MANGRICH, A. S.; WYPYCH, F.; **Hidróxidos duplos lamelares como fertilizantes de nitrato de liberação controlada/lenta.** Revista Brasileira de Ciência do Solo.