

LIBERAÇÃO DE NITRATO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES COMO POTENCIAIS FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO LENTA⁽¹⁾

Valentim da Silva⁽²⁾, Antonio Salvio Mangrich⁽³⁾ & Fernando Wypych⁽²⁾

RESUMO

Hidróxidos duplos lamelares (HDL) são intercaladores potenciais aniônicos. Com o objetivo de obter fertilizantes de liberação lenta de nitrato, foram sintetizados HDL com a fórmula geral $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x-}(NO_3)_x \cdot yH_2O$, em que $M^{2+} = Mg^{2+}$ e $M^{3+} = Al^{3+}$ e, ou, Fe^{3+} , utilizando-se o método de coprecipitação a pH alcalino constante. Medidas de difração de raios-X evidenciaram que a cristalinidade aumenta com o acréscimo do valor de pH e da razão molar M^{2+}/M^{3+} . As medidas de FTIR apresentaram bandas características de nitrato livre no espaço interlamelar, além de pequena contaminação de íons carbonato. Medidas de TGA/DTA possibilitaram a confirmação das composições e dos teores de íons de nitrato intercalados. As curvas de liberação de nitrato demonstraram dois comportamentos de liberação complementar, um inicial rápido (A) e um lento gradativo (D), sendo, este último, relacionado à orientação planar do íon nitrato intercalado. Os materiais sintetizados e investigados neste trabalho apontaram grande potencial para serem utilizados como matrizes para fertilizantes de liberação lenta de nitrato.

Termos de indexação: reações de troca aniônica, barreira iônica interlamelar, coprecipitação.

SUMMARY: NITRATE RELEASE FROM LAYERED DOUBLE HYDROXIDES AS POTENTIAL SLOW-RELEASE FERTILIZERS

Layered double hydroxides (LDHs) are potential anionic intercalators. To obtain nitrate slow-release fertilizers, LDHs with the general formula $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x-}(NO_3)_x \cdot yH_2O$ (where $M^{2+} = Mg^{2+}$ and $M^{3+} = Al^{3+}$ and/or Fe^{3+}) were synthesized by the method of co-precipitation at constant alkaline pH. The X-ray diffraction (XRD) measurements showed that crystallinity

⁽¹⁾ Recebido para publicação em 24 de setembro de 2012 e aprovado em 5 de setembro de 2013.

⁽²⁾ Professor, Laboratório de Química de Materiais Avançados - LAQMA, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná - DQ/UFPR. Caixa Postal 19081. CEP 81531-990 Curitiba (PR). E-mail: valentimdasilva@gmail.com.br, wypych@ufpr.br

⁽³⁾ Professor, Laboratório de Projetos e Processos Ambientais, DQ/UFPR. E-mail: mangrich@ufpr.br

increases with the pH value and with the M^{2+}/M^{3+} molar ratio. The FTIR measurements showed characteristic bands of free nitrate in the interlayer, as well as minor carbonate ion contamination. The compositions and concentrations of intercalated nitrate ions were confirmed by TGA/DTA measurements. The nitrate release curves showed two patterns of complementary release - fast initial release (A) and slow gradual release (D). The latter is related to the planar orientation of the intercalated nitrate ion. The synthesized materials investigated in this study proved to be highly promising as matrices for nitrate slow-release fertilizers.

Index terms: anion exchange reactions, ionic interlayer barrier, co-precipitation.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, intensificaram-se as pesquisas utilizando os hidróxidos duplos lamelares (HDL) (Komarneni et al., 2003; Torres-Dorante et al., 2009; Ureña-Amate et al., 2011), com o propósito de uso na preparação de fertilizantes de liberação lenta de nitrato (Silva et al., 2014). Essas estruturas são fundamentadas na brucita $[Mg(OH)_2]$, em que parte dos cátions Mg^{2+} , coordenados octaedricamente a íons hidroxila, é substituída isomorficamente por cátions M^{3+} (Crepaldi & Valim, 1998). Esse mecanismo gera compostos com fórmula genérica do tipo $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x-}(A^{-n})_{x/n} \cdot yH_2O$, em que M^{2+} e M^{3+} representam, respectivamente, os cátion divalentes e trivalentes da lamela, e $A^{-n} \cdot yH_2O$ representa o ânion hidratado intercalado (Wypych & Arízaga, 2005).

Em razão da ampla diversidade na composição estrutural, os HDL podem ser sintetizados, gerando inúmeros compostos, com variedades de metais M^{2+} e M^{3+} (Woo et al., 2011), e diversificação dos ânions intercalados (Tsuji-mura et al., 2007). São vários os métodos para obter os HDL (Crepaldi & Valim, 1998), e o da coprecipitação a pH alcalino constante é um dos mais utilizados (Olanrewaju et al., 2000; Olf et al., 2009; Chitrakar et al., 2011). Ao aplicar um método em determinadas condições de síntese e escolher os íons a serem intercalados buscam-se obter estruturas com propriedades químicas e físicas específicas. Assim, neste trabalho avaliou-se a influência da relação molar entre Mg^{2+} e íons Al^{3+} e Fe^{3+} e do pH no meio reacional, nas características estruturais (ou cristalográficas) e na capacidade de retenção e liberação de NO_3^- dos HDL sintetizados artificialmente.

MATERIAL E MÉTODOS

Sínteses dos HDL intercalados com íons nitrato

O procedimento foi adaptado de Arizaga et al. (2007), Hosni & Srasra (2008) e Marangoni et al. (2009). Para as sínteses de obtenção dos HDL pelo método da coprecipitação em pH alcalino constante

foram utilizados sais de nitrato (NO_3^-) nas quantidades molares e nos valores de pH indicados no quadro 1.

Os sais foram dissolvidos em 50 mL de água destilada e desaerada, para evitar contaminações com íons carbonato presentes na água; os volumes deles foram completados para 125 mL. Em seguida, as soluções contendo os sais foram gotejadas lentamente em uma solução de $NaNO_3$, que continha quatro vezes a razão estequiométrica de NO_3^- requerida para a relação proposta. Para o controle do pH gotejou-se simultaneamente uma solução de $NaOH$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Durante a síntese, a solução foi mantida em agitação e em atmosfera inerte de N_2 . Os compostos sintetizados foram retirados em frasco de resgate e lavados por cinco vezes com água destilada e centrifugados a 3.056 g por 12 min e depois secos em estufa a vácuo, a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ até peso constante.

Caracterizações

As análises de difração de raios-X (XRD) foram realizadas em um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000 com tubo de raios-X de Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), utilizando uma corrente de 30 mA e tensão de 40 kV. Os dados foram coletados na faixa de 3° a $70^\circ(2\theta)$, velocidade de 1° min^{-1} e passo de $0,02^\circ(2\theta)$. Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram coletados em um espectrofotômetro Bomem Michelson MB100, utilizando pastilhas de KBr prensadas a 10 t e contendo 1% da amostra. As análises foram realizadas no modo de transmissão na faixa de $4.000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, com uma resolução de 8 cm^{-1} e acumulação de 32 varreduras.

As medidas de análise térmica (TGA/DTA) foram realizadas em um equipamento Mettler Toledo TGA/S-DTA 851 E, utilizando cadinhos de platina, sob fluxo de O_2 (50 mL min^{-1}) à taxa de aquecimento de $10^\circ \text{ min}^{-1}$.

Teste de liberação de nitrato

Seguindo descrição metodológica adaptada de Kamogawa & Teixeira (2009) e apresentada por Silva et al. (2014), utilizou-se $0,125 \text{ g}$ de cada HDL em 50 mL de solução de $NaHCO_3$ tamponado em pH 6,5. A liberação de NO_3^- foi analisada nos tempos de 0; 0,08; 0,25; 0,50; 1; 5; 24; 60; 90; 120; e 150 h. Os teores de NO_3^- durante o processo de liberação foram

Quadro 1. Quantidades molares dos sais e do pH de síntese utilizados para obter os hidróxidos duplos lamelares (HDL) com as pretendidas relações Mg:Al:Fe

Amostra	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	pH de síntese	HDL pretendido
		mol			
1	4,591.10 ⁻²		1,530.10 ⁻²	9,5	HDL-Mg ₃ Fe ₁
2	5,194.10 ⁻²		1,299.10 ⁻²	9,5	HDL-Mg ₄ Fe ₁
3	5,593.10 ⁻²		1,119.10 ⁻²	9,5	HDL-Mg ₅ Fe ₁
4	8,041.10 ⁻²	2,010.10 ⁻²	2,010.10 ⁻²	8	HDL-Mg ₂ Al _{0,5} Fe _{0,5}
5	8,041.10 ⁻²	2,010.10 ⁻²	2,010.10 ⁻²	9	HDL-Mg ₂ Al _{0,5} Fe _{0,5}
6	8,041.10 ⁻²	2,010.10 ⁻²	2,010.10 ⁻²	10	HDL-Mg ₂ Al _{0,5} Fe _{0,5}
7	7,050.10 ⁻²	2,350.10 ⁻²		10	HDL-Mg ₃ Al ₁
8	7,862.10 ⁻²	1,965.10 ⁻²		10	HDL-Mg ₄ Al ₁
9	8,355.10 ⁻²	1,671.10 ⁻²		10	HDL-Mg ₅ Al ₁

determinados em um sistema de fluxo e injeção automática (ASIA da Ismatec, Suíça) equipado com uma bomba peristáltica de quatro 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), cela de fluxo de vidro, volume interno de 180 µL e percurso óptico de 10 mm e câmara de difusão gasosa com percurso de 10 cm distribuídos na forma de zigue-zague (sulcos de 1 mm).

Modelo matemático aplicado

As cinéticas de liberação dos íons nitrato em solução de NaHCO₃ tamponado a pH 6,5 foram obtidas pelo modelo de Cabrera reparametrizado por Zeviani (2009), caracterizado pela equação:

$$[NO_3^-]_l = A(1 - e^{-\ln(2) \cdot t/V}) + D \cdot t$$

em que: $[NO_3^-]_l$ = concentração de NO₃⁻ a ser liberada no tempo t ; A = taxa de NO₃⁻ liberado no momento rápido; t = tempo de liberação; V = velocidade de liberação de NO₃⁻ em função do tempo; e D = taxa de NO₃⁻ liberado no momento lento.

Com base nas análises descritivas e gráficas, adequou-se o modelo proposto com auxílio do programa R (R Development Core Team, 2011) e da função de regressão não linear (*nls*), que utiliza o método de fatoração de Newton-Gauss, sendo coerente com o modelo de liberação do NO₃⁻, que consideraram duas taxas de liberação simultâneas. De acordo com este modelo, há uma taxa inicial de rápida liberação (A), supostamente ligada à porção de NO₃⁻ presente nas estruturas que recebem ataque inicial pela alta concentração do ânion HCO₃⁻, proveniente da solução; e outra seguida de uma liberação lenta (D), com declínio na taxa rápida apresentando equilíbrio cinético no sistema de liberação gradativa. A aplicação desse modelo busca considerar coeficientes associados às taxas de cada fase, com a finalidade de interpretação química do processo e da representação em curvas de liberação de NO₃⁻, em razão do tempo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com a obtenção dos compostos, verificaram-se qual a relação molar mais apropriada e qual o valor de pH ideal para se alcançar cada combinação entre Mg²⁺/Fe³⁺ e, ou, Al³⁺. O propósito de sintetizar em diferentes relação molar e valor de pH para as combinações químicas de íons Mg²⁺/Fe³⁺, Mg²⁺/Al³⁺:Fe³⁺ e Mg²⁺/Al³⁺ foi encontrar os HDL com a maior capacidade de troca aniônica (CTA) que demonstrem alto teor de NO₃⁻ intercalado e comportamento de liberação lenta em solução de excesso de íons bicarbonato.

Na figura 1, são apresentados os difratogramas de raios-X dos compostos sintetizados. Os picos foram indexados de acordo com o sistema hexagonal com simetria romboédrica (grupo espacial R-3m), frequentemente usado na literatura para sistemas de HDL (Fraccarollo et al., 2010).

De modo geral, os compostos mais cristalinos foram aqueles que envolviam o sistema Mg/Al (Figura 1c), em que a organização estrutural se eleva com o aumento da razão molar Mg/Al. Os demais compostos se apresentam com baixa cristalinidade e no sistema Mg₂Al_{0,5}Fe_{0,5}, obtidos em pH 8 (Figura 1b-A), observando a presença de dois picos de difração (indicados por asteriscos), característicos do Al(OH)₃ na variedade polimórfica bayerita (JCPDS card 77-0250).

No quadro 2, evidenciam-se os parâmetros de rede estruturais estimados de acordo com as condições de síntese. O parâmetro de rede " c " foi alcançado, utilizando-se o espaçamento basal do pico de maior ordem possível ($d001$), que foi devidamente multiplicado pelo índice do pico basal usado (simetria 3R), enquanto o parâmetro de rede " a " foi obtido a partir do pico (110).

As variações dos espaçamentos basais (Δd) foram calculadas em relação à distância basal da brucita ($d = 4,78 \text{ \AA}$) e correspondem ao espaço ocupado pelos íons de NO₃⁻ hidratado (diâmetro ao longo do maior eixo de 4,80 Å), intercalados de forma planar (Xu & Zeng, 2001). Ainda se observa (Quadro 2), que os

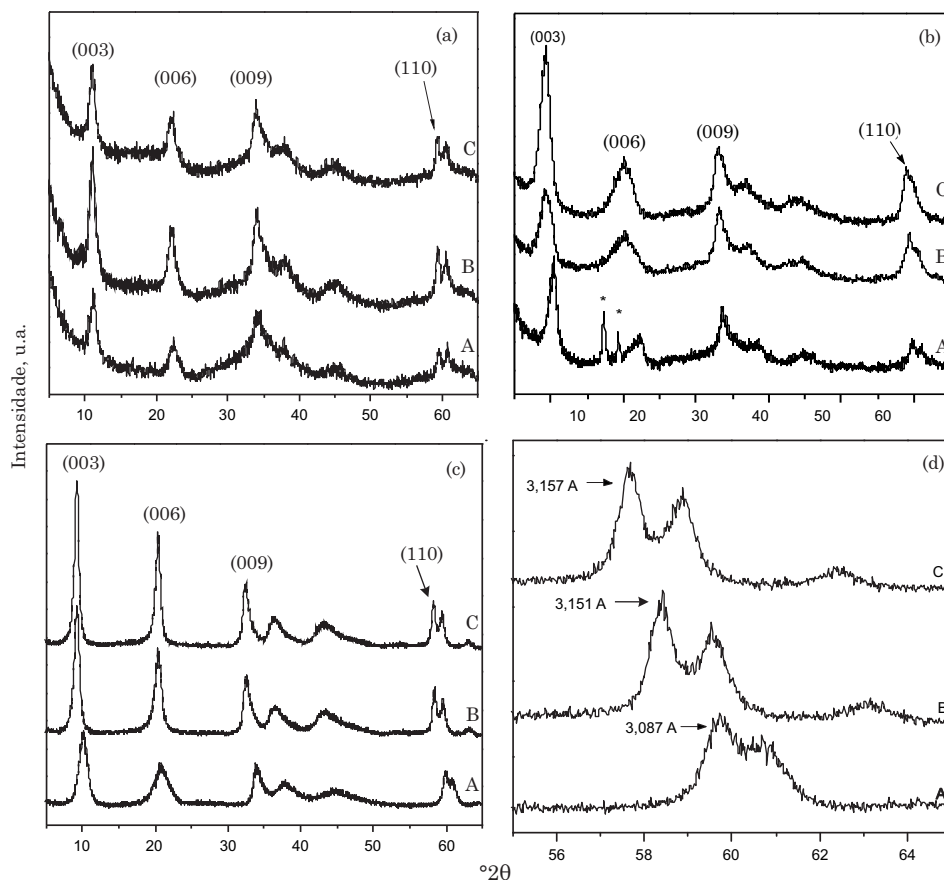


Figura 1. Difratogramas de raios-X dos compostos de hidróxido duplo lamelar (HDL): (a) - HDL-Mg₃Fe₁ (A), HDL-Mg₄Fe₁ (B) e HDL-Mg₅Fe₁ (C), obtidos no pH 9,5; (b) - HDL-Mg₂Al_{0,5}Fe_{0,5}, obtido em pH 8 (A), 9 (B) e 10 (C); (c) - HDL-Mg₃Al₁ (A), HDL-Mg₄Al₁ (B) e HDL-Mg₅Al₁ (C), obtidos no pH 10; e (d) - difratogramas expandidos do (c).

Quadro 2. Parâmetros de rede estruturais para os hidróxidos duplos lamelares (HDLs)

Amostra	HDL-M ²⁺ M ³⁺	pH	<i>d</i> 001 (Å)	Δ <i>d</i> (Å)	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)
1	HDL-Mg ₃ Fe ₁	9,5	7,89	3,11	3,107	23,67
2	HDL-Mg ₄ Fe ₁	9,5	7,88	3,10	3,109	23,64
3	HDL-Mg ₅ Fe ₁	9,5	7,90	3,12	3,116	23,70
4	HDL-Mg ₂ Al _{0,5} Fe _{0,5}	8,0	7,99	3,21	3,092	23,97
5	HDL-Mg ₂ Al _{0,5} Fe _{0,5}	9,0	8,09	3,31	3,110	24,27
6	HDL-Mg ₂ Al _{0,5} Fe _{0,5}	10,0	8,11	3,33	3,129	24,33
7	HDL-Mg ₃ Al ₁	10,0	7,92	3,14	3,087	23,76
8	HDL-Mg ₄ Al ₁	10,0	8,20	3,42	3,151	24,60
9	HDL-Mg ₅ Al ₁	10,0	8,22	3,44	3,157	24,66

valores de *d*001 decrescem com aumento do íon M³⁺, tendência atribuída ao aumento das interações eletrostáticas entre as lamelas carregadas positivamente com o NO₃⁻ intercalado, que reduzem o espaçamento basal dos compostos. Essas interações eletrostáticas determinam a orientação dos íons no espaço interlamelar, podendo intercalá-los com orientação perpendicular, inclinado e planar. As

pequenas variações nessas distâncias estão associadas ao posicionamento dos íons de NO₃⁻ intercalado, induzidos pelas densidades de cargas positivas das lamelas. Portanto, de modo geral, estão de acordo com os valores apresentados na literatura (Xu & Zeng, 2001; Arizaga et al., 2008).

Com relação ao parâmetro de rede “*a*”, que mede a distância entre dois metais na lamela, os valores

variam de acordo com o raio iônico do elemento que compõe os HDL. Um exemplo típico é apresentado na figura 1d, em que se observa o aumento do valor em razão da elevação da relação molar Mg^{2+}/Al^{3+} na lamela, em que o maior teor de Mg^{+2} está associado ao aumento do valor do parâmetro de rede " a ". Esse efeito é facilmente explicável por causa dos raios iônicos dos elementos utilizados, que são de 0,66; 0,64 e 0,51 Å para o Mg^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+} , respectivamente.

Na figura 2, são apresentados os espectros de FTIR dos compostos sintetizados.

Em todos os espectros de FTIR são observadas bandas de 3.700 a 3.300 cm^{-1} , referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos dos grupamentos hidroxila, tanto de moléculas de H_2O quanto de hidroxilas do retículo lamelar. Na região de $\sim 1.650-1.500$ cm^{-1} ocorrem as vibrações de deformação angular das moléculas de H_2O , que estão fisisorvidas e, ou, intercaladas.

As vibrações abaixo de 600 cm^{-1} , conhecida como região de impressão digital, são atribuídas aos estiramentos de M-O e às flexões dos grupos M-O-M, em que M = Mg^{2+} , Al^{3+} ou Fe^{3+} . Em ~ 1.380 cm^{-1} , são observadas vibrações correspondentes ao estiramento simétrico (ν_2), causado pelo NO_3^- intercalado, com alta simetria (D_{3h}). Embora a reação de precipitação tenha sido conduzida em atmosfera inerte de N_2 , e utilizando água desaerada, a presença de carbonato intercalado é difícil de ser evitada, mesmo porque o material após secagem está exposto ao meio ambiente, o que propicia a contaminação pela adsorção de CO_2 proveniente do ar atmosférico.

Ainda, para os dois compostos HDL- $Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$, sintetizados em pHs 9 e 10, verificam-se bandas de vibração na região ~ 1.760 cm^{-1} , atribuídas ao NO_3^- . Os HDL- $Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$, obtidos no pH 8, apresentam banda de vibração em 1.023 cm^{-1} , referenciadas para o íon NO_3^- com estiramento simétrico (ν_2). Esse composto apresenta contaminantes atribuídos à formação de bayerita $[Al(OH)_3]$. Para os HDL- Mg_5Al_1 , constata-se a presença de bandas de vibrações em 829 e 1.763 cm^{-1} , correspondentes aos estiramentos simétricos (ν_2) causados pelo NO_3^- livre intercalado com alta simetria (D_{3h}). Essas bandas são provocadas pela diferente combinação estrutural dos compostos sintetizados; nesse caso, atribuído ao metal trivalente Al^{3+} .

As curvas de análise térmica (TGA/DTA) são apresentadas na figura 3. De modo geral, o primeiro evento endotérmico na curva de DTA, próximo a 100 °C, está associado a perdas de massa nas curvas de TGA, que estão associadas à evaporação das moléculas de H_2O fisisorvidas e, ou, intercaladas. Os valores crescentes para a temperatura no primeiro pico endotérmico para HDL- $MgFe$ são atribuídos à crescente relação aos valores de x (3:1, 4:1 e 5:1), indicando o aumento de estabilidade desses compostos em razão da maior concentração de Fe^{3+} nas lamelas. Os diferentes teores de água nas amostras estão relacionados ao equilíbrio das amostras à umidade

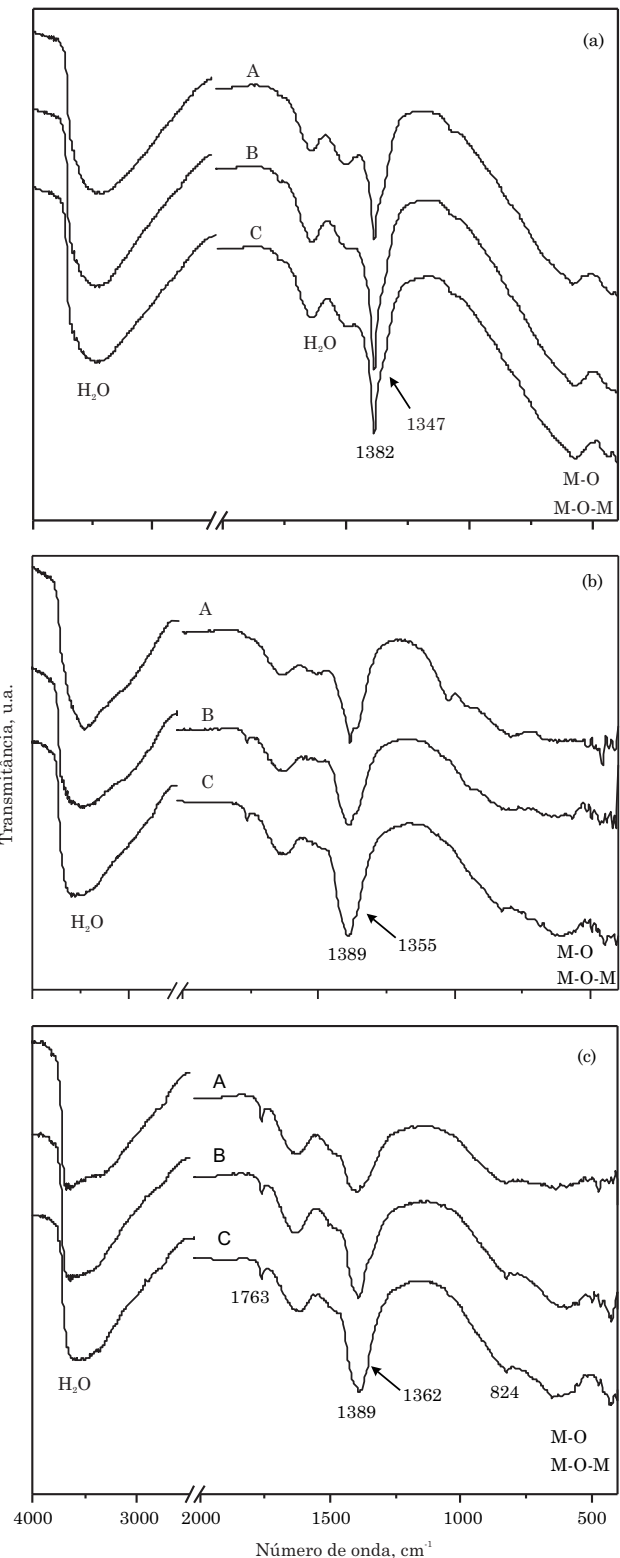


Figura 2. Espectros de FTIR dos compostos de hidróxido duplo lamelar (HDL): (a) - HDL- Mg_3Fe_1 (A), HDL- Mg_4Fe_1 (B) e HDL- Mg_5Fe_1 (C) obtidos no pH 9,5; (b) - HDL- $Mg_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ obtido nos pHs 8 (A), 9 (B) e 10 (C); e (c) - HDL- Mg_3Al_1 (A), HDL- Mg_4Al_1 (B) e HDL- Mg_5Al_1 (C) obtido no pH 10.

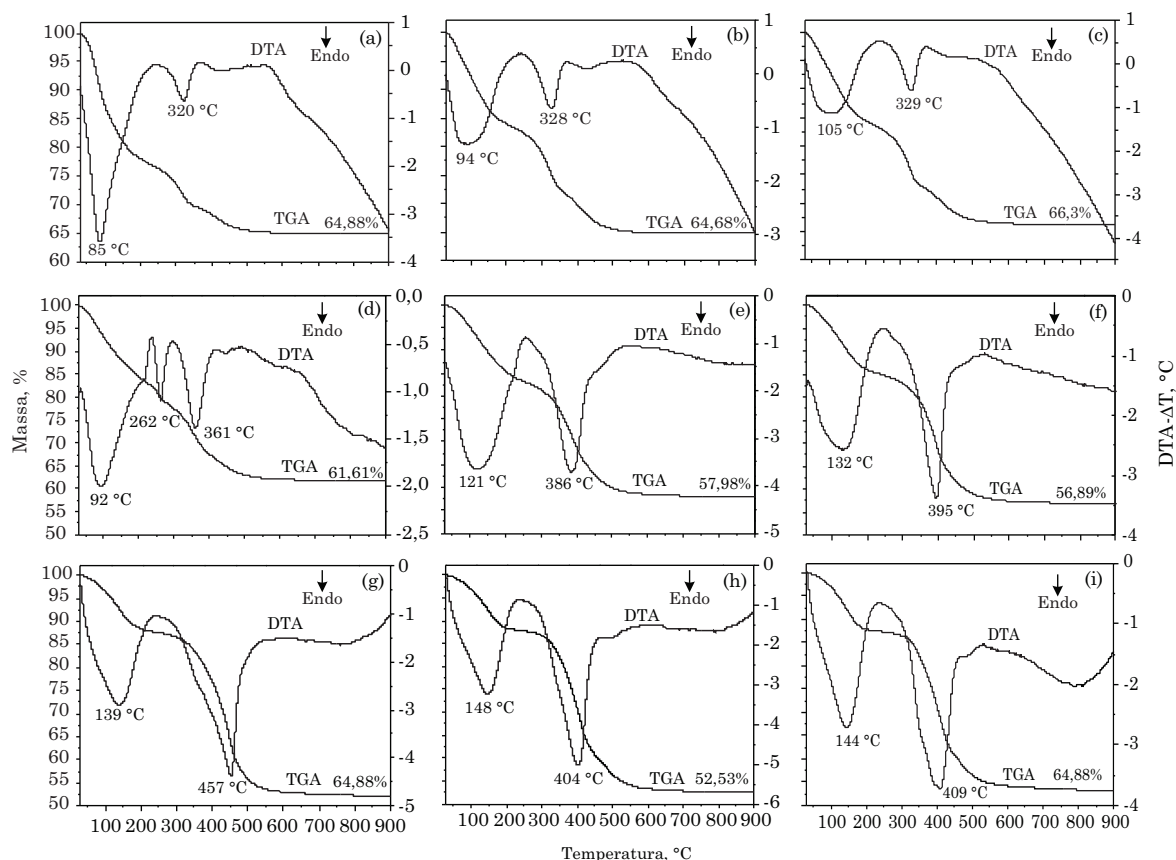


Figura 3. Medidas de análise térmica (TGA e DTA) para os compostos: HDL-Mg₃Fe₁ - pH 9,5 (a); HDL-Mg₄Fe₁ - pH 9,5 (b); HDL-Mg₅Fe₁ - pH 9,5 (c); HDL-Mg₂Al_{0,5}Fe_{0,5} - pH 8 (d); HDL-Mg₂Al_{0,5}Fe_{0,5} - pH 9 (e); HDL-Mg₂Al_{0,5}Fe_{0,5} - pH 10 (f); HDL-Mg₃Al₁ - pH 10 (g); HDL-Mg₄Al₁ - pH 10 (h); e HDL-Mg₅Al₁ - pH 10 (i).

relativa do ar durante estocagem antes das análises. O segundo evento endotérmico na curva DTA, acima de 350 °C, associa-se à grande perda de massa na curva de TGA, que é atribuída à desidroxilação da matriz, liberação de gases e consequente formação dos óxidos constituintes das amostras. Excepcionalmente na figura 3d, o comportamento térmico dos HDL-Mg₂Al_{0,5}Fe_{0,5} pH 8 apresenta três eventos endotérmicos na curva de DTA, sendo o diferencial o segundo fenômeno, atribuído à remoção de água da estrutura da bayerita.

Em razão dos teores de óxidos obtidos, foi possível estimar as fórmulas de cada composto, a capacidade de troca aniônica (CTA), a massa molar (MM) e os percentuais dos teores de Mg²⁺, Fe³⁺, Al³⁺ e NO₃⁻ (Quadro 3).

Os HDL apresentam alta capacidade de troca aniônica (CTA), o que reflete em altos teores de ânions de NO₃⁻, que ocupam os espaços interlamelares. Esse comportamento é atribuído às substituições isomórficas de M²⁺/M³⁺ presentes nas estruturas das lamelas dos HDL, onde os teores de M⁺³ estão diretamente associados aos teores de nitrato/carbonato intercalados. Ainda, ressalta-se que as CTAs encontradas para esses HDL, de modo generalizado, são muito superiores às encontradas nos solos para

argilas de alta atividade, que apresentam seu potencial máximo de capacidade de troca catiônica (CTC) com aproximadamente 150 cmol_c kg⁻¹ para os minerais como as vermiculitas e as montmorilonitas, que são pouco encontradas em solos agrícolas brasileiros (Silva et al., 2008).

Esses resultados são atribuídos não só à razão molar M²⁺/M³⁺, mas também à natureza dos cátions e dos ânions e ao grau de cristalinidade, um dos principais fatores que interferem no potencial de adsorção de NO₃⁻ no espaço interlamelar das estruturas; e, ainda, às condições de sínteses, em que o principal objetivo não estava voltado para o aproveitamento total dos seus componentes, mas sim para ótima estruturação e desenvolvimento de CTA pela substituição dos M²⁺/M³⁺.

De acordo com as concentrações calculadas pelas fórmulas de HDL, sugere-se que a quantificação e os teores encontrados de Mg²⁺, Al³⁺, Fe³⁺ e NO₃⁻ viabilizem a utilização das estruturas para a aplicação e o fornecimento dos nutrientes para as plantas. Para a aplicação das estruturas sintetizadas como fertilizante de liberação controlada/lenta de NO₃⁻, é necessário que o íon NO₃⁻ intercalado tenha o potencial de troca pelas espécies presentes na solução do solo.

Quadro 3. Fórmulas moleculares, capacidade de troca aniônica (CTA), massa molar (MM) e teores de íons presente nos hidróxidos duplos lamelares sintetizados

Amostra	Fórmula ⁽¹⁾	CTA	MM	%			
				Mg ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	NO ₃ ⁻
		cmol _c kg ⁻¹	g mol ⁻¹				
1	Mg _{0,75} Fe _{0,25} (OH) ₂ (NO ₃) _{0,25} ·1,37H ₂ O	235	106	17,1	13,1		14,6
2	Mg _{0,80} Fe _{0,20} (OH) ₂ (NO ₃) _{0,20} ·0,80H ₂ O	219	91	21,3	12,2		13,6
3	Mg _{0,83} Fe _{0,17} (OH) ₂ (NO ₃) _{0,17} ·0,81H ₂ O	186	91	22,1	10,4		11,5
4	Mg _{0,66} Al _{0,17} Fe _{0,17} (OH) ₂ (NO ₃) _{0,33} ·0,97H ₂ O	323	102	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 ₂ O	325	102	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 ₂ O	331	100	16,1	9,5	4,6	20,5
7	Mg _{0,75} Al _{0,25} (OH) ₂ (NO ₃) _{0,25} ·0,59H ₂ O	294	85	21,4		7,9	18,2
8	Mg _{0,80} Al _{0,20} (OH) ₂ (NO ₃) _{0,20} ·0,54H ₂ O	247	81	24,0		6,7	15,3
9	Mg _{0,83} Al _{0,17} (OH) ₂ (NO ₃) _{0,17} ·0,56H ₂ O	214	79	25,4		5,8	13,3

⁽¹⁾ M²⁺_{1-x}M³⁺_x(OH)₂Aⁿ_{x/n}·yH₂O

As estruturas de HDL sintetizadas foram submetidas a processos de liberação de NO₃⁻ em solução de NaHCO₃ tamponada a pH 6,5, para observar os efeitos cinéticos de troca aniônica. Nessas condições, o HCO₃⁻ em solução é o íon esperado para trocar com os íons NO₃⁻ das estruturas. O comportamento cinético de troca aniônica (NO₃⁻/HCO₃⁻) e a liberação de NO₃⁻ na solução de HCO₃⁻ (pH 6,5) foram representados a partir dos valores preditos, com o intervalo de confiança (IC) de 95 %, em razão do tempo de 150 h. O comportamento de troca demonstra dois momentos distintos e complementares de liberação de NO₃⁻. O primeiro momento, liberação rápida (*A*) e, o segundo, liberação lenta (*D*). De acordo com Zeviani (2009), por meio da equação $[NO_3^-]_t = A(1 - e^{-ln(2) \cdot t/V}) + D \cdot t$ é possível aplicar o ajuste, considerando os dois momentos integrados, *A* e *D*. A representação numérica dos índices e do somatório dos dois momentos no total do tempo (150 h), respectivamente para cada HDL, submetidos ao processo de liberação de NO₃⁻ em solução encontram-se no quadro 4. Essas taxas, do quadro 4, demonstram serem significativas estatisticamente.

Afirma-se, com esses resultados, que houve pouca liberação de NO₃⁻ no momento *A*, demonstrando que o maior percentual de NO₃⁻ continua retido nos HDL. O diferencial de liberação de NO₃⁻ entre os HDL, para os momentos *A* e *D*, é atribuído principalmente à densidade de carga, ao tamanho dos cristais, à composição química da lamela e à cristalinidade, sendo a densidade de carga relativa às substituições de M²⁺/M³⁺, que determinam o teor de NO₃⁻ intercalado nas estruturas. O aumento da cristalinidade sugere maior tamanho dos cristais, que permite maiores concentrações de NO₃⁻ intercalado. Dessa forma, o momento *A* é a representação das trocas aniônicas de arestas e regiões periféricas dos cristais lamelares, sendo consequência dessas trocas o surgimento do efeito chamado “barreira iônica interlamelar”. Esse mecanismo (Figura 4, 2ª Fase) impede que os íons

NO₃⁻ que estão presentes na região central dos cristais sejam trocados pelos íons HCO₃⁻, em razão da barreira iônica formada nas laterais dos cristais lamelares. Também, o que contribui para o mecanismo de troca lenta (momento *D*) é a orientação dos íons NO₃⁻ intercalados no espaço interlamelar. A distância basal obtida (Quadro 2) não é suficiente para acomodar os íons na orientação perpendicular, de tal forma que esses íons se encontram provavelmente na orientação planar ou inclinada. Essas orientações (planar e inclinada) em conjunto com as barreiras iônicas interlamelares acentuam a retenção do NO₃⁻ na região central dos cristais, ocasionando trocas mais lentas e liberação gradativa do íon NO₃⁻. Dessa forma, verifica-se que o momento *D*, em razão do tempo, é crescente ao longo das 150 h.

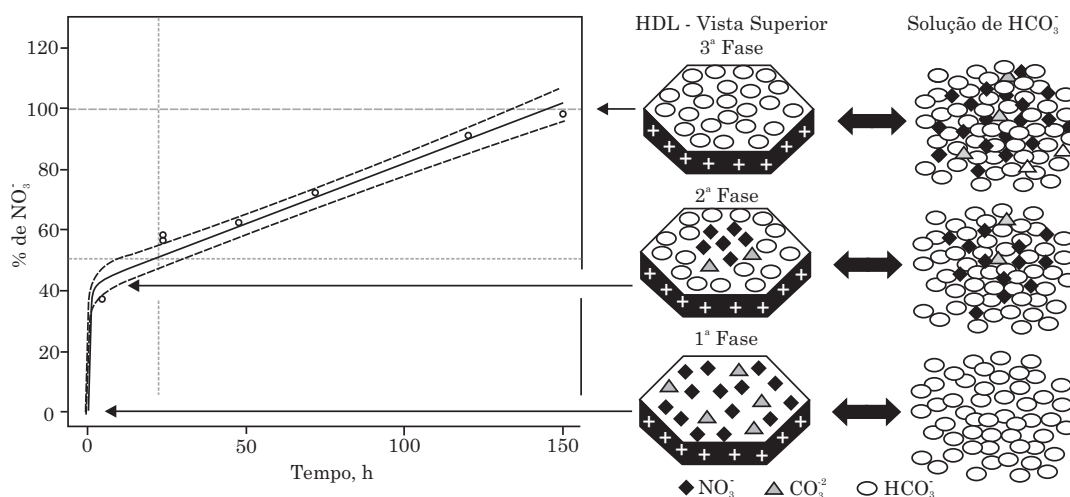
Esses mecanismos caracterizam a troca lenta para essas estruturas. Ainda, o efeito da barreira iônica interlamelar está diretamente relacionado com os tamanhos dos cristais e a composição química deles. Observa-se que os compostos com presença de Al³⁺ liberaram mais NO₃⁻ do que compostos com Fe³⁺ (Quadro 4), indicando que o Fe³⁺ retém NO₃⁻ nas estruturas com maior força de ligação e menor possibilidade de deslocamento desse ânion.

Percebe-se que para as estruturas de HDL-MgFe, os teores do momento rápido são menores do que os de NO₃⁻ liberados em amostras que contêm íons de Al³⁺. Essa relação sugere que compostos de HDL sintetizados com íons de Fe³⁺ têm melhores propensões de retenção de NO₃⁻, e a sua liberação de forma gradativa. Dessa forma, o comportamento de liberação rápida do HDL-Mg₄Fe₁ apresenta maiores possibilidades de previsibilidade, por causa da sua melhor cristalinidade dentre os demais compostos. Também, o que se soma a essa afirmação está relacionado à taxa de liberação lenta que, embora apresente suave diferença, observa-se que é menor e ao longo do tempo no meio ambiente. Essa diferença que é gradativa pode ser significativamente positiva

Quadro 4. Taxa de liberação rápida e lenta de NO_3^- hidróxidos duplos lamelares (HDL) com diferentes relações Mg:Al:Fe em solução de HCO_3^- , em 150 h

Amostra	Fórmula	A ⁽¹⁾	D ⁽¹⁾	V ⁽¹⁾	Tmv	NO_3^-
					h	% total
1	$\text{Mg}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,25} \cdot 1,37\text{H}_2\text{O}$	8,1997	0,536	0,039	67,33	88,6
2	$\text{Mg}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,20} \cdot 0,80\text{H}_2\text{O}$	15,965	0,534	0,202	59,82	96,1
3	$\text{Mg}_{0,83}\text{Fe}_{0,17}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,17} \cdot 0,81\text{H}_2\text{O}$	14,994	0,559	0,346	61,32	98,8
4	$\text{Mg}_{0,66}\text{Al}_{0,17}\text{Fe}_{0,17}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,33} \cdot 0,97\text{H}_2\text{O}$	13,572	0,573	0,046	63,13	99,6
5	$\text{Mg}_{0,66}\text{Al}_{0,17}\text{Fe}_{0,17}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,33} \cdot 0,95\text{H}_2\text{O}$	21,422	0,548	0,202	55,31	103,6
6	$\text{Mg}_{0,66}\text{Al}_{0,17}\text{Fe}_{0,17}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,33} \cdot 0,84\text{H}_2\text{O}$	26,023	0,504	0,389	49,00	101,6
7	$\text{Mg}_{0,75}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,25} \cdot 0,59\text{H}_2\text{O}$	41,608	0,399	0,554	22,55	101,4
8	$\text{Mg}_{0,80}\text{Al}_{0,20}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,20} \cdot 0,54\text{H}_2\text{O}$	33,852	0,457	0,216	37,88	102,4
9	$\text{Mg}_{0,83}\text{Al}_{0,17}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,17} \cdot 0,56\text{H}_2\text{O}$	30,099	0,494	0,087	44,49	104,2

⁽¹⁾ $[\text{NO}_3^-]_t = A(1 - e^{-ln(2) \cdot t/V}) + D \cdot t$, em que $[\text{NO}_3^-]_t$ = concentração de NO_3^- a ser liberada no tempo t ; A = taxa de liberação de nitrato no momento rápido; D = taxa de liberação de nitrato no momento lento; V = velocidade de liberação de nitrato em razão do tempo; Tmv: tempo necessário para que seja liberado 50 % do nitrato total presente na solução.

**Figura 4. Representação das trocas aniônicas de arestas e regiões periféricas dos cristais e surgimento do efeito chamado “barreira iônica interlamelar” (2ª Fase).**

para que essas estruturas tenham seu maior potencial em utilizações como matrizes para fertilizantes de liberação lenta de nitrato.

Comparativamente, o valor do Tmv é diretamente influenciado pela presença de Fe^{3+} nas estruturas de HDL (Quadro 4), indicando que houve maior força de retenção de NO_3^- , restringindo as trocas aniônicas no momento A. Isso demonstra que o maior peso atômico, os campos de orbitais e a densidade de carga em relação ao raio iônico do Fe^{3+} (0,64 Å) pelo Al^{3+} (0,51 Å) em substituição isomórfica pelo Mg^{2+} (0,66 Å) favoreceram a retenção de NO_3^- , prontamente liberável (A) nas estruturas de HDL-MgFe. Ainda, o parâmetro de rede basal apresenta-se menor para o HDL-Mg₄Fe₁ ($c = 23,85$ Å) do que para o HDL-Mg₅Al₁ ($c = 24,57$ Å), sendo a diferença da distância dos espaços interlamelares (Δd) para o HDL-Mg₄Fe₁ $\Delta d = 3,17$ Å e para o HDL-Mg₅Al₁ $\Delta d = 3,41$ Å.

As estruturas de HDL-MgFe evidenciam somente uma banda vibracional para o NO_3^- livre, ao contrário de HDL-MgAlFe e HDL-MgAl, que apresentam duas e três bandas vibracionais de NO_3^- . O aumento nas bandas de vibrações atribuídas ao NO_3^- indica as diferentes coordenações possíveis entre os arranjos dos octaedros nas lamelas das estruturas de HDL. O íon NO_3^- intercalado pode estar numa “área” de octaedros formados por 3M^{2+} , $2\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+}$, $\text{M}^{2+} + 2\text{M}^{3+}$ e 3M^{3+} , implicando na não homogeneidade da estrutura da lamela, o que, em algum momento, favorece ou restringe a liberação de NO_3^- . As estruturas que apresentam 3M^{2+} podem ter pontos “neutros” na lamela, o que facilitaria a troca com íon intercalado; nesse caso, sugerido para as estruturas que contêm o metal Al^{3+} , o que justificaria a maior liberação no momento A de NO_3^- . Esses fatores são determinantes, pois apontam para que a estrutura HDL-Mg₄Fe₁ tenha

o maior potencial para ser utilizada como matriz de fertilizantes de liberação lenta de NO_3^- .

A menor CTA é proporcionada pelos menores teores de M^{3+} na lamela, ocasionando redução dos teores de NO_3^- intercalado e conseqüentemente aumento da distância basal. Esse conjunto de fenômenos relaciona-se diretamente com a disposição dos íons no espaço interlamelar; o NO_3^- livre (D_{3h}) pode se alojar de três formas: “plana”, em que os planos moleculares dos íons estão paralelamente com as lamelas das estruturas, fenômeno que ocorre quando as lamelas apresentam menor densidade de carga; “inclinada”, quando há aumento de carga na lamela e na concentração de NO_3^- nos espaços interlamelares, mas a distância interlamelar ainda não é capaz para acomodar o íon na vertical e as forças eletrostáticas das lamelas não são suficientemente fortes para romper a repulsão entre os íons de NO_3^- , favorecendo esse tipo de disposição; e “perpendicular”, em que essa disposição iônica interlamelar ocorre quando as cargas positivas das lamelas se elevam e quebram a repulsão que ocorre entre os ânions, aumentando o espaçamento basal que proporciona maior concentração de íons nos espaços interlamelares.

CONCLUSÕES

1. A cristalinidade e o tamanho dos cristais dos HDL são influenciados pelos tipos de metais trivalentes presentes nas lamelas.
2. A cristalinidade dos HDL sintetizados no pH 10 aumentou com a elevação da relação $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$.
3. As estruturas com a presença dos íons Fe^{3+} e Al^{3+} na lamela apresentaram baixa cristalinidade.
4. Os HDL com menores cristais liberam mais nitrato no momento rápido e menos no lento.
5. O diferencial de liberação no momento rápido entre os HDL sintetizados dependeu, principalmente, dos íons presentes nas lamelas; a liberação de NO_3^- aumentou com a presença de Al^{3+} .
6. Há menor liberação no momento rápido em razão do aumento da cristalinidade para os HDL-MgAl.
7. Os HDL-MgFe apresentaram, significativamente, maior retenção de nitrato, tanto para o momento rápido quanto para o lento, evidenciando a maior afinidade do íon NO_3^- pelo íon Fe^{3+} , independentemente da cristalinidade.
8. A contaminação com o íon CO_3^{2-} no espaço interlamelar favorece a cristalinidade dos HDL sintetizados.
9. Em razão da facilidade de síntese, os HDL têm potencial para a produção de fertilizantes de liberação lenta de NO_3^- . Esses materiais, em caso de desestruturação, podem fornecer nutrientes complementares e essenciais às plantas, como Mg^{2+} e Fe^{3+} .

LITERATURA CITADA

- 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. *J. Colloid Interf. Sci.*, 320:168-176, 2008.
- CHITRAKAR, R.; MAKITA, Y.; SONODA, A. & HIROTSU, T. Fe-Al layered double hydroxide in bromated reduction: Synthesis and reactivity. *J. Colloid Interf. Sci.*, 354:798-803, 2011.
- CREPALDI, E.L. & VALIM, J.B. Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Quím. Nova*, 21:300-311, 1998.
- FRACCAROLLO, A.; COSSI, M. & MARCHESE, L. DFT simulation of Mg/Al hydrotalcite with different intercalated anions: Periodic structure and solvating effects on the odide/triiodide redox couple. *Chem. Phys. Lett.*, 494:274-278, 2010.
- HOSNI, K. & SRASRA, E. Nitrate adsorption from aqueous solution by $\text{M}^{\text{II}}\text{-Al-CO}_3$ layered double hydroxide. *Inorg. Mater.*, 44:742-749, 2008.
- KAMOGAWA, M.Y. & TEIXEIRA, M.A. Autoamostrador de baixo custo para análise por injeção em fluxo. *Quím. Nova*, 32:1644-1646, 2009.
- KOMARNENI, S.; NEWALKAR, B.; LI, D.; GHEYI, T.; LOPANO, C.; HEANEY, P. & POST, J. Anionic clays as potential slow-release fertilizers: Nitrate ion exchange. *J. Porous Mat.*, 10:243-248, 2003.
- MARANGONI, R.; BOUHENT, M.; TAVIOT-GUEHO, C.; WYPYCH, F. & LEROUX, F. Zn_2Al layered double hydroxides intercalated and adsorbed with anionic blue dyes: A physico-chemical characterization. *J. Colloid Interf. Sci.*, 333:120-127, 2009.
- OLANREWAJU, J.; NEWALKAR, B.L.; MANCINO, C. & KOMARNENI, S. Simplified synthesis of nitrate form of layered double hydroxide. *Mater. Lett.*, 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. *Appl. Clay Sci.*, 43:459-464, 2009.
- R DEVELOPMENT CORE TEAM. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing. Vienna, 2011. ISBN 3-900051-07-0, 2011. Disponível em: <<http://www.R-project.org>>. Acesso em: 24 out. 2011.
- SILVA, V.; MOTTA, A.C.V.; MELO, V.F. & LIMA, V.C. Variáveis de acidez em função da mineralogia da fração argila do solo. *R. Bras. Ci. Solo*, 32:551-559, 2008.

- SILVA, V.; KAMOGAWA, M.; MARANGONI, R.; MANGRICH, A.S. & WYPYCH, F. Hidróxidos duplos lamelares como matrizes para fertilizantes de liberação lenta de nitrato, R. Bras. Ci Solo. 38:272-277, 2014
- 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.
- TSUJIMURA, A.; UCHIDA, M. & OKUWAKI, A. Synthesis and sulfate ion-exchange properties of a hydrotalcite-like compound intercalated by chloride ions. J. Hazard. Mater., 143:582-586, 2007.
- UREÑA-AMATE, M.D.; BOUTARBOUCH, N.D.; SOCIAS-VICÍANA, M.M. & GONZÁLES-PRADAS, E. Controlled release of nitrate from hydrotalcite modified formulations. Appl. Clay Sci., 52:368-373, 2011.
- WOO, M.A.; KIM, T.W.; PAEK, M.; HA, H.; CHOY, J. & HWANG, S. Phosphate-intercalated Ca-Fe-layered double hydroxides: Crystal structure, bonding character, and release kinetics of phosphate. J. Solid State Chem., 184:171-176, 2011.
- WYPYCH, F. & ARÍZAGA, G.G.C. Intercalação e funcionalização da brucita com ácidos carboxílicos. Quím. Nova, 28:24-29, 2005.
- XU, Z.P. & ZENG, H.C. Abrupt structural transformation in hydrotalcite-like compounds $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(NO_3)_x \cdot nH_2O$ as a continuous function of nitrate anions. J. Phys. Chem., 105:1743-1749, 2001.
- ZEVIANI, W.M. Avaliação de modelos de regressão não linear na cinética de liberação de potássio de resíduos orgânicos. Lavras, Universidade Federal de Lavras, 2009. 85p. (Dissertação de Mestrado)