

TRABALHO CONTEMPLADO COM O PRÊMIO IPNI BRASIL EM NUTRIÇÃO DE PLANTAS, CATEGORIA JOVEM PESQUISADOR – 2015

HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDLs) COMO MATRIZ HOSPEDEIRA DE FOSFATO

Luiz Paulo Figueredo Benício¹, Jairo Tronto², Liovando Marciano da Costa³, Brenda Gomes Pio⁴, Liliane de Castro Santos⁴, José Maria da Silva⁴

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs), também conhecidos como compostos do tipo da hidrotalcita, são da família das argilas aniônicas, possuem uma estrutura bidimensional (BELLEZZA et al., 2012), sendo representados pela seguinte fórmula química:



em que: M^{2+} representa o cátion metálico bivalente, M^{3+} representa o cátion metálico trivalente e A^{n-} o ânion interlamelar.

Para uma melhor compreensão da estrutura dos HDLs, partimos da estrutura da brucita $Mg(OH)_2$, onde o Mg encontra-se no centro de um octaedro, cercado de hidroxilas que são unidas por ligações de hidrogênio a outros octaedros, formando uma lamela neutra. Quando ocorre a substituição isomórfica desse cátion bivalente por um cátion trivalente, a lamela passa a apresentar cargas positivas, que são neutralizadas pela presença de ânions que ficam intercalados no chamado domínio interlamelar.

Nos últimos anos, os HDLs têm atraído a atenção para diversas pesquisas nas mais variadas áreas (XU et al., 2011; HETTERLEY et al., 2008). Benício et al. (2015) descrevem as potencialidades do uso de HDLs na agricultura, dentre eles, a intercalação de ânions fosfato para sua utilização como fertilizante de liberação sustentada.

Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo tentar sintetizar e caracterizar HDLs de zinco e alumínio contendo ânions fosfato intercalados.

MATERIAL E MÉTODOS

A tentativa de intercalação de ânions fosfato nos HDLs foi feita através de síntese indireta, no qual inicialmente é preparado um HDL precursor e depois o ânion de interesse é inserido por um método diferente (CREPALDI e VALIM, 1998).

Para síntese dos HDLs, foram adotados três tratamentos, nos quais os cátions contidos nas lamelas foram Zn^{2+} e Al^{3+} , na razão molar 2:1, tendo como reagentes os sais de $Zn(NO_3)_2$ e $Al(NO_3)_3$:

- **Tratamento 1 (T1):** A síntese do HDL precursor foi realizada pelo método de coprecipitação a pH variável (CREPALDI e VALIM, 1998), tendo como ânion interlamelar CO_3^{2-} , fornecido por uma solução

de Na_2CO_3 , no qual o pH final da síntese foi ajustado em 11. Depois de preparado, o precursor foi filtrado e seco a vácuo, tamizado em peneira de 80 mesh e levado para calcinação a 500 °C por 4 h. A intercalação do fosfato foi feita através da regeneração do HDL precursor calcinado. Nesta etapa, material foi colocado em contato com solução concentrada de KH_2PO_4 (1,0 mol L⁻¹) com pH ajustado em 11, por 24 h em banho-maria a uma temperatura de 65 °C, com fluxo contínuo de N_2 . Após as 24 h a suspensão foi filtrada e seca a vácuo.

- **Tratamento 2 (T2):** Neste tratamento, a síntese procedeu exatamente como no tratamento 1 diferindo apenas no pH final da síntese e da solução de fosfato, sendo este ajustado em 10 nas duas etapas.

- **Tratamento 3 (T3):** A síntese do HDL precursor foi realizada pelo método de coprecipitação a pH constante (CREPALDI e VALIM, 1998), tendo o NO_3^- como ânion interlamelar, fornecido por uma solução de KNO_3 , o pH durante todo o processo foi ajustado para 10. Após o final da síntese a suspensão formada foi filtrada e o material retido colocado para secagem a vácuo, em seguida tamizado em peneira de 80 mesh. A intercalação do ânion fosfato foi feita através da substituição do ânion por troca iônica, conforme descrito em (CREPALDI e VALIM, 1998). Nesta etapa, o precursor foi colocado em contato com uma solução 1,0 mol L⁻¹ de KH_2PO_4 por 24 h em banho-maria a 65 °C com fluxo constante de N_2 . Após as 24 h a suspensão foi filtrada e o material colocado para secagem a vácuo.

Após a síntese, os materiais foram caracterizados por difração de raios X do pó (DRXP), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrofotometria de absorção molecular na região do infravermelho com acessório de reflectância total atenuada (FTIR/ATR), quantificação do fósforo total, fósforo em água, metais constituintes dos HDLs, carbono total, nitrogênio total e hidrogênio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os padrões de DRXP, indicando que a formação de HDLs precursores ocorreu nos três tratamentos, tendo os picos característicos para intercalação de ânions CO_3^{2-} nos tratamentos 1 e 2, com valor de espaçamento basal de 7,54 Å, calculado pela equação de Bragg e a média dos picos basais (003) e (006). Para T3 foi possível observar os picos característicos para intercalação de ânions NO_3^- , o espaçamento basal calculado foi de

¹ Doutorando em Solos e Nutrição de Plantas, Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG; email: luizpaulo.figueredo@gmail.com

² Professor Adjunto, Universidade Federal de Viçosa/Campus Rio Paranaíba, Rio Paranaíba, MG.

³ Professor Titular, Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

⁴ Aluno do Curso de Agronomia, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

8,76 Å, média para os picos (003) e (006). Os padrões do DRXP apresentam perfil característico de HDLs, com espaçamentos basais semelhantes aos descritos na literatura para estes materiais (YANG et al., 2014; VELU et al., 1997).

Ainda na Figura 1, pode-se observar que em T1 e T2 após a calcinação houve um colapso da estrutura lamelar, a qual não foi possível ser reconstruída com ânions fosfato após o tratamento de regeneração. Para T3 após a troca, observa-se a formação de uma estrutura lamelar contendo o pico (003) com espaçamento basal de 10,87 Å, espaço maior que do precursor com NO_3^- , indicando que houve intercalação HPO_4^{2-} entre as lamelas.

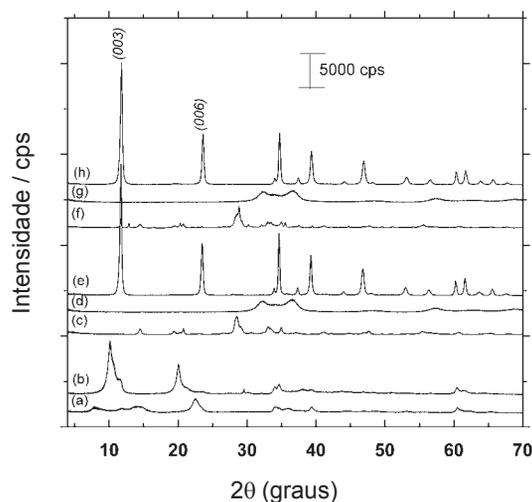


Figura 1. Difratogramas de raio-X do pó: (a) T3 após a troca; (b) T3 precursor; (c) T2 regenerado; (d) T2 calcinado; (e) T2 precursor; (f) T1 regenerado; (g) T1 calcinado; (h) T1 precursor.

A análise FTIR/ATR mostra a presença de grupos funcionais relacionados a incorporação de HPO_4^{2-} no HDL (Figura 2). A banda localizada em 998 cm^{-1} indica vibração da ligação P-O (YANG et al., 2014). Este pico só aparece depois do tratamento de troca iônica, indicando que o P foi incorporado a estrutura do HDL. Nos espectros podem ainda ser observadas bandas características da presença de H_2O em 3.444 cm^{-1} e CO_2 em 1.374 cm^{-1} .

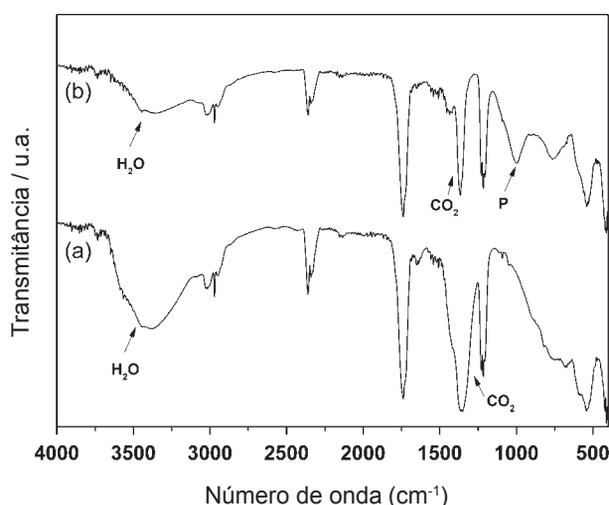


Figura 2. Espectros de infravermelho do HDL antes e depois da Incorporação do fosfato. (a) T3 precursor; (b) T3 pós troca.

Tendo em vista que apenas T3 obteve êxito na incorporação de fosfato na estrutura do HDL, a análise elementar foi feita apenas para a amostra referente ao tratamento. A análise apresentou os

seguintes resultados: Al: $62,53\text{ mg g}^{-1}$; C: $6,4\text{ mg g}^{-1}$; H: $19,8\text{ mg g}^{-1}$; P: $35,06\text{ mg g}^{-1}$ e Zn: $417,56\text{ mg g}^{-1}$.

Não foi detectado nitrogênio na análise elementar no HDL após o tratamento de troca iônica, indicando que N do precursor foi substituído por ânions fosfato. Os teores totais de P encontrados no presente trabalho são semelhantes aos encontrados na literatura. Cheng et al. (2010) trabalhando com diferentes HDLs de Zn-Al na adsorção de fosfato, obtiveram resultados entre 25 e 40 mg g^{-1} de P. Cheng et al. (2011) testando diferentes temperaturas na síntese de HDLs, obtiveram materiais com capacidade máxima de adsorção de P variando 17,8 a $27,10\text{ mg}$ de P por grama de HDL, os autores relatam que a capacidade de incorporação de P está intimamente ligado ao processo de síntese, pois esta pode ocasionar mudanças na cristalinidade e área superficial do material, afetando assim a capacidade de adsorção de P.

O teor de P em água do HDL foi de $2,53\text{ mg g}^{-1}$, correspondendo a 7,21% do P total, indicando que o material apresenta ainda uma boa capacidade de reter o P em sua estrutura, podendo ter um uso para proteção de ânions fosfato. Esta característica de proteção de fosfato pode tornar o material de uso importante na agricultura como potencial para utilização como fertilizante de liberação sustentada, uma vez que o P devido sua baixa disponibilidade e sua adsorção/fixação em solos tropicais é um dos maiores limitantes da agricultura no Brasil. A caracterização química de HDLs está em estado bastante avançado, devido à grande variedade de técnicas analíticas que podem ser aplicadas atualmente. No entanto, os estudos agrônomicos desses nanomateriais não apresentam o mesmo nível de sofisticação para apoiar a sua aplicação na agricultura. Assim, é essencial desenvolver técnicas agrônomicas avançadas e compatíveis com a base química destes materiais (BENÍCIO et al., 2015).

CONCLUSÕES

Nas condições em que se desenvolveu o presente trabalho pode-se concluir que, a regeneração do HDL precursor calcinado para intercalação de ânions fosfato não é efetiva, pois após a calcinação o material não é regenerado. A síntese por troca iônica é efetiva quanto a incorporação de fosfato na estrutura do HDL. O teor de P encontrado no HDL ZnAl- PO_4 (T3) condiz com os padrões obtidos na literatura, no entanto para uso na agricultura ainda é considerado baixo, sendo necessário o desenvolvimento de técnicas que possam aumentar a quantidade de hospedada no material.

REFERÊNCIAS

- BELLEZZA, F.; NOCCHETTI, M.; POSATI, T.; GIOVAGNOLI, S.; CIPICIANI, A. Synthesis of colloidal dispersions of NiAl, ZnAl, NiCr, ZnCr, NiFe, and MgFe hydroxalcalite-like nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 376, p. 20-27, 2012.
- BENÍCIO, L. P. F.; SILVA, R. A.; LOPES, J. A.; EULÁLIO, D.; SANTOS, R. M. M.; AQUINO, L. A.; VERGÜTZ, L.; COSTA, L. M.; NOVAIS, R. F.; PINTO, F. G.; TRONTO, J. Layered double hydroxides: nanomaterials for applications in agriculture. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 39, p. 1-13, 2015.
- CHENG, X.; HUANG, X.; WANG, X.; SUN, D. Influence of calcination on the adsorptive removal of phosphate by Zn-Al layered double hydroxides from excess sludge liquor. *Journal of Hazardous Materials*, v. 177, p. 516-523, 2010.
- CHENG, X.; YE, J.; SUN, D.; CHEN, A. Influence of Synthesis Temperature on Phosphate adsorption by Zn-Al layered double hydroxides in excess sludge liquor. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 19, p. 391-396, 2011.
- CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Química Nova*, v. 21, p. 300-311, 1998.
- HETTERLEY, R. D.; MACKAY, R.; JONES, J. T. A.; KHIMYAK, Y. Z.; FOGG, A. M.; KOZHEVNIKOV, I. V. *Journal of Catalysis*, v. 258, p. 250-255, 2008.
- VELU, S.; RANKUMAR, A.; NARAYANA, A.; SWAMY, C. S. Effect of interlayer anions on the physicochemical properties of zinc-aluminium hydroxalcalite-like compounds. *Journal of Material Science*, v. 32, p. 957-964, 1997.
- XU, Z.; ZHANG, J.; ADEBAJO, M. O.; ZHANG, H.; ZHOU, C. Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives. *Applied Clay Science*, v. 53, p. 139-150, 2011.
- YANG, K.; YAN, L.; YANG, Y.; YU, S.; SHAN, S.; YU, H.; ZHU, B.; DU, B. Adsorptive removal of phosphate by Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides: kinetics, isotherms and mechanism. *Separation and Purification Technology*, v. 124, p. 36-42, 2014.