

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA**

**JOSE MARIA DA SILVA**

**HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDLs) SINTETIZADOS A PARTIR DE  
DIFERENTES MINERAIS, COMO POTENCIAL FERTILIZANTE FOSFATADO**

**VIÇOSA – MINAS GERAIS**

**2017**

**JOSE MARIA DA SILVA**

**HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDLs) SINTETIZADOS A PARTIR DE  
DIFERENTES MINERAIS, COMO POTENCIAL FERTILIZANTE FOSFATADO**

**Trabalho de conclusão de curso apresentado à  
Universidade Federal de Viçosa como parte das  
exigências para a obtenção do título de Engenheiro  
Agrônomo. Modalidade: trabalho científico.**

**Orientador: Liovando Marciano da Costa**

**Coorientadores: Luiz Paulo Figueredo Benício**

**Elton Eduardo Novais Alves**

**Pablo de Azevedo Rocha**

**VIÇOSA – MINAS GERAIS**

**2017**

**JOSE MARIA DA SILVA**

**HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDLs) SINTETIZADOS A PARTIR DE  
DIFERENTES MINERAIS, COMO POTENCIAL FERTILIZANTE FOSFATADO**

**Trabalho de conclusão de curso apresentado à  
Universidade Federal de Viçosa como parte das  
exigências para a obtenção do título de Engenheiro  
Agrônomo. Modalidade: trabalho científico.**

APROVADO: 20 de Junho de 2017

---

Prof. Liovando Marciano da Costa  
(Orientador)  
(UFV)

---

Prof. Luiz Antônio dos Santos Dias  
(Presidente da banca)  
(UFV)

---

Elton Eduardo Novais Alves  
(Co-orientador)  
(UFV)

---

Pablo de Azevedo Rocha  
(Co-orientador)  
(UFES)

**“A ciência humana de maneira nenhuma nega a existência de Deus.  
Quando considero quantas e quão maravilhosas coisas  
o homem compreende, pesquisa e consegue realizar,  
então reconheço claramente que o espírito humano é obra de Deus,  
e a mais notável.”  
(Galileu Galilei)**

## AGRADECIMENTOS

À Deus pelo dom da vida e por estar presente em todos os momentos;

À minha família, pelo carinho, confiança, amor e por ser a base onde me apoio para seguir em frente.

Ao professor Liovando, pela orientação, conselhos, amizade e sobretudo pelo exemplo de humanidade e profissionalismo.

Ao Luiz Paulo pela paciência, incentivo e orientações.

Ao Elton e ao Pablo pelas orientações e sugestões e por aceitarem fazer parte da banca de defesa deste trabalho.

Ao professor Jairo Tronto, pelas análises laboratoriais e orientações.

Aos professores Luiz Dias e Leonardo Pimentel pela condução da disciplina FIT 499.

À minha namorada Jucilane por todo amor, carinho e paciência.

Aos funcionários e professores do Departamento de Solos da UFV pela ajuda e amizade, em especial ao laboratorista José Francisco, “Chico” da Mineralogia (*in memoriam*).

À Universidade Federal de Viçosa pela oportunidade de cursar Agronomia e à todos professores do curso.

Aos amigos de caminhada da UFV, república Moita, Ministério Universidades Renovadas, Intercambistas do CSF pela companhia, amizade e orações.

Enfim, a todos que de forma direta ou indireta contribuíram para esta formação, muito obrigado.

## RESUMO

### **HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDLs) SINTETIZADOS A PARTIR DE DIFERENTES MINERAIS, COMO POTENCIAL FERTILIZANTE FOSFATADO**

Hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são hidróxidos de metais em camadas positivamente carregadas, devido à substituição de cátions divalentes por cátions trivalentes equilibrados por cargas aniônicas permutáveis e moléculas de água. São estruturas derivadas da Brucita, um mineral de  $Mg(OH)_2$ . Os HDLs são caracterizados pelo alto potencial de utilização em diversas áreas, tais como descontaminação de solo e água, matrizes de liberação lenta de agroquímicos (fertilizantes e herbicidas), entre outros. Na literatura, observam-se vários trabalhos testando a aplicabilidade dos HDLs, entretanto a maioria utiliza reagentes de pureza analítica (PA) para a síntese dos mesmos, o que pode inviabilizar a utilização desses produtos na agricultura. No presente trabalho, objetivou-se sintetizar hidróxidos duplos lamelares (HDLs) utilizando-se produtos de origem mineral (hematita, bauxita, magnesita e concreção de manganês), como elemento constituinte da lamela. As amostras foram submetidas à abertura ácida utilizando HCl concentrado à temperatura de 150 °C, filtrada e diluída para quantificar o teor dos metais (Mg, Fe, Al e Mn) em solução através da espectrometria de absorção atômica. Procedeu-se a síntese de HDL pelo método do pH constante e os precipitados formados foram tratados hidrotêrmicamente a 65 °C por 24 horas. Após o tratamento hidrotérmico realizou-se a filtração e lavagem com água descarbonatada e o material foi seco em dessecador por 72 horas. O produto formado foi caracterizado por difração de raios X no pó (DRXP) e submetido a ensaios de adsorção e troca iônica, utilizando o ânion fosfato ( $PO_4^{3-}$ ) em concentrações crescentes (10 a 1000 mg L<sup>-1</sup>). Observou-se a formação da estrutura característica de HDL nos compostos sintetizados e que os mesmos foram capazes de adsorver o ânion  $PO_4^{3-}$  em solução. Entretanto, a capacidade máxima de adsorção de fosfato (CMAP) por esses compostos pode ter sido afetada pela variação do pH nas concentrações mais elevadas e pelas impurezas contidas na lamela. Portanto, conclui-se que foi possível sintetizar HDLs utilizando esses minerais em substituição a um ou mais cátions formadores da lamela e dependendo da origem do mineral, ocorre impurezas e precipitação de outras fases que podem influenciar nas propriedades desses compostos, evidenciando a necessidade de se obter matéria-prima mais homogênea para a síntese dos mesmos.

**Palavras-chave:** Hematita, magnesita, concreção de manganês, nanocompostos, adsorção.

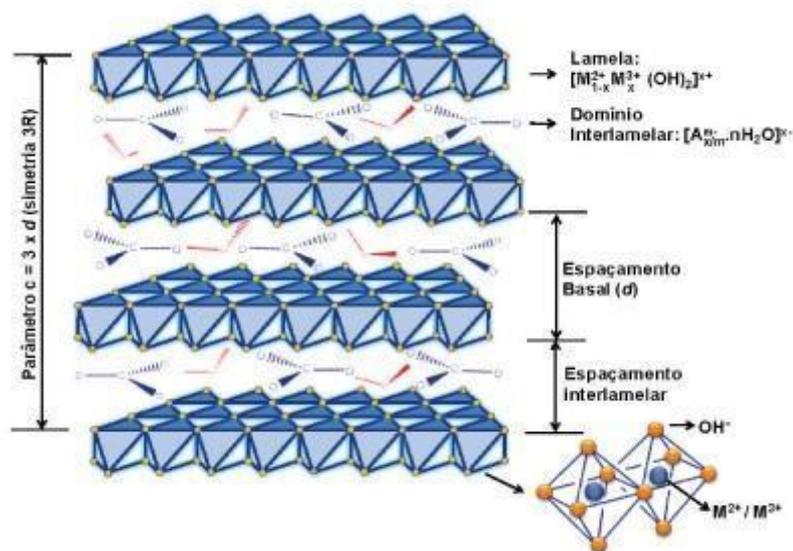
## Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	7
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	13
2.1. Material Precursor.....	13
2.2.1. Digestão da hematita e Magnesita.....	13
2.2.2. Digestão da bauxita.....	14
2.2.3. Digestão da concreção de manganês.....	14
2.3. Síntese dos HDLs.....	14
2.3.1. Ensaio de adsorção de fosfato ( $P-PO_4^{3-}$ ) e fósforo remanescente (Prem).....	15
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	17
3.1. Caracterização dos reagentes precursores.....	17
3.2. DRXP dos compostos sintetizados.....	18
3.2.1. Síntese HDL Mg-Al- $NO_3$ utilizando a magnesita como fonte de magnésio.....	18
3.2.2. Síntese HDL Mg-Fe- $NO_3^-$ utilizando a hematita como fonte de ferro.....	19
3.2.3. Síntese HDL Mg-Fe- $NO_3^-$ utilizando a magnesita como doadora de Mg e a hematita ou bauxita como fonte de Fe.....	20
3.2.4. Síntese HDL Mg-Mn- $NO_3^-$ utilizando uma concreção de manganês como fonte de Mn.....	21
3.2.5. Caracterização dos compostos sintetizados utilizando-se os testes de adsorção e fósforo remanescente (Prem).....	22
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	26
6. ANEXO 1: Etapas de síntese dos HDLs.....	29

## 1. INTRODUÇÃO

Hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são hidróxidos de metais em camadas positivamente carregadas, devido à substituição de cátions divalentes por cátions trivalentes equilibrados por cargas aniônicas permutáveis e moléculas de água, que estão presentes no espaço interlamelar de compensação (CHITRAKAR et al., 2005; DAS et al., 2006)

Os HDLs podem ser representados pela fórmula geral  $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O$  ( $M$  = íon metálico,  $A^{m-}$  = ânion interlamelar,  $x$  = razão entre os cátions di e trivalentes,  $n$  = número de moléculas de água intercaladas). São estruturas derivadas da Brucita (Figura 1), um mineral de  $Mg(OH)_2$ . Neste mineral, os cátions  $Mg$  estão localizados no centro de octaedros, que possuem em seus vértices ânions hidroxila. Estes octaedros, compartilham suas arestas formando camadas planas e neutras. Neste tipo de estrutura, podem ocorrer substituição isomórfica de cátions divalentes por cátions trivalentes, o que gera uma carga residual positiva na lamela. Nesse caso, é necessário a compensação de ânions, como o fosfato, para que ocorra a neutralidade da molécula (TRONTO, 2006; GOH; LIM; DONG, 2008).



**Figura 1:** Representação esquemática da estrutura dos HDLs. Adaptado de CUNHA *et al.* (2010)

Na síntese dos HDLs é obrigatório que os cátions metálicos da camada inorgânica, apresentem raio iônico na faixa entre 0,50-0,74 Å. Em função da variabilidade de cátions metálicos e da proporção entre estes e da substituição do ânion interlamelar, torna-se possível a síntese de grande variedade de HDLs. A Tabela 1 mostra as diferentes combinações de cátions bivalentes e trivalentes, utilizados na obtenção dos HDLs (TRONTO, 2006).

**Tabela 1:** Combinação de cátions metálicos divalentes e trivalentes em HDLs.

<i>Cátion Divalente</i>	<i>Cátion Trivalente</i>														
	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	Ti <sup>1</sup>	La	V	Sb	Y	In	Zr <sup>1</sup>
Mg	X	X	X	X	X		X	X		X	X	X	X	X	X
Ni	X	X	X	X	X	X				X					
Zn	X		X												
Cu	X		X												
Co	X	X	X	X					X	X					
Mn	X		X		X			X							
Fe	X	X													
Ca	X														
Li <sup>2</sup>	X														
Cd	X														

(<sup>1</sup>) Tetraivalente (<sup>2</sup>) monovalente.

**Fonte:** Adaptado de TRONTO (2006).

A utilização de HDLs vem crescendo significativamente ao longo dos anos, devido à sua aplicabilidade e potencial inovador em diversas áreas. O uso desses compostos tem proporcionado diversos avanços nas áreas de química, física, biologia e agricultura e novas pesquisas surgem constantemente para solucionar ou atuar como método alternativo na resolução de problemas. Na agricultura é incontestável a necessidade de obter novas tecnologias para acompanhar o crescimento populacional e tornar a atividade mais sustentável. Neste contexto, o uso de nanopartículas, como os HDLs, torna-se promissor e cresce a necessidade de investigações para entender os diferentes mecanismos que envolvem a síntese bem como a matéria-prima a ser utilizada para tal.

Vários métodos podem ser utilizados para a síntese de HDLs e estes são classificados em métodos diretos ou indiretos. Entre os métodos diretos, destaca-se o método de coprecipitação a pH constante ou a pH variável (crescente ou decrescente) e o método do sal-óxido. Dentre os métodos indiretos, pode-se citar o de troca iônica em solução e o de regeneração do precursor calcinado, que é baseado no efeito memória dos HDLs.

O método de co-precipitação a pH constante tem sido amplamente utilizado na síntese de HDLs devido à sua simplicidade e obtenção de materiais cristalinos e bem estruturados. Este método consiste na adição controlada de uma solução de cátions metálicos (di e trivalentes) sobre uma solução contendo o ânion a ser intercalado e utilizando-se NaOH ou KOH para a manutenção do pH no valor ótimo indicado para a síntese dos compostos de interesse (BENÍCIO et al., 2015).

O método do sal-óxido consiste na reação entre o cátion metálico divalente com uma solução salina formada pela reação entre o cátion trivalente e o ânion a ser intercalado, porém este método é limitado à necessidade do ânion formar um sal solúvel com o cátion trivalente e o óxido do cátion bivalente sofrer hidrólise lenta (TRONTO, 2006).

A troca iônica em solução consiste na obtenção de HDLs intercalados com o ânion de interesse, obtidos a partir de um material sintetizado previamente, geralmente com o ânion nitrato ou cloreto. Dessa forma, estando o ânion de interesse em maior concentração na solução, é esperado que ocorra uma troca e o material passe a hospedar o novo ânion. Para que isso ocorra, é ideal que o ânion substituinte esteja em maior concentração e tenha maior capacidade de estabilização da lamela (TRONTO, 2006).

O método indireto de síntese através da regeneração do precursor calcinado consiste na utilização de um material previamente formado pela síntese direta que é submetido a altas temperaturas para que ocorra a decomposição do ânion interlamelar ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), então, o material calcinado é colocado em solução contendo o ânion de interesse e ocorre a hidrólise que resulta na regeneração do HDL com o ânion de interesse intercalado à estrutura (TRONTO, 2006).

As propriedades dos HDLs estão relacionadas ao método utilizado para a síntese bem como a natureza dos cátions metálicos. Entre elas, destacam-se a alta capacidade de troca aniônica, baixa densidade de cargas e a estabilidade térmica (BENÍCIO et al., 2015). Essas propriedades tornam os HDLs, compostos passíveis de serem utilizados em diferentes áreas, tais como descontaminação de solo e água, fertilizante de liberação lenta de moléculas e adsorção de resíduos de herbicidas.

Torres-Dorante et al. (2009) estudaram o potencial dos HDLs em aumentar a capacidade tampão do nitrato, e assim reduzir o movimento deste no solo, evitando o processo de perdas por lixiviação e conseqüentemente contaminação de cursos d'água. Neste experimento, os autores cultivaram três espécies (trigo, espinafre e azevém) em quatro anos consecutivos e observaram que o HDL foi capaz de adsorver os excessos de  $\text{NO}_3^-$  sem prejudicar a absorção deste nutriente pelas plantas. Os autores concluíram que o HDL pode ser utilizado no intuito de evitar perdas e conseqüentemente, a contaminação do solo e da água. Estes compostos, quando intercalados com o ânion nitrato, podem ser utilizados como fertilizante de liberação sustentada (SILVA et al., 2014).

A utilização de HDLs como nova tecnologia de fertilizante fosfatado foi proposta por Benício et al. (2017). Neste trabalho, os autores procederam a síntese dos compostos nanoestruturais utilizando o ânion nitrato intercalado e posteriormente realizaram a troca iônica em solução pelo ânion fosfato. O produto obtido foi testado quanto à eficiência de liberação

gradual de P para as plantas e comparado com as tecnologias tradicionais no suprimento deste nutriente. Os autores concluíram que o HDL intercalado com o fosfato proporcionou, às plantas, um maior acúmulo de matéria seca e esta com maiores concentrações de P, maior altura e maior eficiência agrônômica quando comparado com a adubação fosfatada utilizando-se superfosfato triplo. Além disso, a utilização de HDL elevou ligeiramente o pH do solo, o que contribui para a menor adsorção desse nutriente e conseqüentemente, tornando-o mais disponível para as plantas.

Na literatura, encontram-se diferentes métodos de síntese que resultam em compostos similares bem como a obtenção dos cátions metálicos a partir de diferentes fontes (WANG et al., 2013; ZHI & GUO, 2005). Essa tendência justifica-se pela necessidade de se obter HDLs a um custo mais baixo, além de reaproveitar resíduos e passivos ambientais que são potenciais agentes poluidores do meio ambiente.

Cunha & Corrêa (2011) sintetizaram HDLs a partir da lama vermelha, um passivo ambiental da produção de alumínio, e testou a eficiência dos mesmos na adsorção de metais pesados. Os HDLs foram sintetizados pelo método de co-precipitação a pH variável e a pH constante, tendo como material de partida, soluções de cloreto de magnésio, soluções de hidróxido de sódio hexa-hidratado e lama vermelha dissolvida em ácido clorídrico, atendendo a estequiometria dos hidróxidos duplos lamelares. Os autores concluíram que, nas condições utilizadas no trabalho, foi possível sintetizar HDL a partir da lama vermelha, e os resultados corroboram com àqueles da literatura, ou seja, os materiais apresentaram boa cristalinidade e espaçamentos basais similares.

Na tentativa de sintetizar HDLs substituindo parte dos reagentes laboratoriais por matéria-prima alternativa, Wang et al. (2013) propôs a utilização da magnesita como fonte doadora de magnésio (cátion divalente). Esta rota é considerada inovadora, visto que se utilizou um composto natural e sem emissão de CO<sub>2</sub> na atmosfera. Para o cátion trivalente, utilizou-se o Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> e o CO<sub>2</sub> produzido foi convertido em CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> através da adição de NaOH, formando um composto do tipo Mg–Al–CO<sub>3</sub> HDL. Neste trabalho, foram avaliadas diferentes razões molares na obtenção dos compostos e obteve-se um material final com a razão molar de 2,5:1 (Mg:Al) com as propriedades similares àquelas produzidas utilizando todos reagentes de pureza analítica.

Das et al. (2010) utilizaram a bauxita rica em titânio para sintetizar compostos lamelares do tipo Mg-Al-Ti e posteriormente tentar remover contaminantes aniônicos da água. Os autores coletaram a bauxita de uma área de mineração e procedeu-se à abertura ácida da mesma, utilizando ácido sulfúrico. A solução foi então misturada à determinada quantidade de

Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, obtendo um composto Mg:Al:Ti de razão molar próximo de 3:0,9:0,1. Após a etapa de síntese pelo método de co-precipitação a pH constante, obteve-se uma estrutura cristalina típica de HDL, porém sem a presença do Ti. O composto foi então calcinado e incorporou-se o cátion Ti<sup>4+</sup>, resultando em um material com maior área superficial específica e efetivo na remoção de ânions indesejáveis da água contaminada.

A agricultura brasileira é fortemente dependente de fósforo devido à escassez desse mineral nos nossos solos e às diferentes reações químicas, na qual torna indisponível grande parte do P aplicado. Estima-se que apenas 5 a 20 % do fósforo, proveniente de fontes solúveis e adicionados como adubo, seja aproveitado pelas plantas (ALCARDE; GUIDOLIN; LOPES, 1998). Além disso, vale ressaltar que se trata de um nutriente insubstituível e que, atualmente, provém exclusivamente de recursos não-renováveis. Assim, é imprescindível que novas tecnologias sejam desenvolvidas a fim de melhorar o aproveitamento da adubação fosfatada pelas plantas.

Em termos mundiais, China, Estados Unidos e Marrocos são responsáveis por 70% da produção de rochas fosfáticas sedimentares com teores que variam entre 25 e 33% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. O Brasil representa aproximadamente 3% das reservas de rochas fosfáticas, porém elas são provenientes de rochas ígneas carbonatíticas com teores médios em torno de 10% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com mineralogia mais complexa e baixo grau de uniformidade (DNPM 2014).

De acordo com o Departamento nacional de produção mineral (DNPM 2014), em 2013, o Brasil importou 1,5 milhões de toneladas de concentrado de rocha gastando 210 milhões de dólares e 142,2 toneladas de ácido fosfórico com dispêndio de U\$\$ 58 milhões. Em relação aos produtos intermediários, vale destacar o diamônio fosfato (DAP), do qual foram importadas cerca de 2,5 milhões de toneladas gastando-se U\$\$ 1,2 bilhão. Monofosfato de amônio (MAP), superfosfato simples, superfosfato triplo e outros representaram um dispêndio de cerca de U\$\$ 3 bilhões com importações em 2013.

A redução do contato entre o fosfato e o solo deve ser uma das estratégias para diminuir a adsorção desse ânion pelo solo (GATIBONI, 2003). A adsorção precisa ser minimizada, mas a fonte de fósforo deve manter a disponibilidade deste nutriente para que ele possa ser absorvido pelas plantas. Evitar a adsorção e manter a disponibilidade não é tarefa fácil. Uma alternativa para resolver esta questão pode ser a incorporação de íons fosfato entre as lamelas inorgânicas de compostos lamelares, como os HDLs. (OOKUBO; OOI; HAYASHI, 1993; COSTANTINO et al., 1997; KHALDI et al., 1998; CHITRAKAR et al., 2005; YE; QU, 2008).

A problemática do fósforo em solos tropicais, as incertezas sobre o futuro das jazidas de rochas fosfatadas e as potencialidades dos HDLs justificam o estudo destes materiais como

matrizes de liberação sustentada do elemento P, visando sua utilização na agricultura. Entretanto, para que estes compostos tenham viabilidade econômica, torna-se necessário o estudo de materiais alternativos que possam ser utilizados na síntese da lamela a um custo mais baixo.

Nesse sentido, verifica-se um aumento do interesse em utilizar minerais e resíduos sólidos como precursores da síntese de estruturas lamelares. Isso surge como alternativa para se reaproveitar passivos ambientais, bem como para baratear os custos de produção dos HDLs e assim viabilizar a sua aplicabilidade nas mais diversas áreas, sobretudo na agricultura, mais precisamente na indústria de fertilizantes. Assim, objetivou-se com este trabalho, sintetizar e caracterizar HDLs utilizando-se materiais precursores alternativos àqueles reagentes laboratoriais e verificar o comportamento dos compostos formados quanto a adsorção de fosfato em solução.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1. Material Precursor**

Utilizou-se, como material precursor dos HDLs, a magnesita, a hematita, a bauxita e uma concreção de manganês, que foram coletados do solo sem qualquer tratamento prévio. A magnesita e a bauxita foram obtidas no município de Ouro Preto-MG, A concreção de manganês foi coletada no município de Tiros-MG e a hematita é proveniente do Quadrilátero Ferrífero. Todas as amostras foram lavadas com água e secas em estufa a 60 °C. Posteriormente elas foram moídas e peneiradas (200 mesh) para a homogeneização do material. As pastilhas foram obtidas por meio de prensa hidráulica para posterior análise no espectrômetro de raios X (modelo  $\mu$ -EDX 1300-Shimadzu) seguindo a metodologia proposta por Alves et al. (2015). Procedeu-se ainda, à difratometria de raios X no pó (DRXP) em aparelho Siemens D-5000 com radiação  $\text{CoK}\alpha$ , monocromador de grafite e operado a 40 kV e 25 mA para identificação da composição mineralógica do material. Após o tratamento das amostras, realizou-se a abertura ácida, utilizando HCl concentrado à temperatura de 150 °C. Após a dissolução do material, as amostras foram filtradas e diluídas para quantificação no espectrômetro de absorção atômica e determinação da concentração molar dos metais Al, Fe, Mg e Mn. Para efeitos de comparação, utilizaram-se reagentes de pureza analítica como o nitrato de alumínio, nitrato de magnésio, nitrato de potássio e hidróxido de sódio, todos produzidos pela empresa Vetec Química. Durante o processo de síntese, foi utilizado um titulador potenciométrico Q799-D2 da marca Quimis para manutenção do pH constante em 10 e atmosfera controlada com a presença de nitrogênio gasoso industrial.

### **2.2. Digestão dos minerais**

#### **2.2.1. Digestão da hematita e Magnesita**

Foram pesados 1 g de amostra dos minerais hematita e magnesita e acondicionadas em tubos de teflon. Em seguida, adicionou-se 10 mL de HCl concentrado em cada tubo, deixando-os em pré-digestão por um período de 24 h. Após este período, os tubos foram colocados no micro-ondas (Modelo CEM 2000) e procedeu-se à dissolução do material seguindo uma adaptação ao método EPA 3051A (EPA, 2007). Após o término do processo, os tubos foram deixados resfriando e então realizou-se a filtragem da solução e o volume foi completado para 250 mL (magnesita, solução A) e 500 mL (hematita, solução B). Uma alíquota de cada solução

foi retirada e diluída para determinar as concentrações de magnésio e ferro nas soluções A e B, respectivamente. O resíduo retido no filtro foi seco em estufa a 50 °C e procedeu-se o pastilhamento para análise de fluorescência de raios X. O material remanescente foi também caracterizado utilizando a difratometria de raios X no pó (DRXP).

### **2.2.2. Digestão da bauxita**

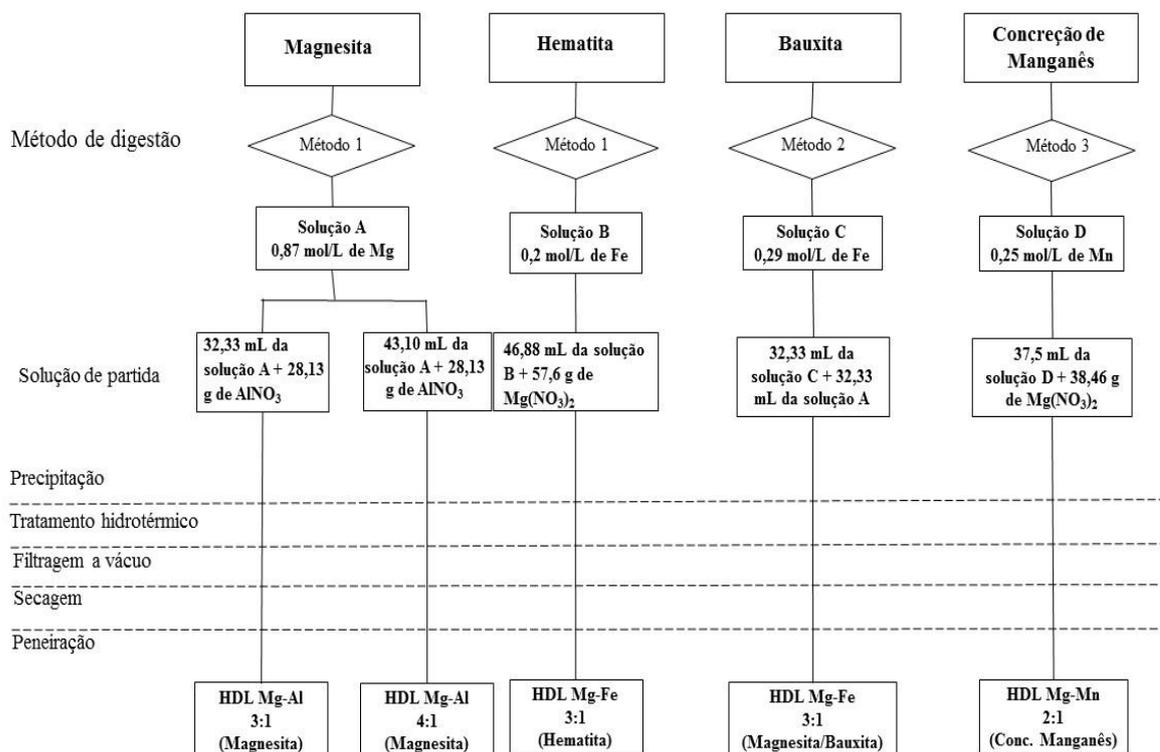
Foram pesados 1 g de bauxita (200mesh) e acondicionados em erlenmeyers de 25 mL. Em cada recipiente, foram adicionados 10 mL de HCl concentrado e estes foram colocados sobre a chapa aquecedora com aquecimento gradual até atingir a temperatura de 150°C. Após a evaporação do ácido, adicionaram-se 20 mL de solução 5:1 (H<sub>2</sub>O:HCl) até início de fervura. Após este processo, os erlenmeyers foram retirados e deixados resfriando por 1 hora. Então, procedeu-se a filtração e o volume foi completado para 250 mL (solução C). Desses, retirou-se uma alíquota para determinação da concentração de alumínio e ferro em solução utilizando-se a espectrometria de absorção atômica. O resíduo foi caracterizado por análise de fluorescência e difratometria de raios X, como descrito anteriormente para a hematita e Magnesita.

### **2.2.3. Digestão da concreção de manganês**

Foram pesados 1 g de uma concreção contendo manganês (200 mesh) e colocados em tubos de teflon (1 g cada). Adicionaram-se 10 mL de HCl concentrado e os tubos foram tampados frouxamente para permitir a saída dos gases gerados. Em seguida, os tubos foram colocados no bloco de teflon modelo DigiPrep LS–SCP Science e aquecidos a 150 °C por um período de cinco horas. Todo procedimento foi feito em capela e o aquecimento se deu de forma automática pelo equipamento. Após o tempo programado, as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente e procedeu-se a filtração. Em seguida, completou-se o volume para 200 mL (solução D). Desse volume, foi extraído uma alíquota e enviada para análise na espectrometria de absorção atômica para determinação da concentração de manganês em solução. Similarmente ao realizado para os demais métodos, o resíduo foi caracterizado por análise de fluorescência e difratometria de raios X.

## **2.3. Síntese dos HDLs**

O resumo da síntese dos diferentes tipos de HDLs testados neste trabalho pode ser observado na figura 2. De forma geral, foram testadas diferentes soluções para se verificar a possibilidade de sintetizar o composto lamelar sem que todos reagentes fossem de pureza analítica. Desse modo, variou-se o mineral precursor, a razão molar entre os reagentes e o método de obtenção dos cátions em solução. Cada solução de partida indicada no fluxograma foi adicionada lentamente sobre 140 mL de uma solução contendo 0,12 mols de  $\text{NO}_3^-$  (utilizando  $\text{KNO}_3$  como fonte de  $\text{NO}_3^-$ ) sob constante agitação e atmosfera controlada com o uso de  $\text{N}_2$  gasoso. O método utilizado foi o de co-precipitação a pH constante utilizando-se o titulador potenciométrico com uma solução de  $\text{NaOH}$  (2 mol/L) para manter o pH em 10. Após o tempo de precipitação (aproximadamente 16 h), o composto foi colocado em erlenmeyers de 250 mL e tratado hidrotérmicamente a 65 °C durante 24 h. Então, procedeu-se à filtração à vácuo e lavagem do material com água deionizada e descarbonatada e o material retido foi seco em dessecador na presença de sílica gel por 72 h. Depois de seco, o material foi triturado e passado na peneira de 100 mesh e submetido à difratometria de raios x no pó (DRXP).



**Figura 2:** Fluxograma de síntese de HDLs realizado neste trabalho.

**Fonte:** Elaborado pelos autores

### 2.3.1. Ensaios de adsorção de fosfato ( $\text{P-PO}_4^{3-}$ ) e fósforo remanescente (Prem)

Os testes de adsorção de P foram avaliados para os seguintes HDLs: Mg-Al 3:1 PA (HDL-PA), Magnesita-Al 3:1 (HDL-Mg), Mg-Hematita (HDL-He) e Magnesita-Bauxita 3:1 (HDL-Bax). Para isso, adicionaram-se 20 mg de cada HDL em 10 mL de solução de fosfato de potássio dibásico ( $K_2HPO_4$ ) com concentrações variando de 10 a 1000 mg L<sup>-1</sup>. As amostras foram agitadas e colocadas em tratamento hidrotérmico à 30 °C por 24 h. Após esse período, as amostras foram filtradas e as soluções foram diluídas para a determinação do P em equilíbrio. A determinação de P foi realizada a partir do método colorimétrico, de acordo com Braga & Defelipo (1974), utilizando-se o espectrofotômetro de absorção molecular, no comprimento de onda de 725 nm. A quantidade de fosfato adsorvido de cada material, foi calculado de acordo com a equação 1:

$$Q_{ads} = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \frac{mg}{L * g} mL \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que  $Q_{ads}$  é a quantidade de fósforo adsorvido por unidade de peso do HDL (mg g<sup>-1</sup>),  $C_i$  é a concentração inicial da solução de P adicionada (mg L<sup>-1</sup>),  $C_e$  é a concentração de P em equilíbrio,  $V$  é o volume de solução adicionado (10 mL) e  $m$  é a massa de HDL (g) adicionada.

Foi utilizado o modelo de isoterma de Langmuir (eq 2) para o ajuste dos dados experimentais de adsorção ( $Q_{ads}$  vs  $C_e$ ).

$$Q_{ads} = \frac{a b C_e}{1 + a C_e} \quad (\text{Eq. 2})$$

Em que  $Q_{ads}$  é a quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa do solvente (mg g<sup>-1</sup>),  $C$  é a concentração do soluto em equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>), e  $a$  e  $b$  são os coeficientes de ajuste do modelo. Para determinar os coeficientes  $a$  e  $b$  do modelo não linear de Langmuir foi utilizada a ferramenta Solver do Excel, a partir da minimização da soma de quadrado dos resíduos entre os valores observados e os valores determinados pelo modelo ajustado. Os coeficientes  $a$  e  $b$  também possuem sentido físico-químico, onde  $a$  é a constante de adsorção no equilíbrio e  $b$  é capacidade máxima de adsorção de P (CMAP) material adsorvente (mg g<sup>-1</sup>).

Para a determinação do P-rem, utilizou-se 20 mg de HDL em 10 mL de solução de  $K_2HPO_4$ , na concentração de 60 mg L<sup>-1</sup>. As suspensões foram agitadas e deixadas em repouso por 24 h. Procedeu-se a filtragem e em seguida determinou-se a concentração de P em equilíbrio, utilizando a espectrofotometria de absorção molecular no comprimento de onda de 725 nm. Os resultados obtidos foram comparados entre si, para fins de caracterização dos compostos sintetizados.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

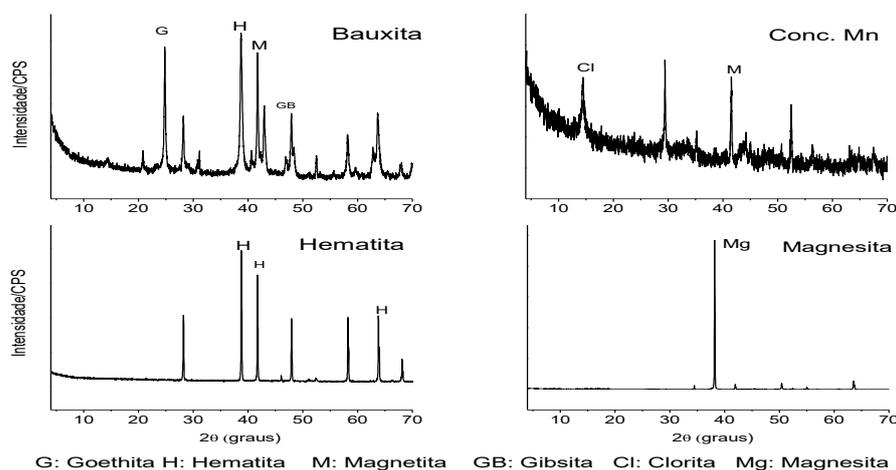
#### 3.1. Caracterização dos reagentes precursores.

A tabela 2 mostra o resultado semi-quantitativo da análise de fluorescência de raios X dos minerais precursores da síntese de HDL.

**Tabela 2:** Composição química dos minerais precursores dos HDLs.

Mineral	Concentração (%)										
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	Cl	CHN
Magnesita	0.6318	0.1168	0.1802	0.0149	14.1797	1.6116	0.6753	0.0074	0.0284	0.4223	82.0604
Bauxita	3.9437	0.0268	81.8166	0.0613	0.7615	0.97	8.0765	0.7239	0.1539	1.6627	0.01
Hematita	0.5648	0.017	93.1383	0.0095	1.0411	0	1.3517	0.5319	0.087	1.1951	0.01
Conc. Manganês	2.2736	0.1627	16.0855	0.8021	1.0861	1.4984	9.1118	10.3439	26.778	0.3323	29.5977

Além dos elementos listados na tabela 2, vários outros foram encontrados, porém em concentração reduzida. Isto evidencia a heterogeneidade do material precursor e a possibilidade de ocorrer precipitação de elementos diferentes dos HDLs no processo de síntese. De acordo com os dados da fluorescência de raios X, nota-se uma alta concentração de Fe na bauxita. Entretanto, vale ressaltar que os materiais foram coletados diretamente na natureza sem qualquer análise química prévia e, neste caso, coletou-se um material pobre em alumínio e rico em Fe. A análise de DRXP no material precursor antes do processo de digestão pode ser observada na figura 3.



**Figura 3:** Análise de DRXP da bauxita, conc. de manganês, hematita e magnesita.

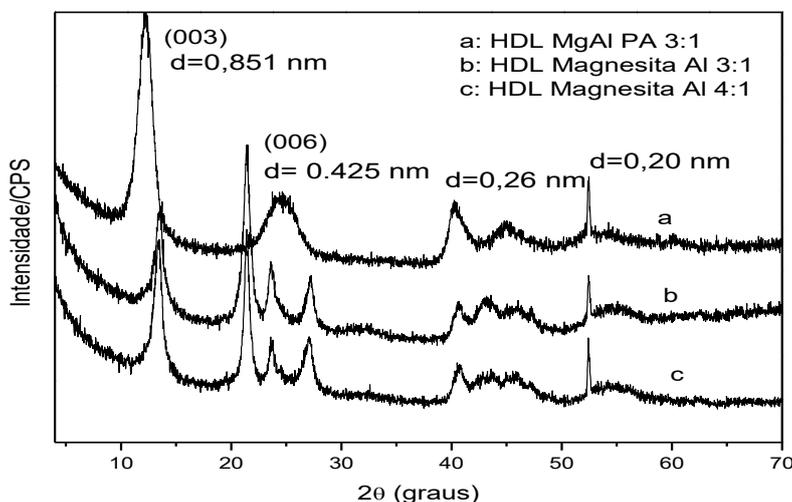
Cada material forneceu um tipo de elemento químico metálico que foi utilizado como precursor na síntese dos HDLs. Entretanto, comparando-se as composições da hematita e bauxita verifica-se uma similaridade quanto ao teor de Fe. De acordo com os dados obtidos pela absorção atômica, os teores de Fe nas soluções precursoras provenientes da bauxita e hematita foram de 16,37 e 11,19 g L<sup>-1</sup>, respectivamente, enquanto que o teor de alumínio na solução de

digestão da bauxita foi de apenas  $0,39 \text{ g L}^{-1}$ . Portanto, a solução advinda da digestão da bauxita funcionou como material precursor para a síntese de HDLs contendo ferro em detrimento daqueles de alumínio. A magnesita, após a abertura ácida, compôs uma solução de  $20,8 \text{ g L}^{-1}$  de Mg e a concreção de manganês continha  $16,19 \text{ g L}^{-1}$  de Mn em solução.

### 3.2. DRXP dos compostos sintetizados.

#### 3.2.1. Síntese HDL Mg-Al-NO<sub>3</sub> utilizando a magnesita como fonte de magnésio.

O resultado do DRXP dos compostos sintetizados contendo magnésio e alumínio, indica a formação de uma estrutura lamelar típica de HDL (Figura 4).



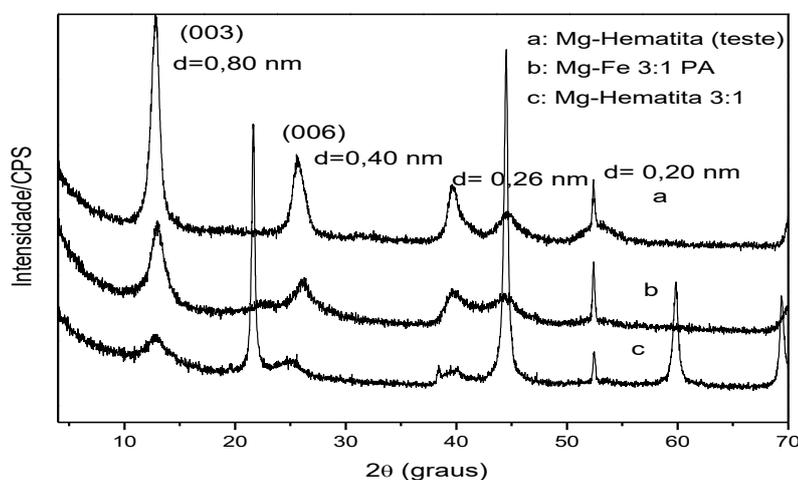
**Figura 4:** DRXP dos HDLs sintetizado com reagentes puros (Al, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e utilizando a magnesita.

Para efeito de comparação, procedeu-se a síntese de um composto no qual os reagentes precursores foram todos de pureza analítica. O material obtido foi denominado de Mg-Al-NO<sub>3</sub> 3:1 (PA) e seguiu a mesma rota de síntese dos demais. O difratograma da amostra sintetizada com reagentes de pureza analítica, mostra uma estrutura típica de HDL intercalado com NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Os picos 003 e 006 correspondem aos ângulos 12,073 e 24,146 (2θ) respectivamente, com um espaçamento basal de 0,851nm (003) e 0,425 nm (006) que são usualmente encontrados na literatura para este tipo de estrutura (OLANREWAJU et al., 2000). As estruturas formadas utilizando-se os materiais alternativos seguem o padrão estrutural dos HDLs indicando que foi formada a lamela, entretanto, com um espaçamento basal menor (0,76 nm). Este espaçamento também indica a intercalação com ânions nitrato, mas também ocorre a intercalação com ânions carbonato, o que pode ter sido introduzido pelos materiais precursores da síntese já que o processo em si ocorreu sob atmosfera controlada, com a adição de nitrogênio gasoso.

Na estrutura, não se verificam diferenças significativas entre as razões molares testadas (3:1 e 4:1). Entretanto, Wang et al. (2013) encontraram um aumento no espaçamento basal da estrutura, quando se variaram as razões molares de 2:1 até 4:1 (Mg:Al). Esta variação resulta em redução da concentração de Al na estrutura fazendo com que se diminua a densidade de carga da lamela e conseqüentemente ocorre o aumento do espaçamento basal.

### 3.2.2. Síntese HDL Mg-Fe-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> utilizando a hematita como fonte de ferro.

Observa-se, na figura 5, o difratograma dos HDLs formados a partir de: reagentes de pureza analítica (b), nitrato de magnésio PA e substituição do nitrato de ferro pela solução obtida com a digestão da hematita (a e c).



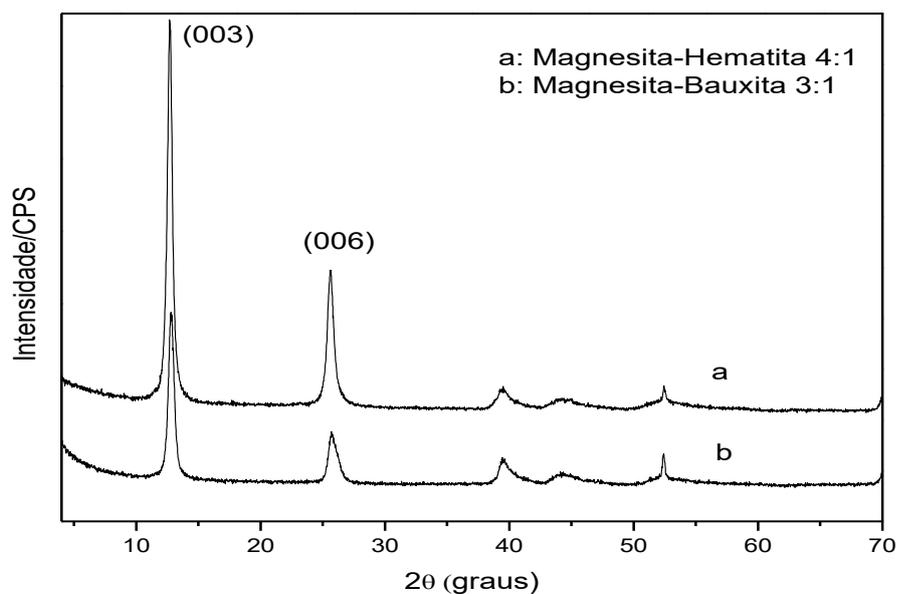
**Figura 5:** DRXP de amostras sintetizadas utilizando a hematita como um dos reagentes precursoros.

Os planos de difração 003 e 006, na figura 5, indicam materiais com cristalinidade distintas. O HDL Mg Fe 3:1 foi sintetizado utilizando apenas reagentes de pureza analítica e pelo difratograma de raios X verifica-se a formação da lamela. Nesta estrutura, após aplicar a equação de Bragg ( $n\lambda=2d\text{sen}\theta$ ), verificou-se um espaçamento basal de 0,80 nm (003), característico das estruturas lamelares intercaladas com o ânion nitrato. Os difratogramas a e c correspondem aos materiais sintetizados a partir da substituição do nitrato de ferro (PA) pela solução contendo o Fe proveniente da digestão da hematita. Observa-se, contudo, no gráfico c, que houve uma tentativa de formação dos picos característicos dos HDLs, porém em fase muito pouco cristalina. Observou-se a formação de dois picos característicos da brucita ( $2\theta=21,64$  e  $44,49$ ) e espaçamento basal de 0,477 nm e 0,237 nm. A brucita é um mineral constituído de hidróxido de magnésio (Mg(OH)<sub>2</sub>) que compreende o grupo dos argilominerais e hidróxidos duplos lamelares.

A partir do resultado do difratograma indicado na figura 5-a, verifica-se a formação de uma estrutura típica de HDL intercalado com nitrato ( $d=0,80$  nm) e obtido a partir de uma solução precursora 1:2,67 (Mg:Fe). Esta solução continha uma concentração maior de Fe em relação ao do magnésio e isso influenciou na formação do material, que apresentou boa cristalinidade. Benselka-Hadj Abdelkader et al. (2011) testaram a síntese de compostos do tipo hidrotalcita contendo Fe em sua estrutura, variando-se as concentrações molares de magnésio. A solução que apresentou estruturas mais cristalinas e com maior quantidade de hidrotalcita foi a sintetizada com razão molar de 3:1, entretanto utilizou-se somente reagentes de pureza analítica. O aumento da concentração de Fe pode ter ocasionado o aumento na precipitação de outros elementos que podem ter influenciado na formação da lamela, já que se utilizou a hematita.

### **3.2.3. Síntese HDL Mg-Fe-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> utilizando a magnesita como doadora de Mg e a hematita ou bauxita como fonte de Fe.**

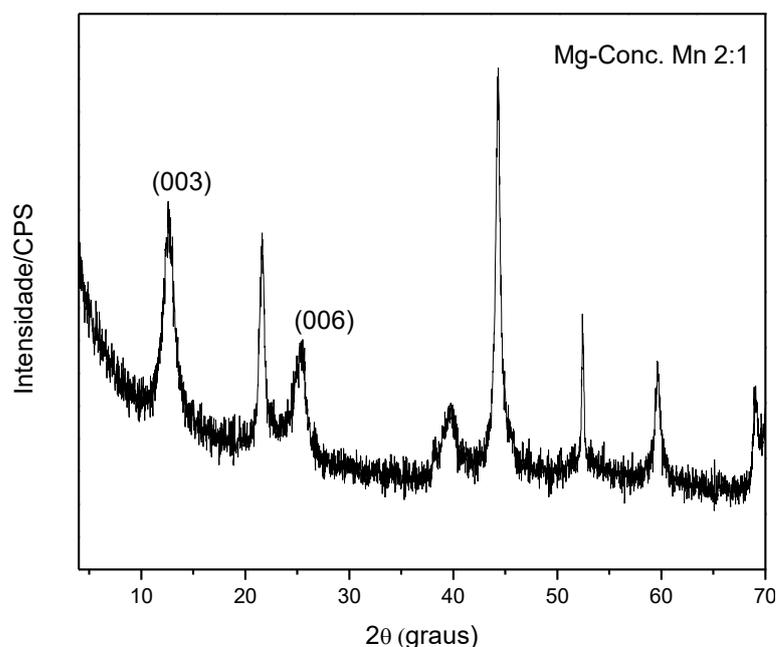
Na tentativa de testar a capacidade de formação de HDLs contendo dois minerais como fonte dos cátions bivalentes e trivalentes da lamela, ou seja, sem a utilização de reagentes de pureza analítica, com exceção do ânion a ser intercalado, procedeu-se a síntese de um composto contendo magnésio e ferro. Os minerais usados como fonte foram a magnesita, a hematita e a bauxita, entretanto vale ressaltar que a bauxita utilizada neste trabalho, continha altas concentrações de Fe e funcionou como fonte deste metal para a solução. A figura 6 mostra o resultado do difratograma de raios X para os compostos formados. Observam-se picos de  $7,97\text{\AA}$  que são característicos dos HDLs intercalados com o ânion nitrato (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991). Ambos os materiais apresentaram boa cristalinidade e surgem como potenciais fontes de metais para a síntese de HDLs.



**Figura 6:** HDL sintetizado utilizando a hematita e a bauxita como reagente precursor

### 3.2.4. Síntese HDL Mg-Mn-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> utilizando uma concreção de manganês como fonte de Mn

O DRXP do composto formado a partir da síntese utilizando-se a concreção de Mn pode ser observado na figura 7. Nota-se que foi formada a lamela, porém com muitas impurezas na estrutura devido à precipitação de outros compostos. Esta precipitação, pode ter ocorrido devido à heterogeneidade da concreção (tabela 2).



**Figura 7:** Resultado DRXP da síntese utilizando uma concreção de manganês.

O local onde esta concreção foi encontrada, caracteriza-se pela deposição de vários sedimentos que ocorreram no passado e, portanto, justifica a diversidade de elementos químicos

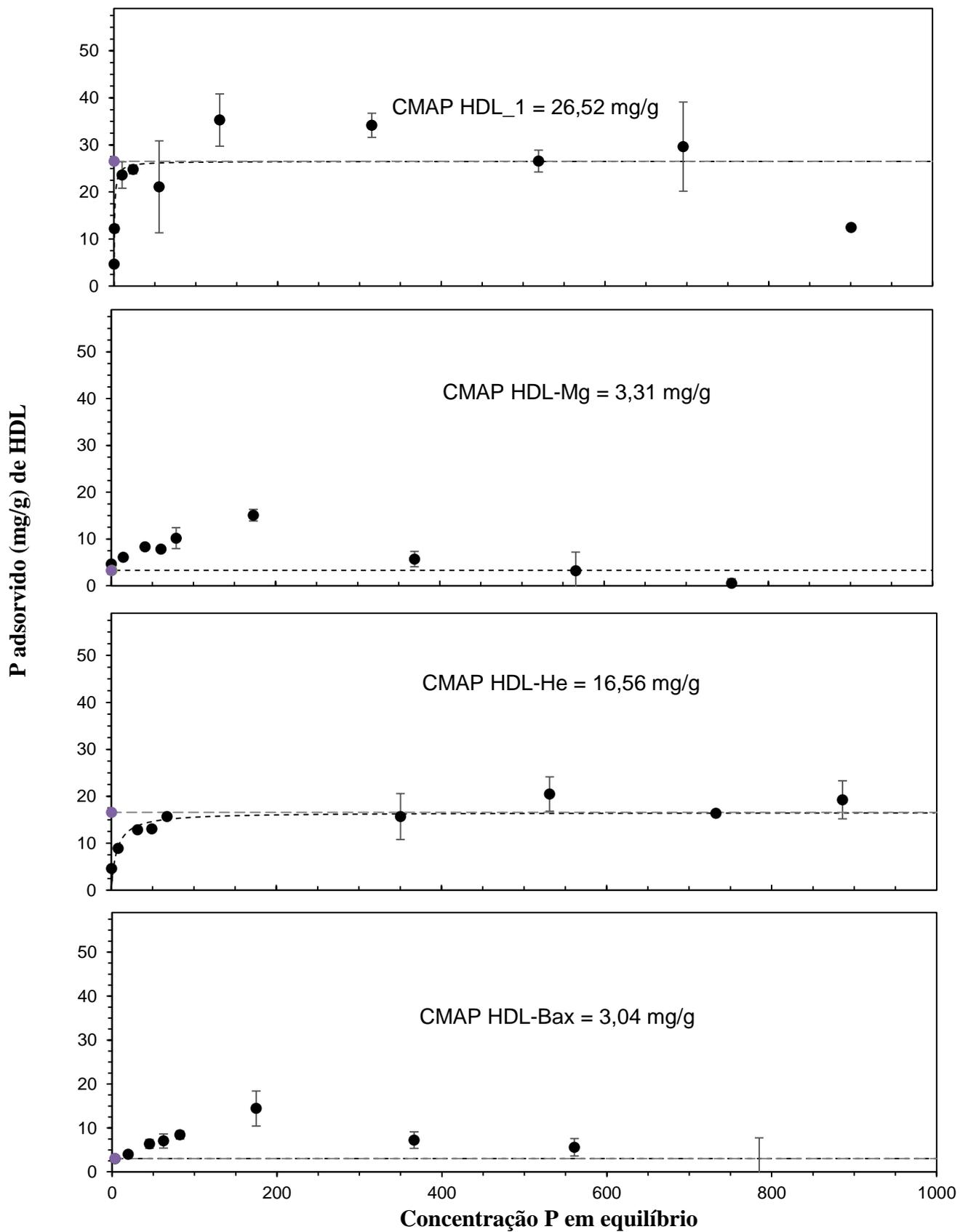
na estrutura. Isto enfatiza a necessidade de se trabalhar com materiais advindos de regiões onde ocorrem minerais mais homogêneos e com boa disponibilidade. A presença de impurezas resulta na má formação da lamela e, portanto, afeta significativamente as propriedades intrínsecas dos HDLs.

### **3.2.5. Caracterização dos compostos sintetizados utilizando-se os testes de adsorção e fósforo remanescente (Prem).**

A isoterma de adsorção é a razão entre a concentração do adsorvato (fosfato) na fase sólida e a concentração de equilíbrio em solução, numa temperatura constante e desempenham um papel fundamental para se compreender o mecanismo de adsorção (YAGUB *et al.*, 2014). Alguns fatores podem influenciar no processo de adsorção como o pH, temperatura, área superficial específica do adsorvente, dose do adsorvente, entre outros (GOH; LIM; DONG, 2008). Na figura 8 observa-se as curvas de adsorção dos 4 HDLs submetidos a este ensaio e o ajuste do modelo proposto por Langmuir.

Neste estudo, verifica-se que a capacidade máxima de adsorção de fosfato (CMAP) foi maior no HDL-PA (26,52 mg g<sup>-1</sup>) que nos demais. O HDL-PA é caracterizado por ser sintetizado utilizando-se apenas reagentes de pureza analítica, o que possibilita menor grau de impurezas no composto. A menor quantidade de impurezas, possivelmente, possibilita que mais cargas fiquem disponíveis para serem ocupadas pelo ânion fosfato e assim tenha uma capacidade de adsorção maior. O HDL-He foi o que alcançou maior CMAP (16,56 mg g<sup>-1</sup>) entre os sintetizados com precursores alternativos. Neste material, também se verifica uma maior cristalinidade dos picos característicos obtidos pela difratometria de raios X (figura 6).

A curva de adsorção dos HDLs 1, 2 e 4 apresenta uma queda à medida que se aumentam as concentrações de P na solução. Este comportamento, diferencia-se do padrão de adsorção proposto por Langmuir, na qual, após a saturação dos sítios de troca, esta se mantém constante, mesmo com o aumento da concentração. Esta queda na adsorção de P pelos HDLs pode estar relacionada com uma mudança de conformação da estrutura ou até mesmo da destruição da lamela, promovida pela elevação da concentração de P em solução. Outra hipótese, pode estar relacionada ao pH da solução em cada concentração, a qual variou de 6 (solução menos concentrada) até 8,5 (solução mais concentrada).

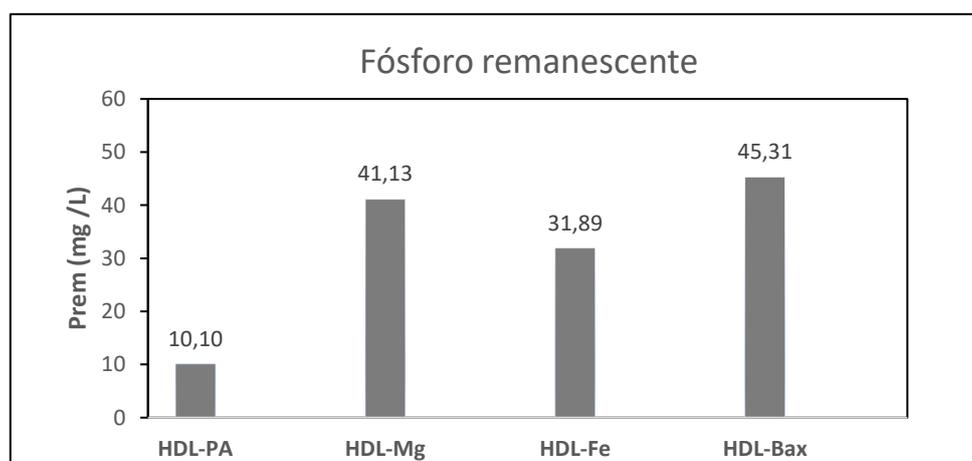


**Figura 8:** Relação entre a concentração de P em equilíbrio e a quantidade de P adsorvido para os 4 tipos de HDLs.

Segundo Hou *et al.* (2001) os íons  $\text{OH}^-$  neutralizam grande parte das cargas permanentes, reduzindo assim o potencial de troca por outros ânions, como o fosfato. Outra característica relacionada é o ponto de carga zero (PCZ) dos HDLs. Em geral, o valor de PCZ dos HDLs varia de 8-9, dependendo dos constituintes da lamela. Sousa (2015) estudando os efeitos do pH sobre o composto lamelar do tipo MgZnAl-Fe, como potencial adsorvente do corante alaranjado de metila, encontrou um PCZ de 8,73, isso indica que abaixo desse valor, a superfície do compósito fica carregada positivamente e os cátions  $\text{H}^+$ , resultantes do abaixamento do pH da solução para próximo de 4, ligam-se às hidroxilas da superfície do HDL expondo os cátions. Assim, aumenta a ocorrência de ligações químicas com o corante aniônico.

Nesse sentido, a queda dos valores de adsorção pelos HDLs desse experimento, pode ser também explicada pela variação do pH. Ao elevar-se a concentração de P da solução ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ), obteve-se um predomínio de hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) no meio, devido a reação do fosfato com a água que podem ter saturado os sítios de troca e assim, diminuir a probabilidade do ânion fosfato de ocupar essas cargas. Vale ressaltar que estes são estudos preliminares e que novos testes deverão ser realizados para que possa compreender melhor o mecanismo de troca e assim aumentar a CMAP dos HDLs alternativos.

O fósforo remanescente (Prem) mensura a quantidade de P que permanece em solução de equilíbrio em resposta a uma concentração de P adicionada previamente. Na figura 9 observa-se os resultados obtidos para os HDLs 1, 2, 3 e 4. Nota-se, contudo, que este seguiu o mesmo padrão do estudo anterior. Valores altos de Prem, conseqüentemente baixa adsorção, podem ser observados nos HDLs mais impuros. Além disso, é importante ressaltar que os sítios de ligação desses compostos podem ter sido influenciados pelo pH da solução e pelo caráter básico do  $\text{HPO}_4^{2-}$ .



**Figura 8:** Fósforo remanescente determinado para os HDLs (HDL-PA, HDL-Mg, HDL-Fe, HDL-Bax)

#### **4. CONCLUSÃO**

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que os HDLs podem ser sintetizados a partir de uma mistura de solução advinda da digestão ácida da hematita e magnesita. As estruturas obtidas a partir da mistura dessas soluções com reagentes PA ou utilizando-se somente materiais alternativos como componentes da lamela se caracterizaram pela alta cristalinidade e se assemelham com os padrões obtidos utilizando-se somente reagentes de pureza analítica. O padrão obtido com a solução contendo manganês apresentou muitas impurezas, mas ainda assim formou uma estrutura típica de HDL. Esse alto grau de impurezas, possivelmente deve ter ocorrido devido à alta heterogeneidade do material utilizado (concreção). Portanto, a escolha de materiais precursores mais homogêneos facilita na síntese dos hidróxidos duplos lamelares com boa cristalinidade e pureza de fase. Os ensaios de adsorção e determinação do fósforo remanescente são de fundamental importância para se entender o mecanismo de troca e o possível comportamento dos compostos alternativos como fontes de nutrientes para as plantas e deverá ser estudado mais profundamente, para viabilizar a utilização dos mesmos na agricultura.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALCARDE, J. C.; GUIDOLIN, J. A.; LOPES, A. S. Os adubos e a eficiência das adubações. **Boletim Técnico**, **3**, p. 35p. Associação Nacional para Difusão de Adubos, São Paulo, SP, 1998.
- ALVES, E. E. N.; COSTA, L. M. C. ROCHA, P. A.; BITTENCOURT, S. F. E.; FARIA, A. L. L.; SCHAEFER, C. E. G. R. Utilização do  $\mu$ -EDX para determinação de elementos químicos marcadores de metamorfismo em saprolitos de contato. **III Simpósio Mineiro de Ciência do Solo**, Viçosa-MG, 2015b.
- BENÍCIO, L. P. F.; SILVA, R. A.; LOPES, J. A.; EULÁLIO, D.; SANTOS, R. M. M.; AQUINO, L. A.; VERGUTZ, L.; NOVAIS, R. F.; COSTA, L. M.; PINTO, F. G.; TRONTO, J. Layered double hydroxides: nanomaterials for applications in agriculture. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, n. 1, p. 1–13, 2015.
- BENÍCIO, L. P. F.; CONSTANTINO, V. R. L.; PINTO, F. G.; VERGUTZ, L.; TRONTO, J.; COSTA, L. M. Layered double hydroxides: new technology in phosphate fertilizers based on nanostructured materials. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, p. 399–409, 2017.
- BENSELKA-HADJ ABDELKADER, N.; BENTOUAMI, A.; DERRICHE, Z.; BETTAHAR, N.; MÉNORVAL, L. C. Synthesis and characterization of Mg-Fe layer double hydroxides and its application on adsorption of Orange G from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 169, n. 1–3, p. 231–238, 2011.
- BRAGA, J. M.; DEFELIPO, B. V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extrato de solo e material vegetal. **Revista Ceres**, v.21, n.1, p.73-85, 1974
- CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-Type anionic clays: preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, p. 173–301, 1991.
- CHITRAKAR, R.; TEZUKA, S.; SONODA, A.; SAKANE, K.; OOI, K.; HIROTSU, T. Adsorption of phosphate from seawater on calcined MgMn-layered double hydroxides. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 290, n. 1, p. 45–51, 2005.
- COSTANTINO, U.; CASCIOLA, M.; MASSINELLI, L.; NOCCHETTI, M.; VIVANI, R. Intercalation and grafting of hydrogen phosphates and phosphonates into synthetic hydrotalcites and ac-conductivity of the compounds thereby obtained. **Solid State Ionics**, v. 97, p. 203–212, 1997.
- CUNHA, M. V. P. O.; CORRÊA, J. A. M. Síntese e caracterização de hidróxidos duplos a partir da lama vermelha. **Cerâmica**, v. 57, p. 85–93, 2011.
- CUNHA, V. R. R.; FERREIRA, A. M. C.; CONSTANTINO, V. R. L. Hidróxidos duplos lamelares: Nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 159–171, 2010.
- DAS, J.; PATRA, B. S.; BALIARSINGH, N.; PARIDA, K. M. Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions. **Applied Clay Science**, v. 32, n. 3–4, p. 252–260, 2006.
- DAS, N. N.; KONAR, J.; MOHANTA, M. K.; UPADHAYA, A. K. Synthesis, characterization and adsorptive properties of hydrotalcite-like compounds derived from titanium rich bauxite. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 99, p. 167–176,

2010.

DNPM. Ministério de Minas e Energia, Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral: Fosfato [Internet]. Brasília, DF: Ministério de Minas e Energia; 2014 [acesso em 15 junho 2015]. Disponível em [www.dnpm.gov.br](http://www.dnpm.gov.br)

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **EPA 3051A**: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Estados Unidos da América, 2007. 30 p.

GATIBONI, L. C. **Disponibilidade de formas de fósforo do solo às plantas**. 2003, 231 f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2003.

GOH, K. H.; LIM, T. T.; DONG, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. **Water Research**, v. 42, n. 6–7, p. 1343–1368, 2008.

HOU, W.; SU, Y.; SUN, D.; ZHANG, C. Studies on Zero Point of Charge and Permanent Charge Density of Mg - Fe Hydrotalcite-like Compounds. **Langmuir**, v. 10, n. 13, p. 1885–1888, 2001.

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

OLANREWAJU, J.; NEWALKAR, B. L.; MANCINO, C.; KOMARNENI, S. Simplified synthesis of nitrate form of layered double hydroxide. **Materials Letters**, v. 45, n. October, p. 307–310, 2000.

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

SILVA, V.; KAMOGAWA, M.; MARANGONI, R.; MANGRICH, A. S.; WYPYCH, F. Hidróxidos duplos lamelares como matrizes para fertilizantes de liberação lenta de nitrato. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, p. 272–277, 2014.

SOUSA, P. V. F. **Preparo e avaliação do hidróxido duplo lamelar MgZnAl-Fe calcinado no processo de adsorção – fotodegradação do corante alaranjado de metila**. 2015, 73 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2015.

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**, v. 315, p. 257–272, 2009.

TRONTO, J. **Síntese, caracterização e estudo das propriedades de hidróxidos duplos lamelares intercalados com polímeros condutores**. 2006, 211 f. Tese (Doutorado em Ciências - Química) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, SP, 2006.

WANG, X.; BAI, Z.; ZHAO, D.; CHAI, Y.; GUO, M.; ZHANG, J. New synthetic route to Mg – Al – CO<sub>3</sub> layered double hydroxide using magnesite. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 3, p. 1228–1232, 2013.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p.

172–184, 2014.

YE, L.; QU, B. J. Flammability characteristics and flame retardant mechanism of phosphate-intercalated hydrotalcite in halogen-free flame retardant EVA blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 918–924, 2008.

ZHI, P. X.; GUO, Q. L. Hydrothermal synthesis of layered double hydroxides (LDHs) from mixed MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: LDH formation mechanism. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 5, p. 1055–1062, 2005.

## 6. ANEXO 1: Etapas de síntese dos HDLs



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)



(g)



(h)



(i)

**Figura 3:** Etapas de síntese dos HDLs - (a) mineral, (b) processo de digestão em chapa aquecedora, (c) solução concentrada, (d) processo de síntese, (e) precipitado formado, (f) tratamento hidrotérmico, (g) filtração à vácuo, (h) secagem em dessecador, (i) HDL seco e peneirado