



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

BRUNO SEIKI DOMINGOS ONISHI

**PROCESSOS DE SORÇÃO-DESSORÇÃO NA LIBERAÇÃO
LENTA DE FÓSFORO EM SOLOS**

Londrina
2020

BRUNO SEIKI DOMINGOS ONISHI

**PROCESSOS DE SORÇÃO-DESSORÇÃO NA LIBERAÇÃO
LENTA DE FÓSFORO EM SOLOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Josefa Santos Yabe

Londrina
2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

ON58 Onishi, Bruno Seiki Domingos .
Processos de sorção-dessorção na liberação lenta de fósforo em solos / Bruno Seiki Domingos Onishi. - Londrina, 2020.
65 f.

Orientador: Maria Josefa Santos Yabe.
Coorientador: Cecília Sacramento dos Reis Ferreira.
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2020.
Inclui bibliografia.

1. Hidrocalcita - Tese. 2. Liberação-lenta - Tese. 3. Sorção-dessorção - Tese. 4. Fósforo - Tese. I. Santos Yabe, Maria Josefa . II. dos Reis Ferreira, Cecília Sacramento. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

CDU 54

BRUNO SEIKI DOMINGOS ONISHI

**PROCESSOS DE SORÇÃO-DESSORÇÃO NA LIBERAÇÃO
LENTA DE FÓSFORO EM SOLOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Profa. Dra. Maria Josefa Santos Yabe
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Profa. Dra. Gizilene Maria de Carvalho
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Pedro Rodolfo Siqueira Vendrame
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 03 de março de 2020.

"A glória é tanto mais tardia quanto mais duradoura há de ser, porque todo fruto delicioso amadurece lentamente."

Arthur Schopenhauer

Agradecimentos

À orientadora professora Dr^a Maria Josefa Santos Yabe por sua excelente orientação e todo conhecimento transmitido durante à graduação e pós graduação.

À co-orientadora Dr^a Cecília Estima Sacramento dos Reis Ferreira pelas ótimas ideias e discussão da pesquisa.

À Capes pela bolsa concedida e ao programa de pós graduação em Química da UEL pela oportunidade de formação.

Aos laboratórios que permitiram as análises realizadas: Lab de solos da Universidade Estadual de Londrina, LabESPEC, LARX e LMEM.

Ao auxílio da IC Júnior. Laís Xavier dos Santos nos experimentos.

À banca, por aceitarem o convite para avaliação e otimização do trabalho.

À minha família por sempre estar ao meu lado e garantir um enorme apoio durante a graduação e pós graduação.

Aos amigos do LEEIMA pela ótima convivência e a todos que participaram da minha jornada.

ONISHI, Bruno S. D **Processos de sorção-dessorção na liberação lenta de fósforo em solos**. Número total de folhas (65). Dissertação de Mestrado em Química - Universidade Estadual de Londrina, LONDRINA, 2020.

RESUMO

Novas tecnologias como uso de hidróxidos duplos lamelares (HDL) para retardar a liberação de fósforo em solos e evitar sua perda para o ambiente, têm sido desenvolvidas. O mecanismo de liberação lenta em matrizes inorgânicas é pouco discutido na literatura, e os processos de sorção-dessorção no solo após a liberação não têm sido levados em consideração. Dessa forma, este estudo investigou processos cinéticos e sortivos de P em solo a partir de um HDL modificado. A modificação do HDL foi realizada utilizando o método de reconstrução em solução de P e o material foi caracterizado por IV, DRX e MEV. A liberação do P em solução de solo foi lenta, com 11% do P introduzido no HDL liberado na solução de solo argiloso e 5,5% liberado no solo arenoso em um período de 45 dias (1080 h). Dos modelos cinéticos aplicados, 1ª e 2ª ordem, Elovich, difusão intrapartícula e de potência, o modelo de difusão intrapartícula melhor descreveu a liberação de P no solo argiloso, caracterizada como de troca aniônica, enquanto o de 2ª ordem se ajustou melhor à liberação do solo arenoso. O modelo duplo de Langmuir-Freudlich foi apropriado para descrever a sorção do P em solos e a dessorção foi quase nula. Embora parte do P tenha sido sorvido, o pH pós sorção se manteve em uma faixa de disponibilidade de P para as plantas, revelando a vantagem da HTCP em detrimento a fertilizantes de liberação rápida.

Palavras-chave:Fósforo, Hidrotalcita, Liberação lenta, Sorção-dessorção

ONISHI, Bruno S. D **Sorption-desorption processes in slow-release of phosphorus in soils**. Número total de folhas (65). Dissertação de Mestrado em Química - Universidade Estadual de Londrina, LONDRINA, 2020.

ABSTRACT

Novel technologies using layered double hydroxides (LDH) to slow the phosphorus releasing to soil and prevent the loss to the environment have been developed. Mechanisms of slow-release in inorganic matrices are not often discussed in the literature, and the sorption-desorption processes after the release have not been taken into account. Thus, this research investigated kinetic and sorptive processes of P in soils, employing a modified LDH. The LDH modification was carried out by the P solution reconstruction method, and the material characterized by FTIR, XRD, and SEM. P release into soil solution was slow, with 11% of P introduced in LDH released to the clayey soil solution, and 5,5% released to the sandy soil solution over a 45 day period (1080 h). The kinetic models of 1° and 2° order, Elovich, intraparticle diffusion, and power function were applied. The intraparticle diffusion model better described the P release in clayey soil, characterized as ion exchange, while the 2° order model better adjusted the release in sandy soil. The double model Langmuir-Freundlich was appropriated to describe the sorption of P in soils and the desorption was almost null. Although part of P was sorbed, the pH after sorption maintained in a range of available P for the plants, revealing the benefits of HTCP instead of the fertilizers of quick release.

Keywords: hydrotalcite, phosphorus, slow-release, sorption-desorption

Lista de Tabelas

3.1	Modelos cinéticos utilizados para descrever a taxa de liberação de P na interface sólido-líquido. C_t é a concentração de P liberado no tempo t, C_e a concentração de P liberada no equilíbrio, k a taxa de liberação, R a constante de difusão, b uma constante e α e β são constantes do modelo de Elovich, dependentes do tipo de sorvente, e a é uma constante	28
5.1	Análise granulométrica das amostras Solo 1 e Solo 2. A classificação textural do solo foi avaliada com base na Figura A.1, sendo o Solo 1 muito argiloso e o Solo 2 franco arenoso	38
5.2	Análises químicas das amostras Solo 1 e Solo 2. As concentrações de Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{Al}^{3+} + \text{H}^+$, K^+ e Na^+ para calcular a $\text{CTC}_{\text{Total}}$ e a saturação de bases (V) estão disponíveis na Tabela A.1	39
5.3	Parâmetros cinéticos de liberação obtidos pelos modelos aplicados na solução de Solo 1 sem filtragem. k é a taxa de liberação, R a constante de difusão, b uma constante, α e β são constantes do modelo de Elovich, dependentes do tipo de sorvente e a uma constante	50
5.4	Parâmetros cinéticos de liberação obtidos pelos modelos aplicados na solução de Solo 2 $0,22 \mu\text{m}$. k é a taxa de liberação, α e β são constantes do modelo de Elovich, dependentes do tipo de sorvente e a uma constante	52
5.5	Parâmetros obtidos pelas isotermas de sorção-dessorção: K_1 , K_2 , b_1 , b_2 , n_1 e n_2 pelo modelo duplo de Langmuir-Freundlich aplicado na sorção; K_{des} e b_{des} pelo modelo de Langmuir aplicado na dessorção. Índice de histerese (IH) e fator de mobilização (FM) obtido à pela área sob a curva da isoterma de sorção-dessorção	52
A.1	Concentração das espécies químicas nas amostras de solo em $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$	65

Lista de Figuras

3.1	Classificação de fertilizantes de liberação lenta segundo Azeem et al. (2014) . . .	22
3.2	Representação esquemática da estrutura de HDL	25
5.1	Difratogramas das amostras Solo 1 e Solo 2, respectivamente. As fases cristalinas identificadas em ambos os solos foram: caulinita (C); quartzo (Q); magnetita (M); Hematita (H). O Solo 1 também apresentou fases de goetita (G) e o Solo 2 de haloisita (Ha). As posições com *, **, *** referem-se a: 21,26°; 24,86°; 33,24°	41
5.2	IV na região de 4000 a 400 cm^{-1} da HTC (hidrotalcita reconstruída em água) e da HTCP (hidrotalcita reconstruída em solução de KH_2PO_4)	43
5.3	DRX de HTC e HTCP, com a fase de $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH}_{18})\cdot 4,5(\text{H}_2\text{O})$ identificada em ambos os difratogramas e de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_8$ identificada no difratograma de HTCP. Os planos (hkl) foram identificados nos picos	44
5.4	MEV de HTC e HTCP, respectivamente. As partículas se apresentam mais aglutinadas em HTC comparada à HTCP.	45
5.5	%P acumulativa liberada em 45 dias (1080 h) na solução do Solo 1. As letras iguais identificam diferença não significativa da %P liberado em função do tempo pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$): de a-f para a solução de solo sem filtragem (SF); h-n filtrada a $0,45 \mu\text{m}$ (.45); o-t filtrada a $0,22 \mu\text{m}$ (.22). O teste ANOVA identificou que entre as filtragens não houve diferença significativa ($p>0,05$) da %P em função do tempo	46
5.6	pH em função da %P acumulativa liberada em 45 dias na solução do Solo 1 sem filtrar. As letras iguais identificam diferença não significativa do pH monitorado no período de liberação, realizado pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$) .	47
5.7	%P acumulativa liberada em 45 dias (1080 h) na solução do Solo 2. As letras iguais identificam diferença não significativa da %P liberado em função do tempo pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$): de a-b para a solução de solo sem filtragem (SF); h-j filtrada a $0,45 \mu\text{m}$ (.45); o-p filtrada a $0,22 \mu\text{m}$ (.22). O teste ANOVA identificou que entre as filtragens houve diferença significativa ($p<0,05$) da %P em função do tempo.	48

5.8	pH em função da %P acumulativa liberada em 45 dias na solução do Solo 2 sem filtrar. As letras iguais identificam diferença não significativa do pH monitorado no período de liberação, realizado pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$) .	49
5.9	Modelos cinéticos de 1ª ordem, 2ª Ordem, Elovich, difusão intrapartícula e de potência, aplicados à liberação de P na solução do Solo 1 sem filtragem	50
5.10	Patamares obtidos do modelo de difusão intrapartícula do P na solução do Solo 1 sem filtragem. As constantes R de difusão obtidas são respectivamente do primeiro ao terceiro patamar: $3,7 \times 10^{-3}$, $3,5 \times 10^{-3}$ e $1,8 \times 10^{-3}$ mg g ⁻¹ h ^{-0,5} .	51
5.11	Modelos cinéticos de 1ª Ordem, 2ª Ordem, Elovich e de potência aplicados à liberação de P na solução de Solo 2 filtrada a 0,22 μ m	51
5.12	Isoterma de sorção-dessorção de P do Solo 1 e Solo 2 respectivamente ajustadas pelo modelo duplo de Langmuir-Freundlich e de Langmuir, à temperatura de 22°C. R_s^2 e $RMSE_s$ representa o coeficiente de determinação e o RMSE para a isoterma de sorção. Analogamente, R_d^2 e $RMSE_d$ para dessorção.	53
5.13	pH pré e pós sorção para o Solo 1 e Solo 2 respectivamente	55
A.1	Diagrama textural do solo de acordo com a Sociedade Brasileira de Ciência do Solo	65
A.2	PCZ das amostras de solo: (A) Solo 1; (B) Solo 2. Variação da concentração de HCl e KOH em cmol _c kg ⁻¹ em função do pH em diferentes concentrações de KCl apresentadas em vermelho, azul e verde. A intersecção das curvas identifica o pH no PCZ em 2,97 para ambos os solos	66

Lista de abreviações e siglas

AAPFCO Association of American Plant Food Control Officials

CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente

CTC Capacidade de Troca Catiônica

DRX Difração de Raios X

HDL Hidróxidos Duplos Lamelares

ISRIC International Soil Reference and Information Centre

IVTF Infravermelho por Transformada de Fourier

FLL Fertilizantes de Liberação Lenta

FTIR Fourier-transform infrared spectroscopy

FRXED Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura

MO Matéria Orgânica

NPK Nitrogênio Fósforo Potássio

PCZ Ponto de Carga Zero

SEM Scanning Eletron Microscopy

SMP Shoemaker, Mac lean e Pratt (nome dos criadores do método)

XRD X-Ray Diffraction

Sumário

Lista de Tabelas

Lista de Figuras

Lista de abreviações e siglas

1	Introdução	15
2	Objetivo Geral	17
2.1	Objetivos específicos	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	O SOLO E SUA FERTILIDADE	18
3.2	FERTILIZANTES E SUA INTERAÇÃO COM O AMBIENTE	19
3.3	FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO LENTA OU DE LIBERAÇÃO CONTROLADA?	20
3.4	FÓSFORO E SUA DINÂMICA NO SOLO	23
3.4.1	Determinação da concentração de fósforo disponível no solo	24
3.5	HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES	25
3.6	MODELOS CINÉTICOS PARA LIBERAÇÃO DE FÓSFORO EM SOLO	26
3.7	SORÇÃO-DESSORÇÃO NO SOLO E MODELOS MATEMÁTICOS ASSOCIADOS	28
4	Materiais e métodos	31
4.1	Descrição das amostras	31
4.2	Caracterização físico-química	31
4.2.1	pH	31

4.2.2	Capacidade de Troca Catiônica	32
4.2.3	Fósforo disponível	32
4.2.4	Matéria Orgânica	32
4.2.5	Ponto de carga zero (PCZ)	32
4.2.6	Análise Granulométrica	33
4.3	Caracterização espectroscópica e mineralógica	33
4.3.1	Difração de Raios X (DRX)	33
4.3.2	Infravermelho por Transformada de Fourier (IVTF)	34
4.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	34
4.4	Modificação da hidrotalcita e liberação de P	34
4.5	ENSAIOS DE SORÇÃO E DESSORÇÃO	36
4.5.1	Sorção	36
4.5.2	Dessorção	36
4.5.3	Modelagem matemática das isotermas	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SOLO	38
5.1.1	Caracterização física e química do solo	38
5.1.2	Difração de raios X - DRX	39
5.2	MODIFICAÇÃO DO HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR	42
5.3	LIBERAÇÃO DE P EM SOLUÇÃO DE SOLO	45
5.4	CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DE P EM SOLUÇÃO DE SOLO	49
5.5	SORÇÃO-DESSORÇÃO DE P EM SOLO	52
6	CONCLUSÃO	56
	Referências	58
	Apêndice A – Apêndice 1	65

1 Introdução

O aumento populacional mundial torna necessária adequação na produção de alimentos para suprir a demanda, que pode ser atingida por elevado investimento em tecnologia na agricultura. Uma das formas para assegurar a produção agrícola em escala é a aplicação de fertilizantes, essenciais para o crescimento das plantas, porque fornecem nutrientes necessários para sua formação, como nitrogênio, fósforo e potássio (SCHERER, 2007).

O P é um macronutriente fundamental para a produtividade biológica dos organismos fotossintéticos, devido à sua participação direta nos processos de transferência de energia das biomoléculas (RUTTENBERG, 2018). A rocha fosfática precursora é um recurso considerado limitado (CORDELL; NESET, 2014), e na agricultura o P é pouco disponível para as plantas, porque quando adicionado ao solo grande parte é adsorvido por oxihidróxidos de ferro e alumínio (GATIBONI, 2003; RAIJ, 1983). Dessa forma, é importante o manejo eficiente dos fertilizantes para prevenir a perda para o ambiente, não contaminar outros compartimentos (como águas superficiais e subterrâneas), e aproveitar ao máximo os nutrientes fornecidos (WU; LIU, 2007).

A liberação lenta dos fertilizantes reduz a perda de nutrientes e apresenta diversas vantagens quando comparada a métodos convencionais, como: diminuição da taxa de remoção de fertilizantes do solo por água de chuva e de irrigação, minimização de sobredosagem, nutrição por período prolongado e baixa frequência de aplicação, de acordo com a necessidade da planta (TRENKEL, 2010; WU; LIU, 2007)

Dentre os fertilizantes de liberação lenta (FLL) os compostos inorgânicos de baixa solubilidade são amigáveis ao solo por apresentarem uma matriz formada por espécies próprias do solo. É o caso da hidrotalcita $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}](\text{CO}_3).4(\text{H}_2\text{O})$: com carga interlamelar positiva gerada pela substituição parcial de Mg^{2+} por Al^{3+} , pode ser modificada com outros ânions (CAVANI; TRIFIRO; VACCARI, 1991; CREPALDI; VALIM, 1997; MISHRA; DASH; PANDEY, 2018) e utilizada para diversos fins tecnológicos, como os FLL (BENÍCIO et al., 2018; BERNARDO et al., 2018; EVERAERT et al., 2016; KOMARNENI et al., 2003).

Os mecanismos de liberação dos nutrientes a partir dos FLL têm sido estudados e as condições de campo e laboratoriais ainda são distantes. Dessa forma, não há métodos padronizados para determinação de padrões de liberação lenta disponíveis (LIU et al., 2008). Nos

estudos para esses materiais, os processos de sorção-dessorção não têm sido discutidos para explicar o que ocorre após de liberação, e a modelagem matemática em adição a esses processos e modelos cinéticos podem auxiliar para a compreensão da verdadeira disponibilidade do P para solução de solo.

2 Objetivo Geral

Estudar os mecanismos de liberação de P em solos a partir de um fertilizante inorgânico de liberação lenta avaliando os processos cinéticos e de sorção-dessorção.

2.1 Objetivos específicos

- Caracterizar as amostras de solo utilizadas;
- Modificar estruturalmente a hidrotalcita com fósforo e realizar sua caracterização;
- Realizar a liberação de fósforo utilizando solução de solo em diferentes filtragens para verificar a influência do tamanho de partículas na liberação;
- Comparar a liberação de fósforo do material proposto com um fertilizante comercial de liberação rápida;
- Realizar estudos cinéticos de liberação do fósforo na solução do solo;
- Realizar estudos de sorção-dessorção de fósforo no solo após a liberação.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O SOLO E SUA FERTILIDADE

O solo é definido como um sistema natural composto por três fases em equilíbrio dinâmico: sólida (minerais e matéria orgânica), líquida e gasosa. Suas propriedades são adquiridas por processos físicos, químicos e biológicos resultantes da interação, ao longo do tempo, da ação de organismos vivos e mortos, da alteração e evolução da matéria composta, além de relevo e clima (CERTINI; UGOLINI, 2013; STAFF, 2010). Sua reatividade é derivada principalmente de argilominerais e matéria orgânica humificada, considerados os maiores portadores de sítios de atividade do solo, com propriedades coloidais, como por exemplo cargas elétricas na superfície (MELLO; PEREZ, 2009). As partículas coloidais podem variar de 1 nm a 1 μm , com exceção dos argilominerais com diâmetro esférico de até 2 μm , ainda consideradas colóides (HAYES; BOLT, 1991). Existe uma interação contínua entre a superfície coloidal e a solução do solo (fase líquida), onde ocorrem as reações químicas responsáveis pelas propriedades e comportamento do solo. A solução do solo é responsável por controlar a retenção das substâncias na fase sólida e intermediar a absorção de nutrientes por plantas e microbiota; essa inter-relação determina a concentração das espécies no solo. Processos físicos e químicos como sorção, dessorção, troca iônica, complexação, precipitação e dissolução podem ocorrer entre a fase sólida e líquida, dependendo das condições do meio. Entre a fase líquida e gasosa há liberação e dissolução de gases, e com o meio externo há adição de substâncias e drenagem (ESSINGTON, 2005; MELLO; PEREZ, 2009).

Segundo o CONAMA (2009) o solo tem a função de: (i) servir como meio básico para sustentação da vida e de *habitat* para pessoas, animais, plantas e outros organismos; (ii) manter o ciclo da água e dos nutrientes; (iii) servir como meio para a produção de alimentos; (iv) constituir fonte de recursos minerais; (v) agir como filtro natural, tampão e meio de sorção, degradação e transformação de substâncias químicas e organismos; (vi) proteger as águas superficiais e subterrâneas. Para preservar o papel ambiental e garantir capacidade produtiva nos agro-ecossistemas (ecossistema modificado pelo homem para produção agrícola (REINIGER; WIZNIEWSKY; KAUFMANN, 2017), é necessário um solo fértil, com adequação de nutrientes e manejo correto, baixa toxicidade e localização, com fatores climáticos favoráveis (LOPES; GUILHERME, 2007). A fertilidade do solo pode ser definida como a capacidade de

fornecer nutrientes em quantidades balanceadas que sustentem a produtividade biológica, mantenha a qualidade ambiental e promova a saúde de animais e plantas (ROBA, 2018). Um solo pode ser naturalmente fértil ou pode se tornar fértil pela adição de nutrientes aos solos durante o cultivo, bem como pode ser naturalmente não fértil. Aqueles férteis podem se transformar naturalmente ou devido a ações antrópicas em solos de baixa fertilidade (LOPES; GUILHERME, 2007).

Além da baixa fertilidade estar ligada à falta de nutrientes, também está associada à toxicidade do alumínio, alta acidez e alta capacidade de fixação de P (LOPES; GUILHERME, 2007). O solo é a base para produção de alimentos e portanto necessita de constante manutenção. Entretanto a exploração intensiva do solo tem reduzido consideravelmente a área produtiva. Segundo o levantamento realizado pelo International Soil Reference and Information Centre, ISRIC (LEENAARS, 2018), há 50 anos a área produtiva era 0,37 ha por pessoa, enquanto em 2014 passou a 0,20 ha por pessoa. Esta alarmante tendência indica a necessidade crescente de investimentos para restaurar, manter e melhorar progressivamente a capacidade produtiva de cada ha de solo plantado.

3.2 FERTILIZANTES E SUA INTERAÇÃO COM O AMBIENTE

Fertilizantes são produtos utilizados para melhorar os níveis de disponibilidade de nutrientes para as plantas e/ou propriedades químicas e físicas do solo, podendo ser de natureza inorgânica ou orgânica (ROBA, 2018; SCHERER, 2007). Os principais nutrientes aplicados em grande quantidade são: nitrogênio, fósforo e potássio (NPK). Enxofre, cálcio e magnésio também são necessários em quantidade substancial. Esses são os macronutrientes essenciais para as plantas; micronutrientes como Fe, Zn, Mn, Cu e B também são aplicados em pequena escala conforme a necessidade da cultura (ISHERWOOD, 2000).

A aplicação de fertilizantes na agricultura é essencial para que o aumento da produção de alimentos acompanhe a demanda devido ao crescimento populacional; para alcançar uma alta produtividade é de fato necessário o uso de fertilizantes (ISHERWOOD, 2000; SAVCI, 2012; VIETS, 1962). Como já observado, solos naturalmente inférteis podem se tornar férteis com o manejo adequado de fertilizantes, possibilitando aumento da produtividade em agro-ecossistemas e conseqüentemente o aumento da empregabilidade e desenvolvimento econômico do país (ISHERWOOD, 2000; LOPES; GUILHERME, 2007).

Segundo a Food and Agriculture Organization (FAO, 2018), o consumo de fertilizantes baseados em NPK por unidade de terra arável aumentou 29,37% de 2002 a 2015. Apesar da necessidade desses nutrientes para a agricultura, o aumento considerável de quase 30% causa

uma grande preocupação ambiental, principalmente devido à possibilidade dos fertilizantes conterem metais tóxicos, com prejuízo para o solo e a planta. Metais, como Cd, Cr, Pb e Hg, presentes nas rochas fosfáticas, não são totalmente eliminados no processo de fabricação de fertilizantes, principalmente os fosfatados, ocasionando uma possível introdução na cadeia alimentar (MENDES et al., 2010; SAVCI, 2012). Outros elementos como U e As também têm sido observados em fertilizantes, como destacam diversos autores (JAYASUMANA et al., 2015; McBRIDE; SPIERS, 2001; YAMAZAKI; GERALDO, 2003).

Fertilizantes contendo principalmente N e P, quando aplicados em excesso no solo podem acelerar a decomposição da matéria orgânica, degradando a estrutura do solo e diminuindo a agregação das partículas, resultando na maior perda dos nutrientes por fixação, lixiviação e volatilização, além de reduzir a eficiência do fertilizante (ROBA, 2018) e aumentar a acidez no solo, com perda lenta de fertilidade (SAVCI, 2012).

Outros compartimentos ambientais como o atmosférico e o aquático, também são afetados pelo excesso de nutrientes, ocasionando um impacto de escala global como a eutrofização, que nos anos recentes vem se amplificando (CHISLOCK et al., 2013; WIEGAND; PIEDRA; ARAÚJO, 2016). É caracterizada pela produção de matéria orgânica em excesso, principalmente plantas e algas, devido à maior disponibilidade de fontes necessárias para a fotossíntese, como luz solar, dióxido de carbono e nutrientes de fertilizantes (SCHINDLER, 2006). Mesmo sendo um processo de ocorrência natural durante séculos, a atividade antropogênica têm acelerado sua taxa e extensão. Causada principalmente pela drenagem de fertilizantes agrícolas e rejeitos industriais, a eutrofização afeta fontes de água potável, atividades de pesca e animais marinhos (CHISLOCK et al., 2013; KLEIN; AGNE, 2016). Dentre os impactos destacam-se a depleção do oxigênio dissolvido, redução do espelho d'água, morte de plantas e animais aquáticos e a produção de toxinas por algas cianofíceas (WIEGAND; PIEDRA; ARAÚJO, 2016).

O ar atmosférico é afetado principalmente pela emissão de óxidos de nitrogênio, os quais podem contribuir para o efeito estufa. Além disso, fertilizantes de amônio contendo ureia podem ser convertidos a NH_3 , e oxidados a ácido nítrico, contribuindo para a chuva ácida (SAVCI, 2012).

3.3 FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO LENTA OU DE LIBERAÇÃO CONTROLADA?

Para a agricultura atingir altos rendimentos na produção, a utilização de fertilizantes é essencial. Os fertilizantes proporcionaram o acompanhamento da produção agrícola com o crescimento populacional e aumentaram o desenvolvimento da economia rural (CHEN et al., 2018). Entretanto, como citado anteriormente, o excesso dos fertilizantes causa um grande

impacto ambiental, e a agricultura convencional tem feito uso dessa ineficiente prática de manejo. Como consequência, uma parte de fertilizantes é perdida no ambiente, amplificando os custos e desperdiçando energia. Dessa maneira, se faz necessário desenvolver novas estratégias para aumentar a eficiência dos fertilizantes e eliminar os efeitos negativos ao ambiente. Como exemplo se pode destacar fertilização de precisão, fertirrigação e fertilizantes de liberação lenta (FLL) (CHEN et al., 2018; LÜ et al., 2016).

Segundo Azeem et al. (2014) os estudos de desenvolvimento dos FLL tem suas raízes por volta dos anos 60, quando eram utilizados principalmente enxofre e polietileno como revestimentos para os FLL. Posteriormente, diversos materiais poliméricos, agentes de revestimentos naturais, materiais super-absorventes e nano-compósitos foram estudados.

A Associação Americana Oficial de Controle de Alimentos e Plantas (Association of American Plant Food Control Officials - AAPFCO) define fertilizantes de liberação lenta como: um fertilizante contendo nutrientes para plantas em uma forma que retarda a disponibilidade para absorção da planta e seu uso após a aplicação, ou prolonga a disponibilidade para a planta significativamente a mais do que um fertilizante de disponibilidade de nutrientes rápida, como o nitrato de amônio ou ureia, fosfato de amônio ou cloreto de potássio (TRENKEL, 2010). Embora haja sinergismo na nutrição de plantas, solo e plantas podem competir por nutrientes disponíveis contidos ou aplicados no solo. A competição é a principal razão do porquê apenas parte dos nutrientes são absorvidos e utilizados para as culturas crescerem, enquanto outra porção é imobilizada no solo ou perdida por volatilização ou lixiviação (MENGEL, 2007; TRENKEL, 2010). Portanto, é muito difícil um fertilizante sincronizar controladamente a liberação com o padrão de necessidade da planta. Fatores como variações climáticas, diversidade da planta, composição do solo e a complexa interação entre as raízes da planta, microorganismo e compostos químicos, tornam o controle da liberação praticamente impossível. O termo tecnicamente mais correto seria liberação lenta, diferente de liberação controlada (LIU et al., 2008).

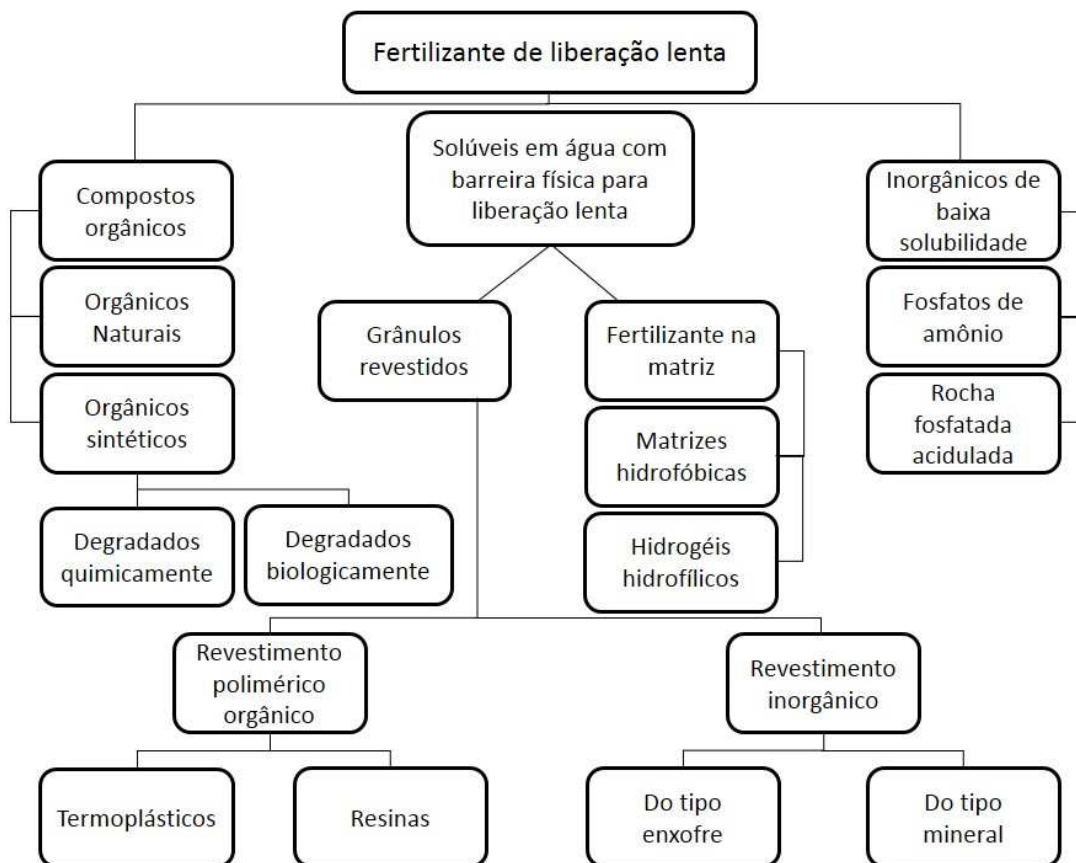
De acordo com diversos autores, os fertilizantes de liberação lenta podem ser classificados de diversas formas, como mostra a Figura 3.1 (LIU et al., 2008; SHAVIV, 2001; TRENKEL, 2010). Liu et al. (2008) e Shaviv (2001) também sugeriram um mecanismo de liberação para fertilizantes revestidos, denominado modelo de difusão de multi-estágio, no qual os grânulos de fertilizante depois de aplicados no solo são penetrados por água de irrigação e pela pressão osmótica incham, dissolvendo parcialmente os nutrientes dentro do revestimento. Se a membrana de revestimento resistir à pressão osmótica, os nutrientes difundem lentamente devido a um gradiente de pressão ou concentração. Do contrário, a membrana se rompe e o nutriente é liberado de forma rápida (LIU et al., 2008; SHAVIV, 2001).

Os mecanismos de liberação ainda são estudados. Além do modelo de multi-estágio,

outros mecanismos têm sido propostos como: erosão do revestimento, fertilizantes do tipo matriz, decomposição, degradação enzimática, e interação química (SHAVIV, 2001). O mecanismo de interação química é discutido neste estudo por envolver processos de superfície. Além disso, como as condições de campo e laboratoriais ainda são distantes, não há métodos estabelecidos para determinação de padrões de liberação lenta disponíveis (LIU et al., 2008).

Os FLL oferecem vantagens como a baixa frequência de aplicação e conseqüentemente maior eficiência e proteção ambiental, além da redução de toxicidade, trabalho, tempo e energia. Adicionalmente, alguns FLL podem melhorar a qualidade do solo, as propriedades de manipulação e a taxa de germinação. Por outro lado, os materiais são caros e alguns não biodegradáveis, como os poliméricos. O padrão de liberação proposto muitas vezes não apresenta o resultado esperado no campo. Condições de armazenamento também precisam ser especiais para evitar a pré-liberação de nutrientes (AZEEM et al., 2014).

Figura 3.1: Classificação de fertilizantes de liberação lenta segundo Azeem et al. (2014)



Fonte: Adaptado de (AZEEM et al., 2014)

3.4 FÓSFORO E SUA DINÂMICA NO SOLO

O fósforo é um elemento da família 15 com configuração eletrônica $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$. Sua reatividade requer métodos rígidos de extração dos compostos de origem e o processamento da rocha fosfática é altamente dependente de energia, gerando poluentes prejudiciais ao ambiente (RAYNER-CHANHAM; OVERTON, 2010).

Todas as formas de vida necessitam de fósforo como um componente bioquímico fundamental. Participa dos processos de transferência de energia de moléculas (Adenosina trifosfato: ATP) presentes no DNA e RNA e fornece suporte estrutural para os organismos na forma de membranas (fosfolipídios) e ossos (hidroxiapatita). A disponibilidade de fósforo é essencial para a produtividade biológica em organismos fotossintéticos. Entretanto, nem todas as formas de fósforo no ambiente são diretamente disponíveis para os organismos, e a conversão de não-disponível para disponível ocorre devido a reações geoquímicas e bioquímicas em vários estágios do ciclo global (RUTTENBERG, 2018).

O início desse ciclo ocorre com o intemperismo de minerais primários fosfatados e liberação de P para a solução do solo; o P liberado é o P-lábil. Normalmente em solos com baixo pH a forma predominante é H_2PO_4^- e em solos com pH maior é HPO_4^{2-} . Parte do P-solução, também denominado P-disponível, pode ser sorvida na fração coloidal e parte absorvida por organismos e plantas. O processo de sorção pode ser reversível com o retorno do P para a solução do solo e pode também ser transformado a fósforo orgânico. (GATIBONI, 2003). Além disso, há a possibilidade de retrogradação: migração do P-solução para uma fonte mineral de baixa reatividade e complexos de alta energia de ligação, formando o P-inorgânico. Devido a condições do solo, como pH e quantidade de mineral na fração argila, o P é combinado com compostos de ferro e alumínio, principalmente à caulinita e óxidos em solos ácidos, e ao cálcio em solos neutros ou calcários. Pode estar ainda associado à matéria orgânica (NOVAIS; SMYTH; NUNES, 2007; RAIJ, 1983). É importante observar que o ciclo do fósforo é endogênico, não apresentando espécies gasosas.

O P-orgânico, acumulado no solo devido aos resíduos depositados pelos organismos, é uma importante fonte de P para as plantas, por representar grande parte da fração total e lábil no solo, sendo passível de mineralização. Segundo McGill e Cole (1981) os mecanismos de mineralização podem ser biológicos ou bioquímicos respectivamente: quando há a liberação de P-orgânico devido à oxidação de C da matéria orgânica pelos organismos do solo por demanda de energia e quando há a liberação de P-orgânico devido à atividade de fosfatases por demanda de energia, desenvolvendo o acúmulo de P na biomassa microbiana. A fácil mineralização do P-orgânico aumenta a disponibilidade para as plantas.

As formas de fósforo também podem se encontrar imobilizadas no solo. Na competição

de disponibilidade desse nutriente, o dreno (termo utilizado na ciência do solo para compartimentos que absorvem e filtram água) solo é maior que o dreno planta. E, com aumento do grau de intemperismo, o solo se torna mais eletropositivo e portanto a retenção de ânions aumenta. A imobilização de P em formas não lábeis no solo, chega a ser 200 vezes maior que na planta, principalmente se muito intemperizado, argiloso e ácido (NOVAIS; SMYTH; NUNES, 2007).

O fósforo adicionado ao solo como fertilizante é dissolvido, passando à solução do solo. Entretanto, devido à baixa solubilidade dos compostos de fósforo, grande parte adsorve na fase sólida. Isso ocorre em consequência da acidificação causada pelos compostos fosfatados, liberados do grânulo de fertilizante e difundidos devido ao baixo pH, ocasionando a solubilização dos oxihidróxidos de ferro e alumínio na vizinhança e adsorvendo o fósforo na superfície desses minerais (GATIBONI, 2003; RAIJ, 1983).

3.4.1 Determinação da concentração de fósforo disponível no solo

Segundo o Manual de Métodos de Análises do Solo (EMBRAPA, 2017), a fração de fósforo no solo utilizado pelas plantas (P-disponível) pode ser determinada pela espectroscopia UV-Vis com base na formação do complexo fósforo molibídico de cor azul, obtido após redução do molibdato com ácido ascórbico. Essa metodologia emprega o bismuto para formação do complexo bismuto fosfomolibdato (18-MBiPA), substituindo o tartarato de antimônio como um dos procedimentos mais utilizados, desenvolvido por Murphy e Riley (1962), para determinação da concentração de fósforo em água e resíduos, conforme o Método Padrão de Avaliação de Água e Resíduos.

Diversos estudos demonstraram a maior eficácia do bismuto em relação ao antimônio nesse procedimento, devido a: maior intensificação do tom de azul do complexo (BOLTZ; MELLON, 1948); redução do complexo com ácido ascórbico mais rápido do que com o ácido fosfomolibdico (HARGIS, 1969); maior estabilidade, com uma relação estequiométrica precisa de 1:1:18 do complexo bismuto fosfomolibdato (GOING; EISENREICH, 1974).

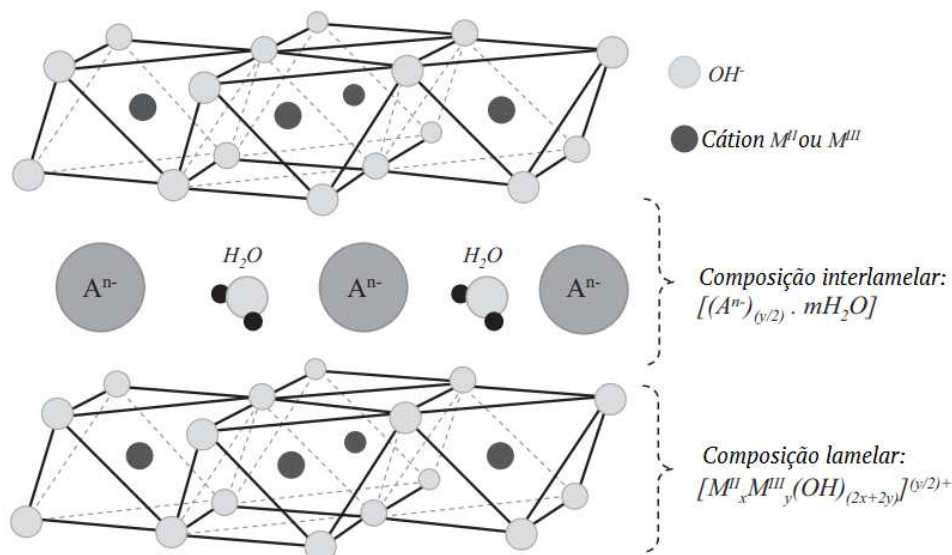
Para extração de fósforo no solo, é comum utilizar extratores com a função de solubilizar os minerais contendo P e/ou deslocar o fósforo retido nas superfícies sólidas para a solução por ânions capazes de competir com o P aniônico pelos sítios sortivos. O Mehlich-1, principal extrator utilizado, é composto por uma solução duplo ácida H_2SO_4/HCl e tem a função de solubilizar principalmente os fosfatos de cálcio, ferro e alumínio (EMBRAPA, 2017).

3.5 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

Hidróxidos duplos lamelares (HDL) estruturas cristalinas lamelares compostas de cátions metálicos di e trivalentes, M^{2+} e M^{3+} , coordenados de forma octaédrica por seis ânions de oxigênio. Essas lamelas são carregadas positivamente devido à substituição de cátions M^{2+} por M^{3+} , estabilizadas por moléculas de água e ânions trocáveis no espaço interlamelar, como mostra a Figura 3.2. Os HDL podem ser representados pela fórmula geral de $[M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}[A_{x/n}^{n-} \cdot mH_2O]^{x-}$; o A^{n-} é o ânion de valência n e x um valor entre 0,20 e 0,33, relacionado à proporção de substituição entre os cátions (MISHRA; DASH; PANDEY, 2018; ROY et al., 1992).

Outra forma de denominar os HDL é utilizando o termo “composto do tipo hidrotalcita”, devido à semelhança cristalográfica desses materiais com o mineral hidrotalcita $[Mg_6Al_2(OH)_{16}](CO_3) \cdot 4(H_2O)$, encontrado raramente na natureza, mas facilmente sintetizado (REICHLER, 1986). A estrutura da hidrotalcita é derivada de camadas de brucita $Mg(OH)_2$, com substituição parcial de cátions Mg^{2+} por Al^{3+} no centro octaédrico e hidroxilas nos vértices. A carga positiva é compensada por ânions $(CO_3)^{2-}$ localizados entre as camadas do tipo brucita (espaço interlamelar), e os octaedros formam lamelas compartilhando as arestas via ligação de hidrogênio entre os grupos hidroxila (CARLINO, 1997; CAVANI; TRIFIRO; VACCARI, 1991).

Figura 3.2: Representação esquemática da estrutura de HDL



Fonte: Adaptado de (SALOMÃO et al., 2011)

Os principais fatores responsáveis pela diversidade química dos HDL são:

- A natureza química dos cátions M^{2+} e M^{3+} na camada de brucita;
- A proporção $M^{2+}:M^{3+}$, relacionada com o padrão de ordenamento dos cátions, sendo

os mais comuns 2:1 como a cloromagalumita $[\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}](\text{Cl})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, e 3:1 como a hidrotalcita (KRIVOVICHEV; YAKOVENCHUK; ZHITOVA, 2011);

- A natureza química dos ânions ou cátions (alguns minerais podem conter Na^+ ou Ca^{2+}) no espaço interlamelar (KRIVOVICHEV; YAKOVENCHUK; ZHITOVA, 2011).

Uma propriedade cristalográfica notável dos HDL são as diferentes formas de sequência de empilhamento das lamelas, o politipismo. Dessa forma, dois HDL podem ter a mesma composição química, mas com sequência de empilhamento diferentes, resultando em minerais distintos, como por exemplo a hidrotalcita e a manasseita (BELLOTTO et al., 1996; CREPALDI; VALIM, 1997). O primeiro tem a célula unitária romboédrica, empilhando três vezes essa unidade repetitiva e pertencendo ao grupo espacial $R\bar{3}m$ (3R); o segundo possui a célula unitária hexagonal, formando o empilhamento de duas unidades repetitivas, pertencendo ao grupo espacial $P6_3mmc$ (2H) (BELLOTTO et al., 1996; CREPALDI; VALIM, 1997). Há também um terceiro empilhamento, que repete a célula unitária hexagonal uma vez (1H), entretanto ocorre em HDL altamente hidratados contendo sulfatos (CREPALDI; VALIM, 1997).

Outra propriedade interessante é a regeneração de sua estrutura em meio aquoso ou em equilíbrio com o ar atmosférico absorvendo CO_2 após um tratamento térmico, calcinação até 700°C . Esse efeito é descrito na literatura como “efeito de memória”, e foi observado inicialmente por Miyata (1980) e confirmado por Sato et al. (1988). No caso da hidrotalcita, a calcinação resulta em óxido misto de $(\text{Mg},\text{Al})\text{O}$, e quando hidratada volta à sua forma original aumentando o pH no meio (MIYATA, 1980; SATO et al., 1988). A vantagem desse efeito é a completa eliminação do ânion interlamelar, possibilitando a preparação de novos HDL com um ânion diferente no espaço interlamelar quando o material é calcinado e regenerado em uma solução do ânion desejado (CREPALDI; VALIM, 1997).

Devido às suas características estruturais e morfológicas, e propriedades como elevada área superficial e alta capacidade de troca aniônica (cerca de 2,8 meq/g (KANG et al., 2005)), os HDL são de grande interesse em diversas áreas tecnológicas, como: catalisadores para reações orgânicas (RAHMAN; AL-DEYAB, 2011); sistemas de liberação lenta de drogas e fertilizantes (BENÍCIO et al., 2018; BERNARDO et al., 2018; EVERAERT et al., 2016; KOMARNENI et al., 2003; LI et al., 2004; WANG et al., 2005); aplicações ambientais (CONSTANTINO et al., 2018; ZHU et al., 2018); e biomateriais (MISHRA; DASH; PANDEY, 2018).

3.6 MODELOS CINÉTICOS PARA LIBERAÇÃO DE FÓSFORO EM SOLO

A dinâmica do fósforo após sua liberação no solo compreende diversas etapas até sua absorção pelas plantas e dreno pelo solo ou lixiviação, sendo o tempo um fator relevante

nesse processo. As reações no solo ocorrem majoritariamente de forma heterogênea, entre a fase sólida e a solução do solo, como reações de troca iônica, que se referem à substituição de íons eletrostaticamente ligados à superfície de um sólido (MELLO; PEREZ, 2009). Nos estudos cinéticos é necessário considerar essa heterogeneidade.

As reações químicas no solo não devem ser portanto os únicos fatores determinantes no estudo cinético; a natureza e a velocidade dos processos de transporte, como os de troca iônica, também são fatores preponderantes (MELLO; PEREZ, 2009; SPARKS, 1989, 2003). Segundo Sparks (2003), os processos de transporte na interface líquido-sólido incluem:

- Transporte através da solução do solo;
- Transporte pelo filme difusivo formado na interface sólido-líquido;
- Transporte nos macroporos preenchidos com líquido;
- Difusão superficial nas paredes dos poros;
- Difusão nos microporos;
- Difusão no sólido.

Embora pareça haver uma ordem sequencial, os processos, desde o transporte nos macroporos até a difusão no sólido, podem ocorrer simultaneamente, somados a fenômenos de sorção. No caso da liberação de um nutriente na interface sólido-líquido, é razoável considerar um processo semelhante aos sugeridos no transporte de massa, considerando também a dessorção dessas espécies a partir da fase sólida.

Para a compreensão da cinética, há diversos modelos para elucidar os mecanismos envolvidos, descritos na Tabela 3.1. Os estudos cinéticos com P em solo descrevem a taxa de sorção ou dessorção. Entretanto, a taxa de liberação a partir de um nutriente introduzido e sua interação com a solução de solo tem sido pouco discutida, sendo necessário realizar adaptações dos modelos já descritos.

Os modelos padrão como de primeira e segunda ordem são utilizados em condição de equilíbrio químico. No entanto, as reações entre o P e o solo continuam por um longo período, discordando da proposta de ambos os modelos para descrever o comportamento cinético de liberação do P (SANYAL; DATTA, 1991).

Outros modelos empíricos como de multifase revisado por Sparks (1989) consideram desde a sorção-dessorção, imobilização-mobilização e precipitação e dissolução do P em diversas formas do nutriente, caracterizando uma resposta mais completa da cinética do P na interface líquido-sólido. Entretanto, são modelos complexos, exigem extrações sequenciais do P e condições experimentais mais rígidas, sendo pouco explorados na literatura.

Os modelos mais utilizados para descrever a cinética do P na interface sólido-líquido são o de difusão intrapartícula, Elovich e de potência (AZADI; BAGHERNEJAD, 2019; HOSSEINPUR; BIABANAKI, 2009; JALALI; ZINLI, 2011; JUNG et al., 2015).

Tabela 3.1: Modelos cinéticos utilizados para descrever a taxa de liberação de P na interface sólido-líquido. C_t é a concentração de P liberado no tempo t, C_e a concentração de P liberada no equilíbrio, k a taxa de liberação, R a constante de difusão, b uma constante e α e β são constantes do modelo de Elovich, dependentes do tipo de sorvente, e a é uma constante

Modelos	Premissas
1ª Ordem $d(C_t)/d(t) = k(C_e - C_t)$	A taxa de liberação é proporcional à concentração em equilíbrio
2ª Ordem $d(C_t)/d(t) = k(C_e - C_t)^2$	A taxa de liberação é proporcional ao quadrado da concentração em equilíbrio
Difusão intrapartícula $(C_t)/(C_e) = Rt^{0,5} + b$	A taxa limitante é a difusão dos íons para a solução
Elovich $C_e - C_t = (1/\beta)ln(\alpha\beta) + (1/\beta)ln(t)$	A energia de ativação de dessorção aumenta linearmente com o descobrimento da superfície
$C_t = at^k$	Relação exponencial entre C_t e tempo

3.7 SORÇÃO-DESSORÇÃO NO SOLO E MODELOS MATEMÁTICOS ASSOCIADOS

Dentre os fenômenos de superfície na dinâmica do solo, adsorção e dessorção são de grande importância para o controle da transferência de nutrientes para plantas e microbiota. A adsorção acontece sempre quando a superfície de um sólido é exposta a um gás ou líquido e, de acordo com a interação envolvida na interface o processo pode ser químico (quimisorção) ou físico (fisorção) (ATKINS; PAULA, 2008; ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999). A adsorção química é definida como a retenção de moléculas ou íons, denominados adsorvato, na superfície de um sólido adsorvente por ligações químicas onde o adsorvato tende a se acomodar em sítios que propiciem interações de maior energia. Na adsorção física, a retenção é devida a forças fracas de van der Waals entre adsorvato e adsorvente, caracterizando uma interação de maior extensão (ATKINS; PAULA, 2008).

Quando o mecanismo de retenção não é conhecido, geralmente em uma matriz complexa como o solo, o termo utilizado é sorção. A sorção não restringe apenas a processos de superfície, englobando outras formas de retenção como absorção e precipitação (ESSINGTON, 2005).

No solo, a sorção ocorre em regiões específicas na interface sólido-solução e é altamente dependente da carga superficial, constituindo um processo de troca de ligantes para o equilíbrio eletrônico. A superfície suporta cargas elétricas provindas de: substituições isomórficas (carga permanente); reações de protonação ou desprotonação em grupos funcionais orgânicos e inorgânicos (carga variável); cargas parciais devido à polaridade (natural ou induzida) de átomos na superfície de um cristal ou grupos funcionais orgânicos neutros (ESSINGTON, 2005; ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999). Quando uma molécula ou íon se aproxima da interface sólido-líquido do sorvente, um balanço entre as cargas atrativas e repulsivas é estabelecido, e os grupos funcionais da superfície podem reagir formando um complexo de superfície de esfera interna ou externa. O complexo de esfera interna é mantido pela ligação direta do sorvato com o grupo funcional, de caráter covalente e estável; o complexo de esfera externa requer ligação eletrostática, normalmente mediada pela molécula de água (ESSINGTON, 2005).

A sorção de substâncias em solos e minerais pode ser avaliada quantitativamente de forma não-mecanística. Do ponto de vista experimental, o método consiste em determinar a distribuição de massa de uma substância entre o sólido e a solução no equilíbrio. A solução contém quantidades conhecidas do sorvato em equilíbrio com o sorvente em termos de concentração, denominada concentração em equilíbrio (C_{eq} ; m/V). Dessa forma, a quantidade de substância tende a diminuir a partir da solução para o sorvente, assumindo que houve a sorção. Essa medida é designada concentração sorvida (C_{sorb} ; m/m) (ESSINGTON, 2005; LIMOUSIN et al., 2007), determinada pela Equação (3.1), em que V_L é o volume total da solução, m_s a massa do adsorvente e C_i a concentração inicial do adsorvato de interesse.

$$C_{sorb} = \frac{(C_i - C_{eq})V_L}{m_s} \quad (3.1)$$

A relação $C_{sorb} = f(C_{eq})$ é denominada isoterma de sorção. Essa condição é obedecida a partir do alcance do equilíbrio do sistema sólido-solução, e da constância dos parâmetros físico-químicos. A temperatura influencia diretamente nos processos de sorção e deve ser mantida constante; o termo isoterma é portanto apropriado (LIMOUSIN et al., 2007).

As isotermas são derivadas de modelos matemáticos estabelecidos como o de Langmuir e o de Freundlich, que podem auxiliar na compreensão do comportamento sortivo. O modelo de Langmuir, considera a sorção em uma monocamada, na qual a energia de interação sorvato-sorvente é a mesma para todos os sítios (ESSINGTON, 2005). O modelo é descrito pela Equação

(3.2). Os parâmetros b e K_L são ajustáveis a partir do modelo, e representam capacidade máxima de sorção e energia de interação sorvato-sorvente, respectivamente.

$$C_{sorb} = \frac{bK_L C_{eq}}{(1 + K_L C_{eq})} \quad (3.2)$$

O modelo de Freundlich, matematicamente representado pela Equação (3.3) considera a sorção em multicamadas, e leva em conta a heterogeneidade dos sítios, estimada pelo parâmetro n . O modelo assume, a priori, que o adsorvato se ligará ao sítio sortivo com maior força e, na saturação a força de ligação diminui (DO, 1998; ESSINGTON, 2005).

$$C_{sorb} = K_F C_{eq}^n \quad (3.3)$$

A desvantagem de ambos os modelos é a limitação de atribuir a sorção apenas a um tipo de sítio sortivo. O modelo duplo de Langmuir-Freundlich descrito pela Equação (3.4), supera as limitações por considerar a disponibilidade de dois tipos de sítios de interação, de esfera interna e esfera externa. O modelo também assume a heterogeneidade dos sítios e a interação do sorvato com sítios de diferentes afinidades (GALUNIN et al., 2014). Os parâmetros são os mesmos dos modelos de Langmuir e Freundlich. Entretanto, variam com determinado tipo de sítio sortivo.

$$C_{sorb} = \frac{b_1(K_1 C_{eq})^{n_1}}{(1 + K_1 C_{eq})^{n_1}} + \frac{b_2(K_2 C_{eq})^{n_2}}{(1 + K_2 C_{eq})^{n_2}} \quad (3.4)$$

4 Materiais e métodos

4.1 Descrição das amostras

Para o estudo de liberação de fósforo foram utilizados dois solos de texturas diferentes. A amostra denominada Solo 1 foi coletada em Londrina - Paraná (23°21'30.0"S 51°03'39,3"W) e a amostra Solo 2 no distrito de Maravilha, Londrina - Paraná (23°24'37.4"S 50°59'37,5"W) a uma profundidade entre 0 e 20 cm com o auxílio de um trado manual e uma pá. Posteriormente foram secas ao ar e em estufa Marconi MA035 por 72 horas a 40°C, homogeneizadas e peneiradas em malha de aço de 2 mm, e submetidas a caracterização físico-química, espectroscópica e mineralógica antes do experimento de liberação.

A hidrotalcita sintética $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}\cdot 4H_2O$ foi adquirida da Sigma-Aldrich e o padrão de KH_2PO_4 pela Synth. O fosfato monoamônico 12-61-00 NPK comercial (MAP) foi fornecido pelo Laboratório de Solos do Departamento de Agronomia da UEL.

4.2 Caracterização físico-química

Os procedimentos adotados foram reproduzidos de acordo com EMBRAPA (2017) para ambos os solo coletados. Todas as análises foram realizadas em triplicata no Laboratório de Solos da UEL, exceto o ponto de carga zero (PCZ) que foi executado no LAPA (Laboratório de Apoio à Pesquisa Agronômica).

4.2.1 pH

O pH do solo foi determinado em um potenciômetro MARCONI-PA200, calibrado com soluções tampão de pH 4,00 e 7,00, a partir da adição de H_2O Ultrapura (MilliQ) ou KCl (Reagen) 1,0 mol L^{-1} a 2,00 g de amostra. A solução foi agitada com bastão de vidro e deixada em repouso por 1 hora e o pH determinado. Para determinação do pH em' $CaCl_2$ foram adicionados 25,00 mL de solução de $CaCl_2$ (Synth) 0,01 mol L^{-1} a 10 g de solo. A mistura foi agitada com um bastão de vidro e deixada em repouso por uma hora, para posterior análise do pH.

4.2.2 Capacidade de Troca Catiônica

A capacidade de troca catiônica (CTC) determina a quantidade de íons trocáveis em um volume de solo. A CTC foi estimada pela soma de bases trocáveis quantificadas no solo: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , H^+ , Al^{3+} e K^+ . Os íons Mg^{2+} e Ca^{2+} foram extraídos com KCl 1,00 mol L^{-1} e quantificados por titulação complexométrica; H^+ e Al^{3+} foram quantificados pelo método do pH SMP, e K^+ e Na^+ pela extração com a solução de Mehlich-1, com posterior análise em fotômetro de chama Micronal B462.

4.2.3 Fósforo disponível

Com o mesmo extrato utilizado para determinar a concentração de K^+ e Na^+ , foi retirada uma alíquota para quantificar P-disponível por espectroscopia UV-Vis em um espectrofotômetro Micronal AJX1600, com a redução do complexo fósforo molíbdico de cor azul por ácido ascórbico.

4.2.4 Matéria Orgânica

A porcentagem de matéria orgânica (MO) presente no solo foi determinada pelo método de Walkley-Black (WALKLEY; BLACK, 1934), que consiste na titulação de $K_2Cr_2O_7$ (Synth) 0,0667 mol L^{-1} na presença de H_2SO_4 (Biotec), com $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (Nuclear) 0,1 mol L^{-1} .

4.2.5 Ponto de carga zero (PCZ)

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o pH no qual a carga superficial geral é neutra (a adsorção dos íons H^+ e OH^- é igual), correspondendo ao pH_{pcz} . Quando o pH da solução é maior que o pH_{pcz} , a superfície do mineral tem uma densidade de carga negativa, possuindo capacidade de sorver cátions. Do contrário, quando $pH < pH_{pcz}$, a superfície possui densidade de carga positiva e capacidade de reter ânions (ESSINGTON, 2005).

A determinação do PCZ foi realizada pela intersecção de três curvas de titulação. Dessa maneira foram organizadas três séries de soluções de KCl com concentrações diferentes: 0,2, 0,02 e 0,004 mol L^{-1} ; cada série contendo 15 tubos. Em todas as séries foi adicionado HCl (Biotec) 0,01 mol L^{-1} nos tubos de 1 a 7; de 9 a 15 foi adicionado KOH (Vetec) 0,01 mol L^{-1} ; no tubo 8 não houve adição de ácido ou base e em todos os tubos houve a adição de água Ultrapura até completar o volume de 20 mL. As séries foram deixadas em equilíbrio por 24 horas com agitação ocasional, e o pH foi determinado.

4.2.6 Análise Granulométrica

As frações argila, silte e areia foram determinadas pelo método da pipeta EMBRAPA (2017) modificado. Anteriormente à quantificação das frações, as amostras foram dispersas em um solução de NaOH (Merck) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; 20,0 g de solo e 100 mL de água destilada foram transferidos para frascos de polietileno, com posterior adição de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Os frascos foram tampados e agitados por 16 horas a 50 rpm em agitador horizontal.

Para a quantificação de argila e silte os solos dispersos foram transferidos para uma proveta de 1 L e completada com água destilada. Durante 30 segundos as amostras foram agitadas por um bastão com tampa de borracha e deixadas por 4 minutos em repouso. Em seguida foram pipetados 10 mL das suspensões argila + silte a uma profundidade de 10 cm, transferindo-as para placas petri secas e inseridas em estufa a 105°C por 24 horas.

Após 4 horas foi realizada uma nova pipetagem de 10 mL a uma profundidade de 5 cm das suspensões, procedendo-se de maneira similar à fração argila + silte. Neste processo foi determinada a fração argila das amostras.

As amostras foram pesadas em balança Marte AY220 e as massas e o fator de correção de umidade (obtido pela razão entre a massa da amostra seca ao ar e a massa da amostra seca a 105°C) foram utilizados para calcular a porcentagem das frações. A fração de silte foi obtida pela diferença entre a fração argila + silte e argila, e a fração areia pela subtração da fração total (100 %) por argila + silte.

4.3 Caracterização espectroscópica e mineralógica

4.3.1 Difração de Raios X (DRX)

As medidas de Difração de Raios X (DRX) foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X do LARX da UEL, em um difratômetro da marca PANalytical modelo X'Pert PRO MPD, com radiação $\text{CuK}\alpha$, na técnica conhecida como θ - 2θ , geometria Bragg Brentano. A tensão e a corrente usadas foram 40 kV e 30 mA, respectivamente. O intervalo de varredura 2θ foi de 5 a 80° com passo angular de $0,03^\circ$. O tempo de contagem por ponto foi de 2,0 s. Para poder desprezar possíveis orientações preferenciais no processo de preparação as amostras foram giradas ciclicamente durante a medida com um período de 1 segundo. A caracterização mineralógica dos solos estudados e as fases cristalinas da HTC e HTCP foi realizada por comparação com os padrões de referência contidos nos bancos de dados do *software X'Pert HighScore Plus*.

4.3.2 Infravermelho por Transformada de Fourier (IVTF)

As análises de IVTF foram realizadas em um espectrofotômetro Shimadzu modelo IR Prestige-21 no LABESPEC - UEL. Para todas as análises os materiais estudados foram moídos e homogeneizados com KBr (Vetec), e prensados para produzir uma pastilha fina, a qual foi introduzida no equipamento. As leituras foram realizadas em um intervalo de 4000 - 400 cm^{-1} e resolução de 2,0 cm^{-1} .

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras de hidrotalcita (HTC) e hidrotalcita modificada (HTCP) foram fixadas sobre stubs de alumínio (porta amostras) com uma fita de carbono dupla face. Posteriormente, foram revestidas com uma camada de ouro de 20 nm de espessura, quantidade suficiente para obtenção de imagens de alta resolução. O procedimento de pulverização catódica foi realizado por um metalizador (Bal-Tec, modelo Sputter Coater SCD 050, Canonsburg, EUA). Posteriormente as amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura de modelo Quanta 200-FEI, Philips, Oregon, EUA. Foi aplicada uma tensão de 15 kV e 25kV para HTC e HTCP respectivamente, e um aumento de magnitude de 20000 vezes para ambas amostras.

4.4 Modificação da hidrotalcita e liberação de P

Para a modificação da hidrotalcita com P, foi utilizado o método de reconstrução (efeito de memória) em solução do ânion H_2PO_4^- após calcinação a 500°C por 4 horas da hidrotalcita em uma mufla Quimis Q-318M21. Foi adicionada a quantidade de 0,5 g de hidrotalcita calcinada a 250 mL de solução de KH_2PO_4 16 mmol L^{-1} com $\text{pH} = 7$ (correção com NaOH 0,1 mol L^{-1}), e mantida a agitação magnética em uma chapa de aquecimento SPlabor SP160 a 75°C por 24 horas. A amostra foi filtrada a vácuo e lavada com água ultrapura, com posterior inserção na estufa para retirar o excesso de água; o sobrenadante foi reservado para determinar a concentração de P pelo mesmo procedimento de P-disponível. E utilizando a Equação 4.1 foi possível calcular a quantidade de P em HTCP, em que: C_{PHTCP} é a concentração total de P em HTCP; C_i é a concentração inicial de P utilizada na modificação (495,52 mg P L^{-1} em KH_2PO_4 16 mmol L^{-1}); C_f é a concentração de P no sobrenadante após a modificação; $V_{\text{KH}_2\text{PO}_4}$ é o volume de KH_2PO_4 utilizado na modificação (0,25 L); m_{HTCP} é a massa de HTCP. Foi realizado um controle utilizando água ultrapura em substituição a KH_2PO_4 . As amostras foram identificadas como HTC para hidrotalcita controle e HTCP para hidrotalcita modificada. Esse método foi baseado no estudo de Bernardo et al. (2018) com algumas modificações.

$$C_{PHTCP} = \frac{(C_i - C_f)V_{KH_2PO_4}}{m_{HTCP}} \quad (4.1)$$

Para liberação de P foi preparada uma solução de solo (1:10 solo - água ultrapura) a partir do extrato aquoso do solo a fim de mimetizar as condições naturais, de acordo com o método da EMBRAPA (2017) (sais solúveis) com algumas alterações. As soluções em tubos Falcon de 50 mL foram agitadas em um agitador horizontal Labstore Mod109 a 120 rpm por 24 horas. Em seguida a solução foi centrifugada em uma centrífuga EVlab EV 025 a 3600 rpm e o sobrenadante filtrado. O sobrenadante foi submetido à ultracentrifugação a 35000 rpm em um ultracentrífuga Hitachi CT70MX e uma parte foi filtrada em membranas de acetato de celulose 0,45 μm (Unifil) e outra em membrana nylon 0,22 μm (Filtrilo) para verificar a influência de colóides na liberação de P.

Para o experimento de liberação, 0,1 g de HTCP foi inserido em 10,0 mL de solução de solo em tubo falcon de 15 mL; a solução foi mantida sob agitação lenta (30 rpm) em *end-over-end* por um homogeneizador de soluções Phoenix Luterfo AP32. O experimento foi realizado em batelada e em triplicata por 45 dias (1080 h), com as soluções de solo não filtrada, filtrada a 0,45 μm e a 0,22 μm . Decorridos os intervalos de tempo estabelecidos, a solução foi centrifugada a 3500 rpm e 5,0 mL do sobrenadante foram coletados para análise de P em espectrofotômetro UV-Vis, utilizando o mesmo procedimento de P-disponível. O pH foi monitorado nas alíquotas retiradas. No mesmo tubo Falcon, foram adicionados 5,0 mL da solução de solo, seguindo o mesmo processo, repetindo por 11 vezes durante períodos previamente estabelecidos (de 1 a 1080 h). O mesmo experimento foi conduzido utilizando a amostra de fertilizante de liberação rápida comercial, o MAP.

A modelagem dos dados foi realizada no software Matlab R2015a e a estatística dos resultados pelo R i386 3.6.1. Os modelos cinéticos avaliados foram: 1ª ordem, 2ª ordem, difusão intrapartícula, Elovich e de potência, de acordo com a Tabela 3.1. A adequação do modelo foi avaliada utilizando o coeficiente de determinação (R^2) e a raiz quadrada do erro quadrado médio (Equação 4.2) com 95% de confiança. C_L e \hat{C}_L são as concentrações liberada de P observada experimentalmente e predita pelo modelo respectivamente; N é o número de dados e p o número de coeficientes ajustados pelo modelos.

$$RMSE = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left[\frac{(C_L - \hat{C}_L)^2}{N - p} \right]} \quad (4.2)$$

4.5 ENSAIOS DE SORÇÃO E DESSORÇÃO

4.5.1 Sorção

O experimento foi realizado em triplicata e batelada. Em tubos Falcon, 3,5 mL da solução de liberação de P de solução de solo filtrada a 0,45 μm , obtida no experimento anterior, foram adicionados a 0,2 g de amostra de solo. O procedimento foi realizado para 11 pontos, coincidentes aos 11 períodos avaliados. Posteriormente, foram submetidos à agitação lenta (30 rpm) em *end-over-end* por 24 h a temperatura controlada de 22°C. Em seguida, as amostras foram centrifugadas a 3600 rpm por 5 min, e coletada uma alíquota de 1,5 mL para quantificação de P por espectrofotometria. O pH do sobrenadante foi monitorado antes e depois da sorção.

4.5.2 Dessorção

A dessorção foi realizada fracionadamente a partir do ponto de máxima concentração em equilíbrio obtido pela isoterma de sorção. A partir da etapa de sorção desse ponto, e retirada a alíquota de 1,75 mL, foram adicionados 1,75 mL da solução de solo e o conjunto submetido a agitação lenta em *end-over-end* por 24 h a temperatura controlada de 22°C. Após o período, a amostra foi centrifugada a 3600 rpm e uma alíquota de 1,75 mL coletada para quantificação de P por espectrofotometria. Ao restante da solução em equilíbrio com o solo, foram adicionados novamente 1,75 mL de solução de solo e o mesmo processo foi repetido 11 vezes. O pH também foi monitorado em todas as alíquotas retiradas.

4.5.3 Modelagem matemática das isotermas

Para a sorção a C_{sorb} foi calculada pela Equação (3.1), e para dessorção pelo balanço de massa descrito pela Equação (4.3), com N variando de 0 a 11. O ponto 0 é o ponto de sorção máxima. A modelagem dos dados foi realizada no software Matlab R2015a aplicando o modelo duplo de Langmuir-Freundlich para a sorção, Equação (3.4), e o modelo de Langmuir para dessorção, Equação (3.2). A adequação dos modelos foi realizada de modo análogo ao experimento de cinética, desconsiderando pontos *outliers* na modelagem.

$$C_{sorb(n)} = \frac{(C_{i(n-1)} - \frac{C_{eq(n-1)}}{2} - C_{eq(n)}) * V}{m} \quad (4.3)$$

A fim de estimar a reversibilidade de sorção e a mobilização do P no solo, foi calculado um índice de histerese (IH) e um fator de mobilização (FM), propostos por Galunin et al. (2014) e Constantino et al. (2018), Equações (4.4) e (4.5). O IH pode variar de +1 a -1,

indicando mínima ou máxima reversibilidade de sorção; O FM varia de 0 a 1, indicando total retenção nos sítios sortivos ou completa mobilização para solução em equilíbrio. A_D e A_S são área sob a curva de dessorção e área sob a curva de sorção, respectivamente; B é um fator de normalização.

$$IH = \frac{A_D - A_S}{\max(A_S, A_D)} \quad (4.4)$$

$$FM = (1 - IH)B \quad (4.5)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SOLO

5.1.1 Caracterização física e química do solo

O Solo 1 e do Solo 2 foram classificados como muito argiloso e franco arenoso respectivamente, de acordo com a análise granulométrica indicada na Tabela 5.1 associada com diagrama de textural do solo na Figura A.1 (Apêndice A). Os solos apresentaram acidez ativa (atividade dos íons H^+ em solução) média segundo a classificação de Sousa, Miranda e Oliveria (2007), com o pH_{H_2O} entre 5,1 e 6,0, como apresentado na Tabela 5.2. No entanto, o Solo 1 apresentou acidez ativa baixa e o Solo 2 acidez ativa média em $CaCl_2$; de acordo com Lopes (1998), essa medida é mais confiável devido à constância da força iônica da solução, porque no preparo de amostra pode ocorrer aumento da concentração de sais, afetando o pH. Do ponto de vista agrônomo, a acidez ativa das amostras é classificada como adequada para a maioria das culturas, devido à baixa toxicidade do Al^{3+} . Em pH acima de 5,5 o alumínio estará hidrolisado e o trocável estará em baixa concentração. Os resultados de concentração $[H^+ + Al^{3+}]$ e de $[Al^{3+}]$ para as amostras de solo estão disponíveis na Tabela A.1 (Apêndice A) (SOUSA; MIRANDA; OLIVERIA, 2007).

Tabela 5.1: Análise granulométrica das amostras Solo 1 e Solo 2. A classificação textural do solo foi avaliada com base na Figura A.1, sendo o Solo 1 muito argiloso e o Solo 2 franco arenoso

Fração	Solo 1 (%)	Solo 2 (%)
Argila	70,40 ($\pm 0,26$)	18,13 ($\pm 0,62$)
Silte	23,02 ($\pm 0,48$)	15,05 ($\pm 0,86$)
Areia	6,59 ($\pm 0,36$)	66,82 ($\pm 1,44$)

A diferença entre o pH_{H_2O} e pH_{KCl} (ΔpH) foi negativa, -1,13 para o Solo 1 e -1,12 para o Solo 2, caracterizando a predominância de cargas negativas, características de solos com capacidade de troca catiônica (ALMEIDA et al., 2014). Outra evidência da carga superficial do solo é o PCZ. Ambos os solos apresentaram o pH no PCZ de 2,97, evidenciado pela intersecção das curvas na Figura A.2 (Apêndice A), inferior ao valor de pH_{H_2O} , indicando um predomínio cargas negativas.

Tabela 5.2: Análises químicas das amostras Solo 1 e Solo 2. As concentrações de Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{Al}^{3+} + \text{H}^+$, K^+ e Na^+ para calcular a $\text{CTC}_{\text{Total}}$ e a saturação de bases (V) estão disponíveis na Tabela A.1

Análises	Solo 1	Solo 2
$\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$	5,97($\pm 0,04$)	6,03($\pm 0,04$)
pH_{KCl}	4,85($\pm 0,05$)	4,91($\pm 0,03$)
$\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$	5,63($\pm 0,03$)	5,52($\pm 0,00$)
$\text{CTC}_{\text{Total}}$ ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	15,49($\pm 0,06$)	13,49($\pm 0,10$)
MO (g kg^{-1})	30,15($\pm 1,64$)	25,46($\pm 2,18$)
V (%)	72,18	73,61
P_{disp} (mg kg^{-1})	6,33($\pm 0,30$)	12,38($\pm 0,31$)

As CTC de ambos os solos foram elevadas, com maior concentração de cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ do que Al^{3+} e H^+ . A maior contribuição para o elevado valor da CTC do Solo 1 provém da alta porcentagem de argila na matriz, de acordo com os resultados granulométricos na Tabela 5.1. Embora o Solo 2 exiba uma baixa porcentagem de argila, a MO no solo contribui para a CTC, devido à presença de grupos funcionais responsáveis por reter cátions. Entretanto, as concentrações de Ca^{+2} e Mg^{+2} podem estar superestimando o valor da CTC. Como o Solo 2 foi coletado próximo a encosta de rio, a alta concentração desses íons é possivelmente devido à deposição.

Ambos os solos são classificados como eutróficos (férteis), por apresentarem $V > 50\%$, caracterizando como solos nutritivos para plantas (EMBRAPA, 2010).

5.1.2 Difração de raios X - DRX

A composição mineralógica do Solo 1, de acordo com o difratograma mostrado nas Figura 5.1, é constituída principalmente de: caulinita, hematita, quartzo, goetita e magnetita, e o Solo 2 de: caulinita, hematita, quartzo, magnetita e haloisita.

A caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) é um argilomineral 1:1 composta de tetraedros de silicatos e octaedros de hidróxido de alumínio, e é normalmente o principal mineral da fração argila em solos; os principais planos cristalográficos (hkl) da caulinita, identificados no difratograma do Solo 1 (Figura 5.1), difratam nos ângulos 2θ : $12,34^\circ$, $20,14^\circ$, $25,01^\circ$ e $38,65^\circ$ (Reference code: 01-089-6538). No Solo 2 (Figura 5.1) também foi identificada a caulinita triclinica, com os principais picos característicos em: $19,89^\circ$ e $27,86^\circ$ (Reference code: 01-078-2109).

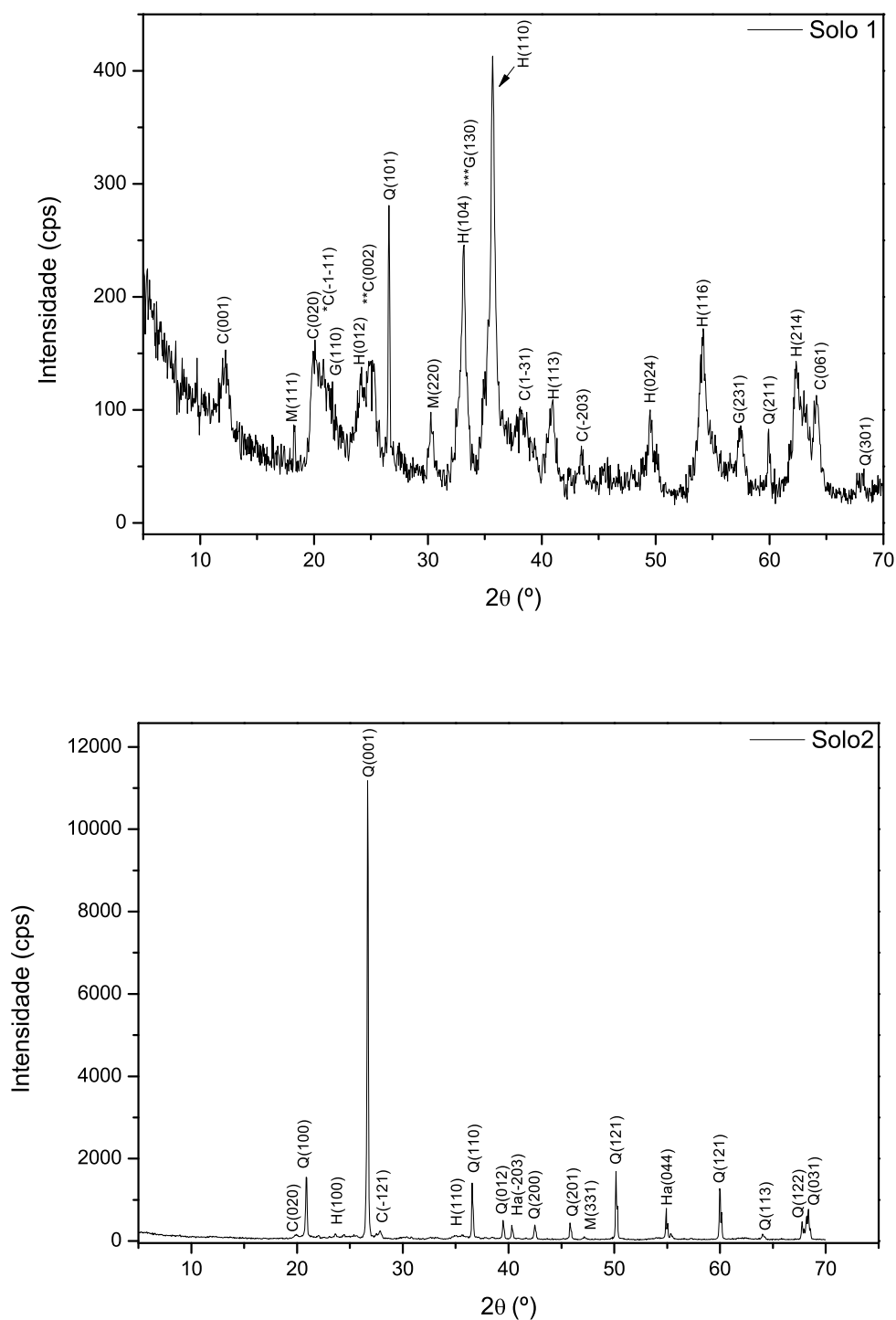
A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é o segundo óxido de ferro mais encontrado na natureza. É comum em regiões tropicais e intertropicais quente e úmidas e responsável pela cor avermelhada do solo (COSTA; BIGHAM, 2009). Possui estrutura octaédrica e foi identificada em ambos os solos, de forma mais pronunciada no Solo 1, com os principais picos em: $24,13^\circ$, $33,14^\circ$, $40,83^\circ$, $49,45^\circ$, $54,07^\circ$ e $62,28^\circ$ (Reference code: 01-089-2810), e no Solo 2 em: $23,60^\circ$ e $34,97^\circ$.

(Reference code: 01-085-0987).

O quartzo (SiO_2) é um mineral presente em praticamente todos os solos, possui estrutura tetraédrica e é concentrado nas frações areia e silte em maior proporção. No Solo 1 os picos característicos aparecem em: $26,54^\circ$, $59,97^\circ$ e $68,21^\circ$ (Reference code: 01-083-0539). No Solo 2, a fração de areia predomina, bem como a fase mineralógica de quartzo, como observado no difratograma (Figure 5.1), com os principais picos em: $20,87^\circ$, $26,64^\circ$, $36,53^\circ$, $50,13^\circ$ e $60,0^\circ$ (Reference code: 01-075-0443).

Picos de magnetita (Fe_3O_4) e goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) foram identificados em menor proporção no Solo 1 (Reference code: 01-089-0950 e 00-029-0713, respectivamente) e no Solo 2 picos referentes a magnetita e haloisita (Reference code: 01-089-0950 e 01-074-1022, respectivamente).

Figura 5.1: Difratogramas das amostras Solo 1 e Solo 2, respectivamente. As fases cristalinas identificadas em ambos os solos foram: caulinita (C); quartzo (Q); magnetita (M); Hematita (H). O Solo 1 também apresentou fases de goetita (G) e o Solo 2 de haloisita (Ha). As posições com *, **, *** referem-se a: 21,26°; 24,86°; 33,24°



5.2 MODIFICAÇÃO DO HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR

A reconstrução estrutural do HDL em água e em solução de KH_2PO_4 gerou materiais diferentes. Pelo espectro de IV mostrado na Figura 5.2, puderam ser observadas diferenças nos espectros de ambos os HDL, com maior destaque na banda em 1063 cm^{-1} no espectro da HTCP, atribuída à vibração da ligação P–O (COLTHUP; LAWRENCE; WIBERLEY, 1990; FROST et al., 2002; JASTRZEBSKI et al., 2011; KLÄHN et al., 2004). Também foi observada uma larga banda na região entre 3700 e 2500 cm^{-1} ; em 3463 cm^{-1} a vibração é resultante do estiramento da ligação –OH estrutural, acompanhada por bandas de sobreposições atribuídas a ligações de hidrogênio entre a água e o ânion interlamelar, além da ligação –P–OH (CAVANI; TRIFIRO; VACCARI, 1991; COLTHUP; LAWRENCE; WIBERLEY, 1990; FROST et al., 2002).

No espectro da HTC as bandas em 1385 e 682 cm^{-1} referem-se ao estiramento $-\text{CO}_3^{2-}$ interlamelar (ABELLÓ et al., 2005; CONCEIÇÃO; PERGHER, 2007), o qual diminui em intensidade no HDL modificado. As bandas em 782 e 451 cm^{-1} estão associadas a ligações Al–OH e Mg–OH, respectivamente (ABELLÓ et al., 2005; CAVANI; TRIFIRO; VACCARI, 1991; TOLEDO et al., 2011), as quais também diminuem em intensidade devido à possível interação com o nutriente HPO_4^{2-} em HTCP.

A interação entre a estrutura da HTC com as espécies de P avaliada por IV, pôde ser confirmada pela fase de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_8$ monoclinica identificada no difratograma da HTCP, mostrado na Figura 5.3, com a difração dos principais planos cristalográficos nos ângulos 2θ : $13,07^\circ$, $4,32^\circ$, $27,99^\circ$, $30,19^\circ$, $33,14^\circ$ e $35,56^\circ$ (Reference code: 01-084-1148). A mesma fase cristalina foi identificada por Bernardo et al. (2018) e uma fase similar, porém não especificada, foi observada nos difratogramas apresentados por Frost et al. (2007). Adicionalmente, é possível verificar a fase característica das estruturas lamelares da hidrotalcita mantidas sob a forma de $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18}4.5(\text{H}_2\text{O})$ no difratograma de HTCP, com os principais planos nos ângulos 2θ : $11,24^\circ$, $22,96^\circ$, $34,54^\circ$ e $39,18^\circ$ (Reference code: 00-035-0965). Isso indica o não rompimento das estruturas lamelares com a introdução do P na matriz. Entretanto, o maior alargamento dos picos no difratograma da HTCP está relacionado a maiores microfissuras cristalinas, defeitos nas estruturas e falhas no empilhamento. Estes fatores são possivelmente ocasionados pela agitação produzida na modificação da HTC e pela própria interação com o nutriente, gerando uma desordem estrutural. No difratograma de HTC, a fase é inteiramente de $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18}4.5(\text{H}_2\text{O})$ romboédrica, com o mesmo padrão utilizado em HTCP, porém com picos mais estreitos e intensos em baixos ângulos 2θ e menos intensos e assimétricos a maiores ângulos, característicos de HDL. (CAVANI; TRIFIRO; VACCARI, 1991). Além disso, os planos de HTC difratam em maiores ângulos quando comparado a HTCP, indicando o aumento no espaço basal em relação à HTC.

Utilizando a lei de Bragg, $n\lambda = 2d\sin\theta$, $d(003)_{\text{HTC}} = 7,65 \text{ \AA}$ e $d(003)_{\text{HTCP}} = 7,86 \text{ \AA}$. O aumento do espaço basal pode estar atribuído à interação das estruturas lamelares com H_2PO_4^- ou HPO_4^{2-} , ambas as espécies dissociadas devido à modificação realizada em $\text{pH} = 7$ (OOKUBO; OOI; HAYASHI, 1993). Uma expansão também é reportada por Benício et al. (2018), Bernardo et al. (2018), Frost et al. (2007) e Sato, Wakabayashi e Shimada (1986), associada à introdução do ânion no espaço interlamelar. Bernardo et al. (2016) sugere uma possível precipitação da fase de fosfato e magnésio.

Figura 5.2: IV na região de 4000 a 400 cm^{-1} da HTC (hidrotalcita reconstruída em água) e da HTCP (hidrotalcita reconstruída em solução de KH_2PO_4)

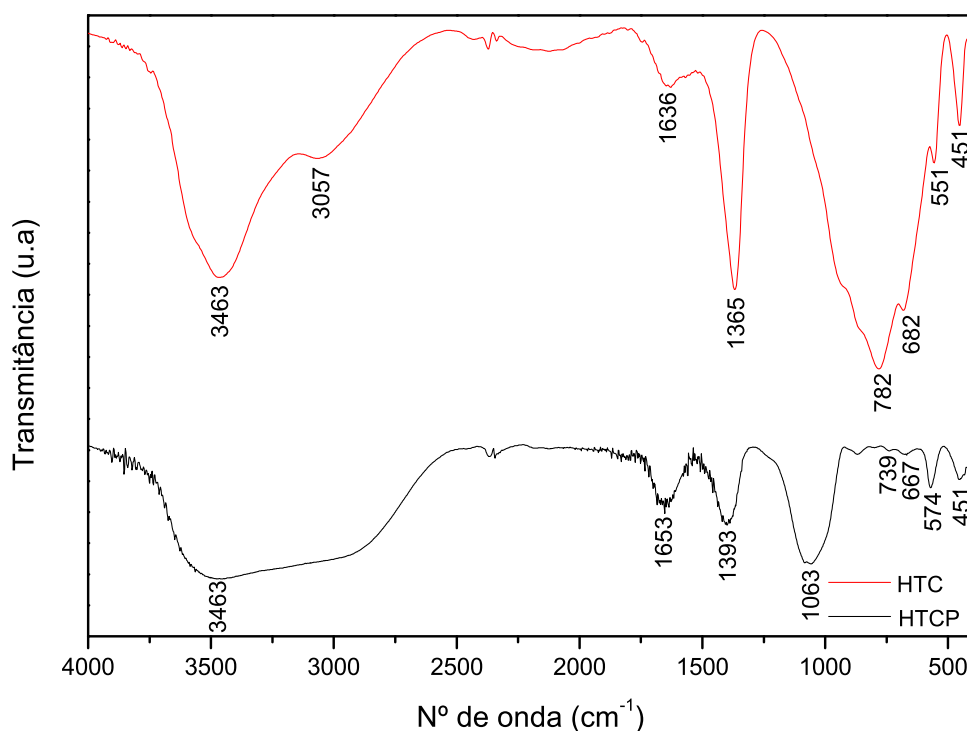
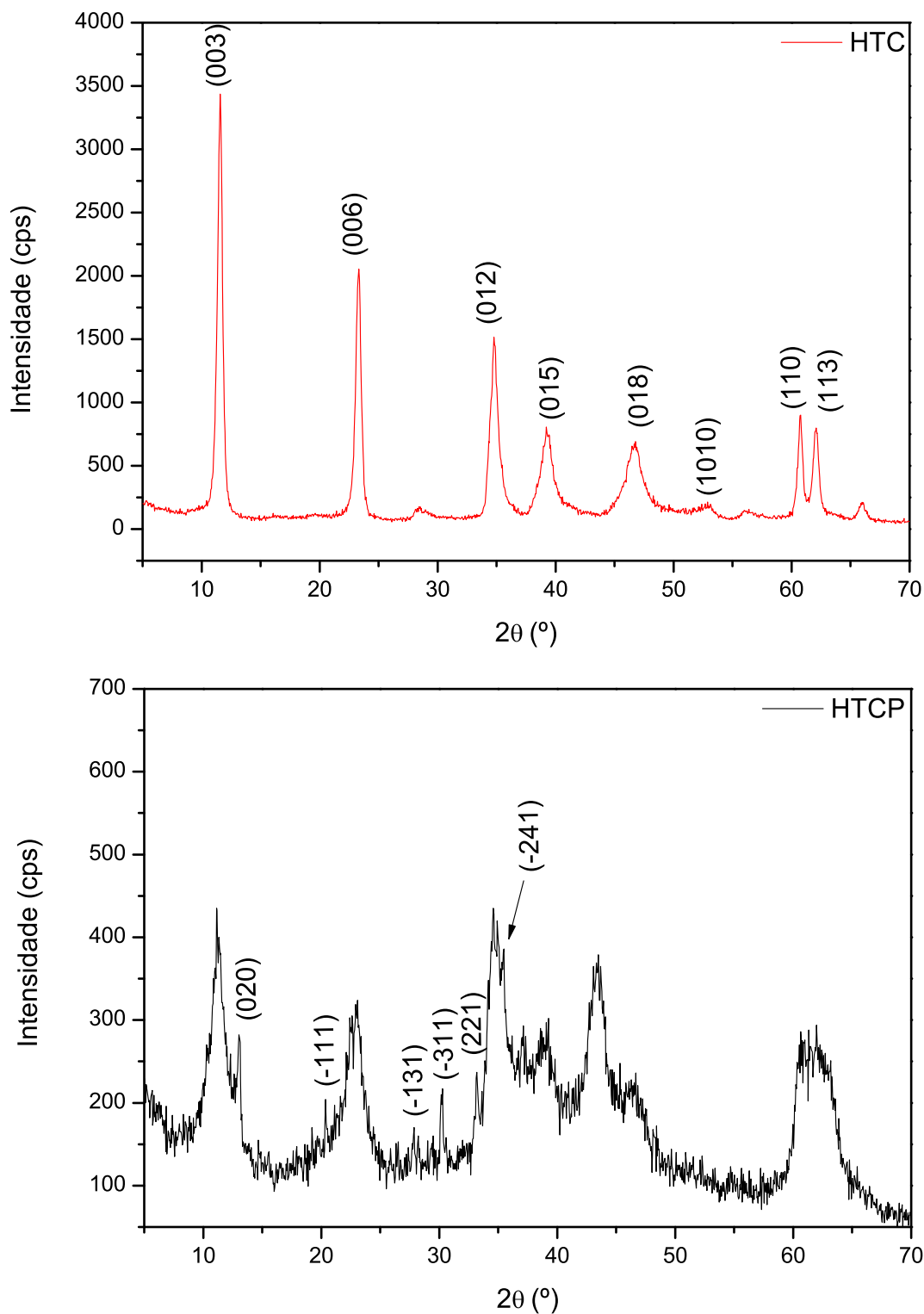
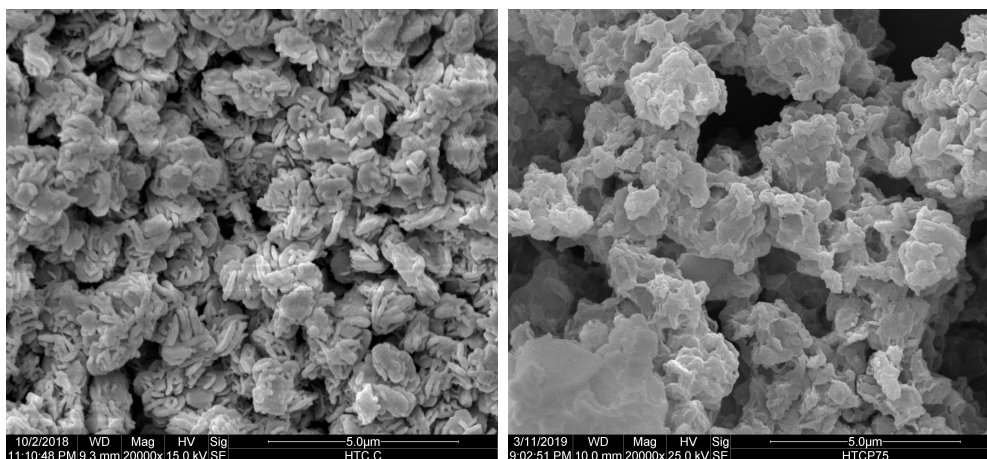


Figura 5.3: DRX de HTC e HTCP, com a fase de $Mg_6Al_2(OH_{18}) \cdot 4.5(H_2O)$ identificada em ambos os difratogramas e de $Mg_3(PO_4)_2(H_2O)_8$ identificada no difratograma de HTCP. Os planos (hkl) foram identificados nos picos



As imagens de MEV mostradas na Figura 5.4 revelam partículas homogêneas e em formas regulares para HTC comparada à HTCP, com partículas menos aglomeradas e mais irregulares. É nítida a mudança morfológica de ambos os materiais.

Figura 5.4: MEV de HTC e HTCP, respectivamente. As partículas se apresentam mais aglutinadas em HTC comparada à HTCP.



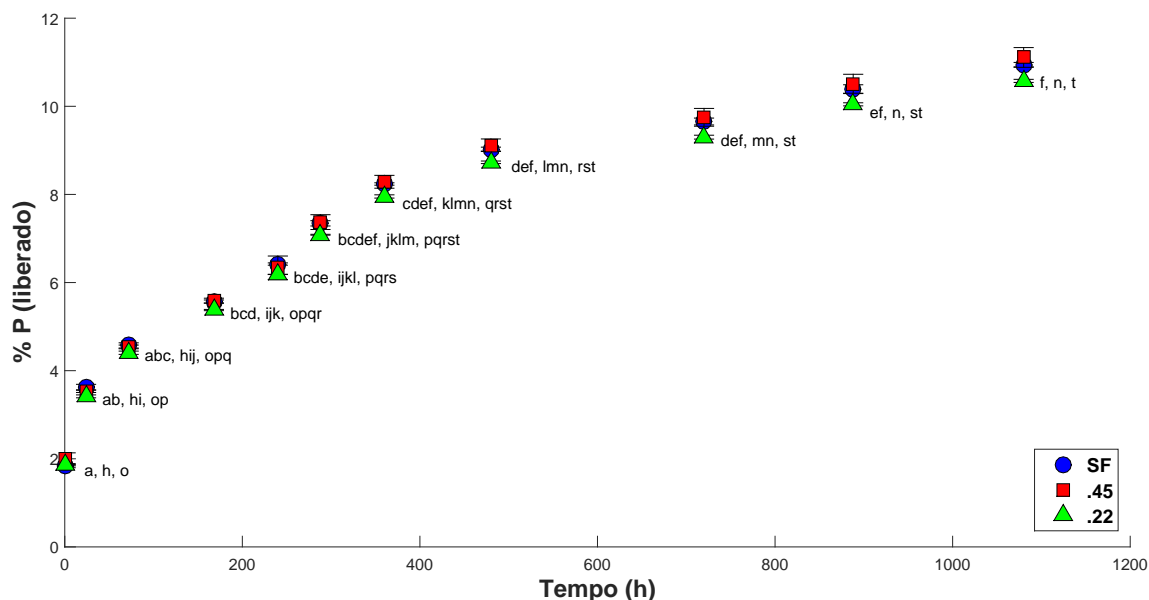
5.3 LIBERAÇÃO DE P EM SOLUÇÃO DE SOLO

A concentração total de P determinada a partir do sobrenadante filtrado da HTCP foi de $52,56 \text{ mg P g}^{-1}$ HTCP. A liberação de P na solução do Solo 1, ocorreu de forma gradual como pode ser observado na Figura 5.5, e em média 11% do P introduzido na HTC foi liberado em um período de 45 dias (1080 h), confirmando sua aplicabilidade como FLL. A liberação de P do fertilizante comercial MAP foi de 91,54% em 24 h, e posteriormente, todo o P foi liberado.

A influência de partículas acima de $0,22 \mu\text{m}$ foi avaliada pelo teste ANOVA em todos os tempos de liberação e não foi observada diferença significativa ($p > 0,05$) entre as filtragens da solução de solo, com exceção dos tempos de 1 e de 7 dias (24 e 168 horas), com valor de p 0,04 e 0,03, respectivamente. Essa diferença pode ser atribuída a um erro aleatório no processo de filtragem. A igualdade entre os tratamentos confirma que partículas acima de $0,22 \mu\text{m}$, como óxidos e oxihidróxidos de ferro e argilominerais presentes no solo, como observado na caracterização, não interferiram na liberação de P. Como a hidrotalcita possui cargas positivas no espaço interlamelar, outros ânions presentes na solução de solo como NO_3^- , SO_4^{2-} e HCO_3^- podem interagir com a HTCP e trocar com as formas de P presentes no material, liberando-o de forma lenta.

Entre os tempos de liberação houve diferença significativa ($p < 0,05$) para todas as filtragens e com a aplicação do teste de Tukey foi possível diferenciar os dias nos quais a quantidade de P liberada foi diferente (letras iguais referem-se a diferença não significativa). Na maioria dos dias há uma regularidade na liberação.

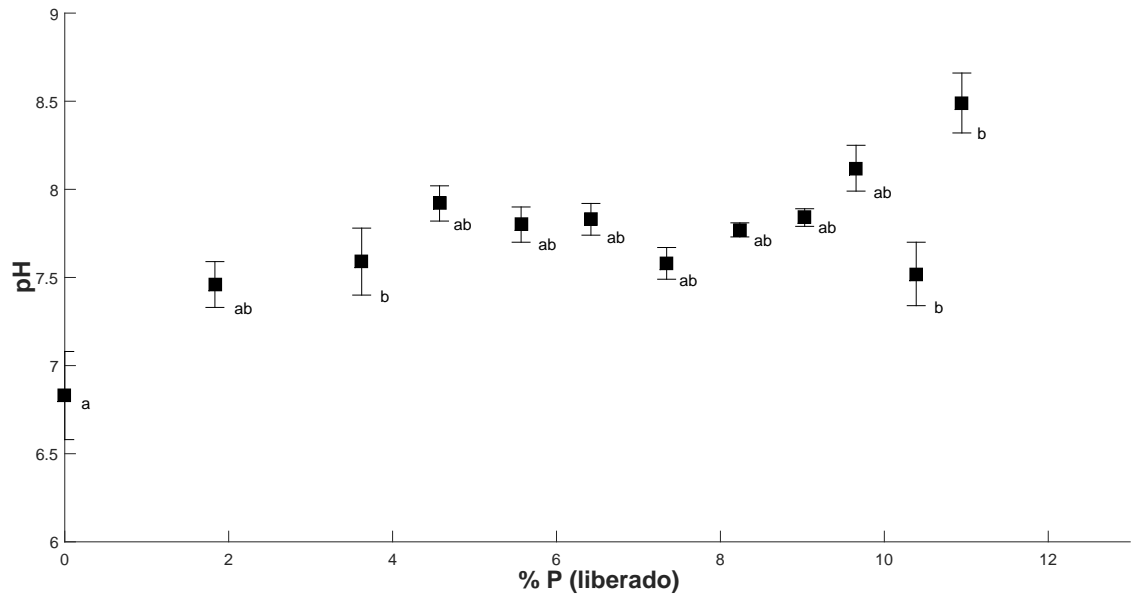
Figura 5.5: %P acumulativa liberada em 45 dias (1080 h) na solução do Solo 1. As letras iguais identificam diferença não significativa da %P liberado em função do tempo pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$): de a-f para a solução de solo sem filtragem (SF); h-n filtrada a $0,45 \mu\text{m}$ (.45); o-t filtrada a $0,22 \mu\text{m}$ (.22). O teste ANOVA identificou que entre as filtrações não houve diferença significativa ($p > 0,05$) da %P em função do tempo



O pH monitorado apresentou variações significativas, como pode ser observado na Figura 5.6. Inicialmente o pH da solução de solo foi $6,83(\pm 0,25)$ e após a liberação de $1,83\%P(\pm 0,04)$, correspondente ao tempo de 1 h, o pH aumentou para $7,46(\pm 0,13)$ e sofreu variações conforme a liberação de P. O aumento de pH pode estar relacionado ao contato da solução de solo com a HTCP, cujas hidroxilas são passíveis de troca. Após a liberação de P o pH se manteve na faixa de 7,46 a 8,49, condição do meio em que ambas as espécies H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} estão presentes. A igualdade estatística pelo teste de Tukey demonstra a constância do pH e a consequente coexistência das duas espécies, e será de grande relevância para os estudos cinéticos apresentados posteriormente.

O pH da solução de solo quando avaliado na liberação rápida de P pelo MAP diminuiu para $4,53(\pm 0,05)$. Neste fertilizante, o P se encontra na forma de P_2O_5 , e quando solubilizado em água forma H_3PO_4 , com uma constante de equilíbrio de $7,08 \times 10^{-3}$, enquanto o H_2PO_4^- tem uma constante de $6,30 \times 10^{-8}$ e o HPO_4^{2-} de $4,47 \times 10^{-13}$ (MELLO; PEREZ, 2009). A dissociação do H_3PO_4 predomina quando comparada à das espécies H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} , devido à saída de H^+ ser dificultada pela densidade de carga negativa nas estruturas. Em pH 4,53 há predominância de H_2PO_4^- , estando apenas uma espécie disponível para as plantas. Na liberação de P por HTCP as duas formas de P disponíveis estão presentes.

Figura 5.6: pH em função da %P acumulativa liberada em 45 dias na solução do Solo 1 sem filtrar. As letras iguais identificam diferença não significativa do pH monitorado no período de liberação, realizado pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$)



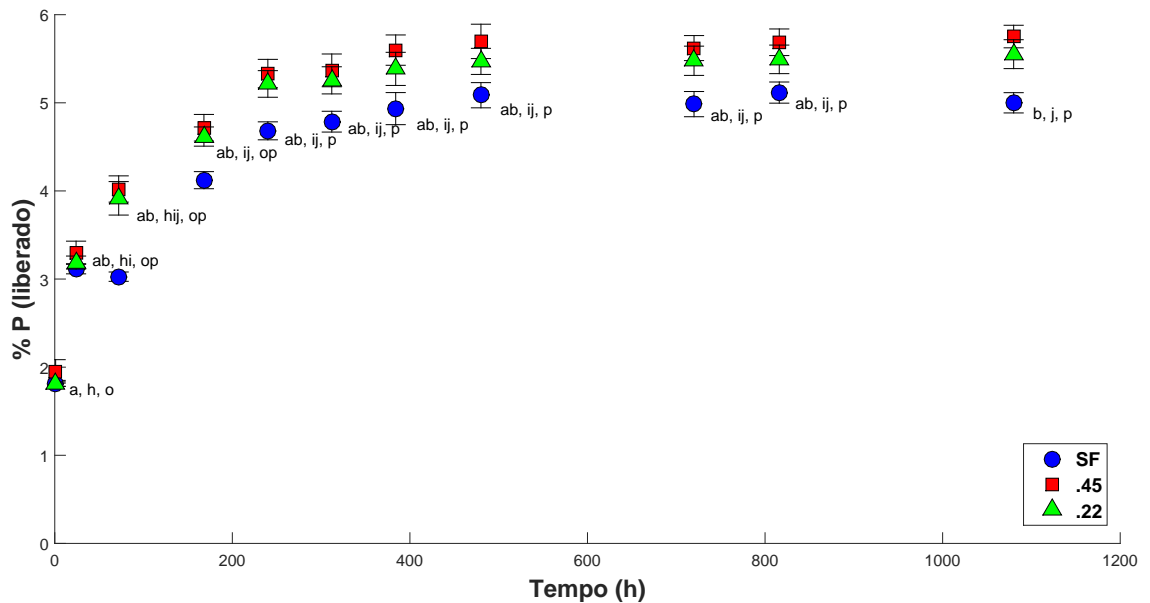
Além de liberar lentamente o P para a solução do solo, o FLL HTCP aumenta a disponibilidade e mobilização do P devido ao aumento do pH do meio (MELLO; PEREZ, 2009). Diferentemente, o MAP diminui o pH do meio, aumentando a possibilidade de solubilização de óxidos e oxihidróxidos de ferro e alumínio, diminuindo a disponibilidade de P devido à ligação com esses minerais e o baixo pH.

A liberação de P na solução do Solo 2 ocorreu gradualmente, assim como do Solo 1. Entretanto, apenas 5,5% do P introduzido na HTC foi liberado no mesmo período. A liberação de P do MAP no Solo 2 foi em média 94,8% em 24 h. Para avaliar a influência das partículas assim como no Solo 1, foi realizado o teste ANOVA. Houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre as filtragens da solução do Solo 2, com exceção dos tempos de 1 e 24 h, com valor de p 0,237 e 0,295 respectivamente. A diferença entre as filtragens após os primeiros tempos de liberação indica a interferência das partículas presentes na solução de solo sem filtrar depois de um período de 24 horas. Entretanto, o comportamento de liberação após 72 horas continua similar à liberação de P em solução de solo filtrada, indicando uma irregularidade ocorrida nesse período que pode ter causado essa diferença significativa.

Similarmente ao Solo 1, o pH da amostra do Solo 2 também apresentou variações significativas, com aumento inicial devido ao contato com a HTCP. Na Figura 5.8 pode ser observada a variação do pH de 7,90 a 9,86. A condição de pH do meio permite a presença de ambas as espécies, com predomínio de HPO_4^{2-} , devido ao pH elevado, uma forma de P disponível. Entretanto, o HPO_4^{2-} tem maior afinidade com a superfície (Mg^{2+} ou Al^{3+}) de-

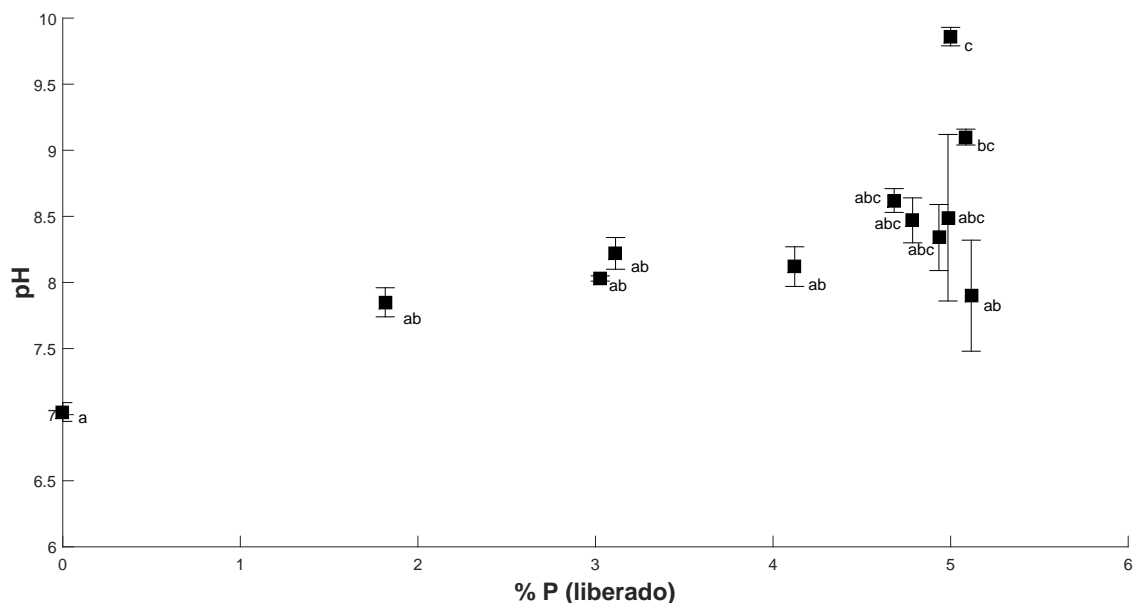
vido à sua densidade de carga, o que justifica também a menor liberação de P. A liberação do MAP diminuiu o pH da solução de solo para $4,67(\pm 0,06)$, com comportamento similar à liberação do Solo 1.

Figura 5.7: %P acumulativa liberada em 45 dias (1080 h) na solução do Solo 2. As letras iguais identificam diferença não significativa da %P liberado em função do tempo pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$): de a-b para a solução de solo sem filtragem (SF); h-j filtrada a $0,45 \mu\text{m}$ (.45); o-p filtrada a $0,22 \mu\text{m}$ (.22). O teste ANOVA identificou que entre as filtrações houve diferença significativa ($p < 0,05$) da %P em função do tempo.



Quando comparado com estudos recentes, como de Bernardo et al. (2018) e Everaert et al. (2016), a %P liberada em solução foi maior do que a obtida neste estudo. Bernardo et al. (2018) obteve uma liberação de 90% após 53 min, em uma solução contendo apenas HCO_3^- $3,33 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, equivalente a $203,13 \text{ mg L}^{-1}$, e Everaert et al. (2016) obteve 50% de liberação após 1000 h, em uma solução de $2,20 \text{ mM}$ de NaHCO_3 , equivalente a $122,00 \text{ mg L}^{-1}$ de HCO_3^- . No entanto, como discutido anteriormente, outros ânions podem interagir com a HTC na solução de solo, gerando uma competição de troca e diminuindo a liberação de P. Como no presente estudo foi utilizada solução de solo para mimetizar as condições de campo, a liberação foi menor.

Figura 5.8: pH em função da %P acumulativa liberada em 45 dias na solução do Solo 2 sem filtrar. As letras iguais identificam diferença não significativa do pH monitorado no período de liberação, realizado pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$)



5.4 CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DE P EM SOLUÇÃO DE SOLO

A taxa de liberação de P em solução de solo foi determinada a partir dos modelos cinéticos descritos na Figura 5.9. Os modelos são comparados na Tabela 5.3 e o melhor ajuste foi definido pelo maior coeficiente de determinação (R^2) e menor RMSE. O modelo de difusão intrapartícula apresentou R^2 superior associado ao menor RMSE, foi o modelo com maior precisão dos dados em relação ao ajuste para a cinética de liberação de P.

A hipótese da liberação lenta de P devido à troca aniônica é reforçada nos resultados de cinética devido à velocidade limitante do processo ser a difusão (SPARKS, 1989). O comportamento cinético expressou uma taxa de liberação inicial mais rápida nos primeiros tempos, acompanhada por dois patamares de liberação mais lenta. No estágio inicial as formas de P ligadas na esfera externa da HTCP são liberadas mais facilmente devido a ligações fracas. É esperado que a forma $H_2PO_4^-$ de menor carga seja liberada primeiro, devido a interações de esfera externa na HTCP. Além disso, o pH inicial nos primeiros períodos de liberação (7.5 a 8.0) promove a maior disponibilidade da espécie. Por outro lado, a maior carga do HPO_4^{2-} promove uma interação mais forte, de esfera interna na HTCP, dificultando a liberação nos estágios iniciais e liberando mais lentamente a espécie nas próximas etapas. A Figura 5.10 evidencia os patamares de difusão. Os dois primeiros patamares apresentam uma constante

de difusão de $3,7 \times 10^{-3}$ e $3,5 \times 10^{-3} \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-0,5}$, seguidos do terceiro patamar mais lento de $1,8 \times 10^{-3} \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-0,5}$.

Figura 5.9: Modelos cinéticos de 1ª ordem, 2ª Ordem, Elovich, difusão intrapartícula e de potência, aplicados à liberação de P na solução do Solo 1 sem filtragem

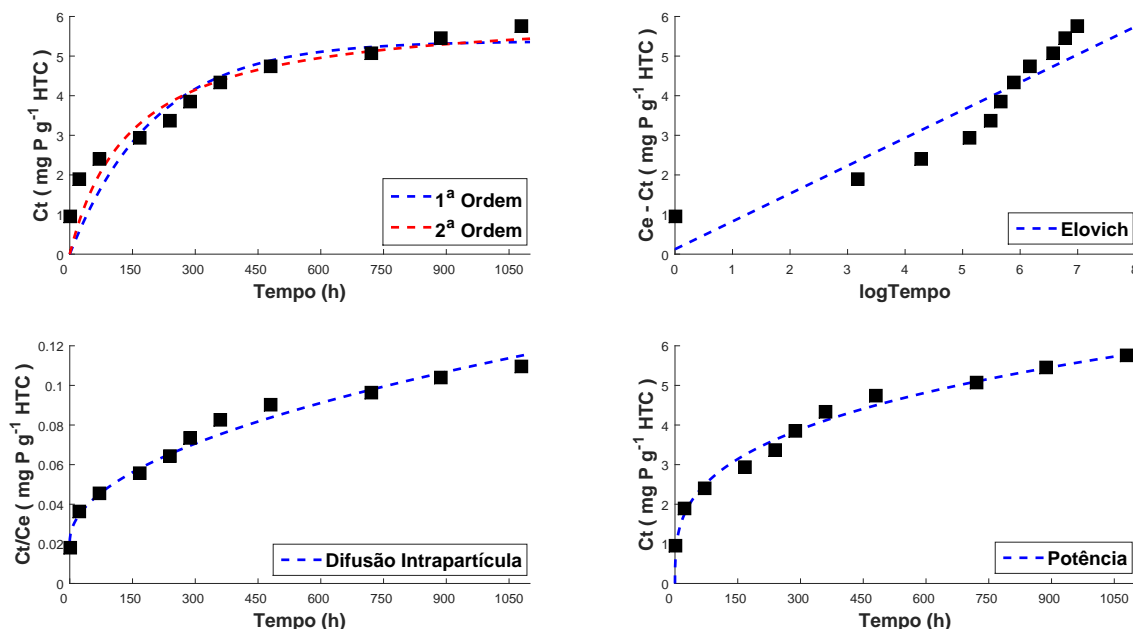


Tabela 5.3: Parâmetros cinéticos de liberação obtidos pelos modelos aplicados na solução de Solo 1 sem filtragem. k é a taxa de liberação, R a constante de difusão, b uma constante, α e β são constantes do modelo de Elovich, dependentes do tipo de sorvente e a uma constante

Modelos	R ²	RMSE	Constantes
1ª Ordem	0,8484	0,6337	$k_1 = 5,0 \times 10^{-3}$; $C_{eq1} = 5,4$
2ª Ordem	0,8920	0,5349	$k_2 = 1,1 \times 10^{-3}$; $C_{eq2} = 6,2$
Elovich	0,8522	0,6257	$\alpha = 8,8 \times 10^{-1}$; $\beta = 1,4$
Difusão Intrapartícula	0,9781	0,004581	$R = 2,9 \times 10^{-3}$; $b = 2,1 \times 10^{-2}$
Potência	0,9835	0,2091	$a = 6,8 \times 10^{-1}$; $k_3 = 3,0 \times 10^{-1}$

$k_1 - \text{h}^{-1}$; $k_2 - \text{g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$; $C_{eq1}, C_{eq2} - \text{mg g}^{-1}$; $R - \text{mg g}^{-1} \text{ h}^{-0,5}$; $a = \text{mg g}^{-1}$; $k_3 - \text{mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$

Para avaliar o comportamento cinético do P na solução do Solo 2 optou-se por utilizar os dados da filtragem a $0,22 \mu\text{m}$ devido aos melhores ajustes obtidos, representados na Figura 5.11. O R^2 do modelo de cinética de 2ª ordem foi superior aos coeficientes dos demais modelos, além do RMSE inferior, caracterizando o melhor ajuste aos dados. A velocidade limitante do processo foi dominada por interações mais fortes do P com a HTCP, com uma liberação rápida nos primeiros tempos, seguida de uma etapa de liberação lenta. Devido ao menor pH inicial pôde ser observada liberação mais rápida de HPO_4^- , disponível para plantas. À medida que a liberação foi ocorrendo, o pH foi aumentando, dificultando a liberação. Este resultado faz sentido quando se observa a interpretação dada para a liberação lenta do P relativa à condição de pH do meio e MO, limitando a liberação do P para a solução do solo e associando-a a

processos de dessorção em detrimento da difusão. Assim, o modelo de 2ª ordem foi utilizado para descrever a dessorção, envolvendo forças de covalência pelo compartilhamento e troca de elétrons entre adsorvente-adsorvato (HO, 2006; JUNG et al., 2015).

Figura 5.10: Patamares obtidos do modelo de difusão intrapartícula do P na solução do Solo 1 sem filtragem. As constantes R de difusão obtidas são respectivamente do primeiro ao terceiro patamar: $3,7 \times 10^{-3}$, $3,5 \times 10^{-3}$ e $1,8 \times 10^{-3}$ $\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-0,5}$

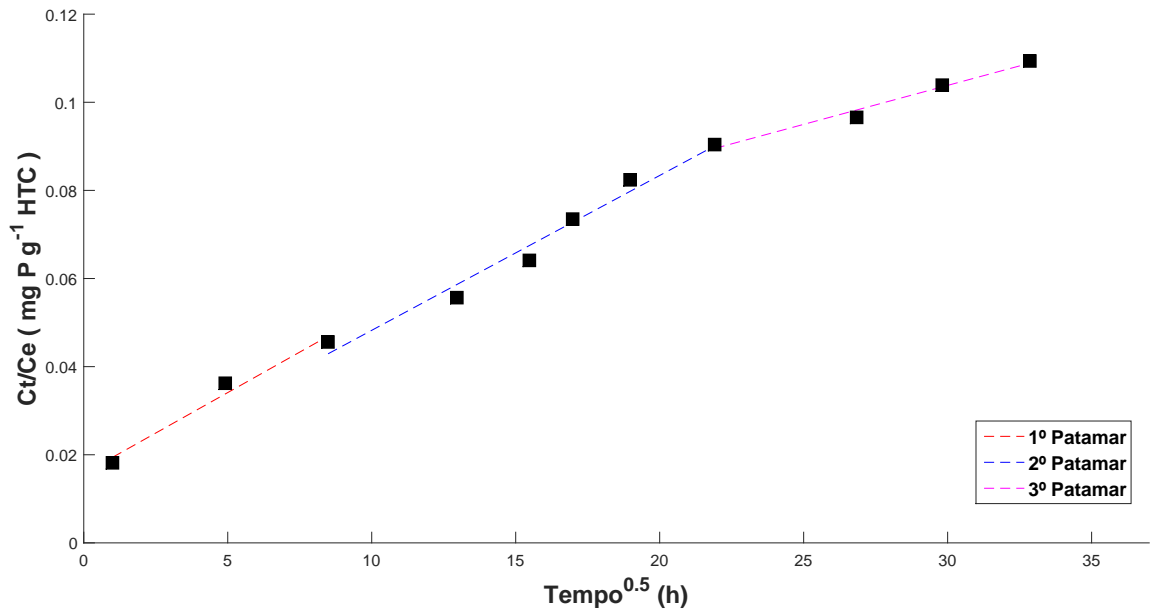


Figura 5.11: Modelos cinéticos de 1ª Ordem, 2ª Ordem, Elovich e de potência aplicados à liberação de P na solução de Solo 2 filtrada a $0,22 \mu\text{m}$

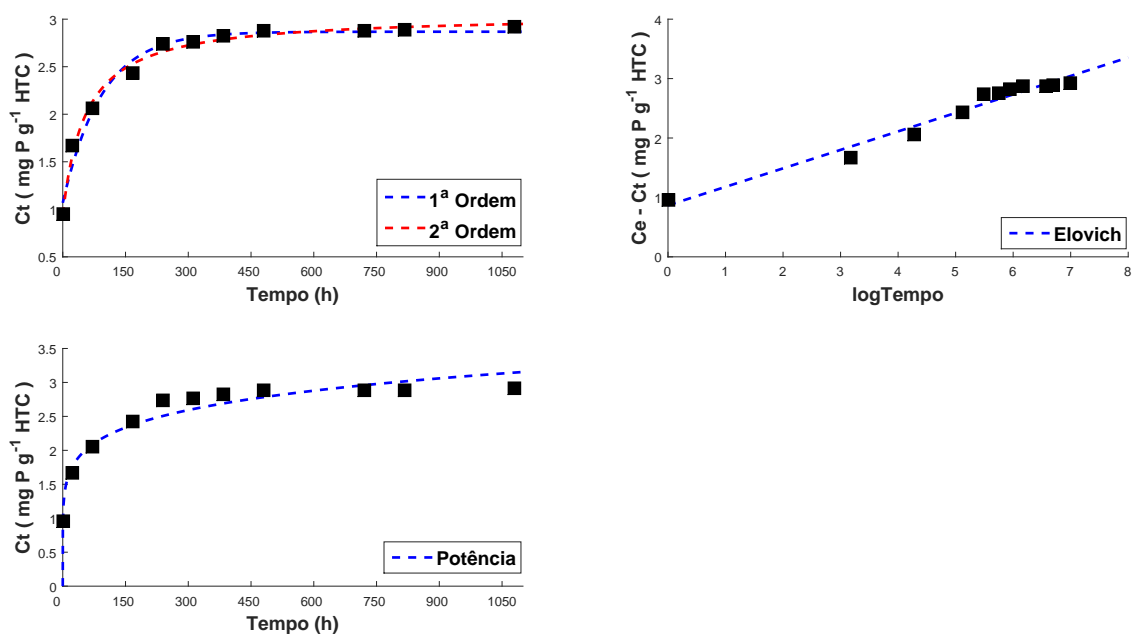


Tabela 5.4: Parâmetros cinéticos de liberação obtidos pelos modelos aplicados na solução de Solo 2 0,22 μm . k é a taxa de liberação, α e β são constantes do modelo de Elovich, dependentes do tipo de sorvente e a uma constante

Modelos	R ²	RMSE	Constantes
1 ^a Ordem	0,9799	0,1017	$k_1 = 1,1 \times 10^{-2}$; $C_{eq1} = 2,8$
2 ^a Ordem	0,9908	0,06901	$k_2 = 8,7 \times 10^{-3}$; $C_{eq2} = 3,0$
Elovich	0,9657	0,1253	$\alpha = 5,0$; $\beta = 3,2$
Potência	0,9480	0,1543	$a = 1,1$; $k_3 = 1,5 \times 10^{-1}$

$k_1 - \text{h}^{-1}$; $k_2 - \text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$; $C_{eq1}, C_{eq2} - \text{mg g}^{-1}$; $R - \text{mg g}^{-1} \text{h}^{-0,5}$; $a = \text{mg g}^{-1}$; $k_3 - \text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$

5.5 SORÇÃO-DESSORÇÃO DE P EM SOLO

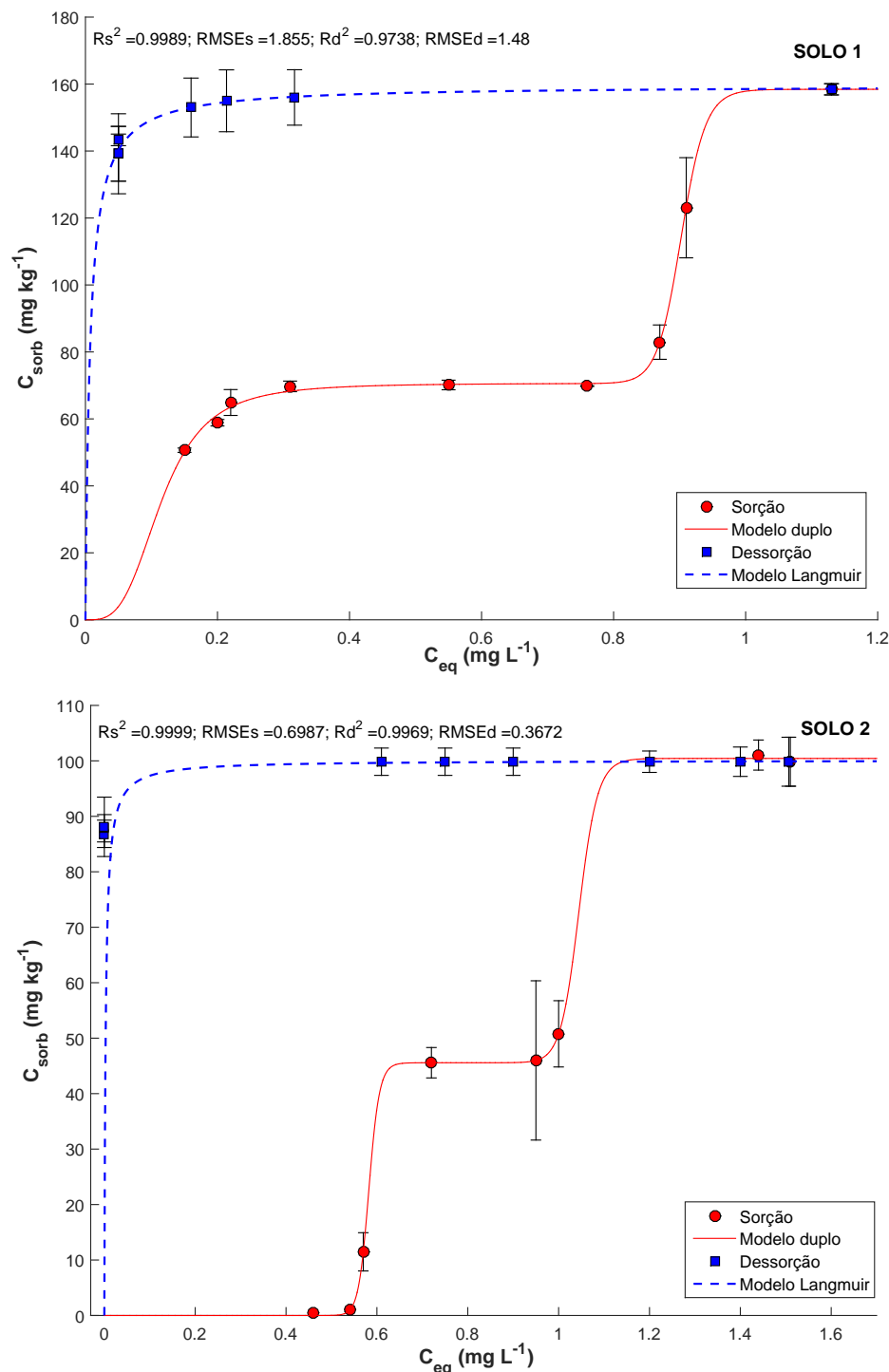
A sorção de P em ambos os solos foi descrita pelas isotermas mostradas na Figuras 5.12 e os dados foram muito bem ajustados utilizando o modelo duplo de Langmuir-Freundlich, com um R² de 0,999 e um baixo RMSE (< 2%) para ambos os solos. A partir dos parâmetros obtidos pelas isotermas, mostrados na Tabela 5.5, é possível estabelecer o comportamento sortivo do P após a liberação lenta no solo. Os valores de b_1 e K_1 demonstram um menor número de sítios de sorção de maior afinidade para o P, relacionados com uma interação de complexo de esfera interna; b_2 e K_2 descrevem um maior número de sítios de sorção de baixa afinidade, caracterizando uma interação do tipo eletrostática de esfera externa. Valores de n acima de 1,0 indicam heterogeneidade. De acordo com Do (1998), quanto maior o n , mais não-linear é a isoterma, e quando n vai aumentando, a sorção vai se aproximando de uma isoterma irreversível, quando a concentração precisa ir a um valor extremamente baixo antes de uma possível dessorção. Os sítios de sorção para ambos os solos são heterogêneos.

Tabela 5.5: Parâmetros obtidos pelas isotermas de sorção-dessorção: K_1 , K_2 , b_1 , b_2 , n_1 e n_2 pelo modelo duplo de Langmuir-Freundlich aplicado na sorção; K_{des} e b_{des} pelo modelo de Langmuir aplicado na dessorção. Índice de histerese (IH) e fator de mobilização (FM) obtido à pela área sob a curva da isoterma de sorção-dessorção

Amostras	K_1	K_2	b_1	b_2	n_1	n_2	K_{des}	b_{des}	IH	FM
Solo 1	8,69	1,11	70,66	87,80	3,38	49,09	145,00	159,60	0,483	0,0124
Solo 2	1,72	0,96	45,57	54,87	50,52	51,25	349,20	100,10	0,547	0,0038

$K_1, K_2, K_{des} - \text{L mg}^{-1}$; $b_1, b_2, b_{des} - \text{mg kg}^{-1}$

Figura 5.12: Isoterma de sorção-dessorção de P do Solo 1 e Solo 2 respectivamente ajustadas pelo modelo duplo de Langmuir-Freundlich e de Langmuir, à temperatura de 22°C. R_s^2 e $RMSE_s$ representa o coeficiente de determinação e o RMSE para a isoterma de sorção. Analogamente, R_d^2 e $RMSE_d$ para dessorção.



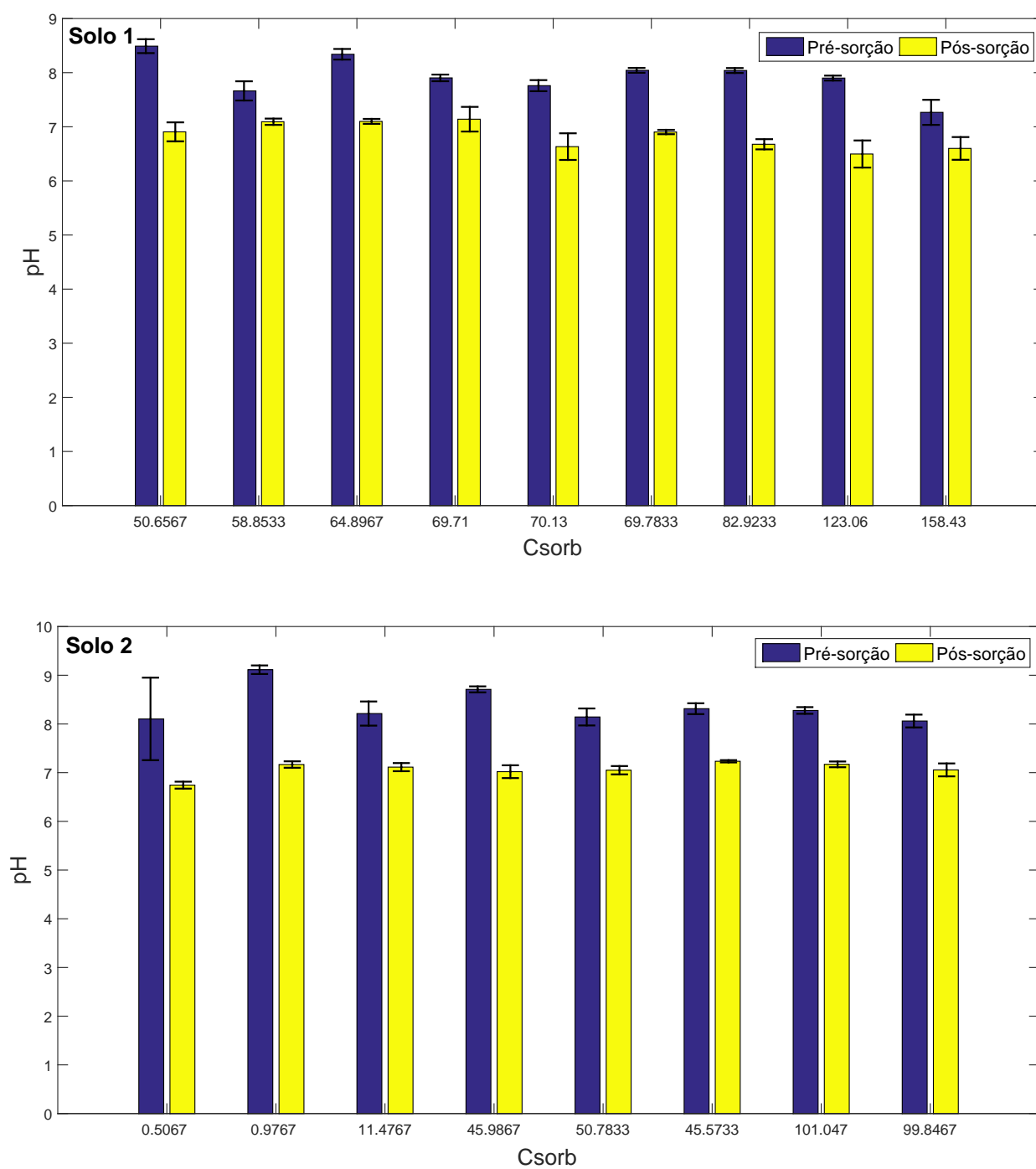
Todos os parâmetros são condizentes com as características de ambos os solos. Em consequência da carga superficial predominante negativa e o ligante ser um ânion ($H_2PO_4^-$ e HPO_4^{2-}), é razoável um maior número de sítios de baixa energia (regiões negativas onde a ligação é eletrostática via carga parcial positiva formada na ligação H-P) e uma sorção

em sítios específicos em componentes do solo com carga variável: óxidos de ferro e regiões específicas na caulinita. Os óxidos de ferro são hidratados superficialmente e os grupos OH expostos são protonados, formando um grupo aquo (H_2O), com carga residual positiva. A protonação também ocorre nos oxihidróxidos de ferro e no grupo $-\text{AlOH}$, presentes na caulinita (ALLEONI; MELLO; ROCHA, 2009). Na sorção de esfera interna de H_2PO_4^- ou HPO_4^{2-} , o grupo $-\text{OH}_2$ desses componentes troca com o ânion, liberando molécula de H_2O para o meio. A sorção pode ser monodentada ou bidentada, dependendo com quantos metais estruturais o ânion se liga (ESSINGTON, 2005). Quando comparadas as sorções de ambos os solos, é evidente que parte da sorção do P ocorra em componentes de carga variável. O Solo 1 de característica argilosa possui mais minerais de ferro e contribuição da caulinita, resultando em uma capacidade máxima de sorção (b_1+b_2) de $158,46 \text{ mg kg}^{-1}$. O Solo 2, arenoso, resultou em uma capacidade máxima de sorção de $100,44 \text{ mg kg}^{-1}$, devido à menor contribuição de minerais de ferro e à existência de sítios já ocupados por P, como observado na Tabela 5.2. O Solo 2 possui o dobro de P disponível em relação ao Solo 1.

O pH monitorado nos estágios de pré e pós sorção reforça o mecanismo de sorção. A Figura 5.13 mostra a variação de pH para ambos os solos. Utilizando o teste Anova foi observada diferença significativa ($p < 0,05$) em ambos os estágios pré- e pós-sorção para todos os pontos. O pH pré-sorção representa o próprio pH da solução de P liberada pela HTCP. A diminuição do pH pós-sorção sugere uma maior sorção de HPO_4^{2-} em detrimento de H_2PO_4^- , devido ao equilíbrio químico estabelecido na solução; conforme há a diminuição de espécies HPO_4^{2-} , o equilíbrio se desloca na formação de mais HPO_4^{2-} , e conseqüentemente aumenta a concentração de H_3O^+ pela dissociação de H_2PO_4^- . Esse processo ocorre até estabelecer um novo equilíbrio, quando o pH se mantém em uma faixa de 7,00 a 6,50, contribuindo para a disponibilidade de P, mesmo após a sorção.

O P após sorvido, praticamente não desorve e não há alteração no pH. Isso pode ser confirmado pela isoterma de desorção e pelos resultados de *IH* e *FM*, mostrados na Tabela 5.5. O *IH* demonstra uma alta irreversibilidade de sorção associado a um baixo *FM*, indicando mobilidade limitada de P após a sorção. A sorção de esfera interna contribui com esse resultado, devido a uma maior energia de interação sorvente-sorvato (*K*), dificultado a mobilidade do P no solo. O P móvel possivelmente é o P sorvido como ligante de esfera externa, disponível para as plantas.

Figura 5.13: pH pré e pós sorção para o Solo 1 e Solo 2 respectivamente



6 CONCLUSÃO

As diferenças físicas e químicas das amostras de solo analisadas permitiram compreender os processos de sorção-dessorção após a liberação do P. A interação de espécies disponíveis H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} com a estrutura lamelar da HTC pôde ser observada a partir do aumento do espaço basal na DRX e de bandas características $-\text{P}-\text{O}$ e $-\text{P}-\text{OH}$ no IR, caracterizando o material reconstruído.

A liberação lenta do P para a solução do solo ocorreu para ambos os solos estudados de forma similar. Na solução do Solo 1 praticamente não houve influência de partículas maiores que $0.22 \mu\text{m}$, óxidos e oxihidróxidos de ferro e argilominerais presentes no solo, reforçando a hipótese de que o processo ocorre principalmente por troca aniônica. É importante destacar uma regularidade na liberação lenta, descrita pelo teste de Tuckey. Adicionalmente, a permanência do pH na faixa de 7,5 a 8,5 favoreceu a coexistência das espécies de P disponíveis para as plantas. Na solução do Solo 2 o comportamento de liberação foi igual para todas as filtragens apesar da irregularidade no período de 72 horas na solução sem filtrar.

HTCP se mostrou mais eficaz na liberação de P quando comparado ao fertilizante comercial de liberação rápida devido a uma melhor condição de pH do solo. Enquanto o MAP acidifica o meio e permite a sorção de P na superfície de minerais de óxidos e oxihidróxidos de ferro, a HTCP aumenta o pH e disponibiliza as formas de P. Dessa forma, a perda de P para os minerais de ferro é evitada. Entretanto, para solos com pouca contribuição de troca aniônica, o P é liberado de forma muito lenta e o aumento de pH a valores maiores que 8,0 pode contribuir também para a indisponibilidade de P.

O estudo cinético demonstrou a troca iônica como o mecanismo de liberação de P, em consequência da melhor adequação do modelo de difusão intrapartícula aos dados para o solo de característica argilosa. Para o solo arenoso, prevaleceram os processos dessortivos, descritos pelo modelo de 2ª ordem; em ambos os solos, a liberação é mais rápida nos primeiros períodos e mais lenta nos tempos seguintes, devido a diferentes formas de ligação das espécies de P com a hidrotalcita.

Após a liberação lenta de P pela HTCP, a espécie sorve em dois tipos de sítios de sorção: em componentes de carga variável no solo formando complexo de esfera interna, e em sítios de carga total do solo, formando complexo de esfera externa. No processo sorção-dessorção,

o pH se mostrou como uma variável importante, e embora o P sorvido no complexo de esfera interna não desorva facilmente no equilíbrio estabelecido, a faixa de pH produzida na pós-sorção permite a disponibilidade de P para as plantas. Além disso há um maior número de sítios para ambos os solos de menor afinidade, permitindo a fácil extração de P pelas plantas.

A HTCP se mostrou importante para a produção de fertilizante de liberação lenta de P, disponibilizando de forma cadenciada espécies disponíveis de P para as plantas em função da regulação do pH do meio.

Referências

ABELLÓ, S.; MEDINA, F.; TICHIT, D.; PÉREZ-RAMÍREZ, J.; GROEN, J. C.; SUEIRAS, J. E.; SALAGRE, P.; CESTEROS, Y. Aldol condensations over reconstructed mg - al hydrotalcites: Structure - activity relationships related to the rehydration method. *Chem. Eur. J.*, v. 11, p. 728 – 739, 2005.

ALLEONI, L. R. F.; MELLO, J. W. V.; ROCHA, W. S. D. Equilíbrio químico das reações no solo. In: SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO. *Química e mineralogia do Solo Parte 2 - Aplicação*. 1. ed. Viçosa, 2009. cap. 12, p. 69 – 131.

ALMEIDA, R. F.; SOUSA, Q.; ISABEL, D.; MARTINS, F. P.; MACHADO, H. A.; MIKHAEL, J. E. R.; BORGES, E. N.; WENDLING, B. Cation availability and electrochemical conditions in oxisols modified by land use and management systems in the region of triângulo mineiro - brazil. *African Journal of Agricultural Research, Academic Journals*, v. 9, n. 14, p. 1124 –1129, 2014.

ATKINS, P.; PAULA, J. de. *Físico-Química*. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

AZADI, A.; BAGHERNEJAD, M. Application of kinetic models in describing soil phosphorus release and relation with soil phosphorus fractions across three soil toposequences of calcareous soil. *Eurasian Soil Science*, v. 52, n. 7, p. 778 – 792, 2019.

AZEEM, B.; KUSHAARI, K.; MAN, Z. B.; BASIT, A.; THANH, T. H. Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. *Journal of Controlled Release*, v. 181, n. 1, p. 11 – 21, 2014.

BELLOTTO, M.; REBOURS, B.; CLAUSE, O.; LYNCH, J.; BAZIN, D.; ELKAÏM, E. A reexamination of hydrotalcite crystal chemistry. *Journal of Physical Chemistry*, v. 100, n. 20, p. 8527 – 8534, 1996.

BENÍCIO, L. P. F.; EULÁLIO, D.; AES, L. M. G.; PINTO, F. G.; COSTA, L. M.; TRONTO, J. Layered double hydroxides as hosting matrices for storage and slow release of phosphate analyzed by stirred-flow method. *Materials Research*, v. 21, n. 6, p. 1–13, 2018.

BERNARDO, M. P.; GUIMARÃES, G. G.; MAJARON, V. F.; RIBEIRO, C. Controlled release of phosphate from layered double hydroxide structures: Dynamics in soil and application as smart fertilizer. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 6, n. 4, p. 5152 – 5161, 2018.

BERNARDO, M. P.; MOREIRA, F. K. V.; COLNAGO, L. A.; RIBEIRO, C. Physico - chemical assessment of [Mg-Al-PO₄]-LDHs obtained by structural reconstruction in high concentration of phosphate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 497, p. 53 – 62, 2016.

BOLTZ, D. F.; MELLON, M. G. Spectrophotometric determination of phosphorous as molybdiphosphoric acid. *Analytical Chemistry*, v. 20, n. 8, p. 749 – 751, 1948.

CARLINO, S. The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: a critical evaluation and review of the different methods. *Solid State Ionics*, v. 98, p. 73 – 84, 1997.

- CAVANI, F.; TRIFIRO, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite - type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, v. 11, p. 173 – 301, 1991.
- CERTINI, G.; UGOLINI, F. C. An updated, expanded, universal definition of soil. *Geoderma*, v. 192, p. 378 – 379, 2013. ISSN 0016-7061.
- CHEN, J.; LÜ, S.; ZHANG, Z.; X, Z.; LI, X.; NING, P.; M, L. Environmentally friendly fertilizers: A review of materials used and their effects on the environment. *Science of the Total Environment*, v. 613 - 614, p. 829 – 839, 2018.
- CHISLOCK, M. F.; DOSTER, E.; ZITOMER, R. A.; WILSON, A. E. *Eutrophication: Causes, Consequences, and Controls in Aquatic Ecosystems*. 2013. Disponível em: <<https://www.nature.com>>.
- COLTHUP, N. B.; LAWRENCE, H. D.; WIBERLEY, S. E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. 3. ed. San Diego: Academic Press, 1990.
- CONAMA. *Resolução No. 420, 28 de dezembro de 2009*. Brasília, 2009.
- CONCEIÇÃO, L.; PERGHER, S. B. C. Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcita para a remoção de contaminantes aniônicos em água. *Quim. Nova*, v. 30, n. 5, p. 1077 – 1081, 2007.
- CONSTANTINO, L. V.; QUIRINO, J. N.; ABRÃO, T.; PARREIRA, P. S.; URBANO, A.; SANTOS, M. J. Sorption - desorption of antimony species onto calcined hydrotalcite: Surface structure and control of competitive anions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 344, p. 649 – 656, 2018.
- CORDELL, D.; NESET, T. S. S. Phosphorus vulnerability: A qualitative framework for assessing the vulnerability of national and regional food systems to the multidimensional stressors of phosphorus scarcity. *Glob. Environ. Chang. Human Policy Dimens*, v. 24, p. 108 – 122, 2014.
- COSTA, A. C. S.; BIGHAM, J. M. Óxido de ferro. In: SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO. *Química e mineralogia do solo*. 1. ed. Viçosa, MG, 2009. cap. 8, p. 505– 572.
- CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplo lamelares: Síntese, estrutura, propriedade e aplicações. *Química Nova*, v. 21, n. 20, p. 8527 – 8534, 1997.
- DO, D. *Adsorption analysis - equilibria and kinetics*. London: Imperial College Press, 1998.
- EMBRAPA. *Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais*. 1. ed. Av. Soldado Passarinho, 303 - Fazenda Chapadão CEP 13070-115 Campinas, SP, Novembro 2010.
- EMBRAPA. *Manual de Métodos de Análise de Solo*. 3. ed. Rio de Janeiro, 2017.
- ESSINGTON, M. E. *Soil and water chemistry: an integrative approach*. [S.l.]: CRC press, 2005.
- EVERAERT, M.; WARRINNIER, R.; BAKEN, S.; GUSTAFSSON, J. P.; De Vos, D.; SMOLDERS, E. Phosphate-exchanged mg-al layered double hydroxides: A new slow release phosphate fertilize. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 4, n. 8, p. 4280 – 4287, 2016.

- FAO. *Fertilizer consumption (kilograms per hectare of arable land)*. 2018. Disponível em: <<https://data.worldbank.org/indicator/AG.CON.FERT.ZS>>.
- FROST, R. L.; MARTENS, W.; WILLIAMS, P. A.; KLOPROGGE, J. T. Raman and infrared spectroscopic study of the vivianite-group phosphates vivianite, baricite and bobierite. *Mineralogical Magazine*, v. 66, n. 6, p. 1063 – 1073, 2002.
- FROST, R. L.; MUSUMECI, A. W.; ADEBAJO, M. O.; MARTENS, W. Using thermally activated hydrotalcite for the uptake of phosphate from aqueous media. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 89, n. 1, p. 95 – 99, 2007.
- GALUNIN, E.; FERRETI, J.; ZAPELINI, I.; VIEIRA, I.; TARLEY, C. T. T.; T, A.; SANTOS, M. J. Cadmium mobility in sediments and soils from a coal mining area on Tibagi river watershed: Environmental risk assessment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 265, p. 280 – 287, 2014.
- GATIBONI, L. C. *Disponibilidade de formas de fósforo do solo às plantas*. 1- 247 p. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2003.
- GOING, J. E.; EISENREICH, S. J. Spectrophotometric studies of reduced molybdoantimonylphosphoric acid. *Analytical Chimica Acta*, v. 70, p. 95 – 106, 1974.
- HARGIS, L. G. A spectrophotometric reaction rate method for determination of bismuth using a dimeric heteropolymolybdate. *Analytical Chemistry*, v. 41, n. 4, p. 597 – 600, 1969.
- HAYES, M. H. B.; BOLT, G. H. Soil colloids and the soil solution. In: NATO ASI SERIES. *Interactions at the Soil Colloid - Soil Solution Interface*. 1. ed. Gante - Bélgica, 1991. cap. 1, p. 1 – 35.
- HO, Y. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, v. 136, p. 681 – 689, 2006.
- HOSSEINPUR, A. R.; BIABANAKI, F. S. Impact of fertilizer phosphorus application on phosphorus release kinetics in some calcareous soils. *Environ Geol*, v. 56, p. 1065 – 1069, 2009.
- ISHERWOOD, K. F. *Mineral Fertilizer Use and the Environment*. 1. ed. Paris: IFA, 2000.
- JALALI, M.; ZINLI, N. A. M. Kinetics of phosphorus release from soils under different land use in Iran. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, v. 174, p. 38 – 46, 2011.
- JASTRZEBSKI, W.; SITARZ, M.; ROKITA, M.; BULAT, K. Infrared spectroscopy of different phosphates structures. v. 79, p. 722 – 727, 2011.
- JAYASUMANA, C.; FONSEKA, S.; FERNANDO, A.; JAYALATH, K.; AMARASINGHE, M.; SIRIBADDANA, S.; GUNATILAKE, S.; PARANAGAMA, P. Phosphate fertilizer is a main source of arsenic in areas affected with chronic kidney disease of unknown etiology in Sri Lanka. *SpringerPlus*, v. 4, n. 1, p. 1 – 8, 2015.
- JUNG, K. W.; HWANG, M. J.; AHN, K. H.; OK, Y. S. Kinetic study on phosphate removal from aqueous solution by biochar derived from peanut shell as renewable adsorptive media. *Inte. J. Environ. Sci. Technol*, v. 12, p. 3363 – 3372, 2015.
- KANG, M. R.; LIM, H. M.; LEE, S. C.; KIM, K. J. *Layered Double Hydroxide and its anion exchange capacity*. 2005. Disponível em: <<https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=2997>>.

- KLÄHN, M.; MATHIAS, G.; KÖTTING, C.; NONELLA, M.; SCHLITTER, J.; GERWERT, K.; TAVAN, P. Ir spectra of phosphate ions in aqueous solution: Predictions of a dft / mm approach compared with observations. *J. Phys. Chem. A*, v. 108, n. 29, p. 6186 – 6194, 2004.
- KLEIN, C.; AGNE, S. A. A. Fósforo: de nutriente à poluente! *Rev. Elet. em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, v. 21, n. 8, p. 1713 – 1721, 2016.
- KOMARNENI, S.; NEWALKAR, B. L.; LI, D.; GHEYI, T.; LOPANO, C. L.; HEANEY, P. J.; POST, J. E. Anionic clays as potential slow-release fertilizers: Nitrate ion exchange. *Journal of Porous Materials*, v. 10, n. 4, p. 243 – 248, 2003.
- KRIVOVICHEV, S.; YAKOVENCHUK, V.; ZHITOVA, E. Natural double layered hydroxides: Structure, chemistry, and information storage capacity. In: SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG. *Minerals as Advanced Materials II*. 3. ed. Berlin, 2011. p. 87 – 102.
- LEENAARS, J. *Soils and Food Security*. 2018. Disponível em: <<https://www.isric.org/utilise/global-issues/food-security>>.
- LI, B.; HE, J.; EVANS, D. G.; DUAN, X. Inorganic layered double hydroxides as a drug delivery system - intercalation and in vitro release of fenbufen. *Applied Clay Science*, v. 27, p. 199 – 207, 2004.
- LIMOUSIN, G.; GAUDET, J. P.; CHARLET, L.; SZENKNECT; BARTHÈS, V.; KRIMISSA, M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, v. 22, p. 249 – 275, 2007.
- LIU, L. S.; KOST, J.; FISHMAN, M. L.; HICKS, K. B. A review: Controlled release systems for agricultural and food applications. *ACS Symposium Series*, v. 992, p. 265 – 281, 2008.
- LOPES, A. S. *Manual internacional de fertilidade do solo*. 2. ed. Piracicaba, SP, 1998.
- LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G. Fertilidade do solo e produtividade agrícola. In: SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO. *Fertilidade do Solo*. 1. ed. Viçosa, 2007. cap. 1, p. 42 – 45.
- LÜ, S.; FENG, C.; GAO, C.; WANG, X.; XU, X.; BAI, X.; GAO, N.; LIU, M. Multifunctional environmental smart fertilizer based on l -aspartic acid for sustained nutrient release. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 64, n. 24, p. 4965 – 4974, 2016.
- McBRIDE, M. B.; SPIERS, G. Trace elements content of selected fertilizers and dairy manures as determined by icp-ms. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v. 32, p. 139 – 156, 2001.
- McGILL, W. B.; COLE, C. V. Comparative aspects of cycling of organic c, n, s and p through soil organic matter. *Geoderma*, v. 26, p. 267 – 286, 1981.
- MELLO, J. W. V.; PEREZ, D. V. Equilíbrio químico das reações no solo. In: SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO. *Química e mineralogia do Solo Parte 1 - Conceitos básicos*. 1. ed. Viçosa, 2009. cap. 3, p. 151 – 249.
- MENDES, A. M. S.; OLSZEWSKI, N.; SILVA, F. N.; MENDES, R. L.; BRITO, L. T. L. Impactos ambientais causados pelo uso de fertilizantes agrícolas. In: EMBRAPA SEMIÁRIDO. *Cápitulo em livro científico (ALICE)*. Petrolina, 2010. cap. 3, p. 55 – 99.

- MENGEL, K. Plant nutrients and soil science. In: WILEY-VHC VERLAG GMBH & CO. KGAA. *Ullmann's Agrochemicals*. 1. ed. Weinheim, 2007. cap. 2, p. 7 – 28.
- MISHRA, G.; DASH, B.; PANDEY, S. Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. *Applied Clay Science*, Elsevier, v. 153, p. 172 – 186, 2018.
- MIYATA, S. Physico - chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition. *Clays and Clay Minerals*, v. 28, n. 1, p. 50 – 56, 1980.
- MURPHY, J.; RILEY, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, v. 27, p. 31 – 36, 1962.
- NOVAIS, F. R.; SMYTH, T.; NUNES, F. N. Fósforo. In: SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO. *Fertilidade do Solo*. 1. ed. Viçosa, 2007. cap. 8, p. 471 – 551.
- OOKUBO, A.; OOI, K.; HAYASHI, H. Preparation and phosphate ion-exchange properties of a hydrotalcite-like compound. *Langmuir*, American Chemical Society, v. 9, n. 5, p. 1418 – 1422, 1993.
- RAHMAN, A.; AL-DEYAB, S. S. Structure, characterization and application of ni hydrotalcite as solid base catalysts for organic transformations. *Journal of the Chilean Chemical Society*, v. 56, n. 1, p. 598 – 600, 2011.
- RAIJ, B. V. *Avaliação de fertilidade do solo*. 2. ed. Piracicaba: Instituto de Potassa & Fosfato, 1983.
- RAYNER-CHANHAM, G.; OVERTON, T. *Descriptive Inorganic Chemistry*. 5. ed. New York: Clancy Marshall, 2010.
- REICHLER, W. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). *Solid State Ionics*, v. 22, n. 1, p. 135 – 141, 1986.
- REINIGER, L. R. S.; WIZNIEWSKY, J. S.; KAUFMANN, M. P. *Princípios da Agroecologia*. 1. ed. Santa Maria: Editora da UFSM, 2017.
- ROBA, T. B. Review on: The effect of mixing organic and inorganic fertilizer on productivity and soil fertility. *OALib*, v. 05, n. 06, p. 1 – 11, 2018.
- ROUQUEROL, E.; ROUQUEROL, J.; SING, K. *Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications*. 1. ed. France: Academic Press, 1999.
- ROY, A.; FORANO, C.; MALKI, E. K.; BESSE, J. Anionic clays: Trends in pillaring chemistry. In: SPRINGER SCIENCE + BUSINESS MEDIA NEW YORK. *Expand Clays and Other Microporous Solids*. 2. ed. New York, 1992. cap. 7, p. 108 – 169.
- RUTTENBERG, K. C. Phosphorus cycle. *Encyclopedia of Ocean Sciences*, p. 401 – 412, 2018.
- SALOMÃO, R.; MILENA, L. M.; WAKAMATSU, M. H.; PANDOLFELLI, V. C. Hydrotalcite synthesis via co-precipitation reactions using MgO and Al(OH)₃ precursors. *Ceramics International*, v. 37, n. 8, p. 3063 – 3070, 2011.
- SANYAL, S. K.; DATTA, S. K. D. Chemistry of phosphorus transformations in soil. In: _____. *Advances in Soil Science*. 1. ed. USA: Springer-Verlag New York, 1991. v. 16, cap. 1, p. 1 – 120.

- SATO, T.; FUGITA, H.; ENDO, T.; SHIMADA, M.; TSUNASHIMA, A. Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties. *Reactivity of Solids*, v. 5, p. 219 – 228, 1988.
- SATO, T.; WAKABAYASHI, T.; SHIMADA, M. Adsorption of various anions by magnesium aluminum oxide ($Mg_{0.7}Al_{0.3}O_{1.15}$). *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, American Chemical Society, v. 25, n. 1, p. 89 – 92, 1986.
- SAVCI, S. Investigation of effect of chemical fertilizers on environment. *APCBEE Procedia*, v. 1, p. 287 – 292, 2012.
- SCHERER, H. W. Introduction. In: WILEY-VHC VERLAG GMBH & CO. KGAA. *Ullmann's Agrochemicals*. 1. ed. Weinheim, 2007. cap. 1, p. 5 – 6.
- SCHINDLER, D. W. Recent advances in the understanding and management of eutrophication. *Limnology and Oceanography*, v. 51, p. 356 – 363, 2006.
- SHAVIV, A. Advances in controlled-release fertilizers. v. 71, p. 1 – 49, 2001.
- SOUSA, D. N. G.; MIRANDA, L. N.; OLIVERIA, S. A. Acidez do solo e sua correção. In: SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO. *Fertilidade do Solo*. 1. ed. Viçosa, 2007. cap. 5, p. 205 – 274.
- SPARKS, D. L. *Kinetics of Soil Chemical Processes*. USA: Academic Press, 1989.
- SPARKS, D. L. *Environmental Soil Chemistry*. 2. ed. USA: Academic Press, 2003.
- STAFF, S. S. *Keys to Soil Taxonomy*. 11. ed. Whashington, D.C: Government Printing Office, 2010.
- TOLEDO, T. V.; BELLATO, C. R.; ROSÁRIO, R. H.; NETO, J. O. M. Adsorção de arsênio (v) pelo compósito magnético hidrotalcita - óxido de ferro. *Quim. Nova*, v. 34, n. 4, p. 561 – 567, 2011.
- TRENKEL, M. E. *Slow - and Controlled - Release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutriente Use Efficiency in Agriculture*. 2. ed. Paris: IFA, 2010.
- VIETS, F. G. Fertilizers and the efficient use of water. *Advances in Agronomy*, v. 14, p. 223 – 264, 1962.
- WALKLEY, A.; BLACK, I. An examination of the degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci*, v. 37, p. 29 – 38, 1934.
- WANG, Z.; WANG, E.; GAO, L.; XU, L. Synthesis and properties of mg_2al layered double hydroxides containing 5-fluorouracil. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 178, n. 3, p. 736 – 741, 2005.
- WIEGAND, M. C.; PIEDRA, J. I. G.; ARAÚJO, J. C. Vulnerabilidade à eutrofização de dois lagos tropicais de climas úmidos (Cuba) e semiárido (Brasil). *Eng Sanit Ambient*, v. 21, n. 2, p. 415 – 424, 2016.
- WU, L.; LIU, M. Slow-release potassium silicate fertilizer with function of superabsorbent and water retention. *Ind. Eng. Chem. Res*, v. 46, p. 6494 – 6500, 2007.
- YAMAZAKI, I. M.; GERALDO, L. P. Uranium content in phosphate fertilizers commercially produced in brazil. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 59, n. 2, p. 133 – 136, 2003.

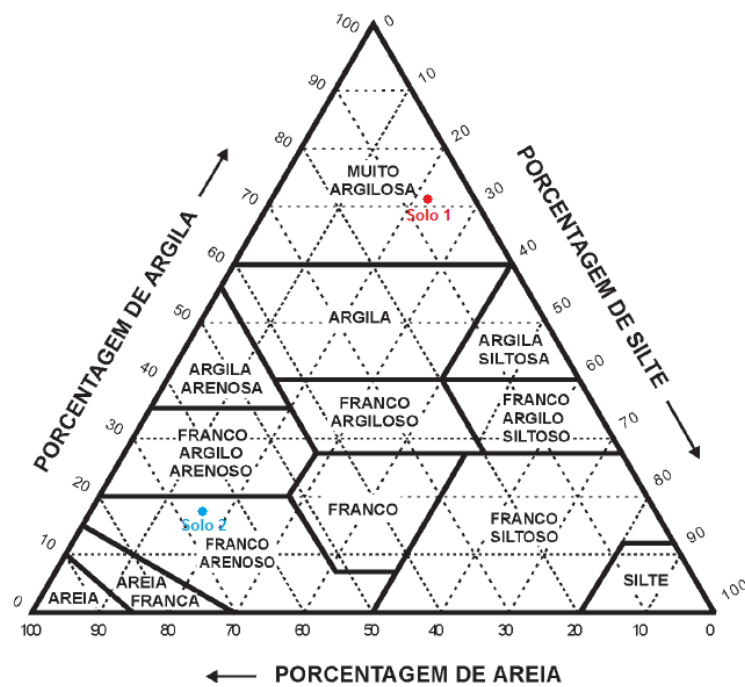
ZHU, Y.; ZHU, R.; CHEN, Q.; LAIPAN, M.; ZHU, J.; XI, Y.; HE, H. Calcined mg/al layered double hydroxides as efficient adsorbents for polyhydroxy fullerenes. *Applied Clay Science*, v. 151, p. 66 – 2, 2018.

Apêndice A – Apêndice 1

Tabela A.1: Concentração das espécies químicas nas amostras de solo em $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$

Amostra	$[\text{Ca}^{2+}]$	$[\text{Mg}^{2+}]$	$[\text{Al}^{3+}]$	$[\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}]$	$[\text{K}^+]$	$[\text{Na}^+]$
Solo 1	8,63($\pm 0,079$)	1,61($\pm 0,062$)	0,03($\pm 0,000$)	4,32($\pm 0,037$)	0,94 ($\pm 0,032$)	0,00($\pm 0,000$)
Solo 2	7,06($\pm 0,083$)	2,53($\pm 0,074$)	0,04($\pm 0,005$)	3,74($\pm 0,070$)	0,16 ($\pm 0,010$)	0,0018($\pm 0,0002$)

Figura A.1: Diagrama textural do solo de acordo com a Sociedade Brasileira de Ciência do Solo



Fonte: Adaptado de (LOPES, 1998)

Figura A.2: PCZ das amostras de solo: (A) Solo 1; (B) Solo 2. Variação da concentração de HCl e KOH em $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ em função do pH em diferentes concentrações de KCl apresentadas em vermelho, azul e verde. A intersecção das curvas identifica o pH no PCZ em 2,97 para ambos os solos

