

**UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS - UNISINOS
UNIDADE ACADÊMICA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL
NÍVEL MESTRADO**

MAURÍCIO GAMMERTT RÖHNELT

**RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO DE EFLUENTE LÍQUIDO DE PARBOILIZAÇÃO
DE ARROZ E AVALIAÇÃO COMO POTENCIAL FERTILIZANTE DE LIBERAÇÃO
LENTA A PARTIR DE NANOCOMPÓSITO À BASE DE NANOMATERIAIS
LAMELARES E BIOPOLÍMEROS**

São Leopoldo

2022

MAURÍCIO GAMMERTT RÖHNELT

**RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO DE EFLUENTE LÍQUIDO DE PARBOILIZAÇÃO
DE ARROZ E AVALIAÇÃO COMO POTENCIAL FERTILIZANTE DE LIBERAÇÃO
LENTA A PARTIR DE NANOCOMPÓSITO À BASE DE NANOMATERIAIS
LAMELARES E BIOPOLÍMEROS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS.

Orientadora: Profa. Dra. Luciana Paulo Gomes

Coorientadora: Profa. Dra. Janice da Silva

São Leopoldo

2022

R734r Röhnelt, Maurício Gammertt.
Recuperação de fósforo de efluente líquido de
parboilização de arroz e avaliação como potencial
fertilizante de liberação lenta a partir de nanocompósito à
base de nanomateriais lamelares e biopolímeros / Maurício
Gammertt Röhnelt. – 2022.
185 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Vale do Rio
dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Civil, 2022.

“Orientadora: Profa. Dra. Luciana Paulo Gomes
Coorientadora: Profa. Dra. Janice da Silva.”

1. Agricultura. 2. Biopolímeros. 3. Fertilizantes de
liberação lenta. 4. Hidróxidos duplos lamelares. 5.
Recuperação de fósforo. I. Título.

CDU 624

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Bibliotecária: Silvana Dornelles Studzinski – CRB 10/2524)

RESUMO

A desenfreada taxa de crescimento demográfico nas últimas décadas tem demandado uso exacerbado de fertilizantes no setor agropecuário para suprir demanda alimentícia global, acarretando o esgotamento de recursos naturais e impactos ambientais negativos tais como a eutrofização. Neste contexto, objetivou-se na presente pesquisa sintetizar nanocompósito de hidrogel de alginato (ALG) e álcool polivinílico (PVA) incorporados com hidróxidos duplos lamelares (HDL) à base de escória de aciaria, avaliando sua eficiência na recuperação de fósforo de efluente de lavagem de arroz parboilizado, e potencial uso como fertilizante de liberação lenta. A síntese dos HDL foi realizada pelo método de coprecipitação em pH variável até valor de 12, resultando em dois grupos amostrais: HDL-12-25 (pH=12, T= 25°C) e HDL-12-65 (pH=12, T=65°C). Os HDL foram caracterizados por FRX, EDX, MEV, DRX e BET. Verificou-se nestes maior concentração de cátions de cálcio e ferro, sendo a fase cristalina majoritária similar a hidróxido de ferro e cálcio ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_{1,15}\text{O}_{4,6}(\text{OH})_{7,4}$) (35,2%). Posteriormente, os nanocompósitos foram formados com 8% (m/v) dos HDL em ALG-PVA (concentração de 1% [m/v] e 0,5% [m/v]), e submetidos a ensaio de adsorção em batelada (24h, 25°C e 125 rpm, dosagem de adsorvente de 3 g.L⁻¹ a 11 g.L⁻¹). Constatou-se que a amostra de HDL-12-25 apresentou tanto características texturais (área superficial de 87,084±4,919 m²/g) e morfológicas (cristais regulares com dimensões de 168 ± 45 nm) mais favoráveis, quanto melhor desempenho na recuperação de fósforo (91,33±0,70%) de efluente diluído (fator de 1:10, C₀= 10 mg.L⁻¹) ao ser incorporado em ALG-PVA. O perfil de isoterma foi considerado favorável, estando os modelos de Langmuir e Freundlich consistentes aos resultados (R²> 0,9). A capacidade máxima de adsorção (q_{máx}) calculada assumiu valor médio de 1,583 mg.g⁻¹, aderente as pesquisas referenciadas sobre o tema. Por fim, ao submeter a amostra ALG-PVA-HDL-12-25 a ensaio cinético de liberação de fósforo, se verificou liberação de 95,36% ao longo de 14 dias, sugerindo curva linear de liberação. Portanto, evidenciou-se promissora tecnologia de recuperação e liberação controlada de fósforo, tornando-se uma alternativa para suprir a demanda global por fertilizantes bem como diminuir o esgotamento de recursos naturais tais como rochas fosfáticas.

Palavras-chave: Agricultura. Fertilizantes de Liberação Lenta. Hidróxidos Duplos Lamelares. Biopolímeros. Recuperação de Fósforo.

ABSTRACT

The rampant rate of population growth in recent decades has demanded an exacerbated use of fertilizers in the agricultural sector to meet global food demand, leading to the depletion of natural resources and negative environmental impacts such as eutrophication. In this context, the objective of this research was to synthesize a nanocomposite of alginate hydrogel (ALG) and polyvinyl alcohol (PVA) incorporated with layered double hydroxides (LDH) based on steel slag, evaluating its efficiency in the recovery of phosphorus from washing effluent of parboiled rice, and potential use as a slow-release fertilizer. LDH synthesis was performed by the coprecipitation method in variable pH up to a value of 12, resulting in two groups of samples of LDH-12-25 (pH=12, T= 25°C) and LDH-12-65 (pH= 12, T=65°C). The LDH was characterized by the FRX, EDX, SEM, DRX, and BET techniques. A higher concentration of calcium and iron cations was found in these, with the majority crystalline phase being iron and calcium hydroxysilicate-like compound ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_{1,15}\text{O}_{4,6}(\text{OH})_{7,4}$) (35.2%). Subsequently, the nanocomposites were formed with 8% (m/v) of LDH in ALG-PVA (concentration of 1% [m/v] and 0.5% [m/v]) and submitted to an adsorption batch test. (24h, 25°C, and 125 rpm, adsorbent dosage from 3 gL⁻¹ to 11 gL⁻¹). It was found that the LDH-12-25 sample presented both textural (surface area of 87.084±4.919 m²/g) and morphological characteristics (regular crystals with dimensions of 168 ± 45 nm) more favourable, the better performance in phosphorus recovery (91.33±0.70%) of diluted effluent (factor 1:10, C₀= 10 mg.L⁻¹) when incorporated in ALG-PVA. The isotherm profile was considered favourable, with the Langmuir and Freundlich models being consistent with the results (R²> 0.9). The maximum adsorption capacity calculated assumed an average value of 1.583 mg. g⁻¹, following worldwide research cited in this work. Finally, when the sample ALG-PVA-LDH-12-25 was submitted to a kinetic test of phosphorus release, a release of 95.36% was verified over 14 days of testing, suggesting a linear release curve. Therefore, it was evidenced a promising technology of phosphorus recovery with controlled release, becoming an alternative to supply the global demand for fertilizers as well as decreasing natural resources depletion such as phosphate rocks.

Keywords: Agriculture. Slow-release Fertilizers. Layered Double Hydroxides. Biopolymers. Phosphorus Recovery.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação simplificada de fertilizantes de liberação lenta e controlada (SRF e CRF).	43
Figura 2 – Representação estrutural de hidróxidos duplos lamelares, simbolizado pelo mineral Brucita (argilas aniônicas).....	44
Figura 3 – Representação estrutural de argila catiônica, simbolizada pelo mineral de Esmectita.....	44
Figura 4 – Padrões de Liberação de nutrientes aplicados à fertilizantes comerciais revestidos por poliolefinas (Meister®).	46
Figura 5 – Processo simplificado e esquematizado de síntese de HDL.....	61
Figura 6 – Exemplo gráfico de fração percentual de nutriente acumulada pelo tempo de ensaio.....	68
Figura 7 - Formas típicas de isotermas de adsorção.	74
Figura 8 – Tipos de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio.	79
Figura 9 - Geração específica de coprodutos e resíduos (kg/t aço bruto).....	83
Figura 10 - Aplicação de agregados siderúrgicos de aciaria no Brasil em 2017.	85
Figura 11 – Mitigação de gases do efeito estufa a partir do uso de escórias como insumo agrícola.	86
Figura 12 - Etapas metodológicas da pesquisa.....	89
Figura 13 – Digestão ácida de escória micronizada em solução de HCl 3M.....	92
Figura 14 – Filtração da solução resultante da digestão, separando a fase de sílica gel hidratada da solução de cátions.	92
Figura 15 – Coprecipitação de hidróxidos duplos lamelares.	93
Figura 16 - Solução após envelhecimento (à esquerda) e gel constituinte dos HDL após lavagem (à direita).....	94
Figura 17 – Moagem dos hidróxidos duplos lamelares.	94
Figura 18 - Mistura e formação de hidrogel de ALG e PVA.	96
Figura 19 – Incorporação de HDL em matriz biopolimérica.	97
Figura 20 – Sistema aplicado para formação de <i>beads</i> de HDL-ALG-PVA.	98
Figura 21 – Formação de <i>beads</i> de nanocompósito de HDL-ALG-PVA).	99
Figura 22 - <i>Beads</i> formados após cura do hidrogel e lavagem em água deionizada.	99
Figura 23 – Unidade COOPERJA de beneficiamento de Arroz.....	105

Figura 24 – Coleta do efluente líquido na saída do reator de parboilização.....	106
Figura 25 – Aparato de ensaio de estudo cinético de liberação de fósforo.	110
Figura 26 – Faixas ótimas de pH para formação de alguns HDL.	112
Figura 27 – Imagem microscópica representativa de amostra HDL-12-25.	125
Figura 28 - Imagem microscópica representativa de amostra HDL-12-65.	125
Figura 29 – Imagem microscópica representativa de nanocompósito sintetizado na forma de <i>bead</i> (30x).	127
Figura 30 – Imagem microscópica de morfologia interna do nanocompósito (10.000x).	128
Figura 31 – Isotermas de Adsorção de N ₂ obtidas para os HDL sintetizados.	129
Figura 32 – <i>Loop</i> de histerese característico do tipo H3.	130
Figura 33 – Curva de TGA e DTG do nanocompósito ALG-PVA-HDL-12-25.....	133
Figura 34 – Análise composicional por FTIR realizada.	134
Figura 35 - Estrutura de ácido β-d-manurônico (M) e ácido -l-gulurônico (G)	135
Figura 36 - Estrutura química do álcool polivinílico.	136
Figura 37 – Difractograma obtido para a amostra HDL-12-25 e fases cristalinas detectadas.....	137
Figura 38 – Representação comparativa de diâmetro de ânion PO ₄ ³⁻ e camadas positivas de hidróxidos metálicos.	140
Figura 39 – Determinação do Ponto de Carga zero.	140
Figura 40 - Isotermas de Adsorção obtidas para a amostra ALG-PVA-HDL-12-25 (a) e ALG-PVA-HDL-12-65 (b).....	143
Figura 41 – Regressão Linear aplicando os modelos de Freundlich (a) e Langmuir (b) para a amostra de ALG-PVA-HDL-12-25.....	144
Figura 42 – Regressão Linear aplicando os modelos de Freundlich (a) e Langmuir (b) para a amostra de ALG-PVA-HDL-12-65.....	144
Figura 43 - Sobreposição de isotermas experimentais e teóricas de modelos de Langmuir (gráficos a-c) e Freundlich (gráficos d-f) – amostra ALG-PVA-HDL-12-25.	145
Figura 44 - Sobreposição de isotermas experimentais e teóricas de modelos de Langmuir (gráficos a-c) e Freundlich (gráficos d-f) – amostra ALG-PVA-HDL-12-65.	146
Figura 45 - Isotermas de Adsorção obtidas para a amostra ALG-PVA-HDL-12-25 (a) e ALG-PVA-HDL-12-65 (b).....	151

Figura 46 – Comparação entre isotermas de adsorção obtidas.	151
Figura 47 – Regressão Linear aplicando os modelos de Freundlich (a) e Langmuir (b) para a amostra de ALG-PVA-HDL-12-25.....	152
Figura 48 – Regressão Linear aplicando os modelos de Freundlich (a) e Langmuir (b) para a amostra de ALG-PVA-HDL-12-65.....	153
Figura 49 - Sobreposição de isotermas experimentais e teóricas de modelos de Langmuir (gráficos a-c) e Freundlich (gráficos d-f) – amostra ALG-PVA-HDL-12-25.	154
Figura 50 - Sobreposição de isotermas experimentais e teóricas de modelos de Langmuir (gráficos a-c) e Freundlich (gráficos d-f) – amostra ALG-PVA-HDL-12-65.	155
Figura 51 – Curva de Cinética de Liberação de fósforo.	159
Figura 52 – Problemas de incorporação evidenciados na pesquisa.	161
Figura 53 – Incorporação de HDL após adição de glutaraldeído.	162

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais nutrientes essenciais para o crescimento de plantas.....	27
Tabela 2 – Fontes primárias de fertilizantes à base de fósforo.	34
Tabela 3 – Limites máximos de metais pesados tóxicos admitidos em fertilizantes minerais que contenham fósforo.	39
Tabela 4 - Interpretação dos mecanismos de difusão em filmes poliméricos.	55
Tabela 5 – Combinações possíveis entre cátions divalentes e trivalentes em HDL..	62
Tabela 6 – Composição química média das escórias de aciaria elétrica.	84
Tabela 7 - Características e possíveis aplicações de escórias de aciaria.....	85
Tabela 8 – Rendimento de Síntese de HDL obtido.	111
Tabela 9 – Resultados de Concentração de magnésio e alumínio em solução SM.	113
Tabela 10 – Razões Molares calculadas para a solução de metais.....	114
Tabela 11 - Resultados de análise química elementar dos HDL por FRX.	115
Tabela 12 – Frações molares obtidas para os HDL sintetizados.	116
Tabela 13 – Fórmula química geral sugerido para as amostras de HDL sintetizados.	117
Tabela 14 – Razões Molares calculadas para HDL-12-25 sintetizado.	117
Tabela 15 – Razões Molares calculadas para HDL-12-65 sintetizado.	118
Tabela 16 – Tamanhos médios de cristalitos de HDL formados.	126
Tabela 17 - Resultados de área superficial BET e distribuição de poros BJH.....	130
Tabela 18 - Resultados de eficiência de remoção em função da dosagem de adsorvente ALG-PVA-HDL-12-25.	142
Tabela 19 - Resultados de eficiência de remoção em função da dosagem de adsorvente ALG-PVA-HDL-12-65.	143
Tabela 20 - Parâmetros obtidos para os modelos de Langmuir e Freundlich aplicando regressão linear e não-linear (amostra ALG-PVA-HDL-12-25).	147
Tabela 21 - Parâmetros obtidos para os modelos de Langmuir e Freundlich aplicando regressão linear (amostra ALG-PVA-HDL-12-65).	147
Tabela 22 - Resultados de eficiência de remoção em função da dosagem de adsorvente ALG-PVA-HDL-12-25.	149
Tabela 23 - Resultados de eficiência de remoção em função da dosagem de adsorvente ALG-PVA-HDL-12-65.	149

Tabela 24 - Parâmetros obtidos para os modelos de Langmuir e Freundlich aplicando regressão linear e não-linear (amostra ALG-PVA-HDL-12-25).....	156
Tabela 25 - Parâmetros obtidos para os modelos de Langmuir e Freundlich aplicando regressão linear e não-linear (amostra ALG-PVA-HDL-12-65).....	157

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Macronutrientes majoritários e seus efeitos no cultivo agrícola.	28
Quadro 2 – Legislação sobre fertilizantes vigente no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA).	36
Quadro 3 – Estudos recentes de aplicação de HDL na recuperação de nutrientes e na agricultura como fertilizante de liberação lenta e controlada.	66
Quadro 4 – Custos envolvidos no tratamento de efluentes contaminados com fósforo considerando diferentes processos de remoção.	72
Quadro 5 – Relação entre os tipos de isoterma de adsorção e sólidos adsorventes.	79
Quadro 6 – Distribuição Química elementar da amostra HDL-12-25 pelo modo <i>mapping</i> mediante técnica de EDX.	119
Quadro 7 – Distribuição Química elementar da amostra HDL-12-65 pelo modo <i>mapping</i> mediante técnica de EDX.	121
Quadro 8 - Distribuição Química elementar da amostra ALG-PVA-HDL-12-25 pelo modo <i>mapping</i> mediante técnica de EDX.	123

LISTA DE SIGLAS

AA	Absorção Atômica
AGROSTAT	Estatísticas de Comércio Exterior do Agronegócio Brasileiro
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AMCSD	<i>American Mineralogist Crystal Structure Database</i> - Banco de Dados Americano de Estrutura Cristalina Mineralógica
AES	Divisão de Serviços Ambientais Agrícolas
BNR	Remoção Biológica de Nutrientes
CNA	Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil
COD	<i>Crystallography Open Database</i> – Banco de Dados Aberto de Cristalografia
CPN	Nanocompósitos Polimérico a Base de Argilas
CRFs	Fertilizantes de liberação controlada
DTG	<i>Derivative Thermogravimetry</i> - Análise Termogravimétrica Derivada
EPA	<i>U.S. Environmental Protection Agency</i> - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
FLL	Fertilizantes de Liberação Lenta
FAO	<i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i> - Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura <i>Food and Agriculture Organization Corporate Statistical Database</i> -
FAOSTAT	Banco de Dados Estatístico Corporativo da Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura
GACSA	<i>Global Alliance for Climate-Smart Agriculture</i> - Aliança Global para a Agricultura de Clima Inteligente
GAIN	<i>The Global Alliance for Improved Nutrition</i> – Aliança Global para Nutrição Melhorada
HDL	Hidróxidos Duplos Lamelares
IFA	Associação Internacional de Fertilizantes – <i>International Fertilizer Association</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> – União Internacional de Química Pura e Aplicada
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

NBR	Normas Brasileiras de Regulação
PIB	Produto Interno Bruto
ppm	Partes por milhão
PVA	<i>Polyvinyl Alcohol</i> - Álcool Polivinílico
SDA	Secretaria de Defesa Agropecuária
SRFs	<i>Slow-Release Fertilizers</i> - Fertilizantes de liberação atrasada ou de ação lenta
SSP	<i>Single superphosphate</i> - Superfosfato Simples
USDA	<i>United States Department of Agriculture</i> - Departamento de Agricultura dos Estados Unidos
VBP	Valor Bruto de Produção
WFO	<i>World Farmers' Organisation</i> - Organização Mundial de Fazendeiros

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 OBJETIVO GERAL	20
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
2.1 INDÚSTRIA DE FERTILIZANTES.....	22
2.1.1 Panorama de Produção de Fertilizantes	22
2.1.2 Tecnologia de Fertilizantes na Agronomia	23
2.1.2.1 Nutrientes Essenciais para as Plantas	24
2.1.2.2 Principais Fontes de Nutrientes.....	25
2.1.2.3 Fertilizantes à base de Fósforo	29
2.1.2.3.1 <i>Absorção de Fósforo pelas Plantas</i>	29
2.1.2.3.2 <i>Principais Fertilizantes à Base de Fósforo</i>	31
2.1.2.4 Macronutrientes Catiônicos	35
2.1.3 Legislação e Normas Aplicadas à Fertilizantes	36
2.1.3.1 Limites para Metais Pesados Tóxicos em Fertilizantes	38
2.2 FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO LENTA E CONTROLADA.....	40
2.2.1 Argilas Organofílicas	43
2.2.2 Polímeros aplicados como Matrizes de Liberação Lenta	45
2.2.3 Mecanismos de Liberação de Nutrientes	47
2.2.4 Modelos Aplicados à Liberação de Nutrientes	49
2.2.4.1 Modelo de Difusão de Fick	50
2.2.4.2 Modelos Empíricos de Liberação de Nutrientes em Matrizes Biopoliméricas.....	52
2.2.4.2.1 <i>Modelo de Korsmeyer-Peppas</i>	54
2.2.4.2.2 <i>Modelo de Higuchi</i>	55
2.2.4.2.3 <i>Modelo de Ordem Zero</i>	56
2.2.4.2.4 <i>Modelo de Primeira Ordem</i>	57
2.2.5 Vantagens de Uso de Fertilizantes de Liberação Lenta e Controlada	57
2.3 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES.....	58
2.3.1 Síntese de Hidróxidos Duplos Lamelares	59
2.3.2 Hidróxidos Duplos Lamelares no Tratamento de Efluentes	62
2.3.3 Experiência Anterior do Autor	63
2.3.4 Hidróxidos Duplos Lamelares na Agricultura	65

2.4. TECNOLOGIA DE TRATAMENTO DE EFLUENTES POR ADSORÇÃO	68
2.4.1 Definição e Aplicações de Tecnologias de Adsorção na Indústria.....	68
2.4.2 Oportunidades de Remoção de Nutrientes por Adsorção.....	70
2.4.3 Relações de Equilíbrio de Adsorção	73
2.4.3.1 Isoterma de Langmuir.....	76
2.4.3.1.1 Teoria de Adsorção de Brunauer, Emmett and Teller (BET)	78
2.4.3.2 Isoterma de Freundlich.....	80
2.4.4 Fatores que Influenciam a Adsorção.....	82
2.5 ESCÓRIA DE ACIARIA ELÉTRICA	82
2.5.1 Definição e Panorama de Geração do Coproduto.....	82
2.5.2 Classificação e Composição das Escórias de Aciaria.....	84
2.5.3 Aplicações de Escória de Aciaria	84
3 MATERIAIS E MÉTODOS	88
3.1 ETAPA I: PREPARAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA.....	90
3.2 ETAPA II: SÍNTESE DOS HDL	90
3.3 ETAPA III: SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITO BIOPOLIMÉRICO.....	95
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS HDL E NANOCOMPÓSITO BIOPOLIMÉRICO	100
3.4.1 Espectroscopia de Absorção Atômica (AA)	100
3.4.2. Análise de Distribuição Química Elementar por EDX	100
3.4.3. Análise Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ...	101
3.4.4 Caracterização Textural.....	101
3.4.5 Análise Composicional por TGA.....	102
3.4.6 Análise Composicional por FTIR	102
3.4.7 Determinação de Fases Mineralógicas por DRX	103
3.4.8 Análise Química Elementar por Fluorescência de Raios-X (FRX)	103
3.4.9 Ponto de Carga Zero (PZC).....	104
3.5 COLETA DE EFLUENTE DE PARBOILIZAÇÃO DO ARROZ.....	104
3.6 ETAPA IV: ENSAIOS DE ADSORÇÃO	106
3.6.1 Determinação de Concentração de Fósforo	106
3.6.1.1 Determinação da Curva de Calibração de Fósforo	107
3.6.2 Ensaios de Adsorção Em Batelada.....	107
3.7 ETAPA V: CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DE NUTRIENTES E CARACTERIZAÇÃO DO FERTILIZANTE NANOCOMPÓSITO.....	108
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	111

4.1 RENDIMENTO DE SÍNTESE DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES	111
4.1 CONCENTRAÇÃO DE METAIS EM SOLUÇÃO PRECURSORA DE SÍNTESE	112
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS HDL E NANOCOMPÓSITO BIOPOLIMÉRICO	115
4.2.1 Análise Química Elementar por FRX	115
4.2.2 Análise de Distribuição Química Elementar por EDX	119
4.2.2.1 Hidróxidos Duplos Lamelares.....	119
4.2.2.2 Nanocompósito Biopolimérico	122
4.2.3 Análise Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura	124
4.2.3.1 Hidróxidos Duplos Lamelares.....	124
4.2.3.2 Nanocompósito Biopolimérico	127
4.2.4 Caracterização Textural	129
4.2.4.1 Isotermas de Adsorção de N ₂	129
4.2.4.2 Determinação de Área Superficial e Distribuição de Poros	130
4.2.5 Análise Composicional por TGA.....	131
4.2.6 Análise Composicional por FTIR	133
4.2.7 Determinação de Fases Mineralógicas por DRX	137
4.2.7.1 Determinação do Espaçamento Basal e Lamelar	139
4.2.8 Determinação do Ponto de Carga Zero (PZC).....	140
4.3 ENSAIO DE ADSORÇÃO EM BATELADA	142
4.3.1 Ensaio de Adsorção em Batelada considerando Efluente Bruto	142
4.3.2 Ensaio de Adsorção em Batelada considerando Efluente Diluído	148
4.4 ESTUDO DE CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DE FÓSFORO.....	159
4.5 ETAPAS LIMITANTES E INTERFERENTES DA PESQUISA.....	160
5 CONCLUSÃO	163
REFERÊNCIAS.....	166

1 INTRODUÇÃO

Segundo Alexandratos e Bruinsma (2012), a acelerada taxa de crescimento demográfico mundial estimada para as próximas décadas resultará, até 2050, em uma população de 9,15 bilhões de pessoas (aumento de 25% em relação a 2015). Paralelamente, devido à alta demanda de consumo de alimentos promovida por tal crescimento populacional, estima-se que a produção agrícola de principais *commodities* cereais (trigo, grãos grossos, arroz moído) alcançará 3 bilhões de toneladas em 2050.

Neste contexto, diversas tecnologias de otimização para promover aumento de produtividade agrícola têm sido implementadas, principalmente com relação aos mecanismos de fixação de nutrientes tal como fósforo e nitrogênio no solo. Segundo Marin *et al.* (2016), considerando o panorama brasileiro para as próximas três décadas, destaca-se a utilização de fertilizantes e corretivos como ferramenta imprescindível para elevar a capacidade de produção agrícola nas mais variadas regiões produtoras do país.

Conforme IFA (2019), estima-se que a demanda de consumo mundial de fertilizantes, entre 2018 e 2019, atingiu 189,6 milhões de toneladas, das quais 107,4 milhões de toneladas (57%) correspondeu aos fertilizantes a base de nitrogênio (N), 45,6 milhões de toneladas (24%) aos fertilizantes a base de fósforo (P_2O_5), e, por fim, 36,5 milhões de toneladas (19%) referentes a tais insumos agrícolas a base de potássio (K_2O).

O consumo exacerbado de fontes de nutrientes supracitadas é principalmente justificado pela alta solubilidade e fixação destes no solo, bem como a volatilidade da maior parte dos fertilizantes inorgânicos comerciais aplicados atualmente, necessitando da adição em excesso com o intuito de promover eficiência satisfatória na produção agrícola (BORGES *et al.*, 2019). Estima-se ainda que somente entre 5 e 30% do fósforo total adicionado é efetivamente absorvido pelas lavouras, sendo a quantidade remanescente retida em frações não acessíveis pelas plantas, caracterizada pela precipitação e/ou adsorção deste no solo. (MALHI *et al.*, 2002).

A atual conjuntura associada ao aumento gradual de uso de fertilizantes tem demandado maior consumo tanto de energia quanto de matéria-prima inerentes a produção. Atualmente, 70% de fertilizantes fosfatados são oriundos de reservas naturais de rochas fosfáticas, as quais poderão se esgotar dentre os próximos 100

anos (BARKER; J.PILBEAM, 2015; EVERAERT, 2018; SENGUPTA; NAWAZ; BEAUDRY, 2015). Estima-se ainda que o esgotamento mais significativo de fósforo (P) de ecossistemas ocorre mediante perda deste no solo devido aos fenômenos de erosão provocados pela água – em torno de 50%-, diminuindo a concentração do nutriente na ordem de 4 a 19 kg. ha⁻¹ a cada ano (ALEWELL et al., 2020).

Em virtude disso, a alta carga de nutrientes promovida pela agricultura tem gerado efeitos nocivos ao meio ambiente e à qualidade de corpos hídricos. As espécies químicas constituintes dos fertilizantes são facilmente lixiviáveis, ocasionando a excessiva nutrição sintética e desregulada concentração destes na água.(BERG; MEEHAN; SCHERER, 2017; ONGLEY, 1996 apud DANIEL; THOMAS, 2020).

Paralelamente ao quadro de nutrição excessiva de corpos hídricos decorrentes das práticas agrícolas, se verifica ainda a geração intensa de efluentes ricos em nutrientes, tanto no ramo da agricultura e pecuária quanto da própria indústria de fertilizantes. Conforme indicado por Pham e Bui (2020) e Daneshgar *et al.* (2018), a partir da produção de fertilizantes geram-se efluentes com altas concentrações de fósforo (na ordem de 12 mg/L) e nitrogênio (entre 40 e 50 mg/L). As atividades pecuárias tais como a suinocultura, por sua vez, geram-se efluentes com altas concentrações de fósforo total na faixa de 32 a 2765 mg/L e nitrogênio total entre 371 e 9442 mg/L. (MONTALVO *et al.*, 2020).

No atual panorama de geração de efluentes agroindustriais, destacam-se ainda as águas residuais decorrentes da produção e parboilização do arroz. Estima-se que são gerados 4L de efluente por quilograma de arroz submetido ao tratamento hidrotérmico de parboilização, correspondendo a 80% do volume do total de efluentes gerados nesta indústria. As concentrações de fósforo no efluente líquido oriundo do processo pode variar de 34 a 340 mg.L⁻¹ (ALBERTON, 2019; FABIÃO, 2019; FARIA et al., 2006).

Os impactos ambientais causados pela alta concentração de nutrientes em corpos hídricos receptores são principalmente representados pelo efeito de eutrofização, cujas significativas consequências incluem: excessiva produção e proliferação de algas; aumento da frequência de eventos anóxicos; perdas econômicas oriundas de gastos com purificação de água para uso doméstico e industrial, e implicações à saúde do ser humano e biodiversidade aquática local (BERG; MEEHAN; SCHERER, 2017; HAVLIN et al., 2017; MONTALVO et al., 2020).

Neste contexto, tendo em vista o cenário exposto, é notória a necessidade de resolução de um problema bilateral: o esgotamento de recursos naturais, devido à produção desenfreada de fertilizantes, e a poluição ambiental decorrente. (DANESHGAR *et al.*, 2018).

Diante disso, tecnologias de separação promissoras tais como a adsorção têm sido aplicadas mutuamente no tratamento de efluentes e recuperação de fósforo e nitrogênio. (MONTALVO *et al.*, 2020; YAN *et al.*, 2018). Isto porque, processos biológicos convencionais de tratamento possuem em média, capacidade limitada de remoção de fósforo entre 10 e 30%. (YILDIZ, 2004).

Dentre uma variedade de adsorventes existentes, os hidróxidos duplos lamelares (HDL) têm sido amplamente explorados na área de purificação e tratamento de efluentes. Os HDL, também conhecidos como argilas aniônicas, referem-se a um grupo de materiais, sintéticos ou naturais, constituídos por camadas, contendo hidróxidos de dois (às vezes mais) diferentes tipos de cátions metálicos, entre as quais intercalam-se ânions permutáveis, responsáveis por neutralizar a matriz catiônica. (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2004). Um dos motivos que alavancou seu uso nos últimos anos trata-se da excelente capacidade de remoção de contaminantes devido às suas propriedades atrativas: favorável estrutura lamelar, alta área superficial específica, baixo custo de síntese, efeito memória e alta capacidade de troca iônica (BENICIO *et al.*, 2015; BERBER; HAFEZ, 2018; BERNARDO; RIBEIRO, 2018; HALAJNIA *et al.*, 2012; ZHOU *et al.*, 2011).

Os HDL têm sido incorporados na forma calcinada e imobilizados em matrizes poliméricas na forma de *beads* (na forma de esferas ou miçangas), facilitando seu uso em sistemas de adsorção configurados na forma de coluna de leito fixo (*fixed-bed column*). (KIM PHUONG, 2014). Estudos aplicando o biopolímero de hidrogel de alginato reticulado com cálcio bem como o Álcool Polivinílico (PVA) como agentes encapsulantes de HDL indicaram formação satisfatória de nanocompósito polimérico aplicado na remoção de contaminantes. (HAN *et al.*, 2011; KIM *et al.*, 2019; KIM PHUONG, 2014; SHAN *et al.*, 2018).

Além da aplicação dos HDL como excelentes adsorventes na remoção de contaminantes, estudos recentes têm demonstrado o eficiente uso destes como fertilizantes de liberação lenta (FLL) de nutrientes, tal como fósforo e nitrato. (BENÍCIO *et al.*, 2017; BORGES *et al.*, 2019; EVERAERT, 2018; TORRES-DORANTE; LAMMEL; KUHLMANN, 2009; YAN *et al.*, 2018).

Conforme Gisi *et al.* (2016), o uso de resíduos industriais como matéria-prima têm se demonstrado uma alternativa sustentável para o desenvolvimento de novos adsorventes, proporcionando assim mais baixo custo de produção, e vantagem dupla com relação à poluição ambiental, diminuindo estocagem passiva e disposição inadequada de resíduos.

Dentre vários tipos de resíduos industriais, as escórias oriundas da siderurgia têm se mostrado potenciais matérias-primas para síntese de HDL, visto que são constituídas de complexo rico de óxidos metálicos tais como CaO, MgO, Al₂O₃ e Fe₂O₃, tornando-se fonte atrativa de cátions metálicos. (WANG *et al.*, 2016).

Frente ao exposto, vislumbra-se a partir da presente pesquisa avaliar a seguinte hipótese: será possível sintetizar um nanocompósito constituído por matriz biopolimérica, incorporada com HDL a base de resíduos siderúrgicos, aplicando-o como adsorvente para recuperação de fósforo de efluentes líquidos agroindustriais tais como da indústria arrozeira e, posteriormente, empregá-lo como um fertilizante inteligente de liberação lenta e controlada?

Portanto, busca-se com este trabalho promover uma solução tecnológica inovadora e ainda incipiente na agroindústria, estimulando tanto a concepção de um mercado de fertilizantes de liberação lenta (FLL) alternativos e sustentáveis - que otimizem eficiência nutricional na produção agrícola - quanto o desenvolvimento de uma nova tecnologia de tratamento de efluentes aplicada à remoção de contaminantes a base de fósforo e nitrogênio.

Nos próximos capítulos serão abordados a Fundamentação Teórica, na qual são elucidados o cenário de atuação da pesquisa, principais conceitos, tecnologias e limitações da agroindústria que ensejaram a realização deste trabalho; Métodos, descrevendo as etapas metodológicas a serem de realizadas na pesquisa; e, por fim, o cronograma de execução de etapas, subdivididas pelos objetivos específicos da dissertação.

1.1 OBJETIVO GERAL

Objetiva-se com a presente pesquisa avaliar o potencial uso de nanocompósito constituído por hidrogel de alginato-PVA e HDL sintetizados com escória de aciaria elétrica como adsorvente alternativo para remoção de fósforo de efluentes líquidos

agroindustriais, sendo este posteriormente aplicado como fertilizante inteligente de liberação lenta (FLL).

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A pesquisa foi norteada e desenvolvida a partir dos seguintes objetivos específicos

- a) Avaliar o potencial uso da escória de aciaria elétrica como fonte alternativa de cátions metálicos para síntese de hidróxidos duplos lamelares destinados à produção de FLL (Etapa I);
- b) Sintetizar hidróxidos duplos lamelares (HDL) a partir de método de coprecipitação a pH variável utilizando-se os cátions metálicos de escória de aciaria elétrica como matéria-prima (Etapa II);
- c) Sintetizar nanocompósito polimérico à base de hidrogel de alginato-PVA e HDL, avaliando a influência da matriz biopolimérica (Etapa III);
- d) Avaliar as características e propriedades dos nanocompósitos poliméricos sintetizados a partir de análises morfológicas, texturais, térmicas, físico-químicas e mineralógicas (Etapa III), permitindo aplicar tais resultados como critérios de seleção da melhor formulação obtida;
- e) Realizar estudo de campo de efluente agroindustrial gerado em etapas de encharcamento e parboilização de arroz, avaliando cenário de geração, tratamento e destinação final adotados;
- f) Determinar a concentração de fósforo do efluente agroindustrial, comparando os resultados obtidos com dados disponíveis na literatura;
- g) Investigar os mecanismos de adsorção de fósforo – principalmente na forma de íons de fosfato inorgânico - envolvidos a partir de modelos de equilíbrio de Langmuir e Freundlich (Etapa IV);
- h) Realizar estudo de cinética de liberação de fósforo (etapa V).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 INDÚSTRIA DE FERTILIZANTES

2.1.1 Panorama de Produção de Fertilizantes

Dentre os insumos aplicados nas mais variadas práticas de cultivo agrícola, os fertilizantes e corretivos são considerados indispensáveis, uma vez que impactam diretamente na produtividade e eficiência do processo, especialmente em solos ácidos, caracterizados pela deficiência de nutrientes e baixa fertilidade. (BOLFE et al., 2018).

O crescimento na produção de diferentes cultivos agrícolas ao longo dos anos resultou em maior consumo de nutrientes do solo, o que tornou sua suplementação com fertilizantes e corretivos um recurso indispensável para manutenção da eficiência agrícola. Atualmente os fertilizantes são responsáveis por metade da produção agrícola mundial, fornecendo alimentos, rações, fibras e combustível para uma população global que estará estimada em 9 bilhões até o final da metade do século XXI (REETZ, 2016).

No ano de 2017, a agricultura mundial demandou, considerando fertilizantes químicos e minerais, total de 109 milhões de toneladas de nitrogênio (N), 45 milhões de toneladas de fósforo (P_2O_5) e 38 milhões de toneladas de potássio (K). Comparado ao ano de 2002, tal demanda por nitrogênio, fósforo e potássio, aumento em, 34%, 40% e 45%, respectivamente. (FAO, 2019).

Segundo FAO (2019), mais da metade dos fertilizantes à base de nitrogênio e fósforo produzidos mundialmente são consumidos pela China, Índia, Brasil e Estados Unidos, consolidando os continentes asiático e americano como principais consumidores.

Conforme previsões publicadas pela Associação Internacional de Fertilizantes (IFA) (2019), no período entre 2019 e 2023, estima-se que a demanda global para fertilizantes à base de potássio (K), fósforo (P) e nitrogênio (N), aumentarão 1,4%; 1,2% e 1,0% ao ano, respectivamente. Isto é, a demanda mundial total de fertilizantes aumentará, segundo projeções, de 189,1 milhões de toneladas registradas em 2016/2017 para 203,5 milhões em 2023/2024, o equivalente a 7,6%, sendo a maior taxa de crescimento esperada na África (especialmente na África Subsaariana),

seguida pela EECA (Países da Europa Oriental e Ásia Central), Sul da Ásia e América Latina.

Em termos de volume, o Sul da Ásia, América Latina, África e EECA serão responsáveis por 33%, 24%, 15% e 12%, respectivamente, do aumento projetado na demanda global de fertilizantes entre 2019 e 2023. No entanto, mesmo que as projeções apontem tal crescimento, são esperados investimentos direcionados ao aumento de eficiência do uso de fertilizantes bem como tecnologias que permitam reciclar e recuperação de fontes de nutrientes orgânicos, gerando imposições sobre a demanda por fertilizantes nos países desenvolvidos e em um número crescente de economias emergentes. Enfatiza-se que tal análise preditiva não considerou os avanços e mudanças regulatórias associadas às restrições e/ou tributação sob o uso de fertilizantes (IFA, 2019).

No Brasil, segundo a Associação Nacional para Difusão de Adubos (ANDA) (2018), a quantidade de fertilizantes produzida e importada atingiu 8,17 milhões e 27,5 milhões de toneladas, respectivamente. Tal cenário é considerado histórico, onde a produção nacional de fertilizantes e corretivos é significativamente menor que a demanda de uso – a qual cresceu 87% entre 2000 e 2015 - o que tem acarretado maior dependência de importações nos últimos anos. (BOLFE et al., 2018).

Frente ao panorama de dependência de insumos agrícolas, de acordo com Bolfe *et al.* (2018), é necessário implementar no país novas políticas de incentivo ao desenvolvimento de tecnologias nacionais que permitam aumentar a eficiência de fertilizantes no solo, promovendo menor contribuição destes nos custos de produção agrícola bem como diminuindo os impactos ambientais negativos, principalmente associados às emissões de gases do efeito estufa.

2.1.2 Tecnologia de Fertilizantes na Agronomia

Ao abordar tecnologias e métodos de aplicação de fertilizantes na agronomia, normalmente tem-se como estrutura base de gerenciamento de nutrientes a abordagem global de 4R's: "*right source (or product) at the right rate, right time and right place*". Tal estrutura surgiu da necessidade de aplicação de melhores práticas de gerenciamento (BMP) de nutrientes na agroindústria global, visando produtividade e lucro, concomitantemente à implementação de sistemas que promovam a diminuição

da poluição ambiental e a preservação dos recursos naturais. (JOHNSTON; BRUULSEMA, 2014).

Neste contexto, a crescente e competitiva demanda por alimentos, rações, fibras e bioenergia tem promovido o desenvolvimento de tecnologias agrícolas de precisão ao longo das últimas duas décadas, objetivando otimização do gerenciamento de nutrientes; instrumentação, monitoramento e sensoriamento do solo; novas possibilidades de varredura por imageamento por satélite; e principalmente novas formulações de fertilizantes e outros aditivos, aumentando seletividade e maior eficiência dependendo das características do solo, clima, e tipo de cultivo. (REETZ, 2016).

Nos subcapítulos a seguir, encontram-se descritos os principais tipos de nutrientes e fertilizantes empregados atualmente, englobando suas características e propriedades físico-químicas fundamentais, mecanismos de atuação no crescimento de culturas agrícolas e limitantes de uso.

2.1.2.1 Nutrientes Essenciais para as Plantas

Segundo Reetz (2016), existem 17 nutrientes essenciais para o crescimento e desenvolvimento saudável de culturas agrícolas. Primeiramente, tem-se o carbono (C), hidrogênio (H) e Oxigênio (O), os quais são oriundos diretamente do ar e da água. Há o grupo dos macronutrientes nitrogênio (N) - considerado o elemento limitante -, o fósforo (P) – oriundo de minerais do solo e matéria orgânica, assimilado pelas plantas na forma de íons de fosfato inorgânico (H_2PO_4^- ou HPO_4^{2-}) - e potássio (K) – presente na forma iônica K^+ adsorvida em minerais e matéria orgânica, sendo responsável pelo transporte de água e outros íons através da membrana celular das plantas. Ambos os macronutrientes são majoritariamente fornecidos pelo solo, no entanto, devido a eventual deficiência nutricional deste, torna-se necessário o uso de fontes suplementares de nutrientes, as quais são fornecidas pelos fertilizantes.

Na sequência, tem-se os denominados nutrientes secundários, sendo estes o enxofre (S), cálcio (Ca) e magnésio (Mg), os quais são geralmente fornecidos em menor quantidade comparado aos fertilizantes. Por fim, há o grupo de micronutrientes, boro (B), ferro (Fe), manganês (Mn), zinco (Zn), cobre (Cu), molibdênio (Mo), cloro (Cl) e níquel (Ni), necessários em quantidades mínimas e exercem funções essenciais

como catalisadores em processos metabólicos no desenvolvimento e crescimento vegetativo. (NIELSSON, 1987; REETZ, 2016).

2.1.2.2 Principais Fontes de Nutrientes

De acordo com a Aliança Global para a Agricultura de Clima Inteligente (GACSA), Organização Mundial de Fazendeiros (WFO) e Associação Internacional de Fertilizantes (IFA) (2016), os nutrientes essenciais para o crescimento vegetal são provenientes de diversas fontes, tanto naturais quanto sintéticas, as quais podem ser classificadas em:

- a) Intemperismo de rochas: processo lento e paulatino de lançamento de pequenas quantidades de nutrientes no ecossistema, decorrentes da dissolução mineral de rochas. No entanto, tal fonte nutricional é insuficiente para promover médio a alto crescimento vegetal ao longo do tempo;
- b) Nutrientes disponíveis no solo oriundos de práticas agrícolas anteriores: Em práticas agrícolas, uma fração de nutrientes aplicados geralmente fixam-se ou propagam-se através do solo, tornando-se indisponíveis pelas culturas agrícolas as quais foram destinados. Todavia, os nutrientes remanescentes e não absorvidos tornam-se potencialmente disponíveis ao longo do tempo – geralmente anos - por outras culturas, dependendo das práticas de gerenciamento do solo e condições climáticas;
- c) Deposição atmosférica: podem ocorrer com frequência em algumas áreas, principalmente na forma de nitrogênio (N) e enxofre (S). O surgimento de legislações ambientais nos últimos anos direcionadas à redução de emissões de gases SO_x , restringiram significativamente o uso de fertilizantes à base de enxofre em grande parte dos países desenvolvidos e em algumas economias emergentes, tornando as deposições de substâncias nitrogenadas preponderantes na atmosfera;
- d) Águas de irrigação: possuem nutrientes dissolvidos e disponíveis aos cultivos agrícolas;
- e) Resíduos de biomassa: folhas, caules, raízes e frutas liberam os nutrientes contidos no processo de decomposição, principalmente potássio (K);
- f) Produtos de compostagem: matéria orgânica decomposta adicionada em solos como nutrientes adicionais e condicionadores;

- g) Esterco oriundo da pecuária: é considerada uma rica fonte nutricional, a qual varia em função da fonte e das práticas de gerenciamento do rebanho. A baixa qualidade e controle de alimentação animal pode acarretar baixo teor de nutrientes;
- h) Biosólidos (lodo): resíduos sólidos oriundos de processos de tratamentos de efluentes possuem significativas quantidades de nutrientes, as quais variam dependendo da forma, fonte, método de tratamento adotado, armazenamento e manuseio. A caracterização de um biosólido é imprescindível antes de seu uso como fertilizante alternativo, uma vez que há probabilidade de contaminação da matriz vegetal;
- i) Fixação Biológica de Nutriente (BNF): trata-se da conversão de moléculas de gás nitrogênio atmosférico na forma de nitrogênio disponível às plantas, sendo o mecanismo promovido por combinação de bactérias presentes em cultivos e lavouras. O processo de BNF ocorre de forma intensa principalmente em sistemas simbióticos desenvolvidos entre leguminosos (tais como feijões ervilha e alfafa) e bactérias aeróbicas do gênero *Rhizobium*. As taxas de fixação biológica de nutrientes podem variar de 20 a 400 kg.ha⁻¹.ano⁻¹, dependendo da sazonalidade, condições climáticas e espécies de plantas envolvidas;
- j) Fertilizantes sintéticos (manufaturados): uma ampla gama de produtos sintéticos é produzida na indústria como fonte de nutrientes minerais essenciais, sendo estes consumidos em quantidade média de 180 milhões de toneladas por ano.

Na Tabela 1 estão expressos os principais nutrientes na forma elementar essenciais para o crescimento de plantas, a principal forma que estes são normalmente absorvidos e respectiva concentração presente na matriz vegetal.

Tabela 1 – Principais nutrientes essenciais para o crescimento de plantas.

Elemento	Principais formas absorvíveis	Concentração na matriz vegetal	
		mmol/g	Faixa, %
Macronutrientes			
Hidrogênio (H)	Água (H ₂ O)	60.000	-
Carbono (C)	Ar (CO ₂)	40.000	-
Oxigênio (O)	Solo e água (H ₂ O)	30.000	
Nitrogênio (N)	NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻	1000	0,5 – 5,0
Potássio (K)	K ⁺	250	0,5 – 5,0
Cálcio (Ca)	Ca ²⁺	125	0,05 – 5,0
Magnésio (Mg)	Mg ²⁺	80	0,1 – 1,0
Fósforo (P)	H ₂ PO ₄ ⁻ , HPO ₄ ²⁻	60	0,1 – 0,5
Enxofre (S)	SO ₄ ²⁻	30	0,05 – 0,5
Micronutrientes			
		mmol/g	ppm
Cloro (Cl)	Cl ⁻	3	100 – 10.000
Boro (B)	H ₃ BO ₃	2	2 - 100
Ferro (Fe)	Fe ²⁺ , Fe ³⁺	2	50 – 1000
Manganês (Mn)	Mn ²⁺	1	20 – 200
Zinco (Zn)	Zn ²⁺	0,3	10 – 100
Cobre (Cu)	Cu ²⁺	0,1	2 – 20
Molibdênio (Mo)	MoO ₄ ²⁻	0,001	0,1- 10

Fonte: Adaptado de Jones (2012).

O Quadro 1, por sua vez, apresenta os benefícios de adição dos macronutrientes majoritários (nitrogênio, fósforo e potássio) no crescimento de plantas bem como os efeitos adversos causados pelo excesso destes na produtividade agrícola.

Quadro 1 – Macronutrientes majoritários e seus efeitos no cultivo agrícola.

Nutriente	Efeitos no crescimento de plantas	Excesso de aplicação do nutriente	Sintomas de deficiência do nutriente nas plantas
Nitrogênio (N)	Acelera a germinação de sementes, raízes e folhas; aumenta a produtividade de trevo em pastagens; aprimora a qualidade e maturidade dos cultivos.	Alojamento ¹ de cereais; amadurecimento retardado; crescimento macio suscetível a geadas e doenças, menor teor de açúcar e amido.	Crescimento fino, fraco e espigado; falta de perfilhos (ramos) e rebentos (brotos) laterais; folhas pequenas e amarelas ou verdes claras.
Fósforo (P)	Aumenta o tamanho de folhas e acentua seu verde característico; incremento de taxa de crescimento e produção de plantas	Pode provocar o amadurecimento muito precoce da safra, reduzindo sua produção se não balanceado com N e K.	Semelhante ao nitrogênio, no entanto as folhas apresentam cor verde-azulada opaca com tons de roxo ou bronze
Potássio (K)	As colheitas são saudáveis e resistem mais às doenças e às geadas; prolonga o crescimento; melhora a qualidade; equilibra fertilizantes de N e P.	Pode retardar expressivamente o tempo de amadurecimento; Pode causar deficiência de magnésio em safras de frutas cultivadas em estufa e 'gramíneas' em pastagens.	Há diminuição da taxa de crescimento ("agachamento") da planta e os pontos de crescimento "morrem". As bordas e a ponta das folhas se decompõem e apresentam-se visualmente chamuscadas.

Fonte: Adaptado de Finch, Samuel e Lane (2014).

¹ Alojamento é o deslocamento do caule e das raízes das plantas do seu eixo vertical natural de crescimento.

2.1.2.3 Fertilizantes à base de Fósforo

O fósforo elementar foi descoberto em meados de 1669, em minerais de aspecto branco e avermelhado e, devido sua alta reatividade, não encontra-se naturalmente disponível na sua forma livre elementar, apresentando-se no seu estado maximamente oxidado e hidratado como ortofosfato inorgânico (PO_4^{3-}) ou quando associado a um ou dois prótons de hidrogênio na forma de HPO_4^{2-} ou H_2PO_4 , sendo o grau de protonação uma função do pH (BARKER; J.PILBEAM, 2015; YOUNG; WESTFALL; COLLIVER, 1985).

É considerado um dos macronutrientes vitais para todas as espécies vegetais, uma vez que é um dos componentes essenciais de enzimas e proteínas tais como trifosfato de adenosina (ATP), ácidos ribonucléicos (RNA), ácidos desoxirribonucléicos (DNA), os quais atuam respectivamente nas reações de transferência de energia bem como informação genética. (BARKER; J.PILBEAM, 2015; JONES, 2012). A presença de fósforo é ainda essencial para a divisão celular e outras reações químicas indispensáveis para o desenvolvimento de plantas (FINCH; SAMUEL; LANE, 2014).

Conforme Jones (2012), a concentração de fósforo contida na matéria seca de plantas deve encontra-se na faixa de 60 mmol.g^{-1} ou 2000 ppm (0,2%) para promover crescimento saudável e adequado da matriz vegetal. Teores críticos de fósforo geralmente apresentam-se abaixo de 0,20% (causando deficiência nutricional) e maiores que 1,00% (inibindo a absorção de outros micronutrientes tais como zinco, ferro, cálcio e manganês).

O fósforo ainda é um dos minerais mais comumente esgotados frente a intensa demanda de produção de commodities agrícolas, impactando significativamente na fertilidade do solo e conseqüente crescimento das plantas. (ALEWELL et al., 2020; BARKER; J.PILBEAM, 2015).

2.1.2.3.1 Absorção de Fósforo pelas Plantas

A absorção de fósforo é geralmente menos eficiente quando comparado com outros nutrientes devido a sua baixa solubilidade no solo, a qual pode sofrer variações dependendo de outros parâmetros tais como pH, presença de cátions, minerais e compostos orgânicos (BARKER; J.PILBEAM, 2015; SPOSITO, 2008). Além disso, o

nutriente encontra-se geralmente presente na forma indisponível ou apenas disponível em regiões afastadas da rizosfera das plantas.(SCHACHTMAN; REID; AYLING, 1998).

Para se tornar disponível e posteriormente absorvido pelas plantas, é necessário que ocorra primeiramente a dissolução de fósforo no solo, especialmente na fase líquida que o percola, onde o nutriente se encontra na forma de fosfatos mono e diprotonados (HPO_4^{2-} e H_2PO_4), facilmente difundidos e absorvíveis pela matriz vegetal. Uma vez satisfeita tal condição, o processo de absorção torna-se possível, sendo este governado pela combinação de mecanismos envolvendo a interceptação da raiz, difusão e fluxo de massa do nutriente até a planta (BARKER; J.PILBEAM, 2015; SPOSITO, 2008).

A concentração total de fósforo presente na fase sólida (solo) é significativamente maior do que em solução, o que acarreta menor eficiência de absorção do nutriente. A biodisponibilidade de fósforo na fase líquida pode atingir concentrações muito baixas - na ordem de $0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$ - comparado à fase sólida, na qual o nutriente encontra-se em concentrações acima de 200 mg.kg^{-1} , podendo ultrapassar 1000 mg.kg^{-1} (YOUNG; WESTFALL; COLLIVER, 1985).

Conforme elucidado por Sposito (2008), Tan (2010) e Malik, Marschner e Khan (2012), o processo de absorção de fósforo pelas plantas é governado majoritariamente por dois mecanismos segundo :

- a) Fluxo de massa por solução: caracterizado por um processo passivo de dissolvido em solução, sendo o nutriente carregado por correntes de água através do solo até a raízes das plantas. A baixa solubilidade de fósforo no solo resulta em baixas concentrações na ordem de $0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$ a $1,00 \text{ mg.kg}^{-1}$, fazendo com que este mecanismo contribua com apenas 2,5% do processo de absorção, fornecendo quantidade de nutrientes insuficiente para o crescimento de plantas;
- b) Difusão mássica por variação de concentração no solo: devido à baixa contribuição nutricional do mecanismo anterior, as plantas necessitam absorver quantidade de fósforo significativamente maior para seu crescimento e manutenção. Portanto, em função de um alto gradiente de concentração do nutriente na forma de sal presente no solo em comparação com a zona próxima da rizosfera (0,2 a 1 mm de distância das raízes das plantas), ocorre difusão espontânea de íons dissolvidos – decorrente de

uma condição quimicamente instável - os quais se movem da área de mais alta para mais baixa concentração, a fim de atingir o equilíbrio, acelerando assim o movimento dos nutrientes em direção às raízes das plantas. Tal mecanismo representa 92,5% do processo absorção de fósforo pelas plantas, sendo os 5% remanescentes governados pela intercepção da raiz¹;

Fatores fisiológicos tais como a intercepção da raiz bem como abundância e propagação desta promovem aumento significativo de absorção de fósforo e de outros nutrientes. Em contrapartida, solos que apresentam temperatura e umidade mais baixas podem reduzir a captura e absorção de fósforo, desencadeando sua deficiência no meio de cultivo (JONES, 2012).

Conforme elucidado por Havlin et al. (2017), compreender a dinâmica de conversões de fósforo no solo garante o gerenciamento e disponibilidade adequados do nutriente pelas plantas, reduzindo ainda perda na superfície e em águas subterrâneas.

Assim como ocorre com o nitrogênio, os mecanismos de transferência de massa e interações do fósforo no solo resultam em um ciclo. À medida que ocorre diminuição de P disperso no solo mediante absorção pelas raízes das plantas, ocorre o carregamento de frações orgânicas e inorgânicas de forma a manter tal concentração no solo constante. Isto é, os minerais primários e secundários de fósforo, inicialmente adsorvidos no solo e argila, se dissolvem para reabastecer os íons H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} em solução e, concomitantemente, os microrganismos presentes no solo realizam a decomposição de resíduos de plantas e outros aditivos orgânicos tais como adubos e biossólidos, produzindo compostos orgânicos de P que são mineralizados e dissolvidos no solo como nutriente acessível às plantas.(HAVLIN et al., 2017).

2.1.2.3.2 Principais Fertilizantes à Base de Fósforo

As rochas fosfáticas são consideradas o primeiro fertilizante ou fonte de fósforo disponível e comercializado, da qual animais obtém quantidade necessária do nutriente a partir da ingestão de plantas e estas por sua vez por meio da absorção do

¹ Capacidade das raízes de alcançarem suprimentos adequados de cada nutriente pelo crescimento e propagação da raiz até os nutrientes presentes no solo (REETZ, 2016).

solo. Foram inicialmente utilizadas para produção de fertilizantes fosfatados em meados de 1850, e após o surgimento do processo via forno elétrico a arco submerso em 1890, as rochas minerais consolidaram-se como a fonte principal de produção de P elementar, o qual era anteriormente obtido por queima de cinzas ósseas e fezes de aves (guano) (BARKER; J.PILBEAM, 2015; NIELSSON, 1987).

O uso de ossos pulverizados como fonte nutricional de fósforo possuía como limitação a baixa solubilidade atribuída ao fosfato de cálcio. Em 1840, o cientista alemão Justus von Liebig realizou a digestão ácida de ossos pulverizados em ácido sulfúrico (H_2SO_4), aumentando expressivamente a disponibilidade de fósforo do material digerido pelas plantas, o qual consolidou-se como um fertilizante denominado de superfosfato simples (SSP; 16% a 20% P_2O_5) ainda utilizado (BARKER; J.PILBEAM, 2015).

Atualmente as maiores reservas minerais de fósforo encontram-se na forma de fosforitos, rochas sedimentares formadas em ambiente marinho, as quais, após extração, são submetidas a diferentes processos químicos para produção de fertilizantes (DANESHGAR et al., 2018; REETZ, 2016; YOUSIF; SRACEK, 2016).

As rochas fosfatadas podem ser aplicadas como fonte nutricional em raras situações, uma vez que sua baixa solubilidade em água impede que quantidade mínima requerida de fósforo para adequada produção e crescimento agrícola seja liberada no solo. Geralmente a aplicação direta de rochas é favorável apenas em solos ácidos, de pH abaixo de 5,5. Devido a isso, em torno de 90% das rochas fosfáticas são quimicamente convertidas em fertilizantes mediante reação com soluções ácidas, tornando-as econômica e agronomicamente viáveis como fontes de fósforo (LUBKOWSKI, 2016; REETZ, 2016).

Por convenção e por lei, a qualidade ou *grade* de fertilizantes fosfatados é expresso como uma porcentagem de pentóxido de fósforo (P_2O_5) (DANESHGAR et al., 2018; FINCH; SAMUEL; LANE, 2014). No entanto, conforme elucidado por Barker e J.Pilbeam (2015), ainda há inconsistência na forma como a concentração de fósforo é representativamente expressa em plantas, solos e resíduos, sendo muitas vezes denotado e reportado na forma elementar (P).

Na Tabela 2 encontram-se as fontes primárias de fertilizantes à base de fósforo e respectivo teor percentual solúvel e insolúvel em água. Os superfosfatos simples (SSP) contêm entre 18 a 20% de P_2O_5 solúvel em água sendo produzidos a partir da digestão ácida de rochas fosfáticas com ácido sulfúrico. Mesmo sendo indicados para

todos os tipos de cultivo e solo, não são amplamente utilizados atualmente (FINCH; SAMUEL; LANE, 2014). Tal fato deve-se ao baixo teor de fósforo constituinte do SSP comparado à outros fertilizantes, os quais o substituíram ao longo dos últimos anos (REETZ, 2016).

Segundo Barker e J.Pilbeam (2015), vários requisitos devem ser considerados na seleção de um fertilizante. Primeiramente, no caso do fósforo, o requisito principal associado à sua eficiência trata-se da solubilidade em água, a qual deve ser igual ou maior que 60%.

Adicionalmente, é favorável que o fertilizante apresente características que forneçam uma taxa de liberação controlada do nutriente. As fontes de fósforo mais tradicionais usadas globalmente são à base de fosfatos amoniacados, tais como MAP e DAP, cuja solubilidade em água é geralmente maior que 90%. Os fertilizantes fosfatados são ainda geralmente combinados com outros nutrientes, uma vez o ânion PO_4^{3-} associado a outros cátions tais como NH_4^+ , H^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} torna-se eletricamente neutro. (BARKER; J.PILBEAM, 2015).

A aplicação conjunta de fertilizantes nitrogenados e fosfatados pode oferecer vantagens quanto à absorção do nutriente. A acidificação promovida pelo nitrogênio auxilia a prevenir fixação de fósforo no solo em formas não disponíveis pelas plantas a partir da aplicação de fosfato diamônico (DAP) em solos de caráter neutro. A fixação de fosfato mediante transformação de sua forma solúvel em formas indisponíveis, é inibida mais facilmente em solos que apresentam alto teor de alumínio (Al) e Fe (ferro), ou cálcio (Ca) e magnésio (Mg) ativos, em função do pH do solo (REETZ, 2016).

Tabela 2 – Fontes primárias de fertilizantes à base de fósforo.

Fonte	Fórmula	Forma	Percentual (%) disponível de P ₂ O ₅	
			Solúvel em citrato de amônia ²	Solúvel em água
Superfosfato Simples (SSP)	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	Sólido	16 - 20	90
Superfosfato concentrado	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	Sólido	44 – 52	92 - 98
Fosfato Monoamônico (MAP)	NH ₄ H ₂ PO ₄	Sólido	48	100
Fosfato Diamônico (DAP)	(NH ₄) ₂ HPO ₄	Sólido	46 – 48	100
Polifosfato de amônio	(NH ₄) ₂ HP ₂ O ₇ ×H ₂ O	Sólido	34	100
Ácido Fosfórico	H ₃ PO ₄	Líquido	55	100
Rocha fosfática, flúor e cloroapatita básica	3Ca ₄ (PO ₄) ₂ CaF ₂	Sólido	3 – 26	-
Escória Básica	5CaO-P ₂ O ₅ SiO ₂	Sólido	3 – 16	-
Osso pulverizado	-	Sólido	22–28	-

Fonte: Adaptado de Jones (2012).

Os fertilizantes fosfatados podem ser subdivididos majoritariamente em dois grupos: fertilizantes constituídos por fósforo solúvel em água e fertilizantes compostos por fósforo majoritariamente insolúvel, cuja solubilidade é evidenciada apenas em solos em que há predominância de ácidos fracos (FINCH; SAMUEL; LANE, 2014).

Segundo Reetz (2016) a classificação de fertilizantes fosfatados pode ainda ser ramificada em:

- a) Tipos solúveis em água (de ação rápida): superfosfatos simples (SSP, 18-20% P₂O₅) e triplo superfosfatos (TSP, 45% P₂O₅);

² Reagente aplicado para determinação da concentração de fósforo insolúvel em água (SANTOS et al., 2019).

- b) Tipos Parcialmente solúveis em água (de ação rápida à lenta): rocha fosfática parcialmente acidificadas (23-26% P_2O_5 , pelo menos um terço solúvel em água);
- c) Tipos de ação lenta: fosfato dicálcico (solúvel em citrato) e escória básica (solúvel em ácido cítrico);
- d) Tipos de ação muito lenta: rocha fosfática finamente pulverizada (30% P_2O_5);
- e) Fertilizantes com multinutrientes: contendo fósforo suplementado com nitrogênio ou potássio;

2.1.2.4 Macronutrientes Catiônicos

Conforme Finch, Samuel e Lane (2014) e Nielsson (1987) e Gregory e Nortcliff (2013), os principais macronutrientes catiônicos absorvidos pela planta são o potássio (K^+), magnésio (Mg^{2+}) e cálcio (Ca^{2+}).

O potássio (K^+) é considerado o cátion inorgânico mais abundante nas plantas, cuja concentração na matéria seca da planta é de até 100 mg.g^{-1} . É altamente concentrado em tecidos vegetais, principalmente em tecidos em crescimento e órgãos reprodutivos, sendo vital e necessário às plantas para o desempenho de várias funções bioquímicas e biofísicas tais como a ativação de muitas enzimas e como um contra-cátion para o acúmulo de ânions e processos de transporte eletrogênico³ (GREGORY; NORTCLIFF, 2013).

O magnésio é um dos constituintes da clorofila, influenciando diretamente no processo de fotossíntese das plantas. A deficiência de Mg^{2+} geralmente é visualmente perceptível pelo amarelamento entre as nervuras de folhas. A aplicação de cal dolomítica (11% Mg) é o meio mais comum de corrigir a deficiência do nutriente (FINCH; SAMUEL; LANE, 2014; REETZ, 2016). Segundo Jones (2012) o magnésio atua ainda como cofator na maioria dos processos enzimáticos que ativam a fosforilação como uma ponte entre as estruturas de pirofosfato de ATP ou ADP e a molécula de enzima, bem como estabiliza as partículas de ribossomo na configuração para a síntese de proteínas.

³ Um processo de transporte eletrogênico é aquele que envolve a translocação de cargas líquidas através da membrana celular tais como canais eletrogênicos de íons Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Cl^- (BENTRUP, 1980; PHYSIOLOGYWEB, 2021)

O cálcio, por sua vez, forma um cátion divalente que possui alta afinidade por superfícies carregadas negativamente. Tal afinidade eletrostática de cargas apresenta-se como propriedade favorável tanto para a agricultura quanto para a bioquímica celular. No solo, o Ca^{2+} liga-se a sítios de troca catiônica tanto em minerais quanto em resíduos orgânicos, o que influencia a retenção e a fito-disponibilidade de outros cátions pelas plantas. Concomitantemente, o Ca^{2+} liga-se a cargas negativas aderidas às paredes das células vegetais e membranas lipídicas, fornecendo estabilidade estrutural aos tecidos vegetais e integridade às células e compartimentos celulares (BARKER; J.PILBEAM, 2015; GREGORY; NORTCLIFF, 2013).

Adicionalmente, além de ser essencial para a manutenção da integridade celular e permeabilidade da membrana, o elemento cálcio promove crescimento da germinação, aumento do pólen e contribui para com o processo de desintoxicação de metais pesados em plantas (JONES, 2012).

2.1.3 Legislação e Normas Aplicadas à Fertilizantes

Conforme o MAPA (2020d), atualmente encontram-se vigentes na legislação nacional, dentre leis, instruções normativas, manuais e decretos, total de 19 documentos que regulamentam a fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes e outros insumos agrícolas no país. No Quadro 2 encontra-se relação de documentos oficiais vigentes e disponíveis no portal do MAPA que regulamentam a produção, controle de qualidade, métodos oficiais, classificação e especificações de fertilizantes no Brasil.

Quadro 2 – Legislação sobre fertilizantes vigente no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA).

(Continua)

Legislação	Descritivo
Lei nº 6.894, de 16/12/1980, alterada pela Lei 12.890/2013	Regulamenta os procedimentos de inspeção e fiscalização tanto da produção comercialização de fertilizantes, demais insumos agrícolas e substratos para plantas.

(Continuação)

Decreto nº 4.954, de 14/01/2004, com alterações do Decreto nº 8.384/2014	Aprova o Regulamento da Lei no 6.894, de 16 de dezembro de 1980.
Instrução Normativa nº 53, de 23/10/2013, com as alterações da IN nº 3 de 15/01/2020	Expressa as disposições e critérios referentes à terminologia e nomenclatura aplicadas à insumos agrícolas; registro e renovação de cadastros de prestadores de serviço; autorizações de uso e comercialização de materiais secundários, procedimentos de inspeção, fiscalização e comercialização de insumos; e processo de análise de viabilidade e eficiência agrônômica para registro de novos produtos.
Instrução Normativa nº 39, de 08/08/2018	Refere-se principalmente à procedimentos e critérios de especificação de produtos agrícolas e seus aditivos (natureza física, forma química e solubilidade dos nutrientes), tolerâncias (teores máximos e mínimos), abrangendo ainda embalagens, rotulagem e propaganda.
Instrução Normativa nº 05, de 10/03/2016	Dispõe de critérios e requisitos adotados para remineralizadores e substratos para plantas no que tange à: definições, classificação, especificações, tolerâncias, registro, embalagem, rotulagem e propaganda.
Instrução Normativa nº 37, de 13/10/2017	Sanciona as normas e métodos oficiais para controle de qualidade de fertilizantes e corretivos oriundos do Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes e Corretivos.(MAPA, 2017).
Instrução Normativa nº 61, de 08/07/2020	Ratifica os critérios direcionados à terminologia, especificações, exigências, garantias, faixa de tolerância aceitável, procedimento de registro, requisitos de armazenamento aplicáveis aos fertilizantes orgânicos e biofertilizantes.

(Conclusão)

Instrução Normativa nº 27, de 05/06/2006, alterada pela IN SDA 07 de 12/04/2016	Impõe os limites de concentrações máximas admitidas para agentes nocivos ao homem, animais e plantas que confirmam fitotoxicidade e patogenicidade, tais como metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas para produzir, importar ou comercializar fertilizantes e demais insumos agrícolas.
Instrução Normativa nº 14, de 16/10/2003	Dispõe de normas e procedimentos para processo de registro requerido para importações de fertilizantes e outros insumos agrícolas no Sistema Integrado de Comércio Exterior – SISCOMEX.
Instrução Normativa nº 28, de 25/09/2009	Define os métodos analíticos oficiais para a determinação dos agentes patogênicos a plantas em substrato.
Instrução Normativa nº 17, de 21/05/2007	Regulamenta os métodos analíticos oficiais para análise de condicionadores de solos bem como substratos.
Instrução Normativa nº 24, de 20/06/2007	Define os métodos analíticos para determinação de metais pesados tóxicos à fertilizantes e demais insumos agrícolas.

Fonte: MAPA, (2020d).

2.1.3.1 Limites para Metais Pesados Tóxicos em Fertilizantes

Considerando a proposta do presente trabalho em estudar o potencial de uso de nanomateriais lamelares constituídos por hidróxidos metálicos como fertilizante de liberação lenta de fósforo, torna-se imprescindível compreender o panorama de regulamentação quanto aos limites máximos de metais pesados tóxicos admitidos em fertilizantes minerais. Na Tabela 3 encontram-se expressos os limites máximos admissíveis (mg/kg) de metais pesados tóxicos em fertilizantes minerais que contenham fósforo conforme regulamentado por MAPA (2006) através da Instrução

Normativa SDA N°27 de 05 de junho de 2006 (alterada pela Instrução Normativa SDA N°7, de 12 de abril de 2016).

Tabela 3 – Limites máximos de metais pesados tóxicos admitidos em fertilizantes minerais que contenham fósforo.

Metal Pesado	Valor Admitido em miligrama por quilograma (mg/kg) por ponto percentual (%) de P ₂ O ₅ e por ponto percentual da somatória de micronutrientes (%)		Valor máximo admitido em miligrama por quilograma (mg/kg) na massa total do fertilizante	
	Coluna A	Coluna B	Coluna C	Coluna D
Arsênio (As)	2,00	500,00	250,00	4.000,00
Cádmio (Cd)	4,00	15,00	57,00	450,00
Chumbo (Pb)	20,00	750,00	1.000,00	10.000,00
Cromo (Cr)	40,00	500,00	-	-
Mercúrio (Hg)	0,05	10,00	-	-

Coluna A: P₂O₅;

Coluna B: Somatório de garantia de micronutrientes;

Coluna C: Aplicado aos fertilizantes minerais mistos e complexos com garantia de macronutrientes primários e micronutrientes;

Coluna D: Aplicável aos Fertilizantes fornecedores exclusivamente de micronutrientes e aos fertilizantes com macronutrientes secundários e micronutrientes.

Fonte: MAPA, 2006.

Conforme ainda regulamentado pelo MAPA (2007) mediante a Instrução Normativa SDA N°24, de 20 de junho de 2007, dentre os métodos oficiais reconhecidos para determinação de metais pesados tóxicos em fertilizantes (bem como em corretivos agrícolas, condicionadores de solo e substratos para plantas) encontram-se:

- a) Digestão ácida de sedimentos, lamas e solos: conforme método 3050-B estabelecido pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) para determinação de elementos Arsênio (As), Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Cromo (Cr), Mercúrio (Hg), Níquel (Ni) e Selênio (Se);
- b) Digestão ácida assistida por micro-ondas de sedimentos, lamas, solos e óleos: segundo método 3051 estabelecido pela EPA;
- c) Espectrometria de Absorção Atômica: conforme método 7000A; método 7470-A -determinação de mercúrio por espectrometria de absorção atômica

com geração de vapor frio; método 7061-A - Arsênio (absorção atômica por hidreto gasoso); método 7741- A - Selênio (absorção atômica por hidreto gasoso). Todos os métodos estabelecidos pela EPA;

- d) Ainda para Arsênio, são reconhecidos os métodos: método colorimétrico de dietilditiocarbamato de prata, prescrito pela Enciclopédia de Análise Química Industrial publicada pela *Interscience Publishers, New York*, 1968, vol. 6, p. 250;
- e) Para análises simultâneas de Arsênio com Cádmio, Cromo, Selênio, Chumbo e Níquel são reconhecidos os métodos estabelecidos pela Divisão de Serviços Ambientais Agrícolas (AES) do Departamento de Agricultura e Serviços ao Consumidor da Flórida-EUA: *Fertilizer Methods FM 902 - Arsenic, Cadmium, Chromium, Cobalt, Lead, Molybdenum, Nickel, Selenium and Zinc ~ ICP - "Trace Metals Analysis"*.

2.2 FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO LENTA E CONTROLADA

O desenvolvimento de novas tecnologias que promovam maior eficiência de uso e fornecimento de nutrientes aos meios de cultivo têm se tornado uma tendência global, tendo em vista um cenário desfavorável caracterizado pela diminuição e esgotamento de fontes de nutrientes bem como a poluição ambiental decorrente da liberação destes de forma desregulada e exacerbada (CALABI-FLOODY et al., 2018).

Devido a isso, tecnologias agrícolas vêm sendo empregadas para aumentar a eficiência de uso e fornecimento de nutrientes às plantas, minimizando os efeitos negativos causados ao meio ambiente⁴. Dentre os métodos adotados para tal fim, destaca-se o uso e desenvolvimento de fertilizantes de liberação lenta e controlada (BENICIO et al., 2015; RAJAN et al., 2021).

Fertilizantes de liberação lenta e controlada recebem tal denominação devido à sua capacidade de retardar ou estender período em que os nutrientes se encontram disponíveis às plantas após aplicação no solo, permitindo maior contato e interação destes com a matriz vegetal comparado à fertilizantes de ação rápida tais como nitrato de amônia e ureia. A cinética de liberação de nutrientes é regida por uma variedade de mecanismos tais como: o controle de solubilidade em água mediante ação de

⁴ Os principais impactos ambientais negativos gerados pela agroindústria são abordados e elucidados de forma mais minuciosa na seção 2.5.

camadas semipermeáveis do fertilizante, oclusão, materiais proteicos ou outras formas químicas, capacidade de hidrólise lenta de compostos de baixo peso molecular solúveis em água ou por outros meios desconhecidos (TRENKEL, 2010; WEI et al., 2019b).

Fertilizantes de liberação controlada (CRFs) são também denominados como fertilizantes de liberação atrasada ou de ação lenta (SRFs). (GREGORICH et al., 2001; OERTLI; LUNT, 1962). No entanto, ao referir-se a CRFs fatores preponderantes que governam a liberação de nutrientes tal como a taxa, duração de liberação e padrão são controláveis desde a síntese do produto até sua aplicação, podendo ser previstos dentro de certos limites. Por outro lado, fertilizantes do tipo SRF, a taxa de liberação geralmente é menor do que em fertilizantes solúveis em água mas o padrão de liberação e sua duração são não controláveis, influenciados principalmente pela ação microbiana que depende das condições climáticas e do solo (RAJAN et al., 2021; TRENKEL, 2010).

Os SRF geralmente são conhecidos como compostos de baixa solubilidade com uma estrutura química complexa e de alto peso molecular que promove a liberação de nutrientes através de decomposição microbiana ou química. (SHAVID, 2005 apud LAWRENCIA et al., 2021). Os CRF, por sua vez, caracterizam-se por possuírem produtos solúveis em água encapsulados, sendo o revestimento constituinte o principal agente controlador da liberação dos nutrientes no solo (LAWRENCIA et al., 2021).

Conforme Shavid (2005) apud Trenkel (2010), os fertilizantes de liberação lenta e controlada são classificados ainda como: compostos orgânicos de baixa solubilidade, fertilizantes em que uma barreira física orgânica controla a liberação de nutrientes e compostos inorgânicos de baixa solubilidade.

Um grupo de compostos com a fórmula comum $\text{MeNH}_4\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ são comumente utilizados como fertilizantes de liberação lenta, sendo “Me” cátions divalentes constituintes do produto, tais como Mg^{2+} , Fe^{2+} e Zn^{2+} . Para a liberação lenta de nitrogênio, fósforo e potássio, também são utilizadas misturas de fertilizantes de sais de potássio e amônio (HAUCK, 1985).

Os CRFs são grânulos propositalmente projetados para liberar nutrientes de maneira controlada e retardada em sincronia com as necessidades de nutrientes das plantas. Estes ainda são normalmente revestidos ou encapsulados com membranas inorgânicas ou orgânicas que controlam a taxa, o padrão e a duração da liberação de

nutrientes para as plantas. Por outro lado, SRFs são um grupo de fertilizantes com uma característica de liberação lenta, que se deve tanto à permeabilidade do revestimento material quanto solubilidade limitada de compostos constituintes do material fertilizante (SEMPEHO et al., 2014; TRENKEL, 2010).

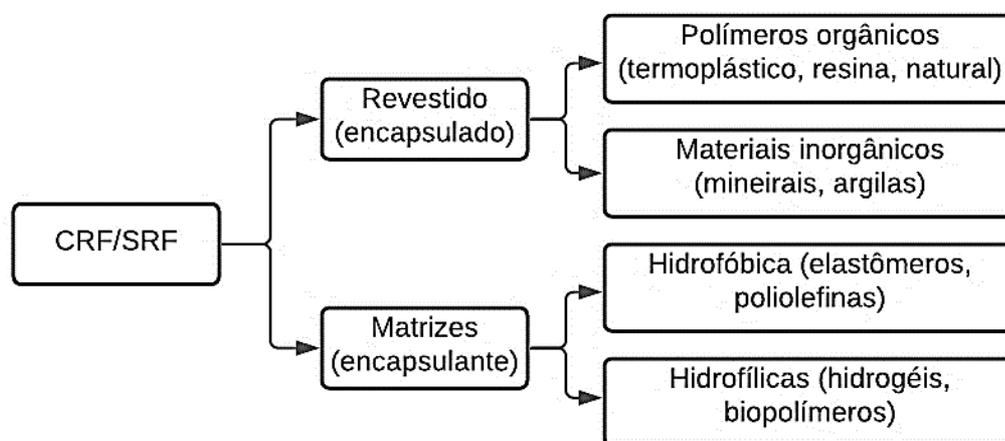
Os SRFs incluem: fertilizantes revestidos de enxofre, misturas de sal à base de ureia ou amônio revestidas com enxofre elementar, resultando em grânulos de fertilizantes individuais semelhantes em tamanho e aparência aos CRFs; metileno ureia, ureia formaldeído, isobutilidenodiureia (IBDU), crotonilideno diuréia, fertilizantes lentamente solúveis, como gesso ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$), superfosfato triplo ou 0-46-0 ($9\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaF}_2$), calcário ou óxidos de micronutrientes (TRENKEL, 2010).

No caso dos fertilizantes constituídos por um revestimento orgânico, a capacidade de liberação de nutrientes é atribuída às características de tal camada. Os nutrientes, geralmente imobilizados no interior de uma matriz na forma de grânulos, são liberados quando a água presente no meio percola o revestimento, dissolvendo-os por osmose (alguns nutrientes liberados são NPK, Mg, B, Cu, Fe, Mo e Zn). Devido a isso, a principal variável de controle para a liberação de nutrientes trata-se do teor de umidade presente. Quando o meio de crescimento vegetativo se apresenta excessivamente seco, ocorre redução brusca da liberação do fertilizante. Geralmente a temperatura ideal que promove cinética favorável de liberação de nutrientes refere-se a temperatura ambiente. Temperaturas frias, abaixo de 10°C cessam o processo de liberação (RAJAN et al., 2021).

Os requisitos para classificação de um insumo agrícola no grupo de fertilizantes de liberação controlada são: (1) menos de 15% dos nutrientes deve ser liberado em 24h, (2) menos de 75% deve ser liberado em 28 dias, e (3) pelo menos 75% deve ser liberado até o tempo de lançamento declarado (40-360 dias) (TRENKEL, 2010).

Na Figura 1 encontra-se classificação simplificada de fertilizantes de liberação lenta e controlada conforme elucidação supracitada.

Figura 1 – Classificação simplificada de fertilizantes de liberação lenta e controlada (SRF e CRF).



Fonte: Adaptado de Lawrencina *et al.* (2021).

2.2.1 Argilas Organofílicas

As argilas organofílicas podem ser definidas como argilas que possuem moléculas orgânicas intercaladas entre as suas camadas minerais estruturais, podendo estas serem subdivididas em argilas catiônicas e aniônicas. (NETO, 2019; RAJAMATHI; THOMAS; KAMATH, 2001).

As propriedades de tamanho de partícula coloidal, estrutura cristalina uniforme e bem definida, alta área superficial e capacidade de troca iônica conferem a tais materiais comportamento reológico ideal e excelentes capacidades de adsorção para substâncias inorgânicas e orgânicas, destacando-se para tal fim as argilas catiônicas esmectitas e caulinitas, as quais possuem capacidades de troca catiônica de, respectivamente, 70–120 meq/100g e 2-10 meq/100g (SEMPEHO *et al.*, 2014).

As argilas catiônicas possuem camadas negativamente carregadas constituintes por aluminossilicatos, as quais apresentam ainda espécies catiônicas na galeria ou região interlamelar, balanceando a carga global do mineral, e moléculas de água localizadas intersticialmente (REICHLE, 1986).

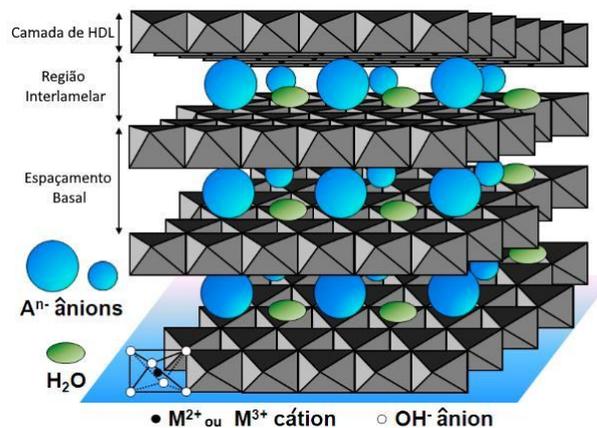
As argilas aniônicas, por sua vez, apresentam propriedades opostas ao às argilas catiônicas descritas anteriormente, as quais apresentam estrutura cristalina constituída por camadas positivamente carregadas e intercaladas por uma região interlamelar constituída por ânions e moléculas de água. (RAJAMATHI; THOMAS; KAMATH, 2001). As argilas aniônicas mais conhecidas e estudadas referem-se aos

hidróxidos duplos lamelares (HDL) (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991), os quais são elucidados mais minuciosamente na seção 2.6 do presente trabalho.

Minerais à base de argilas catiônicas são geralmente encontrados naturalmente na forma bruta e são submetidos à processo de purificação para posterior uso, ao passo que as argilas aniônicas são relativamente incomuns, mas bastante simples e econômicos de serem sintetizadas (BRAVO-SUÁREZ; PÁEZ-MOZO; OYAMA, 2004; GHADIRI; CHRZANOWSKI; ROHANIZADEH, 2015).

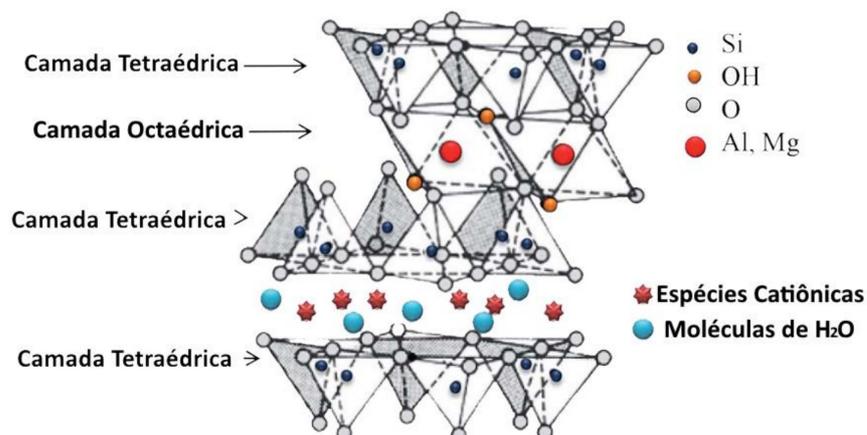
Na Figura 2 e Figura 3 encontram-se representadas, respectivamente, as estruturas típicas de argilas aniônicas e catiônicas.

Figura 2 – Representação estrutural de hidróxidos duplos lamelares, simbolizado pelo mineral Brucita (argilas aniônicas).



Fonte: Bi, Zhang e Dou (2014).

Figura 3 – Representação estrutural de argila catiônica, simbolizada pelo mineral de Esmeclita.



Fonte: Ghadiri, Chrzanowski e Rohanizadeh (2015).

As aplicações mais relevantes de argilas organofílicas nas últimas duas décadas referem-se ao uso de tais minerais como cargas reforçantes dispersos em matriz polimérica para formação de nanocompósitos polimérico a base de argilas (CPN) e como adsorventes de compostos orgânicos não iônicos (BERGAYA *et al.*, 2013; YUAN *et al.*, 2013).

Tendo em vista a alta demanda alimentícia e necessidade de otimização de eficiência e produção agrícola nos últimos anos, as argilas organofílicas também têm sido exploradas como materiais promissores no desenvolvimento de fertilizantes de liberação lenta de nutrientes, uma vez que se apresentam como uma matriz inorgânica de natureza hidrofóbica favorável para a liberação controlada e retardada de compostos solúveis (YUAN, 2014).

2.2.2 Polímeros aplicados como Matrizes de Liberação Lenta

Nos últimos anos, a aplicação de polímeros na agricultura tem se ramificado em diversas funcionalidades, principalmente quanto ao desenvolvimento de sistemas inteligentes de liberação lenta (*smart delivery systems*) de uma grande variedade de agroquímicos (PUOCL *et al.*, 2008).

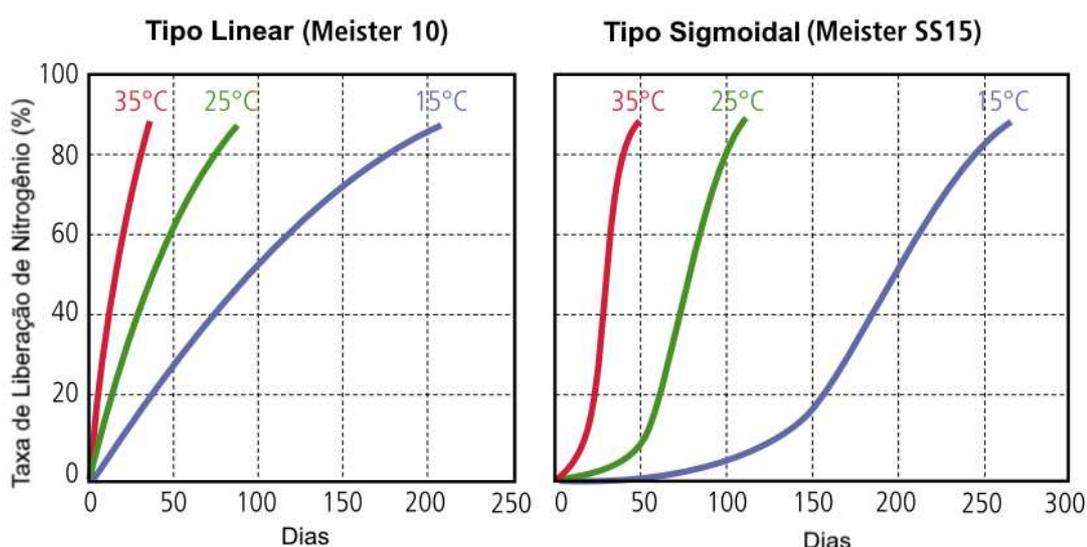
Uma alternativa para promover efeito retardado e controlado de liberação de nutrientes trata-se do revestimento de fertilizantes com materiais de caráter hidrofóbico, especialmente polímeros, fornecendo controle estável e satisfatório na cinética de liberação. Geralmente, o padrão de lançamento de nutrientes de fertilizantes revestidos é caracterizado por uma liberação temporal durante a qual pode ou não ocorrer um “*burst*”, resultando em um perfil parabólico através de um padrão linear a sigmoidal (na forma de “S”), aproximando-se ao comportamento natural de liberação e absorção de nutrientes pelas plantas (SHOJI; KANNO, 1994).

Verifica-se ainda, que os padrões de liberação linear e sigmoidal sincronizam-se de forma mais eficiente com os mecanismos de absorção comparado ao perfil parabólico (SHAVIV, 1996, 2001).

Na Figura 4 encontram-se representados perfis de liberação lenta de fertilizantes nitrogenados revestido por poliolefinas (Meister®) produzidos pela companhia japonesa Chisso Asahi Fertilizer Co. Ltd. Conforme elucidado por Trenkel (2010), no Japão foram desenvolvidos estudos entre institutos de pesquisas que

permitiram criar um banco de dados que correlacionam e corrigem os efeitos de temperatura do solo sobre os mecanismos de liberação de nutrientes. São produzidos tanto fertilizantes com perfil linear quanto sigmoidal de liberação, variando sua longevidade (tempo de liberação) entre 40 a 360 dias bem como macronutrientes existentes.

Figura 4 – Padrões de Liberação de nutrientes aplicados à fertilizantes comerciais revestidos por poliolefinas (Meister®).



Fonte: Adaptado de Chisso-Asahi (2005) apud Trenkel (2010).

A matriz aplicada para desenvolvimento de fertilizantes de liberação lenta e controlada podem ser subdividida em materiais hidrofóbicos, tais como poliolefinas, e polímeros de formação de gel denominados de hidrogéis, os quais apresentam caráter hidrofílico e reduzem a dissolução de fertilizantes solúveis devido suas favoráveis propriedades de retenção de água (intumescimento) (TRENKEL, 2010).

Uma diversidade de revestimentos pode ser utilizada para liberação lenta de nutrientes, incluindo materiais naturais tal como argilas e nanoargilas - como exemplo tem-se os alofanos -, polímeros não degradáveis como as polissulfonas, polímeros biodegradáveis na forma de *beads* tais como hidrogel de alginato, e ainda polímeros não ecológicos como poliuretano e ácido poliacrílico (CALABI-FLOODY et al., 2018).

Devido ao alto custo, caráter muitas vezes tóxico e poluente de uma variedade de polímeros sintéticos, considerando ainda a dificuldade de degradação destes no meio de cultivo agrícola, as tendências tecnológicas na agricultura têm se inclinado cada vez mais ao uso de biopolímeros, principalmente biodegradáveis, com o intuito de mitigar impactos ambientais (CALABI-FLOODY et al., 2018).

Neste contexto, os carboidratos poliméricos naturais bem como biopolímeros sintéticos vêm sendo explorados mais intensamente nos últimos anos como potenciais matrizes para desenvolvimento de revestimentos biodegradáveis para fertilizantes inteligentes de liberação lenta, destacando-se os hidrogéis de alginato e álcoois polivinílicos (PVA). (MAJEED et al., 2015; SATHISARAN; BALASUBRAMANIAN, 2020; STANLEY; MAHANTY, 2020; WANG et al., 2017, 2020a).

Polímeros à base de alginato têm se apresentado como uma matriz promissora na síntese de fertilizantes revestidos devido principalmente ao seu baixo custo (US\$ 0,06/kg), fácil manipulação e quimicamente estável. (SHAN et al., 2016; WANG et al., 2012).

2.2.3 Mecanismos de Liberação de Nutrientes

De acordo com Fan e Singh (1989), quatro tipos de liberação são propostas: difusão, reação química ou decomposição, intumescimento e osmose.

O processo geral de liberação se desenvolve a partir da penetração de água através do revestimento do fertilizante, a condensação desta na superfície do núcleo de nutrientes, desenvolvimento de pressão osmótica, dissolução dos nutrientes ativos, intumescimento do grânulo e, por fim, a liberação dos nutrientes por meio da camada de revestimento (IRFAN et al., 2018).

Logo após o intumescimento do grânulo, a pressão osmótica sob a membrana promove dois mecanismos de liberação de nutrientes, os quais são elucidados pelo modelo de difusão multiestágio inicialmente proposto por Liu *et al.* (2008) e Shaviv (2005) apud Azeem et al. (2014). Primeiramente, tem-se o mecanismo de falha ou liberação catastrófica, o qual ocorre quando a pressão osmótica ultrapassa o limite de resistência da camada e a rompe, ocorrendo a liberação espontânea de todo o nutriente. Em contrapartida, se a membrana resistir a tal pressão, o núcleo promoverá liberação lenta dos nutrientes por meio de difusão, para a qual a força propulsora será a concentração ou gradiente de pressão - ou combinação destes -, formando o “mecanismo de difusão”(AZEEM et al., 2014).

No caso de fertilizantes revestidos por polímeros biodegradáveis, ocorre de forma paralela o processo de degradação, o qual se inicia por meio da difusão da água através da matriz polimérica e torna os nutrientes solúveis. Subsequentemente, ocorre a penetração de microrganismos que promovem degradação das partes insolúveis do

fertilizante. Isto é, os nutrientes são liberados da matriz biodegradável mediante hidrólise da cadeia polimérica e conversão em moléculas menores e não tóxicas (RAJAN et al., 2021).

Muitos fatores afetam a cinética de decomposição de biopolímeros, tais como a morfologia, distribuição do peso molecular bem como fatores químicos e físico-químicos (pH, temperatura e resistência mecânica) (USKOKOVIC; STEVANOVIC, 2009). Além da decomposição do polímero como um dos fatores que governam o processo de liberação de nutrientes, há a influência do tipo de fertilizante (solubilidade e densidade), tipo e concentração do espessante utilizado na formulação do fertilizante, tamanho da estrutura e características texturais do fertilizante, e aspectos ambientais tais como umidade e temperatura do solo (RAJAN et al., 2021).

A compreensão dos mecanismos de liberação é imprescindível para regular e desenvolver fertilizantes cuja cinética encontra-se em concordância com o padrão natural de absorção de nutrientes pelas plantas. Isto porque, grande parte dos fertilizantes químicos é caracterizado pela alta taxa de liberação inicial de nutrientes, denominada de explosão (*“burst”*), e baixíssima taxa de liberação final (1/4 a 1/3 da quantidade inicial adicionada do fertilizante) denominada de efeito de cauda (*“tailing effect”*), o que de fato resulta em um perfil de cinética de liberação distante do comportamento sigmoideal geralmente reproduzido pelas plantas. (BOCKMAN et al. 1990 apud RAJAN et al. 2021; RAJAN et al. 2021 apud RABAN; ZEIDEL; SHAVIV, 1997; SHAVIV, 1996).

O curso de liberação de nutrientes é governado por três estágios característicos. Primeiramente, após adição do fertilizante, evidencia-se um estágio inicial representado por uma fase durante a qual quase ou nenhuma liberação é identificada (fase lag). Subsequentemente, identifica-se estágio com liberação constante e, por fim, estágio de declínio ou decaimento da taxa de liberação. Assume-se ainda que o período de duração da fase lag esteja associado ao tempo necessário para que os vazios internos da matriz polimérica do fertilizante sejam preenchidos por quantidade de água suficiente que forneça penetração constante na camada interna do revestimento, induzindo estado estacionário em que há a entrada de água e saída de nutrientes (DU; ZHOU; SHAVIV, 2006).

Tal sincronia entre o fornecimento e absorção de nutrientes é imprescindível para se obter condição ótima de uso de um fertilizante de liberação lenta ou

controlada, sendo necessário, impreterivelmente, estudar e prever as taxas e mecanismos envolvidos mediante estudo de modelos (TRENKEL, 2010).

2.2.4 Modelos Aplicados à Liberação de Nutrientes

Para o desenvolvimento de CRFs e SRFs mais seletivos e eficientes ao meio ao qual são expostos, faz-se necessário a realização de estudos experimentais cada vez mais laboriosos e prolongados para se obter maior capacidade de predição dos fenômenos e desempenho dos fertilizantes em campo. Neste sentido, a modelagem matemática têm se tornado uma ferramenta atrativa para desenvolvimento e resolução de modelos com mais rápida predição, permitindo a visualização de diferentes cenários de aplicação e resposta dos fertilizantes bem como demandando menores custos laboratoriais (IRFAN et al., 2018).

Nos últimos anos, diversos modelos matemáticos tanto empíricos e semiempíricos quanto mecanísticos têm sido estudados para fornecer suposições e premissas teóricas o mais próximas dos padrões de liberação de nutrientes baseado no meio e nas propriedades dos fertilizantes, atuando como ferramentas preditivas na avaliação de impactos ambientais negativos decorrentes de lixiviação, perdas por volatilização e efeitos de liberação brusca tais como explosão (“*bursting*”) ou calda (“*tailing*”) (SHAVIV, 1996, 2001).

A abordagem atual dos mecanismos de liberação de nutrientes em fertilizantes é oriunda de estudos precursores na área da medicina relacionados a liberação de fármacos no organismo, cujos modelos matemáticos foram conceituados a partir dos fenômenos químicos e fisiológicos de difusão envolvidos em materiais revestidos (ARIFIN; LEE; WANG, 2006; GRASSI; GRASSI, 2014).

Dentre os fatores que afetam significativamente os mecanismos de liberação controlada encontram-se as propriedades mecânicas, biodegradabilidade do revestimento, espessura do revestimento, densidade do nutriente, fisiologia do solo, e teor de água contida no solo (AZEEM et al., 2014; BASU; KUMAR, 2008; DAVE et al., 1999; MAJEED et al., 2015).

Conforme elucidado por Irfan *et al.* (2018), o desenvolvimento de um modelo matemático que permita prever o comportamento de liberação de nutrientes é conduzido primeiramente a partir do estudo de fenômenos físicos e químicos

envolvidos no grânulo revestido do fertilizante, os quais são convertidos em equações matemáticas mediante aplicação de teorias de transferência de massa.

Posteriormente, a solução do modelo matemático é obtida a partir de métodos numérico ou analíticos, possibilitando comparação entre os resultados obtidos e dados experimentais para validação da confiabilidade e consistência do modelo com os fenômenos observados (ARIFIN; LEE; WANG, 2006; IRFAN et al., 2018).

Abordagens conceituais aplicadas para estudo e predição de liberação de nutrientes incluem o modelo de difusão baseado na Lei de Fick, modelos cinéticos de zero e primeira ordem, modelo de Higuchi, modelo de Korsmeyer-Peppas, modelo de Hixson-Crowell, modelo de Weibull, modelo de Baker-Lonsdale, modelo de Hoffenberg, modelo de camada sequencial, modelo de Couarraze e modelo de Peppas-Sahlin (SEMPEHO et al., 2014).

A maior parte dos modelos citados assumem que o mecanismo de liberação das camadas do fertilizante é controlado ou pela taxa de difusão do soluto para o meio externo ou pela taxa de penetração da água/vapor no interior do revestimento (SHAVIV, 2001).

2.2.4.1 Modelo de Difusão de Fick

Conforme elucidado por Shaviv (2001), a evolução dos diferentes tipos de modelos de difusão iniciou-se a partir dos estudos de Jarrell e Boersma (1980), os quais estudaram os mecanismos de liberação de fertilizante à base de ureia revestido por enxofre e resina polimérica. A suposição de Jarrell e Boersma (1980) considerou que a ureia se difunde através dos poros do revestimento mediante erosão da camada, sendo o transporte influenciado pela temperatura e pelo teor de umidade do solo, respeitando a Primeira Lei de Fick conforme indicado na Equação 1.

$$\frac{dm}{dt} = -DS_k \frac{dC_k}{dx_k} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

m : é a massa de ureia que se difunde através do grânulo (mg^{-1});

D : coeficiente de difusividade mássica da ureia na água ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$);

S_k : é a área transversal por meio da qual a difusão ocorre (cm^2);

$\frac{dC_k}{dx_k}$: é o gradiente de concentração de ureia no grânulo ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$);

k : refere-se à indicação para os segmentos internos (poros do revestimento) ou externos.

Jarrell e Boersma (1979) ainda realizaram simplificações do modelo adotando como etapa limitante da difusão o transporte pelos poros ou fissuras do revestimento. Adicionalmente, afirmaram que a difusão da ureia ocorre em duas etapas: (1) fase de liberação constante de nitrogênio durante a qual a ureia se dissolve (contanto que a ureia na fase sólida se encontre no núcleo do grânulo) e (2) uma fase de taxa reduzida durante a qual a liberação de ureia diminui à medida que o grânulo se esvazia lentamente (SHAVIV, 2001).

Tais fases de liberação elucidadas resultaram nas seguintes equações de taxa fracionária de liberação de ureia (JARRELL; BOERSMA, 1980):

$$\frac{dm_r}{dt} = \frac{D}{M_0} \frac{S_p}{l} C_{sat}, \text{ para } t < t_1 \quad \text{Equação 2}$$

$$\frac{dm_r}{dt} = \frac{DS_p}{M_0 l} (1 - m_r) \rho, \text{ para } t > t_1 \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

dm_r : é o gradiente de variação da razão mássica entre a massa em determinado instante (m) e massa inicial (M_0) de ureia ($dm_r = \frac{m}{M_0}$) (mg);

C_{sat} : é a solubilidade de ureia na água (g.cm^{-3});

l : é a espessura da camada do revestimento (cm);

ρ : é a massa específica de ureia sólida (g.cm^{-3});

t_1 : é o início do período da taxa de decaimento de liberação, à medida que a solução dentro do grânulo se torna insaturada (dia);

A capacidade preditiva deste modelo, no entanto, se apresentou limitante pelo fato de considerar que o fluxo de ureia é diretamente proporcional ao gradiente de concentração espacial. Isto é, ao se observar o fenômeno de difusão, não se trata do gradiente de concentração a força motriz que promove a real movimentação das partículas, mas sim, a translação randômica intrínseca às moléculas de ureia. (WESTWATER; DRICKAMER, 1975).

Além disso, o modelo proposto não considera e ignora fatores e características relevantes para a elucidação do fenômeno de difusão aplicado ao grânulo revestido

pela membrana de enxofre: (1) o modelo apenas considera difusão em um sistema unidimensional, desconsiderando a difusão radial no grânulo; (2) o fator majoritário que controla a liberação trata-se apenas da ruptura da membrana (HAUCK, 1985; GOERTZ, 1995 apud SHAVIV, 2001, p.21).

Como o presente trabalho trata-se do uso de hidrogel de alginato e álcool polivinílico (PVA) como matriz polimérica do fertilizante de liberação lenta, as próximas seções elucidaram os principais modelos atualmente aplicados para o estudo dos mecanismos de liberação em revestimentos biodegradáveis.

2.2.4.2 Modelos Empíricos de Liberação de Nutrientes em Matrizes Biopoliméricas

Nos últimos anos, embora o estudo de CRFs constituídos por revestimentos biodegradáveis esteja sendo significativamente explorado, ainda são poucos os modelos aplicados à biopolímeros encontrados disponíveis na literatura (IRFAN et al., 2018).

Se verifica ainda que muitos modelos mecanísticos desenvolvidos são fundamentados com base em suposições que consideram a difusão como principal mecanismo governador da liberação de nutrientes, entretanto, muitos CRFs – principalmente estes desenvolvidos com biomateriais - não respeitam tal premissa em função de suas características particulares. Neste cenário, os modelos empíricos e semiempíricos surgem como ferramentas matemáticas de suporte para a compreensão da relação entre variáveis que representam um sistema específico constituído por mecanismos intrínsecos a sua natureza. (LAWRENCIA et al., 2021)

Complementarmente, modelos empíricos são imprescindíveis para interpretar e quantificar propriedades físicas envolvidas e sua influência nos resultados experimentais. Nos cálculos de taxa de liberação, por exemplo, tanto a temperatura quanto a umidade do solo influenciam, permitindo que tanto a intensidade quanto ordem de grandeza destas variáveis sejam mensurados a partir destes modelos empíricos (ALLEN; HUNT; TERMAN, 1971; GIORDANO; MORTVEDT, 1970).

Tong et al. (2009) modelou o efeito de hidrogel de poliacrilato de sódio superabsorvente como matriz para liberação lenta de ureia. O modelo é baseado no crescimento logístico. Este descreve a variação da concentração de ureia com o tempo de liberação, e a taxa de liberação é considerada dependente da temperatura

e do coeficiente de amortecimento. O modelo empírico obtido encontra-se representado na Equação 4.

$$C(t) = C_{\infty} - C_{\infty} \exp\left(-\frac{r}{C_{\infty}} t^{1-D_r}\right) \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

C : trata-se da concentração de ureia no instante t (mg.mL⁻¹);

t : tempo (min);

C_{∞} : concentração final de ureia no equilíbrio (mg.mL⁻¹);

r : é a taxa de liberação de ureia (mg.mL⁻¹.min⁻¹);

D_r : é o coeficiente de amortecimento;

O erro relativo médio obtido para a predição do modelo apresentou valor abaixo de 10%, tornando os métodos experimental e de modelagem robustos o suficiente para projetar e desenvolver hidrogéis superabsorventes com taxas de liberação satisfatórias que se encontrem em conformidade com os requisitos de demanda de nutrientes das plantas (TONG et al., 2009).

Dentre as propriedades atrativas conferidas aos CRFs ou SRFs a partir do uso de matrizes biopoliméricas, a hidrofiliçidade demonstrou-se como uma variável de seleção e desempenho de fertilizantes imprescindível, desencadeando diversas pesquisas capazes de conceituar modelos com alta capacidade de predição, correlacionando satisfatoriamente a liberação de nutrientes com cinéticas de biodegradação aliadas a hidrólise enzimática das cadeias poliméricas, absorção de água (*swelling*), coeficientes de difusão, e propriedades físicas e texturais dos polímeros envolvidos (DU; ZHOU; SHAVIV, 2006; IRFAN et al., 2020; KAAVESSINA; DISTANTINA; SHOHAIH, 2021; SHEN et al., 2015).

A aplicação de polímeros hidrofílicos apresenta como vantagens principais o melhoramento de propriedades físicas do solo, auxiliando no processo de germinação de sementes bem redução de taxas de irrigação em plantas (MIKKELSEN, 1994).

Neste cenário, destacam-se como modelos cinéticos de liberação desenvolvidos nas últimas décadas, o modelo de Korsmeyer-Peppas, o modelo de Higuchi, o modelo de ordem zero e modelo de primeira ordem.

2.2.4.2.1 Modelo de Korsmeyer-Peppas

Com base no contexto de CRFs, este modelo semi-empírico é eficaz na determinação da concentração de moléculas de nutrientes liberadas das membranas de matrizes ou excipientes (KORSMEYER et al., 1983). Tal modelo é expresso pela seguinte equação (IRFAN et al., 2018; MAJEED et al., 2016; SEMPEHO et al., 2014; SHEN et al., 2015):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k_\varphi t^n \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

$\frac{M_t}{M_\infty}$: M_t (g) é a quantidade de ureia liberada no tempo t , M_∞ (g) é a quantidade de ureia liberada ao longo de um tempo infinito ou a quantidade total de ureia totalmente liberada de amostra SRF/CRF até o equilíbrio, sendo a razão entre estas a fração efetiva de ureia liberada em solução aquosa;

t : tempo de liberação de ureia (min);

k_φ (min⁻ⁿ): fator ou coeficiente ou constante cinética de liberação, cujo valor é intrínseco ao material constituinte do revestimento;

n : expoente que determina o mecanismo de liberação;

Conforme elucidado por Korsmeyer *et al.* (1983), a constante cinética de liberação k_φ , a qual representa o coeficiente de difusão do soluto e as características da matriz, aumenta juntamente com a solubilidade total do polímero constituinte do sistema. Langer e Peppas (1981) descreveram os diferentes mecanismos de liberação em função do expoente n . A difusão anômala é caracterizada por $n > 0,5$. Quando $n = 1$, o sistema apresenta um mecanismo limitante de difusão não-fickiano (*case II transport*), o qual representa a difusão de espécies quando o agente de intumescimento se move para interior da matriz polimérica a uma velocidade constante. Valores de n acima de 1 ($n > 1$) caracterizam sistemas que exibem aumento

no grau de intumescimento mutuamente a relaxação de stress da matriz⁵, geralmente durante longo período.

Para se determinar o coeficiente de difusão ou expoente de liberação (n) geralmente aplica-se o modelo de Korsmeyer-Peppas na sua forma logarítmica, conforme expresso na equação 6 (ROZO; BOHORQUES; SANTAMARÍA, 2019):

$$\text{Log} \left(\frac{M_t}{M_\infty} \right) = \text{Log}(K) + n \log(t) \quad \text{Equação 6}$$

A partir da obtenção do coeficiente de difusão (n) é possível sugerir os diferentes mecanismos de liberação aplicáveis a matrizes poliméricas intumescentes com formato cilíndrico conforme indicado na

Tabela 4 - Interpretação dos mecanismos de difusão em filmes poliméricos.

Expoente de liberação (n)	Mecanismo de transporte	Taxa em função do tempo
0,45	Difusão Fickiana	$t^{-0,5}$
> 0,45 – 0,89	Difusão Não Fickiana	t^{n-1}
0,89	Transporte de Caso II	Liberação de ordem zero
>0,89	Transporte de Super caso II	t^{n-1}

Fonte: Dash *et al.* (2010) e Gouda, Baishya e Qing (2017).

2.2.4.2.2 Modelo de Higuchi

Conforme elucidado por Sempeho *et al.* (2014), este modelo descreve a liberação de compostos solúveis e pouco solúveis em água, os quais encontram-se incorporados em sólidos ou semi-sólidos excipientes, sendo aplicado largamente em formulações de distintas matriz de difusão que formam os SRFs. Tal modelo supõem que:

- A concentração inicial das moléculas do nutriente incorporadas na matriz é significativamente maior que sua solubilidade no material constituinte desta;
- A difusão das moléculas ocorre de forma unidirecional, desprezando efeitos da camada de revestimento;
- As partículas em difusão apresentam dimensões infinitamente menores que a espessura;

⁵ Os hidrogéis exibem relaxamento de estresse quando alongados. O decaimento na tensão de tração pode ser descrito principalmente como intumescimento da rede de polímero induzido por deformação (CHIARELLI; DE ROSSI; BASSER, 1993).

- d) O intumescimento e a dissolução da matriz são desprezíveis e, portanto, a difusividade de um nutriente ativo é constante;
- e) condições perfeitas de “sink”⁶ são sempre obtidas no ambiente de liberação;

Higuchi derivou este modelo para descrever o comportamento de liberação da droga como um processo de difusão baseado na lei de Fick, que é dependente da raiz quadrada do tempo. Este modelo é frequentemente aplicado a várias geometrias e sistemas porosos (SIEPMANN; PEPPAS, 2011; SIEPMANN; SIEGEL; RATHBONE, 2012). Al Rohily *et al.* (2021) estenderam o modelo de Higuchi para estudar os mecanismos de liberação de fósforo de matriz composta de superabsorvente de alginato-poliacrilamida ligado a fosfato, cujo coeficiente de determinação (R^2) atingiu 0,974 e 0,982 para Fosfato Monoamônico (MAP) e Fosfato Diamônico (DAP), respectivamente.

O modelo pode ser expresso da seguinte forma (AL ROHILY *et al.*, 2021; SHEN *et al.*, 2020):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k_H t^{0,5} \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

$\frac{M_t}{M_\infty}$: é a razão entre a massa (g) de ureia liberada em determinado tempo t e

massa de ureia até o equilíbrio;

t : é tempo de liberação de ureia (min);

k_H : é a constante de dissolução do modelo de Higuchi ($\text{min}^{-0,5}$).

2.2.4.2.3 Modelo de Ordem Zero

Tal modelo foi inicialmente aplicado para avaliar os efeitos da dissolução de fármacos no organismo mediante diferentes tipos de liberação modificada tal como sistemas transdérmicos, matrizes com fármacos de baixa solubilidade encapsulados, sistemas osmóticos (NAZ; SULAIMAN, 2016).

⁶ Na Farmacopeia Europeia, as condições de “sink” são definidas como um volume de meio de dissolução que é pelo menos três a dez vezes o volume de saturação. Isto é, garante-se que a maior quantidade de uma dada substância seja liberada sem que as maiores partículas desta apresentem dificuldades de dissolução no meio saturado e diminuam o desempenho durante o processo de liberação (LIU *et al.*, 2013).

Conforme Dash *et al.* (2010) o modelo pode ser representado pela seguinte equação:

$$Q_t = Q_0 + K_0 t \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

Q_t : é a quantidade de fármaco ou nutriente dissolvida em t (mg. L⁻¹);

Q_0 : é a quantidade inicial de fármaco ou nutriente na solução (geralmente $Q_0=0$);

K_0 : constante de liberação de ordem zero expressa em unidades de concentração por tempo (mg.L⁻¹.min⁻¹);

t : é tempo de liberação (min);

2.2.4.2.4 Modelo de Primeira Ordem

Tal modelo tem sido aplicado para descrever fenômenos de absorção e/ou eliminação de uma variedade de agentes terapêuticos, sendo, no entanto, difícil definir a cinética de primeira ordem a partir de teorias básicas (BRUSCHI, 2015). Segundo WEI *et al.* (2019a) e SHEN *et al.* (2020), o modelo pode ser representado conforme indicado na equação 9.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - e^{-k_1 t} \quad \text{Equação 9}$$

Onde:

$\frac{M_t}{M_\infty}$: é a razão entre a massa (g) de ureia liberada em determinado tempo t e

massa de ureia até o equilíbrio;

t : é tempo de liberação (min);

k_1 : é a constante de liberação de primeira ordem (min⁻¹);

2.2.5 Vantagens de Uso de Fertilizantes de Liberação Lenta e Controlada

Como principais vantagens de uso de fertilizantes de liberação lenta e controlada de nutrientes tem-se a diminuição de perdas de nutrientes e otimização da eficiência de uso destes no solo. Estima-se que é possível reduzir o uso de 20 a 30%

de fertilizantes convencionais aplicando juntamente CRFs e SRFs, mantendo a mesmo desempenho de crescimento dos cultivos agrícolas (TRENKEL, 2010).

Além da contribuição econômica, o uso de tais fertilizantes acarreta a mitigação dos efeitos adversos ao meio ambiente tais como a redução de toxicidade causada pela alta concentração de íons no solo devido à rápida dissolução de fertilizantes convencionais tais como amônia ou mediante aplicação de ureia. (SOLDAT; PETROVIC; BARLOW, 2008). Devido ao aumento da segurança agrônomo e redução da toxicidade, os CRFs e SRFs permitem aplicação de maiores dosagens - estratégia geralmente denominada de “depósito de fertilizante”-, permitindo menores gastos de mão-de-obra, tempo e energia (CALABI-FLOODY et al., 2018; RAJAN et al., 2021; TRENKEL, 2010).

O conhecimento e domínio das propriedades e comportamento dos materiais constituintes dos fertilizantes permite gerar previsão satisfatória em termos de liberação a longo prazo de nutrientes, tornando possível o desenvolvimento de softwares para uso em diferentes meios de cultivo, aplicado à distintas condições de crescimento. Tais softwares podem ainda oferecer alta confiabilidade na predição para fertilizantes revestidos com polímeros, uma vez que há uma relação razoável entre temperatura, liberação de nutrientes e crescimento de plantas (SHOJI, 2005).

2.3 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) compõem um grupo de materiais inorgânicos funcionais intercalados com ânions, e, são também conhecidos como argilas aniônicas. Nos HDL, camadas positivamente carregadas de hidróxidos metálicos são empilhadas alternadamente com intercamadas aniônicas, formando um complexo. Os íons metálicos constituintes das camadas positivas encontram-se na forma de cátions divalentes (M^{II+}) e trivalentes (M^{III+}) octaédricamente coordenados, com os quais as intercamadas aniônicas (A^{n-}) interagem por meio de ligações iônicas, ligações de hidrogênio e forças intermoleculares (DUAN; LU; EVANS, 2011).

A hidrotalcita ($Mg-Al-CO_3$) trata-se de um dos minerais mais representativos do grupo, e convencionalmente os HDL são denominados como compostos semelhantes à hidrotalcita. Tais compostos possuem ótimo potencial adsortivo, pois possuem a capacidade de capturar tanto ânions orgânicos quanto inorgânicos devido à presença de lâminas de brucita positivamente carregadas; bem como ligação entre camadas

relativamente fracas, o que permite o processo de permutação iônica. (FORANO *et al.*, 2006 apud HALAJNIA *et al.*, 2012, p.28).

Segundo Nalawade *et al.* (2009), Lopes, Roberto e Sugaki (2017) a composição química dos HDL pode ser expressa por:



Onde:

M(II) = cátion divalente;

M(III) = cátion trivalente;

A = ânion constituinte da intercamada;

n=carga do ânion da intercamada;

x = razão molar;

y = mols de água;

Os hidróxidos duplos lamelares são geralmente, sintetizados pelo método de coprecipitação, o qual é caracterizado pela mistura de sais constituintes de cátions divalentes e trivalentes, solução cáustica composta por base forte (sendo o hidróxido de sódio a mais utilizada) e ânion interlamelar (THEISS; AYOKO; FROST, 2016).

Dentre os mecanismos de adsorção estudados e sugeridos para os HDL, principalmente quanto à remoção de contaminantes de efluentes líquidos, encontram-se a adsorção física (atração eletrostática, forças de van der Waals, pontes de hidrogênio, interações π - π), trocas iônicas e ligações químicas (quimissorção) (DANIEL; THOMAS, 2020; QIN *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2014).

2.3.1 Síntese de Hidróxidos Duplos Lamelares

Os métodos conhecidos para síntese de HDL podem ser subdivididos em diretos e indiretos. Dentre os métodos de síntese diretos encontram-se: a coprecipitação, hidrólise por ureia, Sal-óxido, Sol-gel, eletroquímico, crescimento de filme *in situ*. Os métodos indiretos, por sua vez, são representados pela síntese por troca aniônica, reconstrução por efeito memória, e delaminação seguida de reempilhamento (RICHETTA *et al.*, 2017).

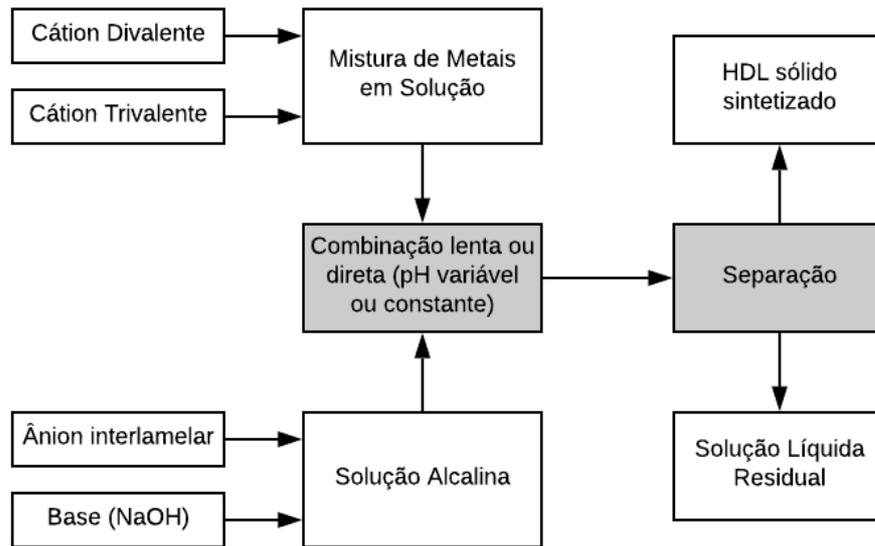
A coprecipitação ou método à base de sal trata-se do processo mais comum e útil para a preparação de grandes quantidades de hidróxidos duplos lamelares, envolvendo majoritariamente as seguintes etapas: adição lenta de uma dada solução

aquosa mista de sais de íons divalentes e trivalentes em proporção favorável em um reator no qual ocorre a adição simultânea de soluções diluídas de hidróxido e/ou bicarbonato de sódio, carbonato de sódio, hidróxido de amônia, em temperatura controlada sob agitação vigorosa. Geralmente o pH do meio reacional é mantido constante na faixa de 7 a 10, dependendo da natureza dos íons metálicos constituintes da solução. Após a coprecipitação, os hidróxidos sintetizados são normalmente submetidos a um tratamento hidrotérmico para aumento de cristalinidade (BASU et al., 2014; CHAILLOT; BENNICI; BRENDLÉ, 2021; RICHETTA et al., 2017; YAN; WU; JIN, 2016)

No entanto, a síntese de HDL mediante método de coprecipitação pode ainda ser realizada em pH constante ou variável. Geralmente, a síntese em pH constante fornece como resultado materiais nanoestruturados constituídos de partículas uniformes, com mais alta homogeneidade química composicional (ABDERRAZEK; FRINI SRASRA; SRASRA, 2017).

A síntese dos HDL encontra-se esquematizada no diagrama de blocos expresso na Figura 5.

Figura 5 – Processo simplificado e esquematizado de síntese de HDL.



Fonte: Adaptado de Theiss; AYoko; Frost (2016).

Conforme ilustrado na Figura 5, a solução de cátions divalentes e trivalentes é geralmente aplicado para formação de HDL na forma de complexos de tipo Mg-Al, provenientes de reagentes tais como $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ou $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (THEISS; AYOKO; FROST, 2016).

Na presente pesquisa, por sua vez, a escória de aciaria é introduzida como fonte alternativa de cátions. De acordo com estudos de Rebelo, Cunha e Corrêa (2012) e WANG *et al.* (2016a), a síntese de HDL à base de resíduos, embora estes sendo constituídos por diferentes espécies positivamente carregadas, é predominantemente favorecida pela formação de complexos do tipo Mg-Al, constituintes base da hidrotalcita (Mg-Al- CO_3). No entanto, enfatiza-se que, devido à complexidade composicional da escória de aciaria, haverá a formação de hidróxidos duplos constituintes de diferentes cátions divalentes e trivalentes, resultantes da digestão do resíduo.

Segundo Benicio *et al.* (2015), variando os cátions metálicos em solução, as suas respectivas razões molares e o ânion interlamelar associado, haverá a formação de uma ampla faixa de HDL. Vários cátions poderão constituir a estrutura dos hidróxidos, tais como: Mg^{2+} , Al^{3+} , a maioria dos cátions do primeiro período de transição, Cd^{2+} , Ga^{3+} , La^{3+} , entre outros.

Na Tabela 5 encontram-se combinações possíveis entre cátions divalentes e trivalentes para formação de HDL, conforme indicado por Benicio *et al.* (2015).

Tabela 5 – Combinações possíveis entre cátions divalentes e trivalentes em HDL.

Cátion Divalente	Cátion Trivalente														
	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	Ti ⁽¹⁾	La	V	Sb	Y	In	Zr ⁽¹⁾
Mg	x	x	x	x	x		x	x		x	x	x	x	x	x
Ni	x	x	x	x	x	X		x		x					
Zn	x	x	x					x							
Cu	x		x												
Co	x	x	x	x					x	x					
Mn	x		x		x			x							
Fe	x	x													
Ca	x														
Li ⁽²⁾	x														
Cd	x														

(1) tetravalente e (2) monovalente.

Fonte: adaptado de Benicio et al. (2015).

2.3.2 Hidróxidos Duplos Lamelares no Tratamento de Efluentes

A alta capacidade de troca aniônica destes materiais têm impulsionado diversos estudos referentes à remoção de nutrientes e contaminantes aniônicas tais como o nitrato (NO_3^-) e ortofosfato inorgânico (PO_4^{3-}) de efluentes bem como sua utilização como fertilizantes de liberação lenta e controlada de nutrientes. (BENICIO *et al.*, 2015; BENÍCIO *et al.*, 2017; BERNARDO; RIBEIRO, 2018; HALAJNIA *et al.*, 2012; WU *et al.*, 2012).

A baixa eficiência de uso de HDL na forma de pó para processos de tratamento e remediação de efluentes, em função da baixa condutividade hidráulica e produção de lodo, impulsionaram estudos de dispersão e imobilização de HDL em matrizes poliméricas com o intuito de solucionar tais limitantes (DANIEL; THOMAS, 2020; KIM *et al.*, 2019).

A fim de reduzir custos de adsorção de poluentes bem como tornar o processo *eco-friendly* e sustentável, pesquisas envolvendo o uso de biomateriais para tal fim têm sido desenvolvidas nos últimos anos (MALIK *et al.*, 2016; PAL *et al.*, 2016). Dentre polímeros biodegradáveis que vem sendo explorado para purificação de água trata-

se do alginato, o qual é majoritariamente extraído de algas marrons (THAKUR; PANDEY; AROTIBA, 2016).

Estudos promissores associados a incorporação de HDL em matriz de alginato demonstraram resultados satisfatórios para remoção de contaminantes tais como fosfato e nitrato. Han *et al.* (2011) estudaram adsorvente constituído 8% de HDL à base de Mg-Al em matriz de hidrogel de alginato de cálcio para remoção de fosfato de efluentes em concentração na ordem de 25 mg. L⁻¹. Os resultados da pesquisa indicaram que com a adição de HDL à matriz de alginato a eficiência de remoção de fosfato aumentou de 14,1% a 98,6%, bem como a capacidade da coluna de adsorção, de 1,1 mg P para 143.6 mg P, aplicando-se mesmas condições experimentais (vazão de 0,5 mL/min, EBCT=54 min, C₀= 10 mg P.L⁻¹).

Kim Phuong (2014) estudou a eficiência de remoção de fosfato a partir de adsorvente constituído de 8% HDL à base de Mg-Al incorporados em matriz de alginato e álcool Polivinílico (PVA). Observou-se mediante análise de resultados adsorção média de fosfato com concentrações iniciais de 10 e 25 mg P.L⁻¹ de 89,34% e 76,31%, respectivamente, confirmando o alto potencial do adsorvente para recuperação de fosfato de efluentes.

Os resultados satisfatórios obtidos para o uso de HDL como adsorvente para recuperação de nutrientes torna-o um promissor e potencial fertilizante, uma vez que nutrientes como o fósforo no seu estado fracamente adsorvido no solo encontra-se facilmente disponível pelas plantas. (HAVLIN *et al.*, 2017; REETZ, 2016).

2.3.3 Experiência Anterior do Autor

A presente dissertação trata-se de continuação de pesquisa de Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) anteriormente desenvolvida por Röhnelt (2019). A partir desta, estudou-se a síntese de hidróxidos duplos lamelares (HDL) provenientes de fonte alternativa de cátions metálicos oriundos de escória de aciaria elétrica e, posteriormente, avaliou-se o desempenho do nanomaterial como potencial adsorvente para remoção de fosfato de efluentes líquidos siderúrgicos.

O trabalho de conclusão foi subdividido em três macroetapas: (i) coleta, caracterização e digestão da matéria-prima precursora (escória de aciaria); (ii) síntese e caracterização dos HDL; e (iii) estudos de adsorção de fosfato em batelada e avaliação da eficiência de remoção do contaminante do efluente siderúrgico.

O estado-da-arte de síntese de HDL envolve e se ramifica em técnicas distintas altamente dependentes da solução de metais precursora (concentração e variedade de cátions metálicos) que formam as camadas de hidróxidos, o ânion interlamelar de interesse e as respectivas propriedades físico-químicas desejadas tais como a pureza, cristalinidade, porosidade, morfologia, propriedades óticas e elétricas do produto.(THOMAS; DANIEL, 2020).

Dentre as distintas rotas de síntese existentes, foi adotado por Röhneilt (2019) o método de coprecipitação, o qual proporciona maior rendimento e apresenta maior simplicidade operacional (vide seção 2.3.1). Na referente pesquisa não foi avaliada a influência da razão molar (R) na síntese das argilas aniônicas tal como procedido por Wang *et al.* (2016a), Abderrazek, Frini Srasra e Srasra (2017) e Wu *et al.* (2018), uma vez que o trabalho, desde a sua fundamentação, vislumbrou a racionalização de parâmetros de síntese em função da heterogeneidade do resíduo siderúrgico utilizado como matéria-prima. Isto é, como foi constatado a formação de HDL à base de Ca-Mg-Al-Fe-Mn - caracterizando uma solução metálica precursora complexa - a aquisição e aplicação de reagentes químicos para ajuste da razão molar de síntese entre cada um dos pares de cátions divalentes e trivalentes identificados torna-se inviável econômica e operacionalmente.

Sabendo-se que as fases cristalinas características de HDL tornam-se mais estáveis e apresentam maior cristalinidade quando a razão molar (R) de cátions divalentes e trivalentes (M_{2+}/M_{3+}) encontra-se entre 2:1 – 4:1 (THEISS; AYOKO; FROST, 2016), a pesquisa em continuação na presente dissertação fixou tal parâmetro, avaliando, se necessário, ajustes no tempo de digestão ácida, temperatura de digestão, ou concentração da solução, de forma a respeitar tal intervalo de estabilidade de síntese.

Röhneilt (2019), a fim de avaliar a influência de parâmetros de síntese na formação dos HDL, reproduziu o método de coprecipitação nas temperaturas de 25°C, 60°C e 90°C e em pH 10, 11 e 12, resultando em 09 grupos amostrais. Após síntese, os HDL sintetizados foram caracterizados quimicamente (mediante técnicas de FTIR, TGA, EDX), bem como morfológica e texturalmente (a partir de análises de MEV e área superficial BET).

Uma vez caracterizadas, as amostras de HDL foram submetidas aos ensaios de adsorção em batelada nas condições de 24h, 25°C e 125 rpm com solução padrão de fosfato de 100 mg.L⁻¹. Constatou-se que a amostra de adsorvente HDL-12-25

(síntese em pH 12 e temperatura de 25°C) apresentou tanto o melhor desempenho na remoção do contaminante ($66,80 \pm 9,42\%$), quanto características químicas, texturais (área superficial de $134,08 \pm 0,32 \text{ m}^2/\text{g}$) e morfológicas (nanoestruturas regulares com dimensões aproximadas de $108,5 \pm 7,8 \text{ nm}$) mais favoráveis.

A amostra HDL-12-25 foi submetida a ensaio de adsorção em batelada para avaliação dos mecanismos envolvidos na captura de fosfato mediante isotermas. O ensaio foi realizado a partir do uso de solução padrão de fosfato na concentração de 200 mg.L^{-1} , variando a dosagem do adsorvente (de 5 g.L^{-1} a 9 g.L^{-1}), por meio do qual obteve-se perfil de isoterma favorável, sendo o modelo de Langmuir o que apresentou melhor ajuste e consistência aos resultados experimentais.

A capacidade máxima de adsorção ($q_{\text{máx}}$) calculada assumiu valor de $304,81 \text{ mg.g}^{-1}$, encontrando-se aderente ao perfil de isoterma favorável obtido. Por fim, foi comprovada a eficiência e potencial uso do HDL-12-25 sintetizado no tratamento de efluente sanitário siderúrgico, através do qual foi removido $99,19 \pm 0,0028\%$ de fosfato.

A partir dos resultados favoráveis obtidos na remoção de fósforo vislumbrou-se, portanto, avaliar o potencial uso dos HDL sintetizados como fertilizantes de liberação lenta na presente dissertação, ensejando tecnologias que promovam tanto a recuperação e reciclo de fósforo frente a escassez de recursos naturais quanto a mitigação de problemas ambientais decorrentes de seu excesso em corpos hídricos.

2.3.4 Hidróxidos Duplos Lamelares na Agricultura

A alta demanda alimentícia mundial tem acarretado o desenvolvimento de novas tecnologias que promovam o aumento da produção agrícola visando melhor eficiência no gerenciamento de nutrientes bem como mitigação dos efeitos nocivos ao meio ambiente. Neste contexto, ao longo dos anos, estudos na área de agricultura a partir do uso de nanomateriais têm sido desenvolvidos devido às suas favoráveis propriedades físico-químicas, térmicas e mecânicas, destacando-se dentre estes, os hidróxidos duplos lamelares (BENICIO *et al.*, 2015; BERNARDO; RIBEIRO, 2018; BORGES *et al.*, 2019; DANIEL; THOMAS, 2020; EVERAERT, 2018).

Isto é, os hidróxidos duplos lamelares (HDL) têm se destacado como nanomaterial com grande potencial de uso na agricultura devido a estrutura lamelar bem definida que confere propriedades favoráveis para armazenamento de nutrientes

bem como cinética controlada de liberação destes agroquímicos no meio. Além disso, o crescente aumento de pesquisas que envolvam a aplicação dos HDL para tal fim, deve-se à praticidade e simplicidade de muitas rotas de sínteses destes nanomateriais, os quais têm sido amplamente aplicados, além de nanomatriz para armazenamento nutricional, fertilizantes de liberação lenta, nanoestocadores de herbicidas, reguladores de crescimento vegetal bem como adsorventes para remoção de nutrientes e pesticidas da água e do solo (THOMAS; DANIEL, 2020).

A força propulsora para o desenvolvimento e uso de HDL na agricultura está principalmente associada ao cenário de baixa eficiência de absorção de nutrientes tais como fósforo e nitrogênio pelas plantas, seja por influência das condições climáticas e condições do solo ou pela interação destes com o meio: perda por lixiviação, fixação no solo ou volatilização e emissão destes na forma de gases do efeito estufa na atmosfera. (FINCH; SAMUEL; LANE, 2014; JOHNSTON; POULTON, 2019; MALHI et al., 2002; REETZ, 2016; TRENKEL, 2010)

No Quadro 3 encontram-se estudos recentes associados ao uso de HDL na agricultura.

Quadro 3 – Estudos recentes de aplicação de HDL na recuperação de nutrientes e na agricultura como fertilizante de liberação lenta e controlada.

(Continua)

Descrição	Principais Resultados	Referência
Síntese, caracterização e estudo de aplicação de [Zn-Al]-HDL e [Mg-Al]-HDL como potenciais adsorventes para remoção de efluentes contaminados com altas concentrações de fosfato	Obteve-se uma alta eficiência de remoção de fosfato de 116,07 mg P. g ⁻¹ . O material apresentou potencial para uso como matriz para adsorção de fosfato em efluentes com concentração entre 112,64 mg L ⁻¹ e 4505,60 mg L ⁻¹	Bernardo e Ribeiro (2018)

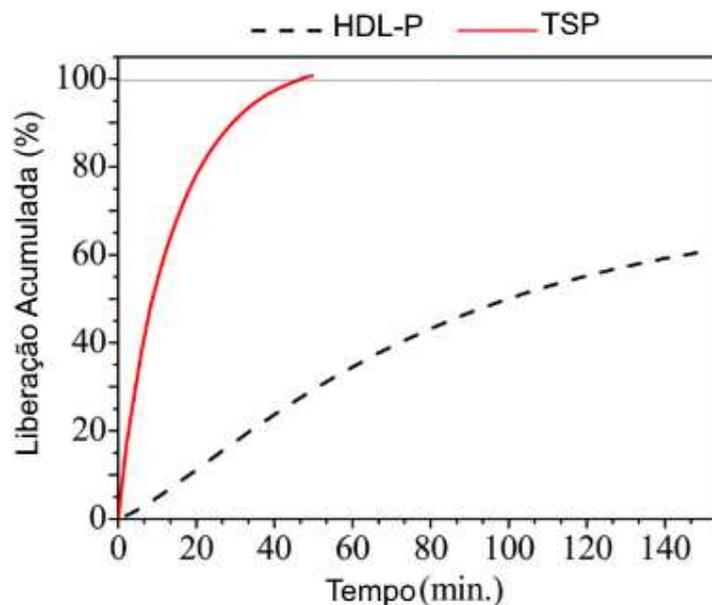
(Conclusão)

<p>Síntese, caracterização e estudo de aplicação de [Mg-Al]-HDL como fertilizante de liberação lenta de fosfato</p>	<p>Obeve-se alta capacidade adsorviva de fosfato, correspondente a 161,45 mg P.g⁻¹, sendo este posteriormente desorvido entre 85% e 95% do total adsorvido, demonstrando promissor uso como fertilizante e nanocarregador (<i>nanocarrier</i>) de nutrientes.</p>	<p>Everaert, (2018)</p>
<p>Síntese, caracterização e estudo de aplicação de [Mg-Fe]-HDL como fertilizante de liberação lenta de ânions HPO₄⁻ e NO₃⁻.</p>	<p>Foram realizados cálculos de DFT (teoria do funcional da densidade) que comprovaram favorável capacidade de troca aniônica dos HDL, os quais permitiram liberar os ânions HPO₄⁻ e NO₃⁻ de estrutura mediante interação e troca com ânion carbonato CO₃²⁻</p>	<p>Moraes <i>et al.</i>, (2016)</p>
<p>Otimização de fertilização de nitrato a partir de <i>beads</i>⁷ HDL à base de Zn-Al como fertilizante de liberação lenta</p>	<p>O encapsulamento de alginato expandiu o potencial de uso prático de HDL como fertilização de liberação lenta de NO₃⁻.</p>	<p>(NUNES <i>et al.</i>, 2020)</p>
<p>Síntese e avaliação de <i>beads</i>¹³ de alginato (ALG) contendo HDL à base de Mg-Al como fertilizante de liberação lenta de boro (B) aplicado à solos arenosos de cultivo de batata.</p>	<p>A lixiviação geral de B de HDL-B-ALG foi significativamente menor em comparação com as outras fontes de B durante o estudo da coluna de solo, destacando sua propriedade de liberação lenta.</p>	<p>(DE CASTRO <i>et al.</i>, 2020)</p>

⁷ “*Beads*” refere-se ao formato esférico do nanocompósito de alginato e HDL, similar a miçangas.

Na Figura 6, encontra-se gráfico obtido do estudo de Benício *et al.* (2017), onde se destaca a vantagem de uso de fertilizantes à base de HDL comparado ao fertilizante comercial triplosuperfosfato (TSP). A liberação mais lenta e controlada do nutriente promovida pelos HDL permite maior absorção de fósforo pelas plantas, aumentando a eficiência de nutrição quando aplicado no solo. Em contrapartida, o TSP promove a rápida e exponencial liberação do nutriente, o que acarreta a maior lixiviação e perda do produto no solo e água, diminuindo a absorção do nutriente no solo.

Figura 6 – Exemplo gráfico de fração percentual de nutriente acumulada pelo tempo de ensaio.



Fonte: Benício *et al.* (2017).

2.4. TECNOLOGIA DE TRATAMENTO DE EFLUENTES POR ADSORÇÃO

2.4.1 Definição e Aplicações de Tecnologias de Adsorção na Indústria

Primeiramente, o termo “adsorção” foi criado em meados de 1881 por Heinrich Gustav Johannes Kayser, um físico e espectroscopista alemão, ao descrever em seus estudos o fenômeno de concentração de moléculas de substâncias na fase gasosa nos poros de um material sólido (ROQUE-MALHERBE, 2007).

Define-se adsorção como o fenômeno no qual uma determinada substância (adsorbato ou adsorvato), mediante processo de difusão, migra por meio de uma fase

líquida ou gasosa em direção à superfície de uma fase líquida ou sólida (denominada de substrato ou adsorvente), com a qual interage para formar uma camada superficial. Cada fase envolvida neste fenômeno possui propriedades físico-químicas particulares, as quais determinam o grau em que o processo de adsorção ocorre (CRAWFORD; QUINN, 2017).

O conceito de adsorção ainda pode ser elucidado pela variação da concentração de uma dada espécie na interface com o substrato (adsorvente) comparado à sua concentração no sistema em que se encontra dispersa. (TÓTH, 2002).

As interações envolvidas entre adsorvato e adsorvente podem ser classificadas em: adsorção física (fisissorção), promovida principalmente pelas forças intermoleculares de van der Waals (consideradas ligações mais fracas), ou adsorção química (quimissorção), gerada a partir de reações químicas entre as espécies envolvidas (DĄBROWSKI, 2001).

A fisissorção e quimissorção podem ainda ser diferenciadas pelo calor de adsorção envolvido: o primeiro, na ordem de 10 kcal/mol e o segundo, acima de 20 kcal/mol (valor próximo ao calor de reação). Além disso, tais fenômenos de adsorção diferem-se pela especificidade e seletividade: a adsorção física geralmente é considerada inespecífica e não localizada, promovida majoritariamente pelas forças de atração entre as fases envolvidas, gerando efeitos multicamada em toda extensão superficial do sólido adsorvente. Por outro lado, a quimissorção é considerada altamente específica e localizada, ocorrendo apenas entre adsorvato e os sítios ativos do adsorvente, quando as reações envolvidas são energeticamente favoráveis (NASCIMENTO et al., 2014).

Mesmo que tais formas de adsorção descritos sejam explicados por mecanismos distintos, ambos podem ocorrer concomitantemente ou de forma intermediária (RUTHVEN, 1984; MCKAY, 1996 apud MOREIRA, 2008, p.42).

Sendo a adsorção um fenômeno de superfície, a área superficial é, portanto, uma das propriedades mais importantes que influem diretamente na qualidade e desempenho de adsorventes. Na engenharia são aplicados materiais sólidos altamente porosos com área superficial variando sua ordem e grandeza de $10^2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a $10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (CRITTENDEN; THOMAS, 1998; WORCH, 2012).

As primeiras aplicações de processos adsorptivos na indústria ocorreram na década de 50, principalmente a partir do uso de argilas e minerais porosos aplicados

no refino de óleos tanto para aumentar o grau de pureza quanto para descoloração e branqueamento destes. Tais minerais eram constituídos majoritariamente por sílica, alumina, óxido de ferro, caulim, bentonita, óxido de alumínio hidratado (bauxita refinada) (CRITTENDEN; THOMAS, 1998).

Na área de tratamento de efluentes, por sua vez, a tecnologia de adsorção tem se consolidado como um processo eficiente para remoção de uma multiplicidade de solutos. O sistema de adsorção é representado majoritariamente pela interação de moléculas ou íons contaminantes sobre a superfície de sólidos porosos adsorventes, os quais apresentam sítios ativos energeticamente ricos que promovem a remoção devido às suas propriedades eletrônicas e espaciais ou estéricas específicas (WORCH, 2012).

A alta taxa de geração de efluentes líquidos e gasosos provenientes dos mais variados setores industriais impulsionou paulatinamente o desenvolvimento de tecnologias de separação cada vez mais eficientes. Isto porque, determinados contaminantes presentes em baixas concentrações - geralmente traços - não são removidos facilmente por meio de métodos tradicionais de separação, tais como a degradação biológica e tratamentos físico-químicos (NASCIMENTO et al., 2014).

2.4.2 Oportunidades de Remoção de Nutrientes por Adsorção

Dentre os contaminantes que ainda demandam tecnologias que promovam maiores eficiências de remoção encontram-se os nutrientes tais como nitrogênio e fósforo. Devido à grande geração de lodo, efluentes com alta salinidade e custos com reagentes e consumíveis associada aos métodos químicos tradicionais de tratamento, o desenvolvimento de tecnologias biológicas de remoção tais como o método Bardenpho tem sido amplamente estudadas nos últimos anos (BANAYAN ESFAHANI et al., 2019).

Bashar *et al.* (2018) realizaram estudo comparativo do custo operacional de seis diferentes métodos biológicos de tratamento para remoção de fósforo: processo modificado da Universidade de *Cape Towne* (MUCT), processo Bardenpho de 5 estágios, Biorreatores de Membrana (MBR), Sistemas integrados de lodo ativado por filme fixo com remoção biológica aprimorada de fósforo (IFAS-EBPR), recuperação de estruvita por precipitação química, e filtração de meio terciário. Embora alguns métodos demonstraram-se mais viáveis economicamente, todos os processos

apresentaram em média 18% dos custos operacionais associados à geração de lodo, na ordem de 2000 kg.dia⁻¹, e em média 6% referentes à gastos com consumíveis tais como cal e metanol. Isto é, tais custos representaram, conforme estimativas do estudo, gasto anual médio de US\$ 75 mil a US\$ 250 mil e US\$ 300 mil a US\$ 550 mil, associados à químicos consumíveis e descarte de lodo, respectivamente.

Neste cenário, verifica-se ainda que uma das vantagens de uso de sistemas de adsorção comparado aos métodos biológicos de remoção de nutrientes trata-se dos custos energéticos envolvidos no processo. Enquanto que, segundo estudo de Bashar *et al.* (2018), os gastos energéticos englobam de 36% a 50% dos custos operacionais para os métodos biológicos de remoção de fósforo, ao utilizar óxidos metálicos para remoção de fósforo por adsorção, tal custo decai para 8%, conforme explanado por Kumar *et al.* (2019).

No Quadro 4 encontram-se custos em US\$ por kg de fósforo (P) removido considerando diferentes métodos de tratamentos (biológicos, físico-químicos e combinados).

Tal quadro comparativo enfatiza o cenário favorável de uso de tecnologias de adsorção na remoção de nutrientes, neste caso o fósforo, frente a outros métodos biológicos e químicos de tratamento. A adsorção reversível com óxidos metálicos apresenta um custo relativamente inferior a outros métodos, promovendo efluentes com mais baixas concentrações de fósforo.

Além disso, conforme elucidado por Kumar *et al.* (2019), mais de 70% dos gastos atribuídos ao tratamento por adsorção foram associados a custos químicos, sendo estes, mediante análise econômica realizada a partir de método estatístico de Monte Carlo, governados pelos seguintes parâmetros: custo do adsorvente (fonte, reagentes aplicados e método de síntese), custo de regeneração (dessorção, eliminação e descarte de precipitados, saturação), custo associado às propriedades e desempenho do adsorvente (afinidade com o soluto, cinética, seletividade, efeito de temperatura e pH).

Quadro 4 – Custos envolvidos no tratamento de efluentes contaminados com fósforo considerando diferentes processos de remoção.

Processo	Custo (US\$/kg P removido)	Conc. final do efluente (mg. L⁻¹)	Referência
Adsorção Reversível com óxido metálico poroso ⁸	110	0,10	Kumar <i>et al.</i> (2019)
	180	0,016	
Flocação seguida de Filtração com microareia (Acti-flo)	110	0,17	Swanson <i>et al.</i> (2016)
Troca iônica com Argila de Bentonita (Phoslock)	300	0,05	Mackay <i>et al.</i> (2014)
Processo biológico com Microalgas	500	0,15	Boelee (2013), Vree (2016)
BNR de 3 estágios + adição química + Filtração	269	0,5	Jiang <i>et al.</i> (2005)
	96,8 ⁹	0,05	Bashar <i>et al.</i> (2018)

A partir dos estudos supracitados, verifica-se, portanto, com a presente dissertação de mestrado um promissor cenário e oportunidade de desenvolvimento de um novo processo adsorptivo de remoção e recuperação de nutrientes, principalmente fósforo.

Neste sentido, a proposta de síntese de um nanocompósito a partir de resíduos siderúrgicos bem como o subsequente estudo do material pós-adsorção como um potencial fertilizante contribuirá com pesquisas que objetivam viabilizar economicamente o uso de tecnologias de adsorção, principalmente direcionados à redução de gastos associados aos custos químicos apontados por Kumar *et al.* (2019).

⁸ O adsorvente submetido ao estudo refere-se ao produto comercial FerroSorp® produzido pela empresa alemã HeGo Biotech GmbH, o qual foi classificado como um adsorvente de custo intermediário conforme Kumar *et al.* (2019).

⁹ O custo final obtido não considerou os gastos com mão-de-obra e infraestrutura de engenharia associados ao processo tal como considerado por Jiang *et al.* (2005).

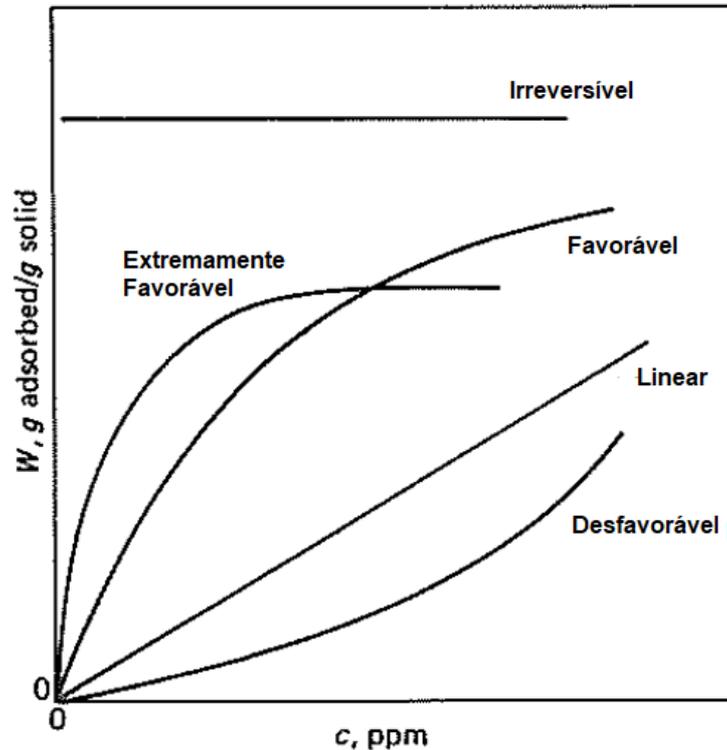
2.4.3 Relações de Equilíbrio de Adsorção

Ao optar pela tecnologia de separação a partir do processo de adsorção, é imprescindível compreender e prever os mecanismos envolvidos e respectivas relações de equilíbrio, por meio das quais é possível estimar a capacidade de adsorção máxima em relação ao adsorbato, em condições específicas de operação, possibilitando a otimização do processo de remoção e adequação do sistema de adsorção (AYAWEI; EBELEGI; WANKASI, 2017).

Normalmente, para tal fim, aplicam-se as isotermas de adsorção, as quais tratam da relação de equilíbrio entre a concentração de uma dada espécie adsorvível na fase líquida, em solução, e a concentração desta na superfície do adsorvente, em uma dada temperatura (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993). Ou seja, quando determinado adsorbato em solução interage com o adsorvente, ocorre a transferência de massa das espécies (íons ou moléculas) adsorvíveis da fase líquida para a superfície do substrato até que a condição de equilíbrio seja atingida, evidenciada quando a concentração do soluto (adsorbato) na solução assume valor constante (NASCIMENTO et al., 2014).

Exemplos típicos de isotermas de adsorção estão expressas na Figura 7, as quais podem ser obtidas experimentalmente segundo modelos de distribuição de equilíbrio característicos.

Figura 7 - Formas típicas de isotermas de adsorção.



Fonte: adaptado de McCabe, Smith e Harriott (1993).

Nos gráficos de isotermas, o eixo das abscissas x é compreendido pela concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, simbolizada pela letra c ou C_e , e expressa em ppm (mg/L) ou kg/m^3 . Já o eixo das ordenadas y refere-se à capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio, simbolizada por W ou q_e , expressa em kg de adsorvato/kg de adsorvente (comumente se utiliza a unidade de mg de adsorvato/ g de adsorvente).

Após obtenção de uma dada isoterma, é possível associar a forma gráfica resultante com o potencial adsorptivo do processo: isotermas lineares, as quais partem da origem, indicam que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do adsorvato na fase líquida remanescente; isotermas ditas favoráveis geralmente denotam que uma alta capacidade adsorptiva foi obtida, resultando em uma baixa concentração de adsorvato na fase líquida (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

As isotermas denominadas como irreversíveis, por sua vez, conforme ilustrado na Figura 7, referem-se aos processos de adsorção em que a massa de adsorvato aderida à superfície do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida. Em contrapartida, têm-se as isotermas intituladas como

desfavoráveis, as quais resultam em uma baixa capacidade de adsorção associada a uma alta concentração de adsorvato em solução (MOREIRA, 2008).

Experimentalmente, para determinação de tais isotermas, utiliza-se uma mesma massa de adsorvente (m) aplicada a diferentes concentrações iniciais de adsorvato em solução (C_0). Uma vez que se atinge o equilíbrio, é possível determinar a concentração de equilíbrio de adsorvato na fase líquida (C_e), mediante técnicas analíticas apropriadas (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Dessa forma, é possível calcular a capacidade adsortiva (q), para um dado volume (V) definido, conforme equação 10 (YANG *et al.*, 2017):

$$q = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad \text{Equação 10}$$

Onde:

q : capacidade de adsorção (mg.g^{-1});

C_0 : concentração inicial do adsorvato (mg.L^{-1});

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1});

V : volume da solução (L);

m : massa do adsorvente (g);

A equação 1 é obtida mediante balanço de massa, uma vez que a quantidade de adsorvato removida da solução refere-se a mesma quantidade retida na superfície do adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Subsequentemente, é possível construir gráfico de q versus C_e , conforme ilustrado na Figura 7, mediante modelagem com equações características de modelos de isotermas conhecidos, permitindo obtenção experimental da capacidade máxima de adsorção (COONEY, 1999 apud NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Nos últimos anos, tornou-se usual o estudo de isotermas de adsorção a partir da análise de regressão linear de dados experimentais obtidos, visto que se trata de uma ferramenta que permite adequação rápida e muitas vezes satisfatória destes a um dado modelo de adsorção, possibilitando análise de consistência das suposições e simplificações teóricas estabelecidas em cada modelo (AYAWEI; EBELEGI; WANKASI, 2017).

Por outro lado, conforme evidenciado no estudo de Carvalho, Beijo e Muniz (2015) ao realizar a estimativa dos parâmetros de isotermas, tal como a capacidade

máxima de adsorção, foi observado maior erro quadrático médio e amplitude nos valores obtidos pelo método de regressão linear comparado à regressão não-linear, para um mesmo conjunto de dados (CHEN, 2015).

Nesse cenário, análise de regressão não linear se tornou inevitável, pois fornece um método matematicamente rigoroso para determinar parâmetros de adsorção de forma direta, oriundos da forma original das equações de isotermas (AYAWEI; EBELEGI; WANKASI, 2017).

Dentre vários modelos de distribuição de equilíbrio desenvolvidos e elucidados por meio de isotermas, encontram-se os modelos de Freundlich e Langmuir, mais comumente utilizados na forma linearizada como abordagem matemática tradicional para estimar o comportamento de diferentes sistemas de adsorção (LI et al., 2015).

Considerando o enfoque da presente pesquisa, outros modelos de isotermas tais como o de Van Huay e Temkin têm sido aplicados no estudo de investigação de mecanismos de adsorção de fósforo (geralmente na forma de fosfato) em solos (MOAZED et al., 2010; TAMUNGANG et al., 2016)

2.4.3.1 Isoterma de Langmuir

O respectivo modelo de isoterma proposto por Irving Langmuir trata-se de um modelo empírico e não linear embasado de forma geral nas seguintes suposições: a adsorção pode ocorrer apenas em um número definido de sítios ativos localizados no adsorvente; os mecanismos de adsorção ocorrem em apenas uma camada, a qual possui espessura na ordem de grandeza de uma molécula (CHEN, 2015).

Tal modelo é comumente referenciado como isoterma de adsorção monocamada e, além das suposições supracitadas, é aplicado assumindo-se o processo como reversível, através do qual atinge-se uma condição de equilíbrio entre as fases envolvidas (GEANKOPLIS, 1993).

Langmuir ainda supôs que as ligações geradas nos sítios de adsorção podem ser ou de caráter químico (quimissorção) ou físico (fisissorção), e devem ser suficientemente fortes para impedir que haja deslocamento das moléculas adsorvidas ao longo da superfície do adsorvente. Em síntese, independentemente do tipo de adsorção, haverá formação de uma monocamada em superfícies energeticamente uniformes, em que todos os sítios ativos possuem mesma energia de adsorção (DĄBROWSKI, 2001).

A equação não-linear do modelo de isoterma de Langmuir pode ser expressa conforme equação 2 (AZIZIAN; ERIS; WILSON, 2018; LANGMUIR, 1918).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Equação 11}$$

Onde:

q_e : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g⁻¹);

q_m : constante de capacidade máxima de adsorção (mg adsorvato/g adsorvente);

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L⁻¹);

K_L : constante de interação entre adsorvato e adsorvente (L mg⁻¹);

A constante de adsorção K, por sua vez, pode ser ainda diretamente associada à forma da isoterma obtida. Geralmente, para valores de $K \gg 1$, a isoterma é definida como fortemente favorável. Em contrapartida, para valores de $K < 1$, a isoterma obtida se aproxima de uma curva quase linear (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

A forma linearizada da isoterma de Langmuir pode ser ainda expressa de forma geral conforme Equação 3 (AYAWEI; EBELEGI; WANKASI, 2017; AZIZIAN; ERIS; WILSON, 2018; BUTT; AMJAD; KHAN, 2017; CHEN, 2015):

$$\frac{1}{q_e} = \left[\frac{1}{q_m K_L} \right] \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad \text{Equação 12}$$

Onde:

q_e : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g⁻¹);

q_m : constante de capacidade máxima de adsorção (mg adsorvato/g adsorvente);

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L⁻¹);

K_L : constante de interação entre adsorvato e adsorvente, considerando como entalpia líquida de adsorção (L mg⁻¹);

Um outro parâmetro imprescindível analisado quando se aplica a isoterma de Langmuir trata-se do grau de desenvolvimento do processo de adsorção, indicado por R_L (fator de separação), representado pela Equação 4, segundo Nascimento *et al.* (2014).

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad \text{Equação 13}$$

Assim, a partir dos valores de R_L obtidos, é possível inferir, de acordo com Erdoğan *et al.* (2005):

- a) Se $0 < R_L < 1$, o adsorvato em questão possui maior afinidade com a fase sólida à fase líquida e, portanto, neste caso, o processo é considerado favorável;
- b) Se $R_L > 1$, evidenciado por valores de K_L significativamente menores, o processo é considerado desfavorável, visto que o adsorvato possui maior afinidade com a fase líquida em que se encontra disperso à fase sólida do adsorvente;
- c) Se $R_L = 1$, neste caso, o processo de adsorção é caracterizado por uma isoterma linear.
- d) Se $R_L = 0$, o processo é considerado irreversível;

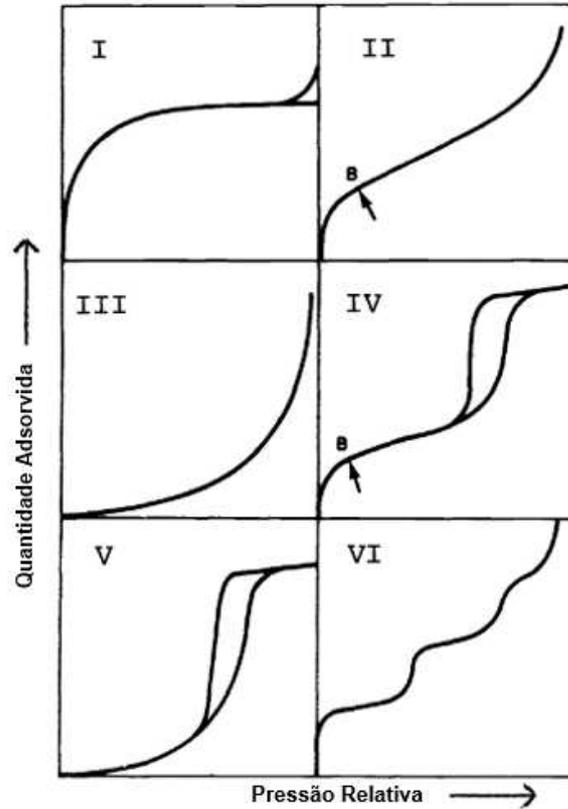
2.4.3.1.1 Teoria de Adsorção de Brunauer, Emmett and Teller (BET)

Após o modelo de adsorção monocamada ter adquirido reconhecimento e notoriedade, outros cientistas tais como Brunauer, Emmett and Teller (BET) estenderam os pressupostos de Langmuir na análise de mecanismos de adsorção multicamada, assumindo que a energia envolvida entre o adsorvente e a primeira camada estendia-se às demais camadas sobrepostas formadas. Assim, tal teoria tornou-se, apesar de algumas restrições, uma primeira abordagem e tentativa de criar o conceito universal de adsorção física, aplicada no estudo de áreas de adsorção monomolecular, adsorção polimolecular e condensação capilar (DĄBROWSKI, 2001).

O método proposto por BET, neste contexto, consolidou-se como o procedimento padrão para determinação de área superficial, a partir dos pressupostos do fenômeno de adsorção monocamada de gás nitrogênio sobre a superfície do sólido adsorvente (SING, 1982).

Desse modo, a maior parte das isotermas de fisissorção pode ser classificada em seis tipos distintos conforme ilustrado na Figura 8.

Figura 8 – Tipos de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio.



Fonte: Sing (1982).

No Quadro 5 encontra-se a relação entre os seis tipos de isotermas fundamentadas por BET e respectivas características dos sólidos associados, elucidadas por Sing (1982).

Quadro 5 – Relação entre os tipos de isoterma de adsorção e sólidos adsorventes.

(Continua)

Tipo de Isoterma	Característica dos Sólidos
I	sólidos microporosos que possuem superfícies externa relativamente pequenas em que a capacidade de adsorção é majoritariamente limitada pelo volume de microporos e não pela área superficial interna.

(Conclusão)

II	sólidos não-porosos ou macroporosos, os quais apresentam adsorções monocamada e multicamada ilimitadas.
III	Sólidos que apresentam fraca interação com o adsorvato, comparada a interação entre as espécies deste envolvidas.
IV	Sólidos adsorventes mesoporosos, cujas isotermas apresentam ciclo de histerese associada à condensação capilar nos mesoporos presentes.
V	Sólidos porosos que apresentam comportamento incomum, similar ao tipo III, onde as interações entre adsorvente e adsorvato são fracas.
IV	Sólidos que apresentam fenômeno de adsorção multicamada, sendo suas superfícies uniformes e não porosas. Cada degrau indicado na isoterma obtida representa a quantidade adsorvida

Fonte: Sing (1982).

A classificação de poros, por sua vez, é fundamentada de acordo com a dimensão característica destes. Um dado poro é considerado: macroporoso, quando apresentar tamanho maior que 500Å (50nm), mesoporoso se sua dimensão se encontrar na faixa de 20 a 500Å (2nm a 50nm); e microporoso quando apresentar tamanho abaixo de 20Å (2nm) (SING, 1985).

2.4.3.2 Isoterma de Freundlich

O respectivo modelo de Freundlich aplica-se às isotermas de adsorção empíricas para sistemas não ideais, e, geralmente representa fenômeno de adsorção superficial procedida de efeitos de condensação, os quais resultam em interações soluto-soluto de alta magnitude. (BUTT; AMJAD; KHAN, 2017).

Além disso, tal modelo não ideal de isoterma é considerado aquele que melhor descreve fenômenos reversíveis de adsorção, sendo aplicado no estudo de adsorção multicamada, considerando energia superficial heterogênea. (CHEN, 2015).

A equação do modelo de isoterma de Freundlich pode ser representada segundo a Equação 5 (BUTT; AMJAD; KHAN, 2017):

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equação 14}$$

Onde:

q_e : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg .g⁻¹);

K_f : constante de capacidade de adsorção (L.mg⁻¹);

$1/n$: constante de intensidade de adsorção;

C_e : concentração final de adsorvato no equilíbrio (mg.L⁻¹).

As constantes K_f e $1/n$ podem também indicar a distribuição relativa de energia e heterogeneidade dos sítios do adsorvato (AYAWEI; EBELEGI; WANKASI, 2017).

O parâmetro n é adimensional, cujo valor, quando situado entre 1 e 10, indica processo de adsorção favorável. (BRANDÃO, 2006 apud Moreira, 2008, p.53).

Alguns autores expressam o termo $1/n$ da equação por apenas uma letra. Conforme McCabe Smith e Harriott (1993), o termo $1/n$, designado como “ m ”, geralmente assume valor menor do que 1 quando envolve particularmente adsorção de líquidos.

O valor de $1/n$ representa uma medida conjunta da magnitude e das diferentes energias relativas associadas a um processo de sorção. Quando tal constante $1/n$ assume valor igual a 1, o processo de adsorção é caracterizado como linear, no qual todos os sítios apresentam mesma energia. O comportamento linear geralmente é obtido em baixas concentrações de adsorvato e baixa carga de adsorvente. Por outro lado, quando o valor de $1/n$ é maior que 1, o sistema é representado por isoterma com concavidade, na qual há forte interação entre as espécies constituintes do solvente, caracterizando o processo como desfavorável.

Por fim, para valores de $1/n$ menores que 1, a energia de adsorção associada diminui com o aumento da concentração superficial, favorecendo o processo (isoterma convexa, curvada para baixo). (SITE, 2001).

Do mesmo modo, a equação de isoterma de Freundlich é comumente empregada na sua forma linearizada conforme indicado na Equação 6 (AYAWEI; EBELEGI; WANKASI, 2017):

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Equação 15}$$

2.4.4 Fatores que Influenciam a Adsorção

Em síntese, o processo de adsorção ocorre mediante mecanismos de transferência de massa, os quais dependem principalmente: das características morfológicas do adsorvente, tais como o tamanho dos poros (mecanismo estérico); da seletividade ou habilidade do sólido adsorvente interagir apenas com um adsorvato específico (mecanismo de equilíbrio); e, por fim da difusividade das espécies de adsorvatos presentes nos poros do adsorvente (mecanismo cinético) (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Torna-se imprescindível, mediante estudo de isotermas de adsorção e, principalmente, de modelos cinéticos lineares, avaliar quais são as etapas limitantes do processo, de forma a otimizá-lo, alterando os respectivos parâmetros de controle associados.

Dentre os principais fatores determinantes da taxa de adsorção tem-se a temperatura, o pH, o potencial de carga zero (PZC), a força iônica existente entre as espécies envolvidas, a concentração inicial do soluto, o estado de agitação do volume de controle, a dimensão das partículas do adsorvato e distribuição do tamanho de poros do adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

2.5 ESCÓRIA DE ACIARIA ELÉTRICA

2.5.1 Definição e Panorama de Geração do Coproduto

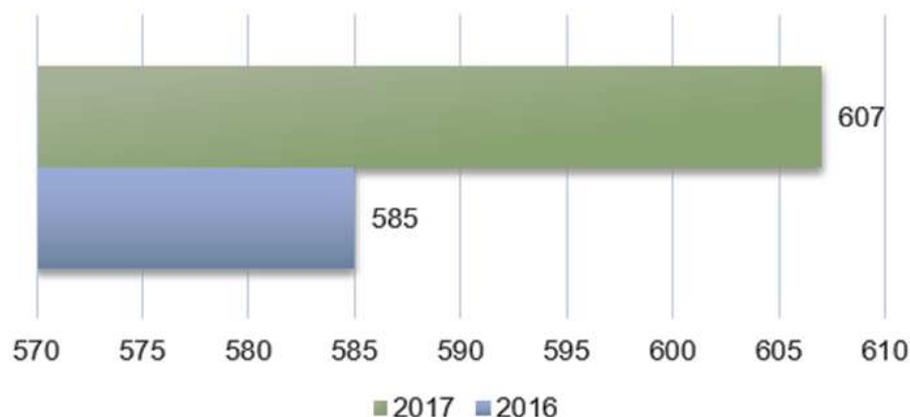
As escórias são definidas como um sistema poli-componente de óxidos metálicos e não-metálicos formados a partir de compostos e misturas fundidas de metais, sulfetos e gases. A principal função das escórias em processos pirometalúrgicos trata-se da sua ação como um coletor de componentes indesejados oriundos da carga de impurezas formadas durante fundição e refinamento de metais,

sendo sua composição um fator determinante em parâmetros de processo tais como a perda de matriz metálica, sua qualidade, demanda energética associada e consumo de material refratário (DANĚK, 2006).

O trabalho desenvolvido nesta dissertação concentra-se no estudo apenas de resíduos gerados em plantas semi-integradas (minimills) que caracterizam as aciarias elétricas. Carvalho, Mesquita e Araújo (2016) enfatizam que há uma tendência global da indústria em racionalizar e simplificar as operações envolvidas nas plantas siderúrgicas, com o intuito de aplicar maior quantidade de sucata metálica reciclável visando o aumento do desenvolvimento sustentável do processo. Neste contexto, tal tendência amplia um cenário favorável de uso e expansão de aciarias elétricas (rota via *Electric Arc Furnace* - EAF) no Brasil e no mundo.

Conforme último relatório de sustentabilidade publicado em 2018 pelo Instituto Aço Brasil, considerando os anos de referência 2016 e 2017, estima-se que a cada tonelada de aço produzido geram-se, aproximadamente, 600 kg de resíduos siderúrgicos (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2018). Na Figura 9 encontra-se a relação de quilogramas de resíduos e coprodutos sólidos gerados por tonelada de aço bruto produzido no Brasil, nos últimos dois anos anteriores a 2018.

Figura 9 - Geração específica de coprodutos e resíduos (kg/t aço bruto).



Fonte: Adaptado de Instituto Aço Brasil (2018, p.57).

As escórias de aciaria, considerando os processos de refino LD (Linz Donawitz) e EAF (*Electric Arc Furnace*), representaram 27% do total de resíduos gerados no Brasil em 2017, o equivalente a 5,6 milhões de toneladas.

2.5.2 Classificação e Composição das Escórias de Aciaria

Segundo Diniz (2009) as escórias de aciaria são classificadas, considerando as definições de resíduos sólidos estabelecidas por ABNT (2004) mediante norma ABNT NBR 10004:2004, como resíduo sólido classe IIA, não perigoso e não-inerte.

Da mesma forma, Barbosa (2013), mediante realização de ensaios de solubilização (ABNT NBR 10006) e lixiviação (ABNT NBR 10005) em amostras de escória de aciaria oriundas de siderúrgicas brasileiras distintas, classificou-as como classe IIA.

Conforme elucidado por Bobicki *et al.* (2012), as escórias gerados, desde o processo de redução em alto fornos até o processo de refino em aciarias, podem apresentar características distintas e composição química variada dependendo do processo de manufatura, condições da planta industrial e tipo de aço fabricado. As variações composicionais significativas apontadas entre diferentes estudos envolvendo escórias de aciaria elétrica (Tabela 6) encontram-se aderentes a esta constatação.

Tabela 6 – Composição química média das escórias de aciaria elétrica.

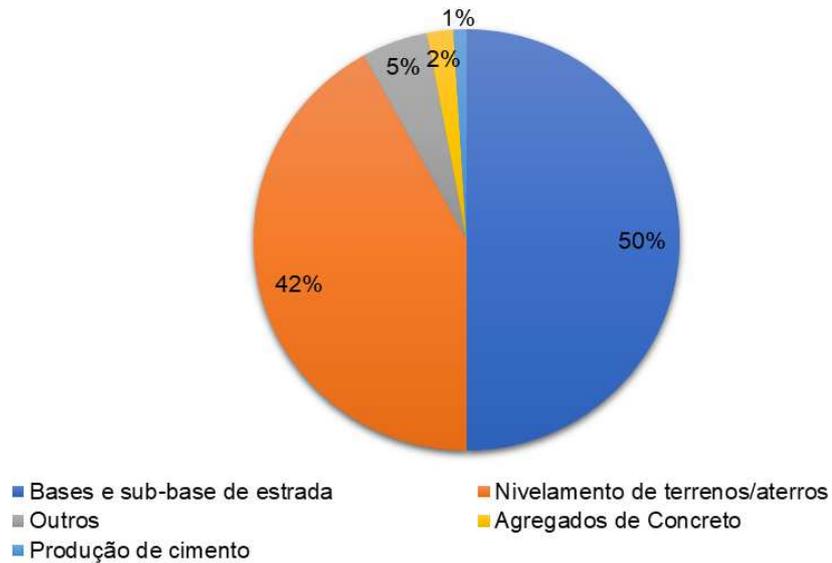
Referência	Composição química média (%)							
	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅
Yi <i>et al.</i> (2012)	30-50	8-13	11-20	10-18	8-22	5-6	5-10	2-5
Dhoble e Ahmed (2018)	23,9 -35	2,9-15	9-17,5	6,3 -12,2	5,6 -34,4	20,3- 32	2,5 -5,6	0,3- 1,2
Wang; Wang; Gao (2010)	35 -60	5-15	9-20	2-9	15-30	-	3-10	0,1-2,0
Yildirim e Prezzi, (2011)	22-60	3-13	6-34	3-14	10-40	-	-	-

Fonte: Elaborado pelo Autor (2021).

2.5.3 Aplicações de Escória de Aciaria

Conforme expresso na Figura 10, 92% do total gerado de escórias de aciaria no Brasil, em 2017, foi destinado ao nivelamento de terrenos (42%) e construção de bases e sub-bases de estradas (50%). Frente a tal panorama, verifica-se a necessidade de estudos que promovam a valorização do resíduo siderúrgico mediante a aplicação deste em outras áreas tecnológicas.

Figura 10 - Aplicação de agregados siderúrgicos de aciaria no Brasil em 2017.



Fonte: Adaptado de Instituto Aço Brasil (2018).

Conforme estudado por Yi *et al.* (2012), as características favoráveis apresentadas pelas escórias de aciaria possibilitam aplicações em áreas distintas, tais como as descritas na Tabela 7.

Tabela 7 - Características e possíveis aplicações de escórias de aciaria.

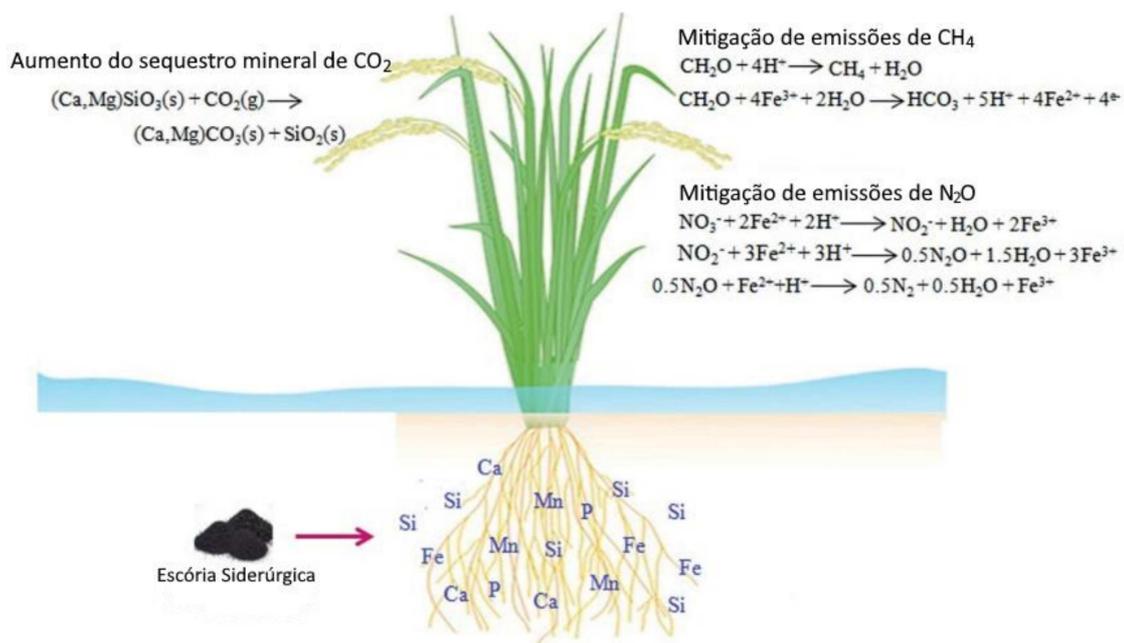
Características	Aplicações
Alta dureza, resistente ao desgaste, adesiva e rugosa.	Agregados para construção de estradas e área hidráulica
Porosa, alcalina	Tratamento de águas residuais
Presença de FeO _x e Fe	Recuperação de Ferro
Presença de CaO, MgO, MnO	Reciclo do resíduo como agente de fluxo no próprio setor siderúrgico
Presença de componentes cimentícios (C ₃ S, C ₂ S e C ₄ AF)	Produção de cimento e concreto
Presença de CaO e MgO	Captura de CO ₂ e dessulfurização de gases de combustão
Presença de FeO, CaO, SiO ₂	Matéria-prima para clínquer
Presença de componentes para fertilizantes (CaO, SiO ₂ , MgO e FeO)	Fertilizantes e aditivo para melhoria de solo.

Fonte: adaptado de Yi *et al.* (2012).

No que tange à área da agricultura, diversos estudos avaliaram o uso das escórias como potenciais insumos agrícolas alternativos nos últimos anos. Mantovani *et al.* (2015), aplicaram as escórias de aciaria como corretores de acidez e fonte de silício aplicados em cafeeiros, em comparação ao aditivo à base de calcário usualmente utilizado. Verificou-se aumento significativo tanto das taxas de silício no solo e nas folhas dos cafeeiros quanto no crescimento destes comparado ao calcário.

Na Figura 11 encontram-se representados ilustrativamente outros benefícios da aplicação da escória siderúrgica na mitigação de gases do efeito estufa tais como o metano (CH₄), o gás carbônico (CO₂) e óxido nitroso (N₂O) provenientes da agricultura, conforme elucidado por Das *et al.* (2019).

Figura 11 – Mitigação de gases do efeito estufa a partir do uso de escórias como insumo agrícola.



Fonte: Das *et al.* (2019).

As escórias de alto e forno e aciaria tem sido extensivamente utilizadas como fertilizantes em países como a China, Japão e Coréia do Sul em função da sua composição química favorável caracterizada principalmente pela presença rica de cal (CaO), sílica (SiO₂) e ferro (ITO, 2015). Por conseguinte, diversos estudos relevaram resultados promissores do uso dos resíduos siderúrgicos como corretivos alternativos em solos, promovendo o aumento de produtividade agrícola, redução da acidez do

solo e estabilização de metais pesados (GWON et al., 2018; NING et al., 2016; WHITE et al., 2017).

Geralmente os fertilizantes desenvolvidos a partir de escórias são classificados como fertilizante de silicato de escória, fertilizante de cal, fertilizante de fosfato de escória e fertilizantes especiais com significativa concentração de ferro (ITO, 2015).

Dentre tais fertilizantes supracitados provenientes de escórias, os fertilizantes de silicatos têm sido intensamente explorados como rica fonte de silício, principalmente em lavouras de arroz. Ali *et al.* (2009) constataram um aumento de 18% de produtividade de grãos de arroz após aplicação de fertilizante de silicato constituído por CaO (41,8%), SiO₂ (33,5%) e Fe₂O₃ (5,4%).

Da mesma forma, fertilizantes a base de cal e ferro também estudados como soluções para aumentar a produtividade agrícola. A cal presente possibilita ação como corretivos de acidez de solos, neutralizando-os e protegendo as plantas de agentes patógenos. Adicionalmente, o cálcio presente nos fertilizantes a base de escória torna as raízes mais rígidas e promovem melhor absorção de potássio (K). (DAS et al., 2019).

A matéria de ferro presente em fertilizantes a base de escória, por sua vez, pode contribuir com a mitigação de toxicidade de metais tanto no solo quanto nas plantas, consolidando o resíduo como um corretivo de solo de satisfatório custo-benefício para estabilização *in situ* de metais pesados. (DAS et al., 2019; GAO et al., 2020; GU et al., 2011; NING et al., 2016). Além disso, o ferro atua como uma acceptor de elétron alternativo em solos anóxicos, favorecendo a diminuição de emissões de gás metano (CH₄) mediante a sua ação oxidante, a qual suprime, portanto, o processo de metanogênese (ALI et al., 2009; GWON et al., 2018).

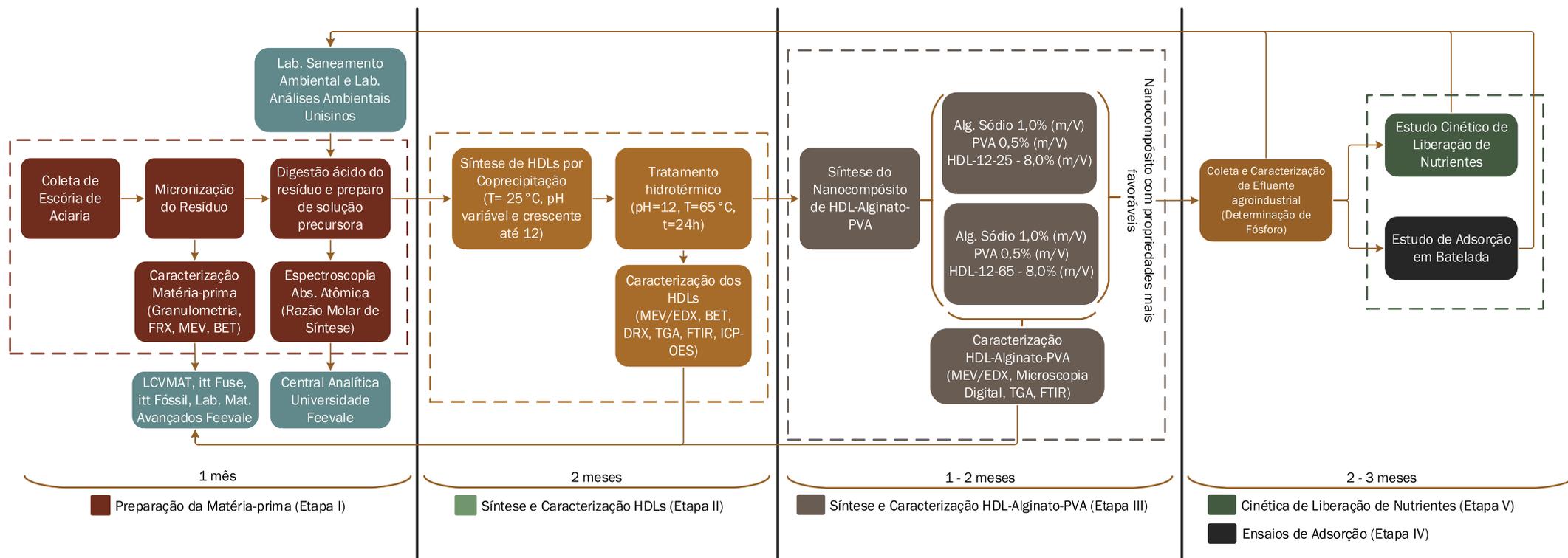
3 MATERIAIS E MÉTODOS

Encontram-se neste capítulo, todos os procedimentos e métodos aplicados para realização da presente pesquisa. Todas as atividades experimentais da pesquisa foram desenvolvidas em parceria com os seguintes laboratórios e institutos da Universidade do Vale do Rio dos Sinos: Laboratório de Saneamento Ambiental, Laboratório de Microbiologia e Biologia Molecular, institutos tecnológicos: Itt Fuse – Instituto Tecnológico em Ensaio e Segurança Funcional, e Itt Oceaneon -Instituto Tecnológico de Paleoceanografia e Mudanças Climáticas da Universidade do Vale do Rio dos Sinos. Adicionalmente realizaram-se análises externas no Laboratório de Estudos Avançados em Materiais da Universidade Feevale e no Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros.

Na Figura 12 constam sequencialmente descritas, na forma de um diagrama de blocos, as etapas metodológicas adotadas, as quais caracterizam os objetivos específicos da presente pesquisa (etapa I, etapa II, etapa III, etapa IV e etapa V), sendo estas uma continuação do Trabalho de Conclusão de Curso desenvolvido por Röhnelt (2019).

Nas próximas seções deste capítulo encontram-se descritas as etapas de síntese dos hidróxidos duplos lamelares (HDL), síntese do nanocompósito à base HDL imobilizado em hidrogel de alginato e PVA, ensaios de adsorção em batelada e coluna, e, por fim, estudo de cinética de liberação de nutrientes mediante aplicação de modelos conhecidos.

Figura 12 - Etapas metodológicas da pesquisa.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

3.1 ETAPA I: PREPARAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA

A respectiva etapa de preparação da matéria-prima já foi realizada em pesquisa anterior desenvolvida por Röhnelt (2019).

A matéria-prima precursora para síntese dos hidróxidos duplos lamelares (HDL) trata-se da escória de aciaria elétrica (EAE), a qual foi coletada em uma usina siderúrgica brasileira localizada no município de Sapucaia do Sul, no estado do Rio Grande do Sul.

Para o desenvolvimento da presente dissertação o resíduo siderúrgico já se encontrará micronizado, o qual foi previamente submetido à tecnologia de moagem por ar comprimido (*air jet mills*). Conforme elucidado por Röhnelt (2019), a micronização é imprescindível para o processo de digestão ácida, uniformizando a granulometria do material bem como aumentando a área de contato das partículas com o ácido.

Nesta etapa realizou-se adicionalmente análise de espectroscopia de absorção atômica descrita na seção 3.4.1 da pesquisa. Os resultados das análises de caracterização físico-química e textural da escória de aciaria, embora já realizada no estudo anterior, serão utilizados como referência bibliográfica para discussão dos futuros resultados da dissertação, uma vez que por tratar-se de um resíduo, a matéria-prima está sujeita a variabilidade composicional decorrentes das condições e parâmetros de produção do aço. Isto é, as características iniciais do resíduo influem diretamente nas condições de síntese dos HDL, sendo necessário, portanto, manter a sua rastreabilidade nos futuros avanços da pesquisa.

3.2 ETAPA II: SÍNTESE DOS HDL

Os hidróxidos duplos lamelares são geralmente sintetizados pelo método de coprecipitação, o qual é caracterizado pela mistura de sais constituintes de cátions divalentes e trivalentes, solução cáustica composta por base forte (sendo o hidróxido de sódio a mais utilizada) e ânion interlamelar (THEISS; AYOKO; FROST, 2016).

A partir dos resultados obtidos no estudo anterior desenvolvido por Röhnelt (2019), foi constatada a necessidade de alterar alguns parâmetros de síntese. Devido à alta concentração de íon Ca^{2+} na solução de metais oriunda da digestão ácida de

escória de aciaria elétrica e à presença do ânion CO_3^{2-} proveniente de solução de carbonato de sódio (Na_2CO_3) 0,5M. no meio reacional, infere-se que ocorreu formação de fase de carbonato de cálcio durante a síntese dos hidróxidos duplos lamelares.

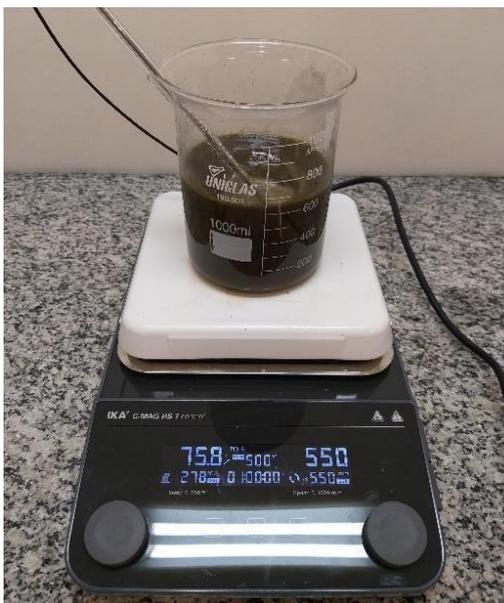
Conforme elucidado por Kuwahara et al. (2012), hidrocalumitas tais como a sintetizada por Röhnelt (2019), é capaz de incorporar eficientemente íons Cl^- e NO_3^- como ânions interlamelares durante a cristalização. Em contrapartida, ânions inorgânicos tais como carbonato, sulfato e fosfato são contraindicados uma vez que acarretam a formação de sais insolúveis de cálcio correspondentes (RADHA; KAMATH; SHIVAKUMARA, 2005).

Neste contexto, na presente pesquisa optou-se por realizar a síntese a pH variável a partir de íon cloreto (já presente na solução de metais a partir da ionização de HCl em água) com o intuito de simplificar e viabilizar o processo, conforme procedido por Kim; Hong; Oh (2018) e Kuwahara e Yamashita (2015).

O processo de síntese dos HDL foi compreendido sinteticamente pelas seguintes etapas:

- a) Digestão ácida: o resíduo micronizado (EAM) foi submetido à digestão ácida com solução de HCl 3M, em razão mássica de 1:25, sob agitação vigorosa entre 2h a 4h, a uma temperatura entre 80° e 100°C (Figura 13). O produto resultante da digestão foi filtrado a vácuo por meio de um Kitassato, funil de büchner e papel filtro quantitativo com gramatura de 85 g/m² e retenção de partículas na faixa de 1 µm a 2µm (Figura 14). Por fim, a solução filtrada foi diluída em razão 1:1 em água deionizada e refrigerada. Tal etapa foi baseada em procedimento realizado por Kim; Hong; Oh, (2018), Wang *et al.* (2016) e Nimibofa *et al.*, (2015).

Figura 13 – Digestão ácida de escória micronizada em solução de HCl 3M.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Figura 14 – Filtração da solução resultante da digestão, separando a fase de sílica gel hidratada da solução de cátions.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

- b) Coprecipitação: a argila aniônica ou HDL foi sintetizado a partir de coprecipitação a pH variável utilizando-se solução alcalina de NaOH 2M. Tal solução cáustica foi adicionada à 250 mL de solução de metais oriunda da digestão mediante gotejamento por meio de uma bureta graduada (imagem representativa conforme Figura 15), fixando a temperatura de

coprecipitação em 25°C¹ e 65°C². Após formação do gel, os HDL foram submetidos a envelhecimento a 65°C sob agitação vigorosa durante 12h, de forma a aprimorar sua cristalinidade estrutural, conforme realizado por Panda, Srivastava e Bahadur (2011). Por fim, realizou-se procedimento de limpeza, o qual consistiu em retirar solução sobrenadante residual da síntese com auxílio de pipeta e posterior lavagem por centrifugação intercalada com água deionizada e álcool etílico 70% (m/m). Imagens representativas do gel após envelhecimento e posterior lavagem estão ilustradas, respectivamente, na Figura 15 e Figura 16.

Figura 15 – Coprecipitação de hidróxidos duplos lamelares.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

¹ Temperatura de síntese adotada por Röhnelt (2019).

² Temperatura aplicada nos estudos de Al-jaberi *et al.* (2015) e Kuwahara *et al.* (2010)

Figura 16 - Solução após envelhecimento (à esquerda) e gel constituente dos HDL após lavagem (à direita).



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

- c) Moagem: os HDL foram submetidos à moagem com gral almofariz e pistilo, a fim de proporcionar distribuição granulométrica mais uniforme ao nanomaterial lamelar sintetizado (Figura 17).

Figura 17 – Moagem dos hidróxidos duplos lamelares.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

- d) Caracterização: os HDL foram submetidos à análise de propriedades morfológica, textural, química, e mineralógica pelas técnicas de MEV/EDX, BET, FTIR e DRX.

Resultaram da síntese, portanto, dois grupos amostrais: HDL sintetizado a 25°C (amostra HDL-12-25) e HDL sintetizado a 65°C (amostra HDL-12-65), ambos coprecipitados em pH variável até atingir valor final de 12.

3.3 ETAPA III: SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITO BIOPOLIMÉRICO

A síntese do nanocompósito polimérico constituído de hidrogel de alginato (identificado como ALG), PVA e HDL à base de escória de aciaria foi realizada com base nos estudos de Al Rohily *et al.* (2021), Kim *et al.* (2019), Kim phuong (2014) e Ha; Phuong; Tho (2016).

Conforme indicado na Figura 12, a síntese foi realizada fixando-se tanto a concentração de alginato de sódio quanto de PVA, resultando, portanto, em 02 grupos amostrais (HDL-12-25-ALG-PVA e HDL-12-65-ALG-PVA). Deste modo, buscou-se avaliar se ocorreram diferenças significativas entre as amostras no processo de remoção de fosfato em solução. Isto é, o estudo comparativo possibilitou avaliar as características mais favoráveis de síntese -considerando formulação adotada na presente pesquisa-, vislumbrando-se desempenho mais satisfatório na adsorção de fósforo.

Enfatiza-se que, inicialmente, as concentrações de alginato de sódio (ALG) - entre 0,5%(m/v) e 1,5% (m/v) - e álcool polivinílico (PVA) – entre 0,25%(m/v) e 0,75% (m/v) - foram consideradas como variáveis independentes da pesquisa, a fim de avaliar a influência da matriz biopolimérica na eficiência de adsorção de fosfato. No entanto, devido à baixa eficiência de mistura e homogeneização das partículas de HDL na matriz de hidrogel (elucidados na seção de 4.5), optou-se por fixar a concentração de alginato de sódio e PVA em 1,0% (m/v) e 0,5% (respectivamente), conforme adotado por Kim phuong (2014) e Ha; Phuong; Tho (2016).

Mediante estudo realizado por Sebastian *et al.* (2014), foi observado que a concentração de alginato de sódio em nanocompósito de hidrogel de alginato e Mg-Al-HDL promoveu aumento de capacidade de adsorção de corante aniônico somente até 5,9% (m/v). Em concentrações mais elevadas de 11% (m/v) e 20% (m/v), verificou-se diminuição significativa de área superficial específica, a qual é diretamente relacionada a intensidade de adsorção.

A concentração de HDL na matriz biopolimérica foi fixada em 8% (m/v), uma vez que, conforme Han *et al.* (2011), valores superiores causaram obstrução e entupimento da seringa aplicada para confecção dos *beads* de hidrogel.

O processo de síntese foi compreendido pelas seguintes etapas:

- a) Preparação de solução encapsulante: os reagentes alginato de sódio e PVA³ foram primeiramente adicionados a 100 mL de água deionizada. A solução resultante permaneceu 5h sob agitação vigorosa a 400 rpm, aquecida a 70°C em chapa aquecedora (Figura 18), baseado no procedimento proposto por Kim phuong (2014);

Figura 18 – Mistura e formação de hidrogel de ALG e PVA.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

- b) Incorporação dos HDL: 8% (m/v)⁴ de HDL foram incorporados sob agitação vigorosa a pelo menos 500 rpm com auxílio de um agitador mecânico Marconi durante 4h, proporcionando uma suspensão

³ Nas respectivas concentrações estabelecidas conforme Figura 12.

⁴ A concentração de HDL foi definida a partir do estudo de Kim Phuong (2014), Han *et al.* (2011) e Ha, Phuong e Tho (2016).

homogênea (Figura 19). Entre as bateladas de síntese e posterior mistura dos HDL na respectiva concentração de 8% (m/v) ainda se evidenciaram problemas de incorporação do nanomaterial na matriz biopolimérica (elucidados na seção de 4.5);



Figura 19 – Incorporação de HDL em matriz biopolimérica.

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

- c) Formação de *beads*: o processo de formação do nanocompósito na forma de *beads* foi realizado em sistema ilustrado na Figura 20. A suspensão obtida de HDL incorporados em matriz biopolimérica de ALG e PVA foi gotejada em velocidade constante de $4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, com auxílio de uma seringa plástica com capacidade volumétrica de 50 mL, suspensa sobre uma haste metálica, em béquer contendo 500 mL de solução de 0,3 M de cloreto de cálcio (CaCl_2).

Figura 20 – Sistema aplicado para formação de *beads* de HDL-ALG-PVA.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

- d) Processo de Cura ou Envelhecimento: os *beads* formados permaneceram em solução de 0,3 M de CaCl_2 sob agitação média de 100 rpm, permitindo cura completa do hidrogel (Figura 21 e Figura 22). O tempo de cura, isto é, o tempo de contato com solução de CaCl_2 , foi equivalente a 24h, conforme artigos de referência. Tentativas de diminuição do tempo de cura foram realizadas, no entanto este influenciou na resistência mecânica final do nanocompósito (elucidados na seção de 4.5 do trabalho).

Figura 21 – Formação de *beads* de nanocompósito de HDL-ALG-PVA).



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

- e) Lavagem: por fim, os *beads* esféricos foram posteriormente lavados em água deionizada, a fim de remover excesso de Ca^{2+} ;

Figura 22 - *Beads* formados após cura do hidrogel e lavagem em água deionizada.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

- f) Caracterização: o nanocompósito foi avaliado quanto as suas propriedades morfológicas, químicas, e térmicas, pelas técnicas de MEV/EDS, FTIR e TGA.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS HDL E NANOCOMPÓSITO BIOPOLIMÉRICO

3.4.1 Espectroscopia de Absorção Atômica (AA)

Considerando que fases cristalinas características de HDL estáveis formadas e observadas quando a razão molar (R) de cátions divalentes e trivalentes (M^{2+}/M^{3+}) encontra-se entre 2:1 – 4:1 (THEISS; AYOKO; FROST, 2016) considerou-se imprescindível determinar prioritariamente tal razão entre os cátions presentes na solução digerida, como parâmetro inicial de síntese.

As concentrações dos respectivos metais foram respectivamente determinadas pela técnica de espectroscopia de absorção atômica a partir do método SM 3111, conforme APHA (2017) em equipamento de fabricante AnalytikJena e modelo novAA® 359.

3.4.2. Análise de Distribuição Química Elementar por EDX

A Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX) é definida como uma técnica de análise química semiquantitativa e elementar, possibilitando varredura e mapeamento pontual em regiões superficiais da amostra.

Foram realizadas aquisições no modo *mapping* em cinco regiões distintas de cada amostra, obtendo-se valor médio amostral para cada elemento químico detectado.

O equipamento utilizado trata-se de um espectroscópio de marca Oxford, modelo X-act, acoplado ao microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Desse modo, foi possível verificar por meio da respectiva técnica, quais cátions metálicos oriundos do resíduo siderúrgico incorporaram-se a nanoestrutura lamelar formada, conforme constatado nos estudos de Rebelo; Cunha e Corrêa (2012) e Wang *et al.* (2016).

Paralelamente, tal análise espectroscópica permitiu avaliar a distribuição e homogeneidade - no modo *mapping* - elementar dos hidróxidos metálicos constituintes dos HDL na matriz biopolimérica composta por hidrogel de alginato e PVA.

3.4.3. Análise Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os HDL sintetizados bem como os nanocompósitos, foram submetidos à análise microscópica (MEV) de forma a avaliar morfológicamente a existência e formação de estruturas lamelares características dos HDL bem como dispersão do nanomaterial lamelar na matriz biopolimérica. O equipamento utilizado trata-se de microscópio da marca JEOL e modelo JSM-6510, localizado no Laboratório de Estudos Avançados em Materiais da Universidade Feevale. Adicionalmente, mediante software de processamento de imagem *ImageJ* versão 1.38e foi realizada análise dimensional do tamanho dos cristais constituintes das nanoestruturas lamelares. As médias de tamanho de cristais foram comparadas mediante ANOVA de um fator a partir de software estatístico Minitab 19.

Para realização da análise microscópica do nanocompósito na forma de *bead*, as amostras foram previamente liofilizadas e posteriormente metalizada com ouro em metalizadora de fabricante Denton Vacuum e modelo DESK V. mediante os seguintes parâmetros: 20 mA de corrente, espessura de filme de 650 Å e taxa de 1,08 Å/s.

3.4.4 Caracterização Textural

A área superficial do resíduo siderúrgico dos HDL sintetizados foi determinada pelo método de Brunauer–Emmett–Teller (BET) conforme indicado por Sing (1982)., e o respectivo volume de poros bem como distribuição de área foram determinados pelo método de BJH (BARRET; JOYNER; HALENDA, 1951). Isto é, a técnica aplicada foi imprescindível para determinação da área superficial ativa e disponível no processo de adsorção, associada à região interlamelar dos HDL, na qual ocorrem majoritariamente as interações eletrostáticas entre estrutura lamelar catiônica e espécies aniônicas livres em solução.

A análise de caracterização textural foi realizada no equipamento da marca Quantachrome modelo Nova Station A. As médias de área superficial foram comparadas mediante ANOVA de um fator a partir de software estatístico Minitab 19.

3.4.5 Análise Composicional por TGA

A análise térmica por TGA foi realizada a fim de verificar os estágios de decomposição térmica característicos do nanocompósito: desidratação, carbonização da matriz biopolimérica de hidrogel de ALG e PVA e, por fim, formação de carbonato de cálcio (CATALDO et al., 2016; KWAK et al., 2018; RADOOR; KARAYIL; PARAMESWARANPILLAI, 2020).

O equipamento utilizado trata-se do modelo TGA Q500 e fabricante TA Instruments. A análise foi realizada a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera inerte promovida por gás nitrogênio.

3.4.6 Análise Composicional por FTIR

A análise por FTIR (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier) foi realizada com a finalidade de avaliar composição química qualitativa dos HDL, matriz biopolimérica e nanocompósito.

Os HDL sintetizados foram avaliados quanto à presença de: grupo funcional OH referente às hidroxilas interlamelares e água de hidratação presente; ligação dos respectivos cátions metálicos ao grupo OH, indicando formação de estrutura à base de hidróxido metálico lamelar e por fim, existência de absorções características das espécies químicas carregadas tais como ânion interlamelar oriundo da síntese. (ABDERRAZEK; FRINI SRASRA; SRASRA, 2017; ZHONG; QIU; CHEN, 2019).

Realizou-se ainda análise tanto do biopolímero de ALG/PVA puro (sem adição de HDL) quanto para o nanocompósito de HDL-ALG-PVA a fim de analisar os as bandas características sobrepostas. Adicionalmente, mediante tal técnica, verificou-se a presença dos ânions de fosfato provenientes do processo de adsorção, conforme elucidado por Esmat *et al.* (2017) e cátions aderidos a camada externa dos HDL, conforme sugerido por Shan *et al.* (2015).

A técnica foi realizada no modo ATR (Reflexão Total Atenuada), na qual a amostra na forma de beads (cápsulas constituintes do nanocompósito) é mantida em contato direto com cristal refletor durante análise.

3.4.7 Determinação de Fases Mineralógicas por DRX

A análise por DRX (Difração por Raio-X) foi realizada com o objetivo de comprovar a formação das estruturas lamelares características dos HDL a partir dos seus picos característicos dos planos basais d(003), d(006) e d(110), conforme realizado Wu *et al.* (2012), bem como determinar semiquantitativamente as fases cristalinas majoritárias do nanomaterial lamelar sintetizado mediante software Match! Versão 3.13.0.220, e base de dados de referência COD (*Crystallography Open Database*)-Inorg 14-12-2021 e AMCSD (*American Mineralogist Crystal Structure Database*).

Além disso, por meio da técnica difratométrica, foi obtido valor de espaçamento basal d por meio da equação de Bragg (Equação 16), conforme procedido nos estudos de Monash e Pugazhenthhi (2014):

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad \text{Equação 16}$$

Onde,

λ : é o comprimento de onda da radiação utilizada;

n : é um número inteiro;

θ : é o ângulo de incidência;

d : é a distância interplanar ou basal;

O espaçamento basal “ d ” fornece a distância interlamelar entre as camadas dos hidróxidos duplos, o qual trata-se de um indicador de seletividade e acomodação dos íons entre estas adsorvido (STARUKH, 2015; THEISS; AYOKO; FROST, 2016)..

O ensaio de DRX foi conduzido em difratômetro de marca *PANalytical*, modelo *Empyrean*, nas condições de 40 kV de tensão, 40 mA de corrente, e ânodo cobre (Cu) com radiação $K\alpha$ ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$).

3.4.8 Análise Química Elementar por Fluorescência de Raios-X (FRX)

A respectiva análise de caracterização foi realizada com a finalidade de determinar análise química elementar semiquantitativa constituintes dos hidróxidos duplos lamelares formados a partir de escória de aciaria elétrica. Dessa forma, foi

possível verificar se a razão molar entre os cátions divalente e trivalentes constituintes das camadas de hidróxidos encontrou-se entre 2:1 – 4:1.

A análise foi conduzida em equipamento de marca *PANalytical*, modelo *Epsilon1* e software *Omnian*, utilizando-se os seguintes parâmetros: tubo-anodo e filtro constituídos de prata, tensão de 100kV e corrente de 100 μ A.

3.4.9 Ponto de Carga Zero (PZC)

Considerando que os hidróxidos duplos lamelares sintetizados foram incorporados em matrizes de hidrogel à base de ALG e PVA, tornou-se imprescindível conhecer o pH_{PZC} resultante do nanocompósito antes da realização dos ensaios de adsorção.

O ponto de carga zero (PZC) foi determinado a partir de método adotado por Saber-samandari *et al.* (2014). Um volume de 50 mL de uma solução de NaCl 0,01 M foi introduzido em frascos erlenmeyers de 100 mL, sendo cada frasco correspondente a um ponto de pH, variando de 3 a 11. Soluções de hidróxido de sódio ou ácido clorídrico (0,1M) foram utilizadas para realização do ajuste do valor de pH. Posteriormente, 0,05 g do hidrogel (nanocompósito sintetizado) foi introduzido em cada um dos erlenmeyers ambientados a 20°C, os quais foram mantidos sob agitação em um tempo de contato de 24 h.

Por fim, as suspensões foram filtradas em papel de filtro e os valores finais de pH dos sobrenadantes foram medidos utilizando o mesmo medidor de pH DIGIMED aplicado nos ajustes iniciais das soluções.

O pH final das soluções foi plotado em função do pH inicial, sendo o pH no qual a curva cruza a linha $\text{pH final} = \text{pH inicial}$ caracterizado como o pH_{Zpc} do hidrogel.

3.5 COLETA DE EFLUENTE DE PARBOILIZAÇÃO DO ARROZ

A pesquisa restringiu-se ao estudo de validação de hipótese de uso do nanocompósito sintetizado como um potencial fertilizante de liberação lenta de fósforo a partir de uma problemática real que contribui com atual conjuntura dos impactos ambientais negativos causados pela agroindústria tal como a indústria arroseira, com expressiva atuação no Sul do Brasil.

Conforme enfatizado na Introdução do presente trabalho, os efluentes líquidos oriundos das parboilização do arroz apresentam concentrações na ordem de 100 mg.L^{-1} , apresentando-se como potenciais fontes alternativas na cadeia de geração e recuperação de fósforo (ALBERTON, 2019; FABIÃO, 2019; FARIA et al., 2006; LI et al., 2009; MUKHERJEE et al., 2016).

O efluente líquido resultante da parboilização de arroz foi coletado na Unidade de beneficiamento de arroz da empresa COOPERJA, localizada em Santo Antônio da Patrulha – RS (Figura 23). A empresa atua no mercado interno sob a marca de arroz Caçarola.

A parboilização do arroz na unidade ocorre em processo batelada sob temperatura entre 60°C e 70°C , com tempo estimado de 6 horas. O efluente foi coletado após o término do processo, na saída do reator (Figura 24).

Somente na unidade de beneficiamento de arroz gera-se vazão de efluente equivalente a $10 \text{ m}^3/\text{h}$, o qual é escoado para a ETE a uma temperatura de entrada de 40°C e pH 5,0.

Figura 23 – Unidade COOPERJA de beneficiamento de Arroz.



Figura 24 – Coleta do efluente líquido na saída do reator de parboilização.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

3.6 ETAPA IV: ENSAIOS DE ADSORÇÃO

3.6.1 Determinação de Concentração de Fósforo

Primeiramente, antes da realização do estudo dos mecanismos de adsorção mediante ensaios em batelada, foi realizada a determinação da concentração de fósforo (na forma de ortofosfato) presente no efluente oriundo da parboilização do arroz. A técnica aplicada trata-se do protocolo 4500-P.D de APHA (2017) correspondente ao método colorimétrico de cloreto estanso. Adicionalmente, as amostras foram digeridas previamente mediante o método por oxidação com persulfato conforme descrito no protocolo 4500-P B de APHA (2017).

Neste contexto, a técnica foi aplicada para avaliar a concentração dos íons fosfato dissolvidos no meio aquoso, permitindo avaliar a capacidade do adsorvente em reter e recuperar fósforo do efluente mediante ensaios de adsorção em batelada bem como avaliar a capacidade de liberação de nutrientes por meio do estudo cinético de liberação.

3.6.1.1 Determinação da Curva de Calibração de Fósforo

Um solução padrão de fosfato 1000 mg PO₄ (H₃PO₄ in H₂O) Titrisol® Merck foi fracionada sequencialmente até atingir concentrações de 100 ppm e 10 ppm, respectivamente. Posteriormente realizou-se diluições de forma a obter as seguintes concentrações: 0,5 ppm, 2 ppm, 4 ppm, 6 ppm, 8 ppm e 10 ppm.

Alíquotas de 100 mL das soluções de fosfato previamente diluídas e 50 mL de solução em branco (isenta de fosfato, apenas água deionizada) foram submetidas à análise conforme método supracitado na seção 3.6.1 de APHA (2017). Todas as análises para determinação de fosfato foram conduzidas em equipamento espectrofotômetro da marca pro-tools e modelo UV-1600, utilizando comprimento de onda (λ) de 690 nm (para soluções aquosas). A curva de calibração realizada para determinação da concentração de fosfato nos ensaios de adsorção assumiu equação de reta de $y = 0,1622x + 0,1976$ com $R^2 = 0,9889$.

Enfatiza-se que para os estudos cinéticos, foi realizada nova curva de calibração considerando ponto na faixa de 0,1 ppm, uma vez que concentrações nesta ordem de grandeza são evidenciadas no início do estudo cinético de liberação de fósforo. Para tal, a curva de calibração resultante assumiu equação de reta equivalente a $y = 0,1254x + 0,0617$.

3.6.2 Ensaios de Adsorção Em Batelada

Os ensaios de adsorção em batelada foram realizados com o intuito de avaliar a influência das condições de síntese (HDL sintetizado a 25°C e 65°C) e dosagem de adsorvente (nanocompósito HDL-ALG-PVA) na eficiência de remoção de fósforo (na forma de fosfato) de efluente industrial oriundo da parboilização do arroz (conforme descrito na seção 3.5), bem como estudar os mecanismos de adsorção envolvidos a partir de modelos de adsorção de equilíbrio de Langmuir e Freundlich, verificando qual destes se ajustam mais satisfatoriamente aos dados experimentais obtidos.

O estudo foi conduzido avaliando a influência da dosagem do adsorvente no meio aquoso para uma mesma concentração inicial (C₀) do efluente industrial a ser tratado.

Para o respectivo ensaio de adsorção em batelada, 05 (cinco) frascos de Erlenmeyer, cada qual contendo 150 mL de solução do efluente industrial, foram

preenchidos com diferentes dosagens de adsorvente: 3 g.L⁻¹ (0,45 g); 5 g.L⁻¹(0,75 g), 7 g.L⁻¹ (1,05 g), 9 g.L⁻¹ (1,35 g) e 11 g.L⁻¹ (1,65 g).

A fim de garantir maior confiabilidade dos resultados, o ensaio de adsorção em batelada foi realizado em triplicata. Os parâmetros de temperatura, tempo e velocidade de agitação adotados como parâmetros do ensaio foram, respectivamente, 25°C, 24h e 125 rpm., conforme já procedido por Röhneilt (2019). O pH da solução foi ajustado de forma a permanecer abaixo do ponto de carga zero (PZC), conforme elucidado na seção 4.2.8, favorecendo adsorção de ânions tais como o fosfato.

Enfatiza-se que o ensaio de adsorção foi realizado ainda considerando dois cenários: (a) ensaio de adsorção do efluente bruto conforme coletado e (b) efluente diluído até atingir concentração na ordem de 10 mg. L⁻¹ conforme aplicado por Han *et al.* (2011), Kim *et al.* (2019), Kim Phuong (2014) e Shan *et al.* (2018).

Após coleta de dados, estes foram tratados a partir de regressão linear e não-linear – a qual promove estimativas com maior exatidão - realizada por intermédio de linha de tendência e função suplementar *Solver* do *software Microsoft Office 365 Excel* v.1902 respectivamente. Adicionalmente, aplicou-se o software estatístico Minitab 19, permitindo análise de consistência das suposições prescritas em cada modelo de adsorção bem como avaliação dos parâmetros correspondentes oriundos de isotermas de adsorção tais como de Langmuir e Freundlich.

3.7 ETAPA V: CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DE NUTRIENTES E CARACTERIZAÇÃO DO FERTILIZANTE NANOCOMPÓSITO

A respectiva análise de desempenho de fertilizantes foi compreendida pelo estudo de cinética de liberação dos nutrientes, cujo procedimento experimental adotado para análise de desempenho baseou-se nas condições e parâmetros das principais normas internacionais.

Conforme elucidado por Stanley e Mahanty (2020), não há ainda um método universal para avaliação de SRFs e CRFs. Os protocolos e métodos diferem-se dependendo da formulação dos fertilizantes, dos recursos de bancada, da natureza do ambiente de controle (câmara de crescimento, estufa ou solo). Naz e Sulaiman (2014) analisaram a liberação de ureia oriunda de matriz de hidrogel, cujo método foi essencialmente a avaliação da taxa de dissolução e liberação do nutriente com o tempo. Aproximadamente 0,5 g de amostra do hidrogel foram transferidas para um

béquer contendo 40 mL de água destilada, submetida a agitação magnética a velocidade constante de 200 rpm, em temperatura ambiente. Amostras de 1 mL de solução foram coletadas em intervalos de 15 minutos a fim de medir a liberação de ureia até a completa dissolução da matriz de hidrogel.

Adicionalmente, conforme elucidado por Terlingen, Hojjatie e Carney (2014), os métodos para avaliação de cinética de liberação de nutrientes em fertilizantes revestidos por polímeros são muito semelhantes. Estes podem ser reduzidos ao seguinte procedimento: uma quantidade de fertilizante de uma dada amostra representativa é imersa em água deionizada a certa temperatura, tipicamente 25°C a 30°C, sendo a liberação em água monitorada ao decorrer do tempo.

São mínimas e pouco expressivas as diferenças entre as principais normas internacionais tais como a europeia EN 13266:2001, o método japonês 5.28 do *Official analysis of fertilizers (1987)*, método chinês *Slow release fertilizer HG/T 23348-2009*, os quais indicam o uso de 10 g ou 12,5 g de fertilizante em 200 mL a 500 mL de água deionizada entre 25°C a 30°C (TERLINGEN; HOJJATIE; CARNEY, 2014).

Dadas as variações entre os métodos existentes, optou-se por realizar estudo de cinética de liberação de fósforo com base nos trabalhos de Shen *et al.* (2020), Sarmah e Karak (2020) e Pereira (2014). Aproximadamente 1,0 g do nanocompósito de HDL-Hidrogel de alginato-PVA foi introduzido em membrana de diálise, contendo previamente 5 mL de água destilada. Posteriormente, o sistema foi imerso e permaneceu suspenso no interior de um béquer preenchido com 1000 mL de água de mesmo grau de pureza sob agitação de 100 a 150 rpm promovida por agitador magnético (Figura 25). Após 15 minutos, 30 minutos, 1h, 2h, 4h, 8h, 24h, 2 dias, 5 dias, 10 dias, 14 dias, alíquotas de 1 mL de solução foram coletadas para determinação de concentração de fosfato liberado.

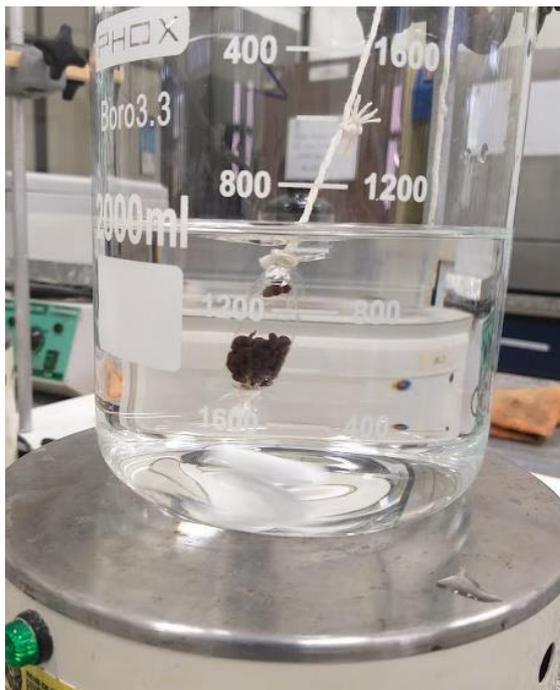


Figura 25 – Aparato de ensaio de estudo cinético de liberação de fósforo.

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

A cada retirada, alíquotas de 1 mL de água deionizada foram adicionadas de forma a manter o volume do meio de liberação constante durante todo o experimento, conforme indicado por Sarmah e Karak (2020).

A concentração de fosfato liberado foi determinada pelo método colorimétrico por cloreto estânico conforme indicado na seção 3.6.1 do referente trabalho.

O experimento supracitado proporcionou a obtenção de gráfico de percentual de nutriente acumulado ou liberado ao longo do tempo de contato com a solução de água deionizada.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 RENDIMENTO DE SÍNTESE DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

Conforme indicado na Tabela 8, obteve-se como média de rendimento de síntese de $0,3479 \pm 0,0460$ g HDL-12-25 e $0,3745 \pm 0,0446$ g HDL-12-65 por grama de EAE (escória de aciaria elétrica) utilizada. Observou-se que tais rendimentos encontraram-se em intervalo de 0,3 a 0,6 gramas de HDL por escória de aciaria digerida conforme obtido por Kuwahara e Yamashita (2015).

Tabela 8 – Rendimento de Síntese de HDL obtido.

Massa EAE (g)	Rendimento de síntese (g HDL-12-25/g EAE)	Rendimento de síntese (g HDL-12-65/g EAE)
40,21	0,3816	0,3325
40,05	0,3666	0,4214
40,17	0,2956	0,3697
Média	$0,3479 \pm 0,0460$	$0,3745 \pm 0,0446$

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Verificou-se ainda que para síntese nas condições de pH 11,5 e temperatura de 65°C, Kuwahara e Yamashita (2015) obtiveram rendimento de síntese de 0,61 g HDL por grama de escória de alto-forno aplicada, resultando em um rendimento 62% maior comparado a amostra HDL12-65 (temperatura de síntese = 65°C; pH = 12). Embora haja ligeira diferença de 0,5 no valor de pH, infere-se que tal variação de rendimento encontra-se mais diretamente relacionada à composição química e concentração dos cátions metálicos envolvidos na síntese no nanomaterial lamelar.

Sabe-se, conforme expresso na seção 2.5.2 e elucidado por Masuero (2001) e Zhang, Matsuura e Tsukihashi (2014), que as escórias geradas, tanto no processo de redução em alto fornos quanto no processo de refino em aciarias, apresentam características distintas e composição química heterogênea, as quais são intrínsecas ao processo de manufatura e tipo de aço produzido.

Tal inferência encontra-se em concordância com estudo de De Roy *et al.* (1992) *apud* Benicio *et al.* (2015), os quais elucidam que existe um pH ótimo de síntese para diferentes combinações de cátions metálicos possíveis para formação de HDL.

Na Figura 25 encontra-se ilustrado gráfico indicando faixas ótimas de pH para formação de alguns HDL. Verifica-se que a alteração de pelo menos um cátion metálico modifica tal faixa de pH de formação.

A escória de alto-forno aplicada no estudo de Kuwahara e Yamashita (2015) e Kuwahara *et al.* (2010) possuía baixíssimo teor de óxido de ferro – entre 1,6% e 2,8% - comparado a EAE utilizada na presente pesquisa e no trabalho de Röhneilt (2019), onde óxido férrico apresentou 34,65% da composição global do resíduo siderúrgico, consolidando-se como cátion majoritário.

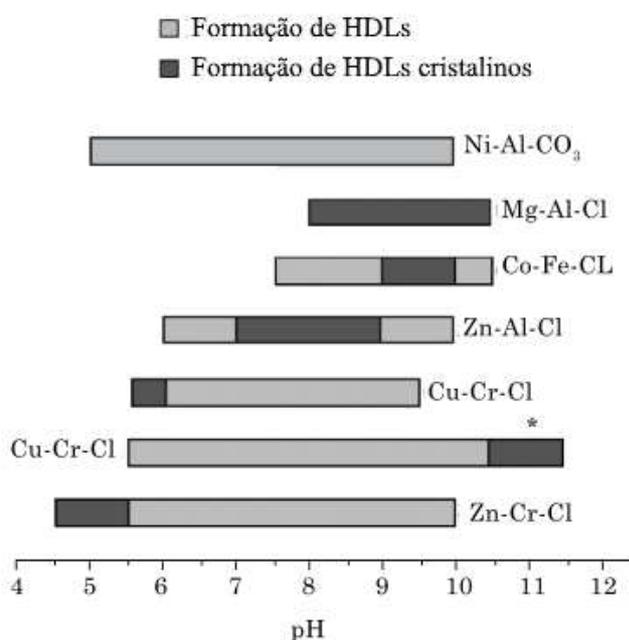


Figura 26 – Faixas ótimas de pH para formação de alguns HDL.

Fonte: adaptado De Roy *et al.* (1992) *apud* Benicio *et al.* (2015).

4.1 CONCENTRAÇÃO DE METAIS EM SOLUÇÃO PRECURSORA DE SÍNTESE

A razão molar (R) de cátions majoritários divalentes e trivalentes (M_{2+}/M_{3+}), neste caso, entre Ferro (considerando cenário⁵ isolado com predominância dos cátions Fe^{2+} ou Fe^{3+}) cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), alumínio (Al^{3+}), manganês (considerando cenário⁵ isolado com predominância dos cátions Mn^{2+} ou Mn^{3+}) foi

⁵ Técnicas instrumentais analíticas modernas tais como FRX e AA não permitem distinguir os óxidos bem como NOX característico dos cátions correspondentes aos elementos Ferro, manganês e Níquel, (considerando as possíveis combinações entre estes conforme indicado na Tabela 5).

determinada por meio da técnica de espectroscopia de absorção atômica, segundo métodos SM 3111 B e SM 3111 D da APHA (2017).

Os resultados da análise de espectroscopia de absorção atômica encontram-se expressos na Tabela 9.

Tabela 9 – Resultados de Concentração de magnésio e alumínio em solução SM.

Parâmetro	Resultado	LQ	Unidade	Método
Alumínio	641,723	2,500	mg.L ⁻¹	SM 3111 D
Cálcio	9137,500	0,100	mg.L ⁻¹	SM 3111 D
Ferro	10484,375	0,100	mg.L ⁻¹	SM 3111 B
Magnésio	1720,000	0,025	mg.L ⁻¹	SM 3111 B
Manganês	1409,375	0,100	mg.L ⁻¹	SM 3111 B

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

A razão molar foi calculada conforme Equação 17 indicada a seguir.

$$R = \frac{C_{w,M^{2+}}}{C_{w,M^{3+}}} \times \frac{M_{M^{2+}}}{M_{M^{3+}}} \quad \text{Equação 17}$$

Onde:

R: é a razão molar entre cátions divalentes e trivalentes;

$C_{w,M^{2+}}$: é a concentração do cátion divalente na solução (g.L⁻¹);

$C_{w,M^{3+}}$: é a concentração do cátion trivalente na solução (g.L⁻¹);

$M_{M^{2+}}$: é a massa molar do metal correspondente ao cátion divalente (g.mol⁻¹);

$M_{M^{3+}}$: é a massa molar de metal correspondente ao cátion trivalente (g.mol⁻¹);

Para os referentes cálculos de razão molar, foram consideradas as seguintes massas atômicas conforme IUPAC (2018):

Ferro: 55,938 g.mol⁻¹;

Cálcio: 40,078 g.mol⁻¹;

Magnésio: 24,305 g.mol⁻¹;

Alumínio: 26,982 g.mol⁻¹;

Manganês: 54,938 g.mol⁻¹;

Foram obtidas, portanto, as respectivas razões molares indicadas na Tabela

Tabela 10 – Razões Molares calculadas para a solução de metais.

	Cátion Divalente (M^{2+})		Cátion Trivalente (M^{3+})	
		Al	Fe	Mn
Mg		2,975	0,378	2,759
Ca		9,586	1,216	8,887
Mn		1,079	0,137	-
Fe		7,881	-	7,306

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Foi constatado, portanto, que apenas as razões molares R obtida entre Mg e Al encontrou-se na faixa de intervalo teórico requerido (entre 2:1 – 4:1) para a obtenção de hidróxidos duplos lamelares do tipo hidrotalcita com razoável estabilidade, conforme elucidado por Theiss; Ayoko; Frost (2016) e observado por Röhnelt (2019).

Independentemente do resultado obtido, enfatiza-se que tais valores foram calculados prioritariamente para a rastreabilidade e definição dos parâmetros iniciais de síntese. É sabido que o resíduo siderúrgico apresenta variação composicional significativa a cada ciclo de produção do aço, e dessa forma espera-se que tais razões molares sejam governadas pela composição inicial deste antes da digestão.

A proposta inicial da pesquisa não prevê a adição de outros reagentes de grau analítico para ajuste de razão molar pré-síntese, uma vez que propõem-se utilizar a solução de metais *in natura* oriunda da digestão ácida da escória de aciaria como fonte alternativa de cátions para produção de HDL.

Em concordância com o trabalho desenvolvido por Röhnelt (2019), os elementos ferro (Fe) e cálcio (Ca) apresentaram juntamente, mediante técnica de FRX, 65% da composição global da escória de aciaria utilizada e igualmente aplicada na presente pesquisa.

Surge, portanto, dos resultados obtidos nesta seção, uma oportunidade de estudo associada à avaliação de diferentes condições de digestão que permitam ajustar a razão molar dos cátions majoritários Ca^{+2} e Fe^{3+} , permitindo obter condição inicial de síntese (neste caso, a razão molar) mais favorável para produção de Fe-Ca-HDL mais estáveis.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS HDL E NANOCOMPÓSITO BIOPOLIMÉRICO

4.2.1 Análise Química Elementar por FRX

Constam na Tabela 11 os resultados de análise química elementar semiquantitativa realizada nos HDL sintetizados, por intermédio da técnica de FRX.

Tabela 11 - Resultados de análise química elementar dos HDL por FRX.

Elemento Químico	Porcentagem mássica de elementos químicos (%m/m)	
	Amostra HDL-12-25	Amostra HDL-12-65
Fe	36,474	36,494
Ca	26,316	26,336
Mn	5,916	5,919
Mg	5,473	5,413
Si	2,233	2,424
Cl	1,729	1,579
Al	1,619	1,700
Cr	0,562	0,642
Ti	0,279	0,238
Sr	0,153	0,114
Co	0,196	0,202
Ba	0,114	0,079
Ni	0,043	0,045

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

A partir da análise dos resultados expressos na Tabela 11, constatou-se que a temperatura de síntese não influenciou de forma expressiva na composição química final dos hidróxidos duplos lamelares, apresentando ligeira variação entre a concentração dos elementos químicos detectados comparando as amostras sintetizadas.

Mediante a técnica de FRX foi constatado ainda a presença de sílica residual na ordem de 2% na composição final dos HDL sintetizados, indicando que não houve total pectização da sílica durante digestão ácida, isto é, transformação de fase sol ou líquida para gel conforme elucidado por Kuwahara *et al.* (2010).

O elemento cloro (Cl) detectado refere-se ao ânion interlamelar oriundo da digestão com HCl 3M - conforme elucidado por Rousselot *et al.* (2002) - e posterior síntese, o qual, por definição e configuração estrutural dos HDL, encontra-se alojado

entre as camadas positivas de hidróxidos metálicos, interagindo com estas mediante ligações iônicas, ligações de hidrogênio e forças intermoleculares.

Outros elementos tais como cromo, titânio, bário, estrôncio e cobalto não haviam sido detectados na pesquisa anterior de Röhnelt (2019), na qual utilizou-se o EDX como técnica para a determinação química pontual e semiquantitativa dos HDL. Conforme elucidado por Bush *et al.* (2008), a principal diferença entre XRF e EDX trata-se da radiação de excitação. O XRF utiliza um feixe de raios-x, enquanto o EDX é caracterizado pela interação entre um feixe de elétrons e a amostra sob análise. Neste contexto, o limite de detecção resultante da técnica XRF pode atingir até 10 partes por milhão (ppm), enquanto o EDX apresenta resolução na ordem de grandeza 1%.

Adicionalmente, a partir da massa molar dos respectivos elementos detectados conforme valores de referência de IUPAC (2018) foi possível calcular suas frações molares. Os resultados encontram-se expressos na Tabela 12.

Tabela 12 – Frações molares obtidas para os HDL sintetizados.

Elemento Químico Detectado	Massa Molar (g.mol⁻¹) IUPAC (2018)	Fração Molar (X) Amostra HDL-12-25	Fração Molar (X) Amostra HDL-12-65
Fe	55,938	0,3517	0,3511
Ca	40,078	0,3542	0,3537
Mn	54,938	0,0581	0,0580
Mg	24,305	0,1215	0,1199
Si	28,085	0,0429	0,0465
Cl	35,45	0,0263	0,0240
Al	26,982	0,0324	0,0339
Cr	51,996	0,0058	0,0066
Ti	41,867	0,0036	0,0031
Sr	87,62	0,0009	0,0007
Co	58,933	0,0018	0,0018
Ba	137,33	0,0004	0,0003
Ni	58,693	0,0004	0,0004
Razão Cl:M⁺ⁿ		0,0270	0,0246

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

A razão de Cl:M⁺ⁿ indicada na Tabela 12 corresponde aos sítios de ânions Cl⁻ permutáveis, onde M⁺ⁿ corresponde aos metais detectados constituintes dos hidróxidos, conforme sugerido por Kuwahara *et al.* (2010).

Os valores de razão $Cl:M^{+n}$ obtidos de 0,0270 e 0,0246, respectivamente, encontraram-se abaixo do valor de 0,19 reportado por Kuwahara *et al.* (2010).

Neste contexto, devido à heterogeneidade de cátions metálicos e diferenças composicionais entre as escórias utilizadas no presente estudo e por Kuwahara *et al.* (2010) e Kuwahara e Yamashita (2015), sugere-se que houve possível ocupação de oxianions tais como dicromato (CrO_4^{2-}) formado a partir do cromo oriundo da síntese, bem como alojamento de cátions tetravalentes Si^{+4} e Ti^{+4} na camada interlamelar dos hidróxidos duplos lamelares sintetizados conforme evidenciado em pesquisas de Intissar *et al.* (2004) e Segni *et al.* (2006).

Mediante obtenção das frações molares foi possível ainda estimar e inferir fórmula química geral dos hidróxidos duplos lamelares sintetizados, conforme expresso na Tabela 13.

Tabela 13 – Fórmula química geral sugerido para as amostras de HDL sintetizados.

Amostra	Fórmula Química Geral
HDL-12-25	$Ca_{0,35}Mg_{0,12}Fe_{0,35}Mn_{0,06}Si_{0,04}Ti_{0,004}Al_{0,03}(OH)_yCl_{0,03}Cr_{0,006}.nH_2O$
HDL-12-65	$Ca_{0,35}Mg_{0,12}Fe_{0,35}Mn_{0,06}Si_{0,05}Ti_{0,004}Al_{0,03}(OH)_yCl_{0,02}Cr_{0,007}.nH_2O$

As letras y e n indicam que tais valores não foram reportados pela ausência de análise de análise de TGA nas amostras de HDL.

Quanto à razão molar de síntese entre os cátions divalentes e trivalentes, ambas as amostras HDL-12-25 e HDL-12-65 apresentaram valores próximos e aderentes à composição da solução de metais precursora conforme expresso na Tabela 14 e Tabela 15. Da mesma forma, verificou-se que a apenas a razão molar final entre Mg/Al assumiu valor dentro do intervalo ideal (entre 2 e 4) conforme referências.

Tabela 14 – Razões Molares calculadas para HDL-12-25 sintetizado.

Cátion Divalente (M^{2+})	Cátion Trivalente (M^{3+})		
	Al	Fe	Mn
Mg	3,753	0,345	2,091
Ca	10,943	1,007	6,098
Mn	1,795	0,165	-
Fe	10,867	-	6,055

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

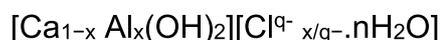
Tabela 15 – Razões Molares calculadas para HDL-12-65 sintetizado.

	Cátion Divalente (M ²⁺)		Cátion Trivalente (M ³⁺)	
		Al	Fe	Mn
Mg		3,535	0,341	2,067
Ca		10,430	1,007	6,099
Mn		1,710	0,165	-
Fe		10,355	-	6,055

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Mediante técnica de Difração de Raio-X (DRX) foi constatado por Röhnelt (2019) que foram identificados picos característicos dos planos basais $d_{(003)}$, $d_{(006)}$ e $d_{(110)}$, sugerindo a formação de hidróxidos duplos lamelares do tipo hidrocalumita, similarmente encontrado por Wu *et al.* (2012), no qual os HDLs sintetizados foram comparados com padrão de difração (PDF N° 44-0445) conhecido.

Gevers e Labuschagné (2020), elucidam que a hidróxidos duplos lamelares do tipo hidrocalumita, podem apresentar fórmula geral conforme indicado abaixo:



Onde “x” equivale à razão de cátions trivalentes na rede de hidróxidos duplos lamelares, Cl⁻ é o ânion interlamelar, “q” sua carga e “n” a quantidade de água presente na região interlamelar.

A hidrocalumita pode ainda apresentar variações composicionais mediante substituição de cátion trivalente alumínio por ainda Fe³⁺, Cr³⁺ e Ga³⁺. O elemento ferro como cátion majoritário, por sua vez, pode apresentar-se como divalente e trivalente, resultando em HDL com fórmula geral $[\text{Fe}^{\text{II}}_{(1-x)}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_2]^{x+} [\text{X}^{q-}{}_{x/q} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ (sendo X^{q-} = SO₄²⁻, CO₃²⁻ ou Cl⁻) pertencentes a família de ferrugens verdes (*green rusts*). (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006).

Em suma, dada a variação de cátions metálicos constituintes do HDL sintetizados a partir de escória de aciaria, sugere-se que estes possam encontrar-se entre os grupos das hidrocalumitas e ferrugens verdes devido à principalmente alta contração de hidróxidos de cálcio e ferro nas camadas lamelares.

4.2.2 Análise de Distribuição Química Elementar por EDX

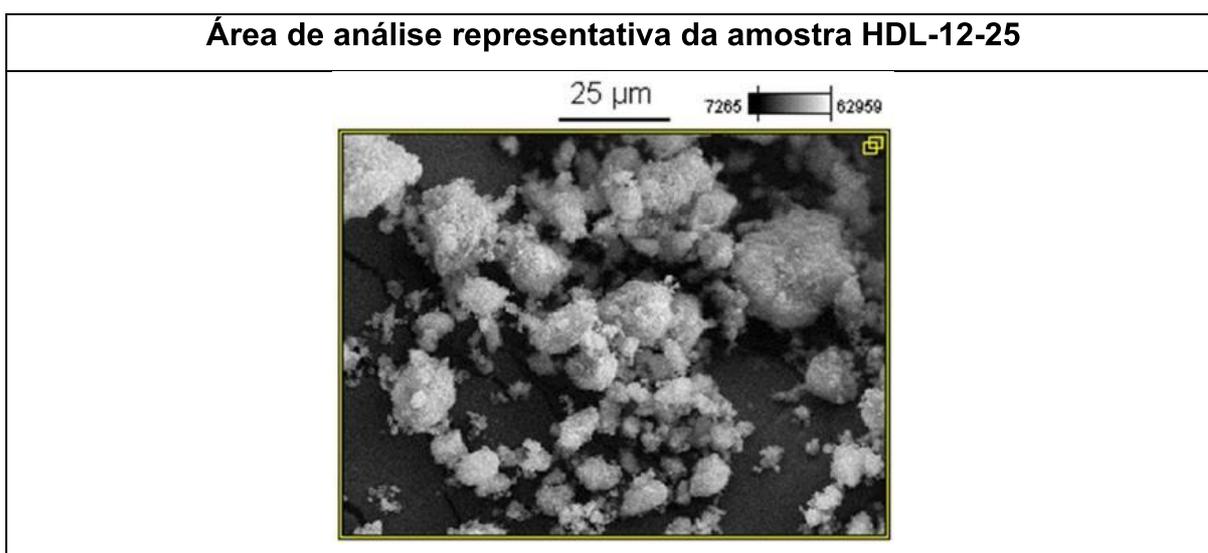
4.2.2.1 Hidróxidos Duplos Lamelares

No Quadro 6 e Quadro 7 estão expressas de forma representativa a distribuição dos elementos químicos detectados nas amostras HDL-12-25 e HDL-12-65, mediante técnica de EDX no modo de mapeamento elementar (*mapping*). Foi verificado que ambas as amostras apresentaram uniformidade e homogeneidade química composicional, cujas distribuições elementares das camadas positivas de hidróxidos metálicos se estenderam por toda a superfície analisada. Isto é, não foram evidenciadas camadas ou fases características e isoladas de determinados hidróxidos metálicos.

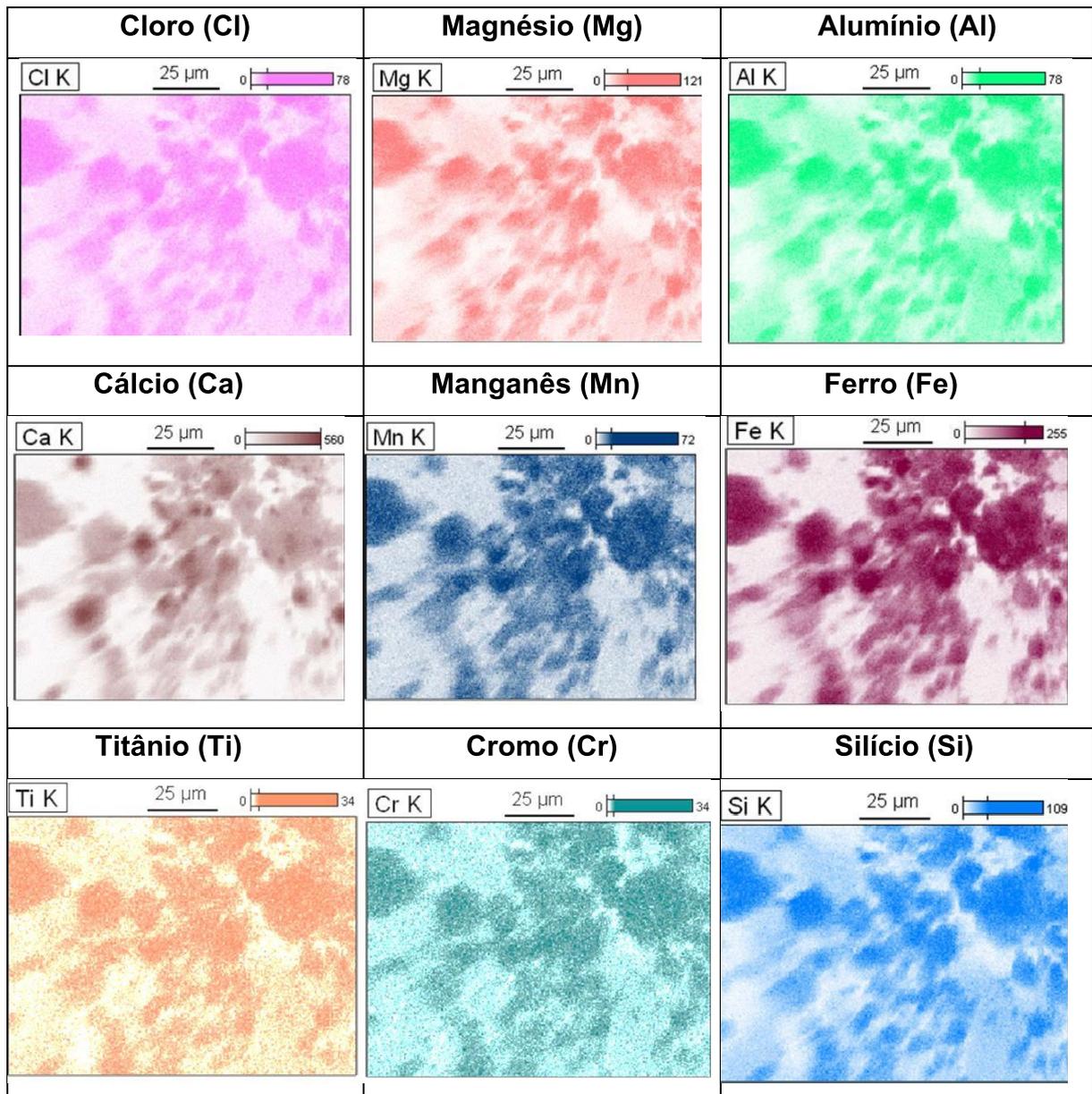
Considerando à região interlamelar dos HDL, verificou-se disposição satisfatória do elemento cloro, estando este em concordância com o mapeamento elementar dos hidróxidos metálicos, indicando distribuição homogênea de sítios de ânions permutáveis. De forma análoga, constatou-se que a distribuição dos elementos Ti, Si e Cr encontra-se aderente à disposição dos hidróxidos metálicos, reforçando tal suposição quanto à localização destes na região interlamelar do nanomaterial.

Quadro 6 – Distribuição Química elementar da amostra HDL-12-25 pelo modo *mapping* mediante técnica de EDX.

(Continua)



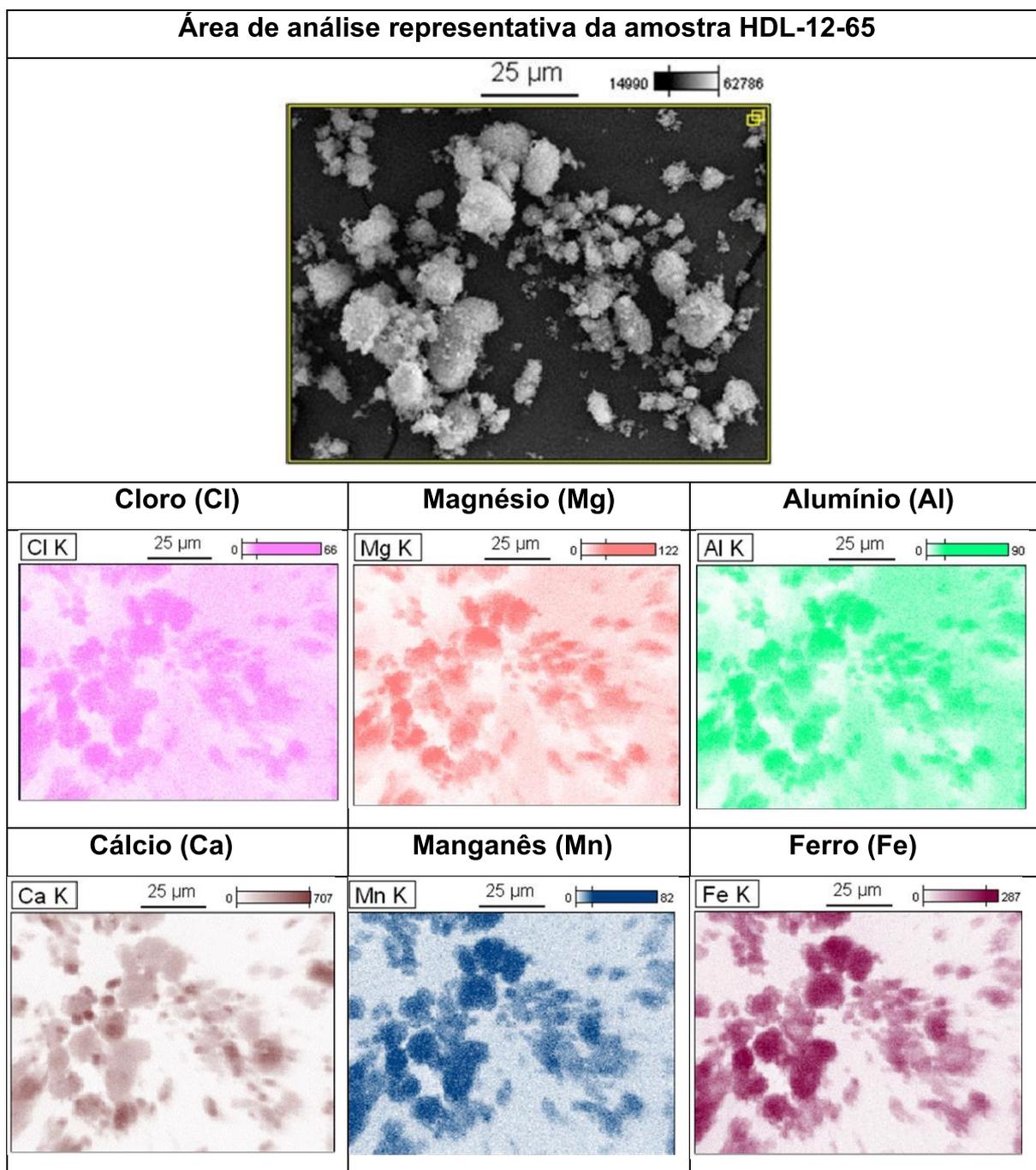
(Conclusão)

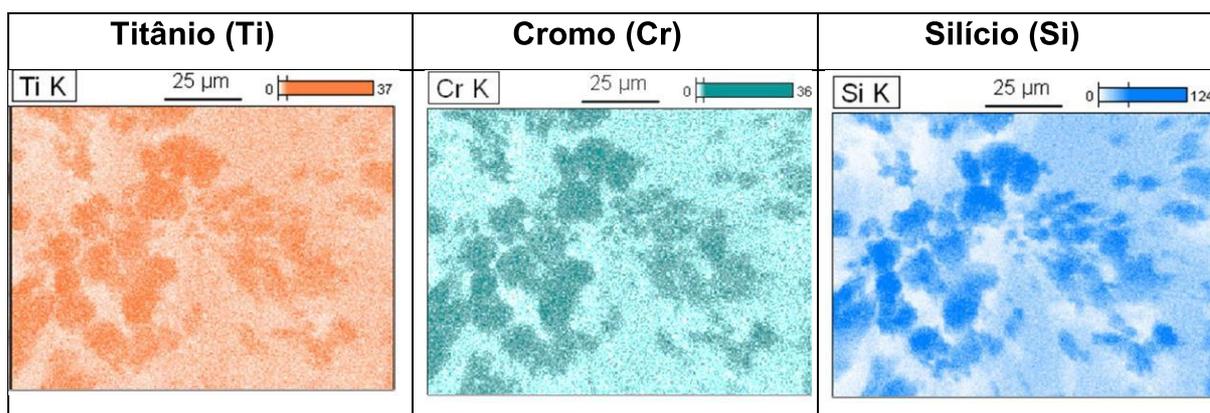


Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Quadro 7 – Distribuição Química elementar da amostra HDL-12-65 pelo modo *mapping* mediante técnica de EDX.

(Continua)





Fonte: elaborado pelo autor (2021).

4.2.2.2 Nanocompósito Biopolimérico

No Quadro 8 encontra-se resultados de distribuição química elementar de nanocompósito ALG-PVA-HDL-12-25, o qual trata-se de amostra que apresentou resultados mais satisfatórios nos ensaios de adsorção, descrito na seção 4.3.

A distribuição química elementar foi realizada sobre a superfície da amostra de *bead* previamente liofilizada.

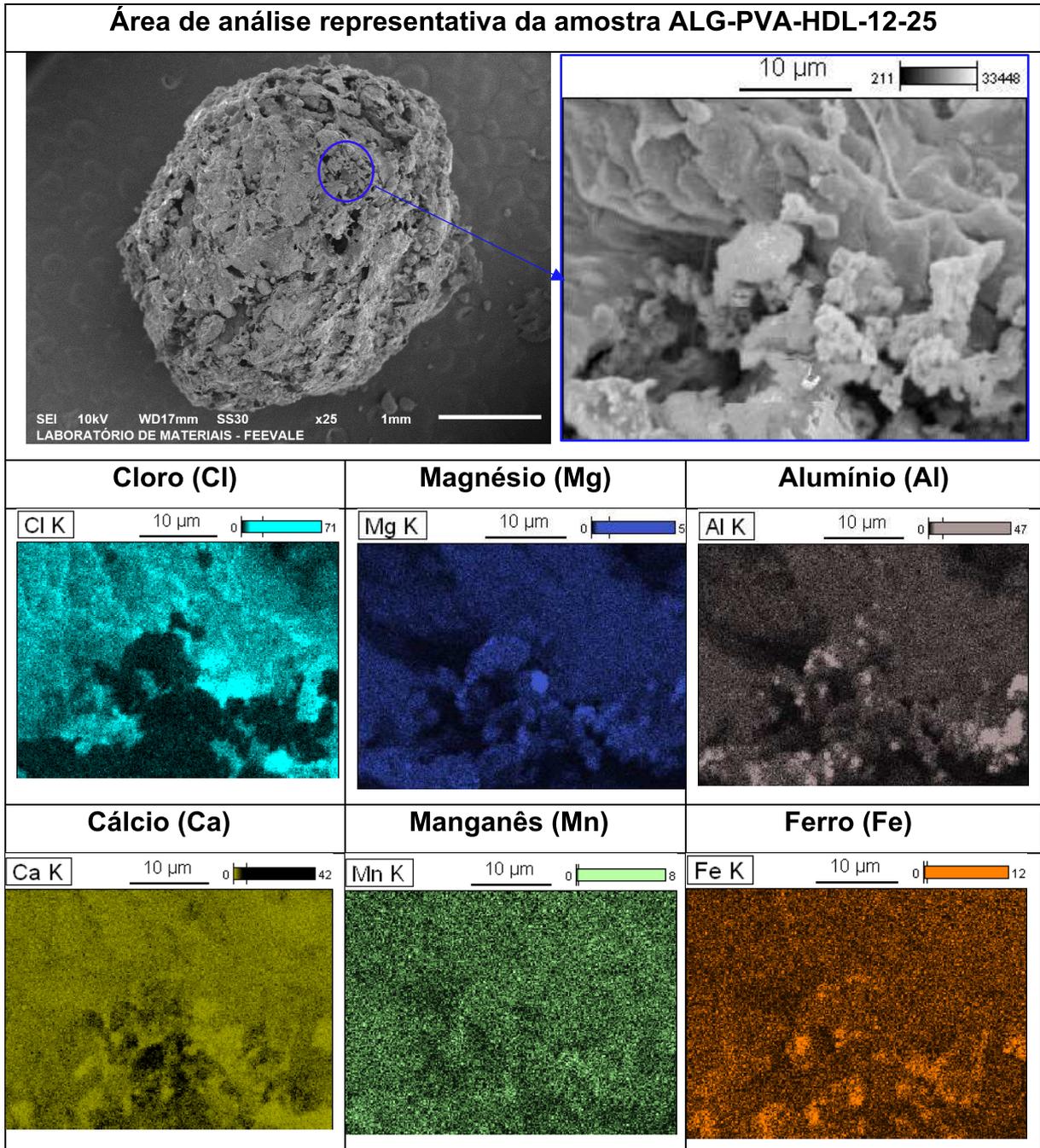
A presença de dos elementos carbono (C), cloro (Cl) e oxigênio (O) referem-se principalmente a matriz biopolimérica constituída por hidrogel de alginato e álcool polivinílico (PVA) conforme observado por Ha, Phuong e Tho (2016) e Wang *et al.* (2020b). Observou-se que o mapeamento do elemento Cl juntamente com Ca apresentaram ausência de homogeneidade em alguns pontos, sugerindo presença de região com menor concentração de tais elementos, o que pode estar associado a um menor grau de cura, uma vez que o CaCl_2 é utilizado como agente de reticulação (*cross-linker*) de hidrogéis de alginato (ABASALIZADEH *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2019).

Adicionalmente, conforme descrito por Abasalizadeh *et al.* (2020) e Lee e Mooney (2012), a formação de hidrogel de alginato concentra-se na substituição de íons de sódio Na^+ por cátions divalente tais como Ca^{2+} mediante cura iônica. Posto isto, verifica-se no Quadro 8 pontos com maior concentração de sódio, sugerindo ausência local de cura.

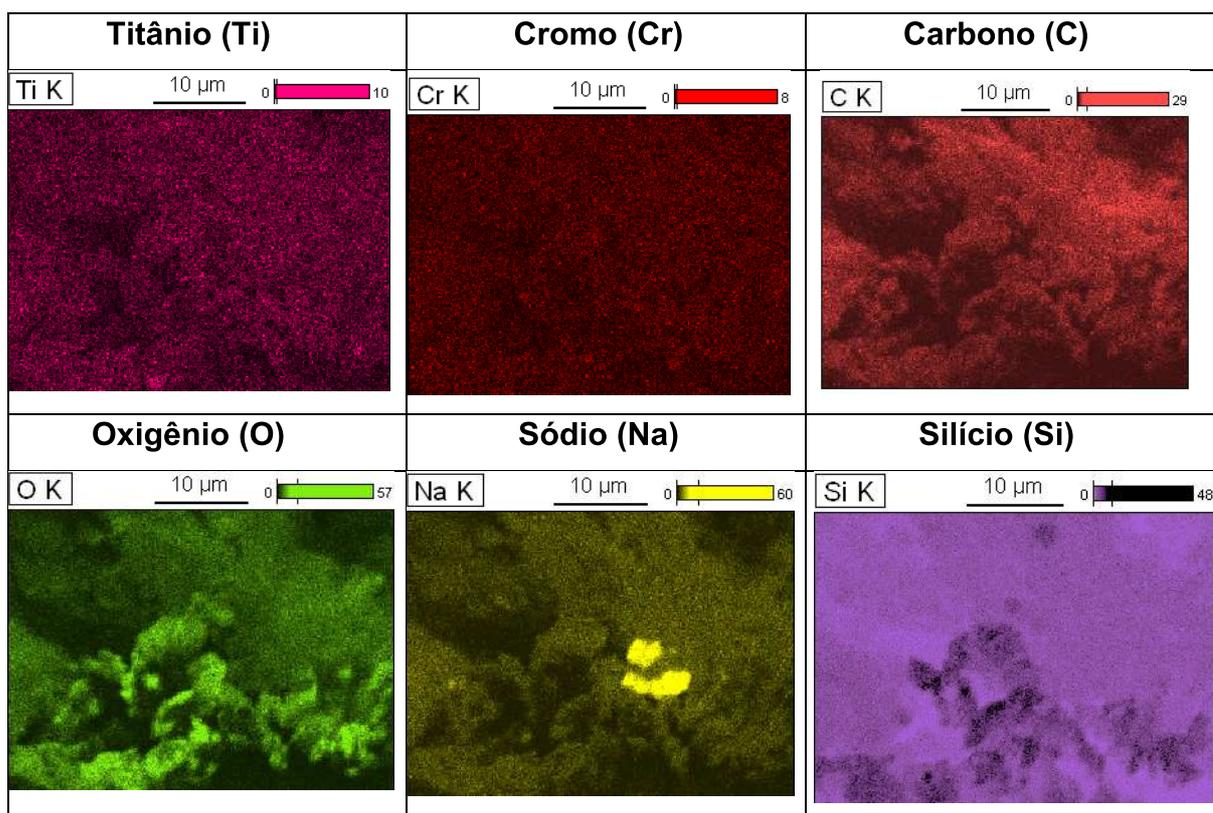
Em contrapartida, mediante o mapeamento do carbono, foi constatado mistura entre a matriz biopolimérica e os HDL satisfatória, não havendo variação do elemento ao longo da área analisada.

Quadro 8 - Distribuição Química elementar da amostra ALG-PVA-HDL-12-25 pelo modo *mapping* mediante técnica de EDX.

(Continuação)



(Conclusão)



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

4.2.3 Análise Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura

4.2.3.1 Hidróxidos Duplos Lamelares

Na Figura 27 e Figura 28 estão expressas imagens microscópicas representativas das amostras HDL-12-25 e HDL-12-65 sintetizadas com magnificação de 60.000x. Em ambas as amostras observa-se a formação de *nanoplates* de cristais hexagonais arredondados e não totalmente desenvolvidos assim como constatado por Röhnelt (2019) e Rebelo, Cunha e Corrêa (2012), nos quais as nanoestruturas encontravam-se semelhantemente aglomeradas, configurando microporosidade aparente.

Na Tabela 16, encontra-se média de tamanho de cristais formados para as amostras sintetizadas mediante software de processamento de imagem *ImageJ*. Foram realizadas um total de 20 medições para cada uma das amostras de HDL.

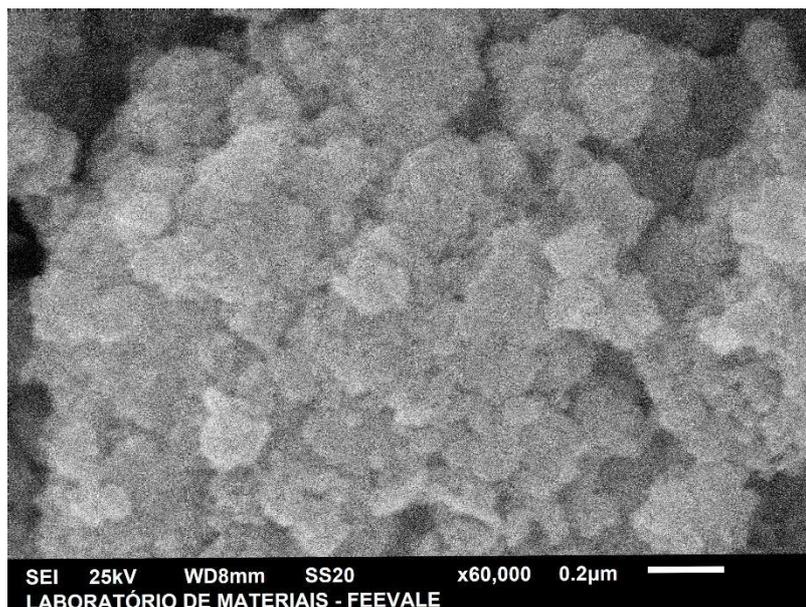


Figura 27 – Imagem microscópica representativa de amostra HDL-12-25.

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

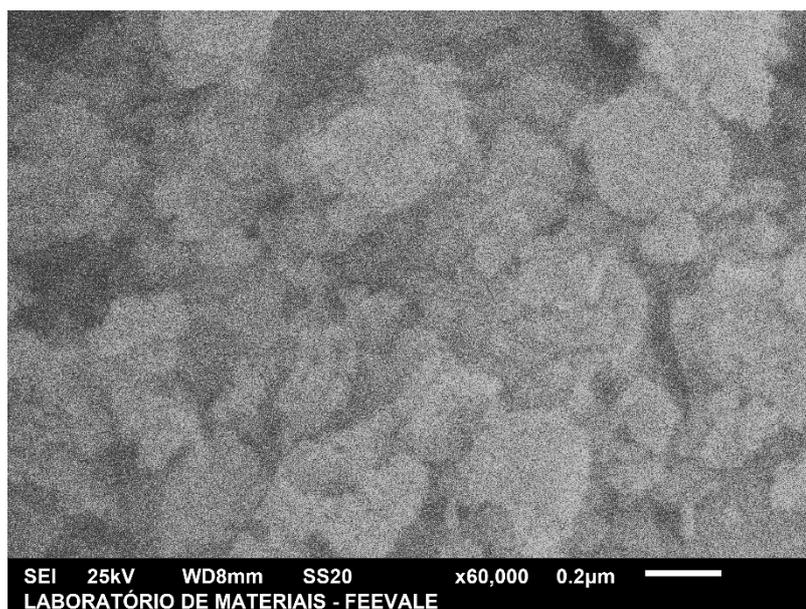


Figura 28 - Imagem microscópica representativa de amostra HDL-12-65.

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Tabela 16 – Tamanhos médios de cristalitos de HDL formados.

Medição	Amostras	
	HDL-12-25	HDL-12-65
1	178	178
2	298	211
3	124	243
4	162	241
5	129	170
6	161	218
7	95	170
8	173	203
9	178	178
10	133	186
11	174	267
12	188	183
13	172	219
14	179	322
15	132	270
16	157	288
17	158	244
18	163	239
19	149	308
20	262	214
Média (nm)	168^a	228^b
Desvio Padrão (nm)	45	46

Letras iguais na mesma linha indicam não haver diferença significativa entre os resultados, visto que $p\text{-valor} \geq 0,05$, conforme ANOVA de um fator realizada ao nível de significância de 5%, considerando teste de Tukey.

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Conforme indicado na Tabela 16, a amostra HDL-12-25 e HDL-12-65 apresentaram, respectivamente, médias de tamanho de cristais de 168 ± 45 nm e 228 ± 46 nm.

Foi possível constatar que houve diferença significativa entre as amostras, indicando menor tamanho de cristais para a amostra HDL-12-25. Da mesma forma, ambas as amostras apresentaram resultados aderentes a outras pesquisas desenvolvidas. Kuwahara *et al.* (2010) obtiveram HDL com tamanho de partícula na faixa de 300 nm – 1000 nm, para amostra sintetizada a 65°C e pH=11,5 a partir de escória de alto forno.

Wang *et al.* (2016a) sintetizaram Ca-Mg-Al-Fe HDL a partir de escória de aciaria, resultando em cristais com estrutura hexagonal característica, com morfologia homogênea e média de tamanho entre 100 e 200 nm. Por outro lado, Ephraim *et al.* (2018) desenvolveram Mg-Al HDL Ca-Al HDL com maior faixa de tamanho de cristais, entre 100 nm – 1000 nm.

Por fim, Kim *et al.* (2019) sintetizaram Mg-Fe LDH em temperatura ambiente e envelhecidos a 65°C a pH=13, os quais obtiveram tamanho médio de cristais correspondentes a 413,6 nm.

4.2.3.2 Nanocompósito Biopolimérico

Na Figura 29 encontra-se imagem representativa de nanocompósito sintetizado na forma de esfera ou grânulo (*bead*), apresentando superfície rugosa com vários tamanhos de furos e canais assim como evidenciado por Feng *et al.* (2022) e Shan *et al.* (2018). Ha, Phuong; Tho (2016) compararam a superfície de hidrogel de ALG-PVA com e sem a presença de HDL, atribuindo a incorporação destes como fator de aumento de porosidade e maior heterogeneidade da superfície do grânulo.

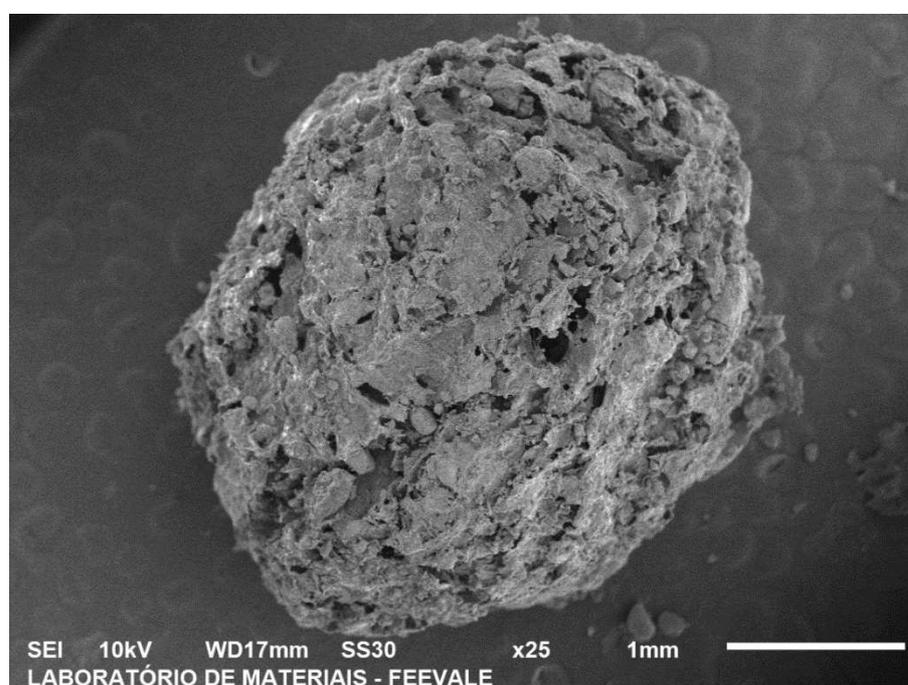


Figura 29 – Imagem microscópica representativa de nanocompósito sintetizado na forma de *bead* (30x).

Fonte: elaborado pelo autor (2022).

Na Figura 30 encontra-se imagem microscópica ilustrando a morfologia interna do nanocompósito ALG-PVA-HDL-12-25 sintetizado, apresentando as duas fases características: matriz biopolimérica e HDL. Assim como constatado por De Castro *et al.* (2020), foi verificado a interação entre o nanomaterial e a matriz biopolimérica, formando uma rede empacotada de partículas de HDL suspensas no hidrogel formado entre alginato e álcool polivinílico (ALG-PVA). As flechas amarelas ilustram a conexão entre os HDL por meio do biopolímero como agente de ligação, o qual apresenta configuração filamentosa em alguns pontos isolados, formando um arranjo no formato de teia.

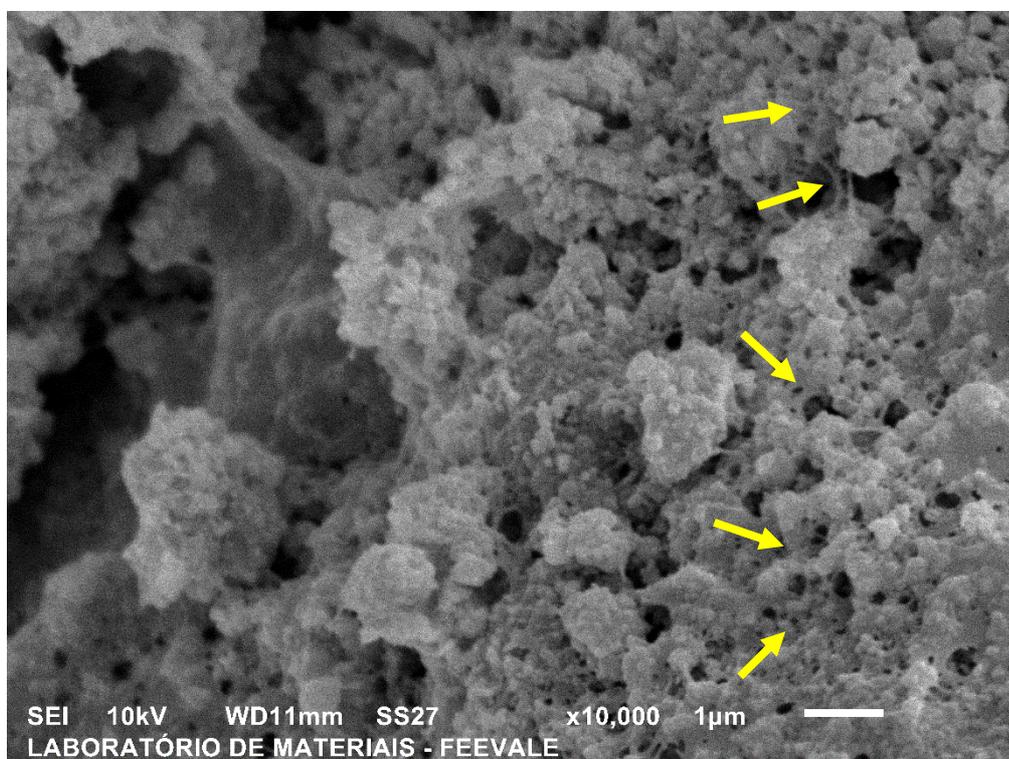


Figura 30 – Imagem microscópica de morfologia interna do nanocompósito (10.000x).

Fonte: elaborado pelo autor (2022).

4.2.4 Caracterização Textural

4.2.4.1 Isotermas de Adsorção de N₂

Na Figura 31 encontram-se isotermas de adsorção de N₂ obtidas para as amostras de HDL sintetizadas.

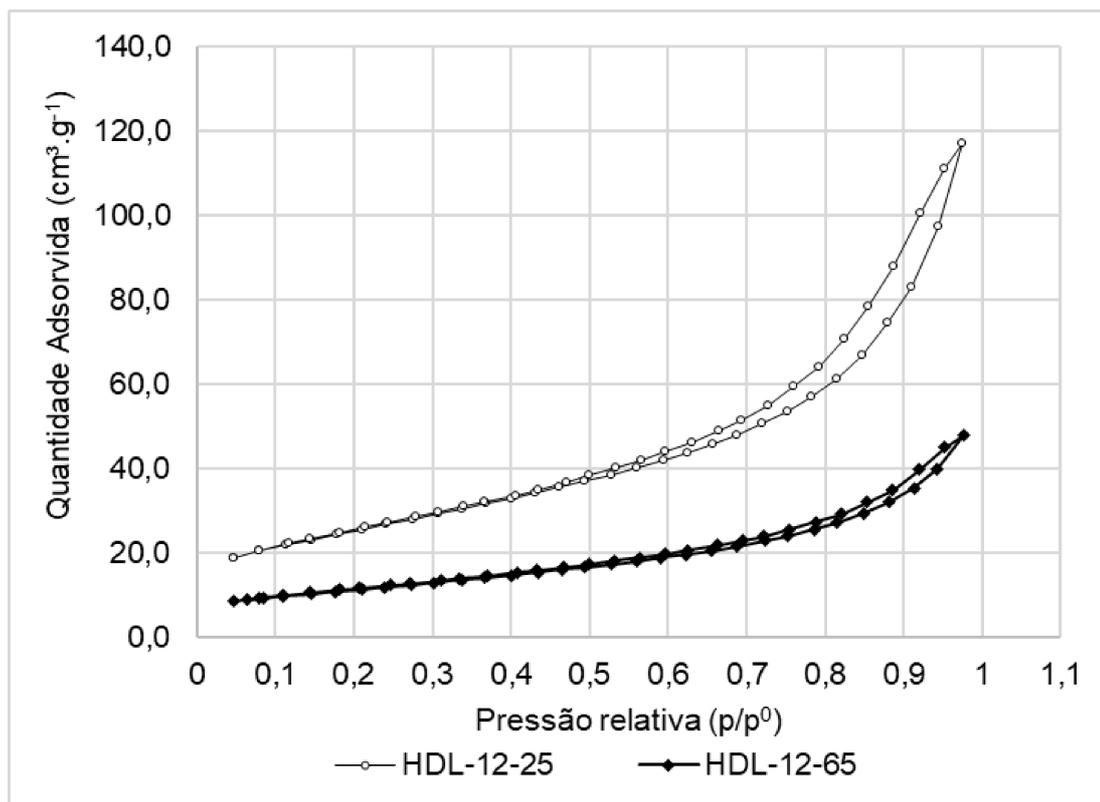


Figura 31 – Isotermas de Adsorção de N₂ obtidas para os HDL sintetizados.

Fonte: elaborado pelo autor (2022).

Avaliando as isotermas presentes na Figura 31, verificou-se que os hidróxidos duplos lamelares desenvolvidos assumiram perfil similar à isoterma tipo II, correspondente à sólidos não-porosos ou macroporosos., conforme a classificação de Sing (1982).

Tal perfil obtido encontra-se aderente à isoterma de adsorção-dessorção de N₂ característica de hidróxidos duplos lamelares intercalados com ânions simples tais como Cl⁻, enquadrando-se na classe tipo II com estreita histerese, constituídos majoritariamente por mesoporos com baixa microporosidade. (BENICIO et al., 2015; BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006).

Da mesma forma, o *loop* de histerese obtido entre a adsorção e dessorção de nitrogênio é característico de argilas aniônicas tais como os HDL. Conforme elucidado por Sing e Williams (2004), a histerese obtida enquadra-se como tipo H3 (Figura 32), correspondente à adsorção de gases não polares por argilas e partículas na forma de placas.

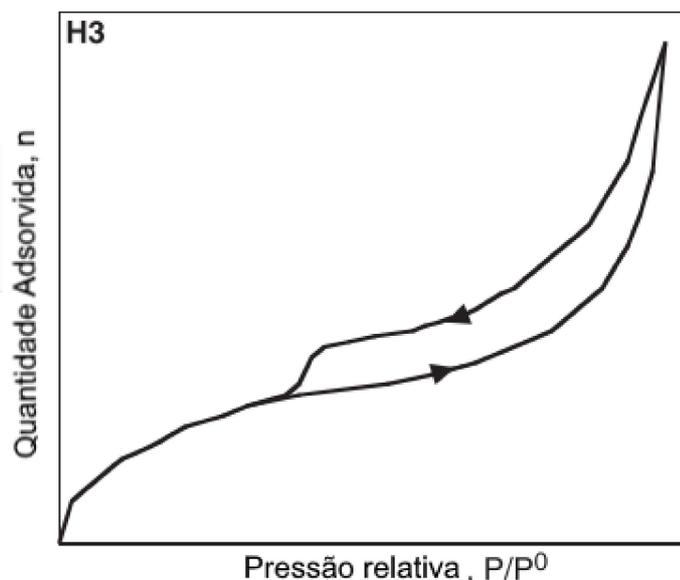


Figura 32 – *Loop* de histerese característico do tipo H3.

Fonte: Adaptado de Sing e Williams (2004).

4.2.4.2 Determinação de Área Superficial e Distribuição de Poros

Na Tabela 17 encontram-se resultados de área superficial e distribuição de poros obtidas para os HDL sintetizados.

Tabela 17 - Resultados de área superficial BET e distribuição de poros BJH.

Amostra	Área Superficial BET (m ² .g ⁻¹)	Volume total (cm ³ .g ⁻¹)	% Volume microporo	% Volume mesoporo	% Volume macroporo
HDL-12-25	87,084±4,919 ^a	0,316	5,02%	87,56%	7,42%
HDL-12-65	38,935±2,409 ^b	0,064	4,44%	85,79%	9,77%

Letras iguais na mesma coluna indicam não haver diferença significativa entre os resultados, para p-valor $\geq 0,05$, conforme ANOVA de um fator obtida por modelo linear generalizado, ao nível de significância de 5%, considerando teste de Tukey.

Fonte: elaborado pelo autor (2022).

Assim como evidenciado por Röhnelt (2019), as amostras sintetizadas apresentaram volume majoritariamente mesoporoso, aderentes ao perfil de isoterma obtido na Figura 31.

Kuwahara e Yamashita (2015) obtiveram HDLs com diferentes áreas superficiais variando temperatura e pH de síntese. Fixando-se temperatura de síntese em 65°C e variando o pH entre 8,5 e 11,5, resultou-se em HDL com faixa de área superficial entre 232 m².g⁻¹ a 25,7 m².g⁻¹, respectivamente. Tal variação foi justificada pela diferença de pH de precipitação dos cátions metálicos envolvidos na síntese, os quais foram provenientes de digestão de escória de alto-forno. Na pesquisa em questão, o elemento cálcio apresentou influência direta neste comportamento, o qual proporcionou alterações na estrutura cristalina do nanomaterial, resultando em Ca-Al-Cl HDL com fase cristalina densa em condições de pH elevado.

Como a escória de aciaria aplicada na presente pesquisa apresenta, além do cálcio, o ferro como hidróxido metálico majoritário, pode-se inferir que possíveis variações na área superficial encontram-se associadas à densidade das fases cristalinas formadas com Ca-Fe.

Por fim, Kim *et al.* (2019) obtiveram Mg-Fe HDL sintetizado com reagentes de grau analítico, Mg(NO₃)₂.6H₂O e Fe(NO₃)₃.6H₂O, com área superficial equivalente a 117,96 m².g⁻¹ e volume total de poro de 0,67 cm³.g⁻¹.

4.2.5 Análise Composicional por TGA

Na Figura 33 encontra-se curva termogravimétrica obtida para a amostra de nanocompósito ALG-PVA-HDL-12-25 sintetizada. Constatou-se variações no comportamento térmico do nanocompósito comparado a outras pesquisas, estando tais discrepâncias principalmente associadas ao tipo de nanomaterial incorporado bem como concentração de PVA e ALG na matriz de hidrogel formado.

Evidenciou-se primeiramente um estágio de decomposição térmica de desidratação da matriz biopolimérica entre 28°C e 205°C, representando 90,87% da perda de massa do material, sendo a maior taxa observada na temperatura de 82°C, conforme curva de DTG (análise termogravimétrica derivada). Por outro lado, na pesquisa de Radoor, Karayil e Parameswaranpillai (2020), na qual foram desenvolvidos hidrogéis de ALG/PVA incorporados com zeolita ZSM-5 hierárquica, tal estágio inicial de decomposição foi evidenciado entre 50°C e 150°C, o que representou menos de 10% da perda de massa do material.

Infere-se que tal discordância está diretamente associada à concentração de ALG e PVA aplicada. Enquanto na presente pesquisa utilizou-se concentrações de

1,0% (m/v) e 0,5% (m/v) de ALG e PVA, respectivamente, Radoor, Karayil e Parameswaranpillai (2020) aplicou 9,0% (m/v) e 1,5% (m/v) dos respectivos biopolímeros. Isto é, a maior densidade da matriz e por conseguinte, seu grau de cura, aumentaram a estabilidade térmica do material, retardando a desidratação do hidrogel com o aumento gradual de temperatura.

Conforme ainda DTG presente na Figura 33, constata-se a presença de duas taxas de perda de massa características em 200°C e 300°C, sugerindo a decomposição térmica de ALG e PVA.

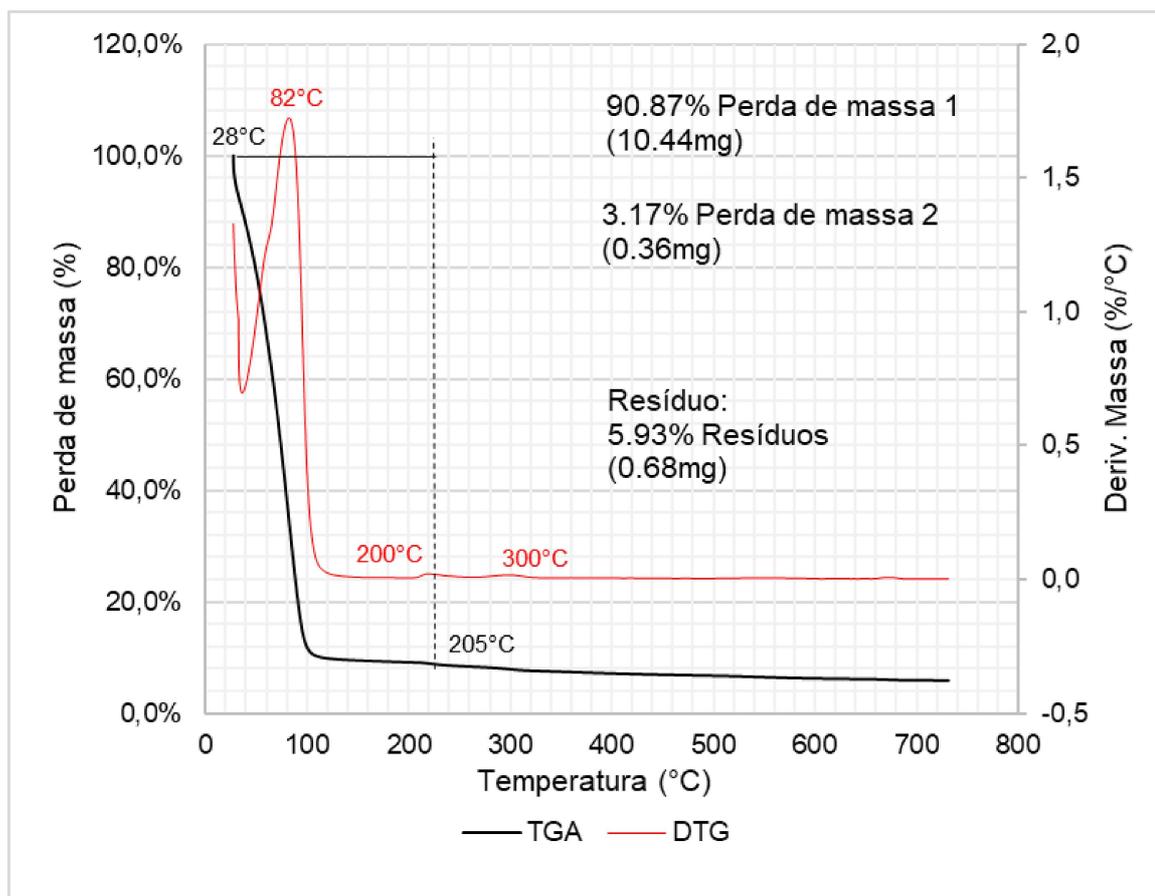
Conforme elucidado por KHALID *et al.* (2018), os quais estudaram o comportamento térmico de ambos os biopolímeros, o alginato apresenta perda de massa entre 10 e 15% até 200°C, a partir da qual ocorre maior taxa de decomposição da matriz. Com relação ao PVA, o processo de decomposição apresenta taxa significativa entre 250°C e 300°C.

Posto isso, infere-se que a perda percentual de massa de 3,17% corresponde à degradação dos biopolímeros, apresentando estreita faixa de temperatura, diretamente relacionada a menor concentração destes na composição global do hidrogel. Tal constatação é sustentada mediante comparação com estudo de El-din; Alla e El-naggar (2007), no qual se verificou faixa de degradação entre 200°C e 350°C para hidrogéis com concentração de 60–100% de PVA e 20–40% de ALG.

Analogamente, KWAK *et al.* (2018) e Nasrullah *et al.* (2018) verificaram degradação térmica do alginato a partir da temperatura de 200°C, em concordância com estudo anterior.

Por fim, a massa residual de 5,93% após processo de decomposição térmico do hidrogel refere-se à formação de CaCO_3 bem como de óxidos metálicos resultantes da desidroxilação dos HDL. (ABDERRAZEK; FRINI SRASRA; SRASRA, 2017; KWAK *et al.*, 2018).

Figura 33 – Curva de TGA e DTG do nanocompósito ALG-PVA-HDL-12-25.

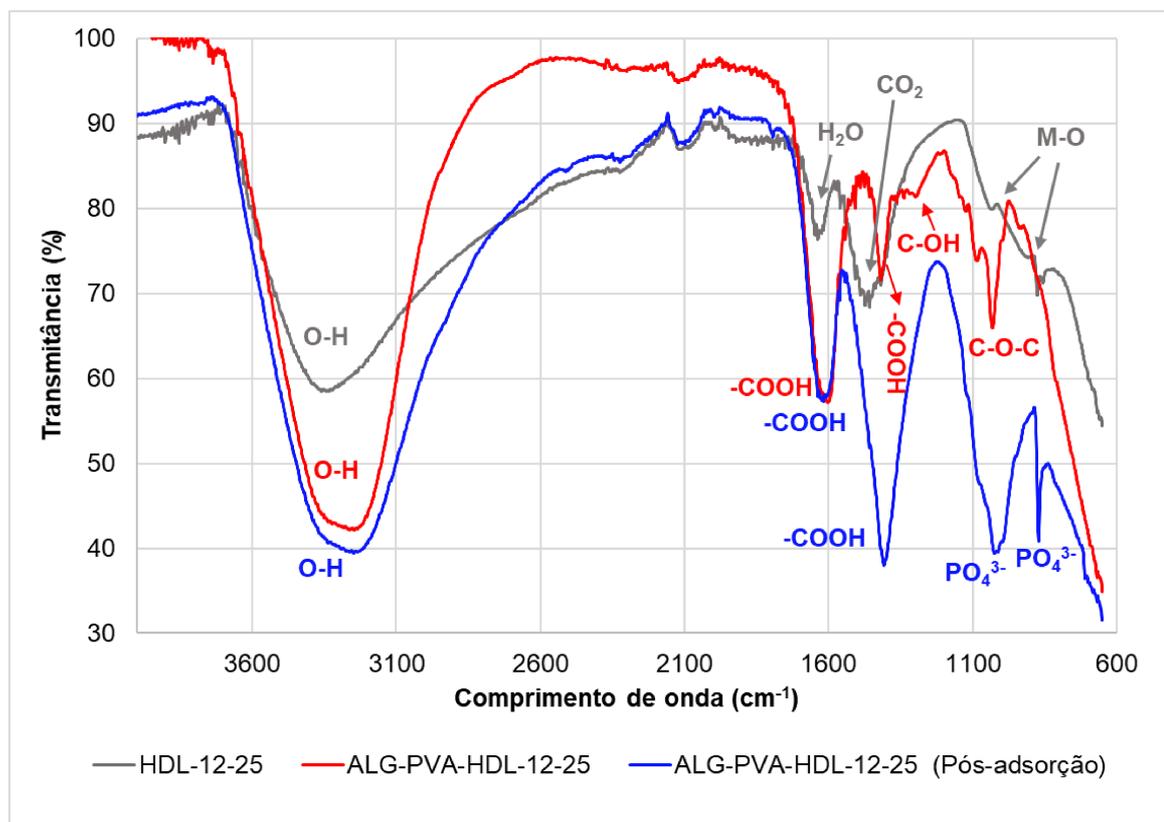


Fonte: elaborado pelo autor (2022).

4.2.6 Análise Composicional por FTIR

Na Figura 34 encontram-se os espectros de análise de infravermelho obtidos para a amostra de HDL-12-25, hidrogel de ALG-PVA, nanocompósito de ALG-PVA-HDL-12-25 (antes e após adsorção de fosfato).

Figura 34 – Análise composicional por FTIR realizada.



Fonte: elaborado pelo autor (2022).

O espectro na cor cinza descreve as bandas características de hidróxidos duplos lamelares apresentado pela amostra de HDL-12-25. A banda larga de valência presente entre 3250 cm⁻¹ e 3300 cm⁻¹ refere-se principalmente à vibração de ligações O-H correspondentes tanto às hidroxilas ligadas aos metais constituintes das camadas positivas dos HDL bem como água interlamelar existente entre estas. (BERNARDO; RIBEIRO, 2018; WANG et al., 2016a). Segundo Lu *et al.* (2018) e Gomez; Sotiles e Wypych (2020), a água interlamelar pode ainda corresponder a banda de menor intensidade em comprimento próximo de 1600 cm⁻¹.

As bandas fracas entre 500 cm⁻¹ e 1000 cm⁻¹ referem-se principalmente às ligações do tipo M-O, sendo M os metais constituintes dos HDL tais como Fe, Ca, Al, Mg e Mn. (LU et al., 2018; MILLER; WILKINS, 1952; NAKAMOTO, 2006).

Conforme Wang e Andrews (2006), duas absorções características de 3727,9 cm⁻¹ e 737,3 cm⁻¹ são associadas a hidróxido de ferro Fe(OH)₂. Geralmente a absorção de 737,3 cm⁻¹ apresenta aproximadamente 6% da intensidade de 3727,9 cm⁻¹. No entanto, devido à sobreposição das fortes absorções de H₂O na região 3700-

3800 cm^{-1} , o modo de estiramento O-H para a molécula $\text{Fe}(\text{OH})_2$ não pode ser totalmente observada.

A banda existente entre 1350 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} corresponde a contaminação de carbonato CO_3^{2-} oriundo do ar durante a síntese dos HDL. (BERNARDO; RIBEIRO, 2018; EPHRAIM et al., 2018; KUWAHARA et al., 2010).

Substâncias como óxidos metálicos, hidróxidos e sulfetos geralmente não possuem absorção de infravermelho bem definida, além destas serem sobrepostas por possíveis bandas de água e O-H. Por outro lado, geralmente são satisfatoriamente detectadas em análises com raios-X. (MILLER; WILKINS, 1952).

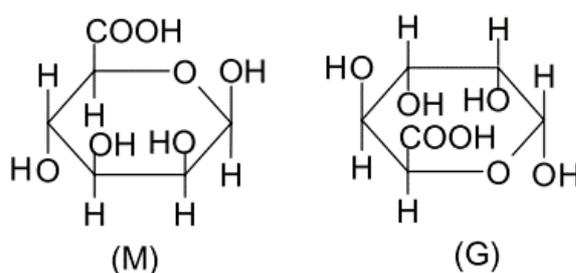
Al-jaberi *et al.* (2015) sintetizaram Ca-Fe-CI-HDL e observaram, por técnica de Raman, absorções características de ligação entre cátions metálicos divalentes e trivalentes com o oxigênio ($\text{M}^{\text{III}}\text{-O-M}^{\text{II}}$) em comprimentos abaixo do limite mínimo de 600 cm^{-1} da técnica de FTIR-ATR (205 cm^{-1} , 242 cm^{-1} , 353 cm^{-1} , 371 e 509 cm^{-1}).

O espectro vermelho e azul, por sua vez, se referem, respectivamente, às amostras de hidrogel de ALG-PVA-HDL-12-25 antes e após o processo de adsorção de fosfato.

Conforme Toti e Aminabhavi (2004), o alginato é caracterizado por uma estrutura de cadeia linear de ácido β -D-manurônico (M) e resíduos de seu epímero ácido -l-gulurônico (G) unidos por ligações tipo (1 \rightarrow 4) e dispostos em blocos subsequentes e alternados, conforme ilustrado na Figura 35.

O alginato de sódio é majoritariamente formado pelos grupos funcionais carboxila e hidroxila ligados a uma cadeia cíclica formada por oxaciclohexano. Os grupos carboxílicos nos blocos G encontram-se ligados ao elemento sódio, sendo este imprescindível na formação de hidrogéis, o qual é substituído por diferentes cátions divalentes (Ca^{+2} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , e etc.). (ABASALIZADEH et al., 2020; ZHANG et al., 2019).

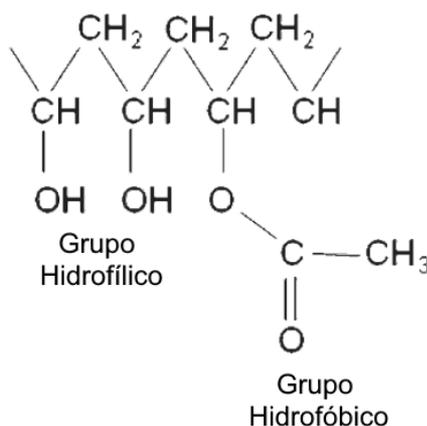
Figura 35 - Estrutura de ácido β -D-manurônico (M) e ácido -l-gulurônico (G)



Fonte: Toti e Aminabhavi (2004).

O PVA é constituído por unidades de álcool vinílico e acetato de vinil (Figura 36). O polímero resultante apresenta fases cristalinas e amorfas na estrutura, e quanto maior o grau de hidrólise, maior predominância de regiões cristalinas na rede polimérica.(LAMMINMÄKI et al., 2011).

Figura 36 - Estrutura química do álcool polivinílico.



Fonte: Adaptado de Lamminmäki *et al.* (2011).

Analogamente ao constatado para a amostra de HDL-12-25, observou-se nas amostras de hidrogel bandas características entre 3200 e 3600 cm⁻¹ correspondentes ao estiramento de grupos OH presentes na cadeia polimérica de alginato e álcool polivinílico. As bandas intensas em 1400 cm⁻¹ e 1600 cm⁻¹ são relacionadas as deformações axiais assimétricas e simétricas de grupos carboxílicos COO⁻ oriundos da matriz de alginato (ANWAR et al., 2017; FERNANDES et al., 2018).

Segundo Yi *et al.* (2018), a banda próxima de 1100 cm⁻¹ refere-se ao estiramento de ligação C-O-C de ambas os biopolímeros. Sugere-se ainda que a banda de baixa intensidade próximo de 1250 cm⁻¹ refere-se ao estiramento de C-OH. (YU; ZHANG; YE, 2019).

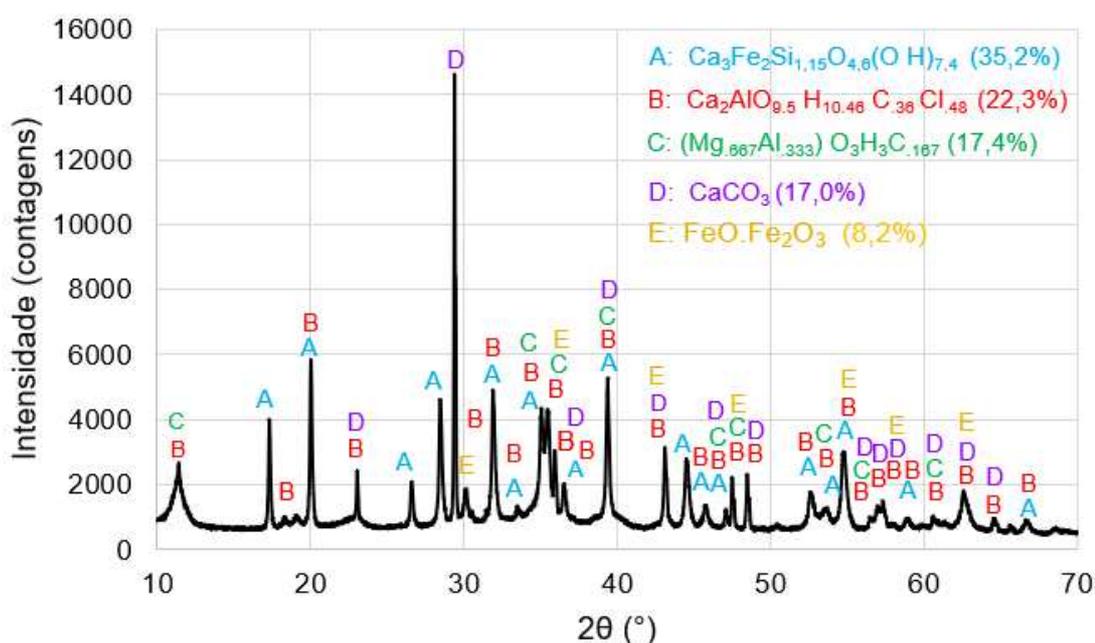
Por fim, as intensas bandas correspondentes aos comprimentos de onda de 870 cm⁻¹ e 1025 cm⁻¹ confirmam a adsorção e interação de fosfato com as camadas de hidróxidos metálicos dos HDL, conforme similarmente observado por Gomez; Sotiles e Wypych (2020), Feng *et al.* (2022) e Bernardo e Ribeiro (2018).

4.2.7 Determinação de Fases Mineralógicas por DRX

Na Figura 37 encontra-se imagem de difratograma obtido para a amostra HDL-12-25 indicando as fases cristalinas detectadas bem como análise semiquantitativa realizada mediante software Match! Versão 3.13.0.220.

Dada a complexidade e heterogeneidade composicional da escória de aciaria elétrica e, por conseguinte, da solução de metais e nanomaterial lamelar resultante da síntese, sugere-se que, mediante a técnica de DRX, houve a formação de hidróxidos duplos lamelares de natureza distintas, formando um complexo de hidróxidos tais como hidrocalumita, hidrotalcita e *Green Rusts* (GRs).

Figura 37 – Difratograma obtido para a amostra HDL-12-25 e fases cristalinas detectadas.



Fonte: elaborado pelo autor (2022).

Em complemento aos resultados indicados na seção 4.2.1., mediante técnica de FRX, foram detectadas a formação das seguintes fases cristalinas: $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_{1,15}\text{O}_{4,6}(\text{OH})_{7,4}$ (35,2%), hidrocalumita (22,3%), Hidrotalcita (17,4%), Calcita (17,0%) e Magnetita (8,2%).

A fase cristalina majoritária apresenta padrão cristalino similar à hidróxissilicato de ferro e cálcio identificado por Cohen-Addad (1971), embora a concentração de silício obtida por FRX e respectiva fração molar para os HDL sintetizados tenha sido

consideravelmente menor que ao sugerido na fórmula molecular de $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_{1,15}\text{O}_{4,6}(\text{O H})_{7,4}$. Tal condição sugere que o padrão cristalino identificado está associado diretamente ao complexo de hidróxido de cálcio e ferro formado, uma vez que os elementos Fe e Ca são os metais majoritários dos HDL.

A hidrocalumita $\text{Ca}_2\text{AlO}_{9,5}\text{H}_{10,46}\text{C}_{,36}\text{Cl}_{,48}$ (22,3%) refere-se à segunda fase cristalina mais abundante na amostra de HDL-12-25, sendo sua formação favorecida pela significativa concentração de cálcio na solução precursora de síntese. Em contrapartida, tem-se como terceira fase majoritária a hidrotalcita ($\text{Mg}_{,667}\text{Al}_{,333}$) $\text{O}_3\text{H}_3\text{C}_{,167}$ (17,4%), a qual foi principalmente favorecida pela razão molar entre Mg e Al antes da síntese, a qual encontrou-se próxima ao intervalo sugerido pela literatura entre 1 e 3 para HDL de Mg-Al. (DUAN; LU; EVANS, 2011).

Na sequência, foi identificada a formação de calcita ou carbonato de cálcio CaCO_3 (17,0%), a qual é atribuída a realização de síntese em atmosfera não inerte, favorecendo a formação deste mediante interação de cálcio com CO_2 presente no ar atmosférico. Estudos envolvendo principalmente a síntese de hidrocalumita (ou HDL cujo cátion divalente seja Ca^{+2}) intercalada com ânions Cl^- , onde a intercalação de carbonato não é desejada, mostraram a necessidade de controlar e realizar a síntese em atmosfera inerte com N_2 em dessecador ou sistema isolado para minimizar o contato com o CO_2 . (BUTTLER; DENT GLASSER; TAYLOR, 1959; LOTHENBACH; PELLETIER-CHAIGNAT; WINNEFELD, 2012; RENAUDIN; FRANCOIS; EVRARD, 1999; SÁNCHEZ-CANTÚ et al., 2015).

Por meio da identificação de magnetita $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (8,2%) como fase cristalina e sabendo-se que o ferro trata-se do elemento majoritário, é possível supor que houve a formação adicional durante a síntese de hidróxidos duplos lamelares pertencente à família dos “*Green Rusts*” (GRs). Estes são constituídos majoritariamente por mistura de hidróxido ferroso $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e hidróxido férrico $\text{Fe}(\text{OH})_3$, que são naturalmente formados sob condições fracamente ácidas a alcalinas em ambientes subóxicos. (LEGRAND et al., 2001; NAGATA et al., 2009; O’LOUGHLIN et al., 2007; REFAIT et al., 2021). Isto significa que os mecanismos de formação de GR (Cl^-) envolvem a formação de estrutura cristalina de hidroxocloreto de Fe(II)-Fe(III), consistindo de folhas ou camadas de hidróxido do tipo $\text{Fe}(\text{OH})_2$ carregadas positivamente devido à presença de alguns cátions de Fe (III) alternando com camadas intermediárias carregadas negativamente de íons Cl^- e moléculas de água. (NAGATA et al., 2009; REFAIT; ABDELMOULA; GÉNIN, 1998)

Por fim, considerando todas as fases cristalinas identificadas, as quais correspondem a 99,19% os picos identificados no difratograma, obteve-se como composição química elementar em porcentagem mássica (%m/m): Ca (22,85%), Fe (14,48%), Mg (8,28%), H (2,43%), Al (2,30%), Si (2,15%) e C (2,04%).

Tal composição química elementar foi gerado pelo software de análise de fases cristalinas Match!, considerando a base de dados disponível de COD (*Crystallography Open Database*)-Inorg 14-12-2021 e AMCSD (*American Mineralogist Crystal Structure Database*). Verificou-se que, frente a ausência de padrões cristalinos diretamente associados à GRs, foram identificadas mais fases em que o elemento cálcio é considerado majoritário -em discordância ao resultado de FRX apresentado na seção 4.2.1 -, principalmente devido à contaminação de CaCO_3 .

4.2.7.1 Determinação do Espaçamento Basal e Lamelar

Conforme ainda indicado por O'loughlin *et al.* (2007) e Al-jaberi *et al.* (2015), bem como conforme elucidado na seção 3.4.7, o espaçamento basal $d_{(003)}$ representa a distância interlamelar (considerando espaçamento e espessura dos hidróxidos) entre as camadas do HDL pertencentes ao grupo de hidrocalumitas e GRs.

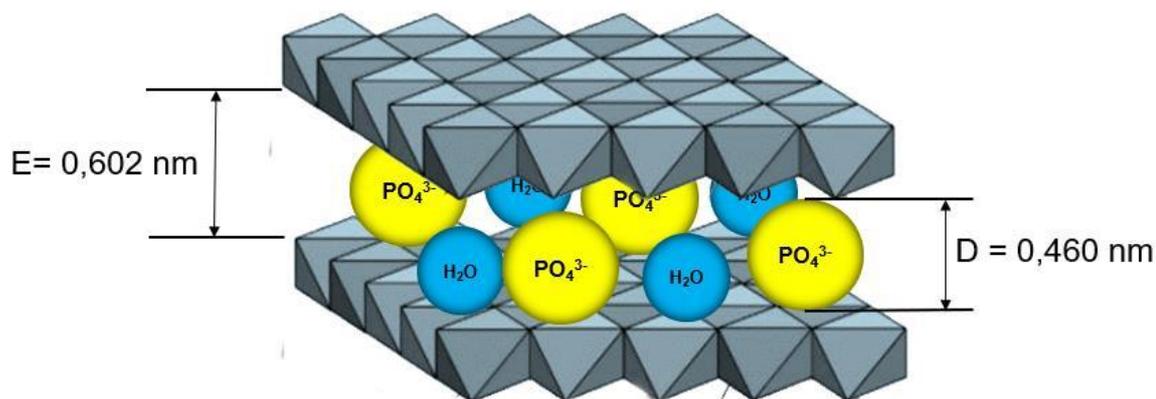
A partir da Equação 16, elucidada na seção 3.4.7, determinou-se o espaçamento basal d ($d_{(003)}$) entre as camadas, o qual assumiu valor de 0,780 nm, estando entre o intervalo de espaçamento dos padrões difratográficos de hidrotalcita (0,760 nm) e hidrocalumita (0,789 nm) considerados. Assumindo ainda que a espessura de camada do HDL sintetizado é ainda similar a hidrocalumita à base de Ca-Fe ($\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) - cujo valor conhecido é 1,78 Å (0,178 nm), conforme pesquisa de Rousselot *et al.* (2002)– foi possível estimar a distância interlamelar característica.

Tal valor do espaçamento entre as camada do HDL sintetizado (representada pela letra E) no presente estudo foi obtido a partir da subtração de $d_{(003)}$ pela espessura da hidrocalumita, isto é, $E = d_{(003)} - 0,178 \text{ nm}$, conforme procedido por Kameda; Saito; Umetsu (2006), Starukh (2015) e abderrazek; Frini Srasra; Srasra (2017).

Dessa forma, o valor final de distância entre camadas estimado foi de 0,602 nm, justificando a aplicação do HDL sintetizado no estudo como potencial adsorvente para remoção do ânion fosfato (PO_4^{3-}), cujo tamanho iônico correspondente é

equivalente a 0,460 nm segundo Roobottom *et al.* (1999). Na Figura 38 encontra-se imagem ilustrativa de acomodação de ânions fosfato entre as camadas positivas de hidróxidos metálicos.

Figura 38 – Representação comparativa de diâmetro de ânion PO_4^{3-} e camadas positivas de hidróxidos metálicos.

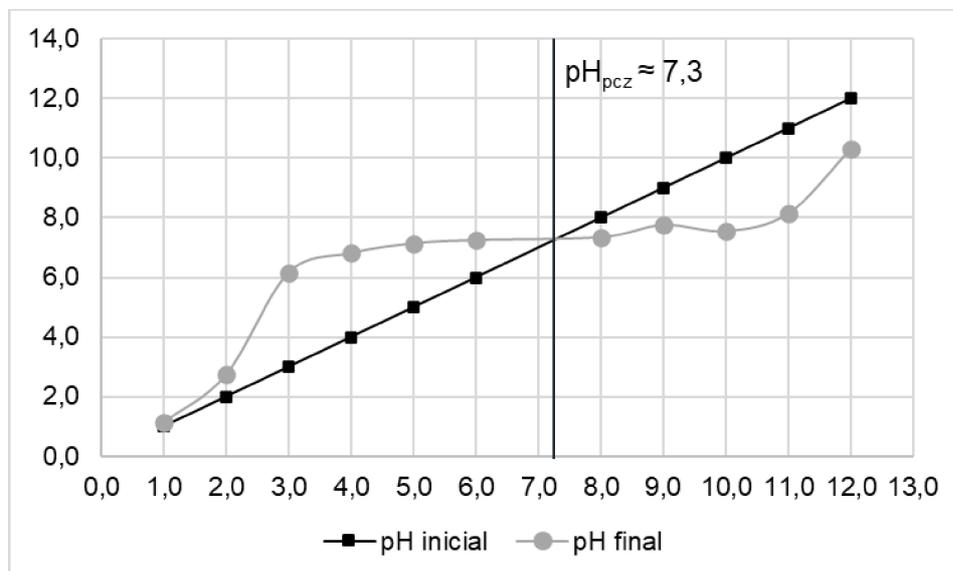


Fonte: elaborado pelo autor (2022).

4.2.8 Determinação do Ponto de Carga Zero (PZC)

Na Figura 39 encontra-se gráfico obtido mediante ensaio realizado baseado no procedimento adotado por Saber-samandari *et al.* (2014) para a determinação do ponto de carga zero (PZC). O valor obtido foi de pH_{PZC} de 7,3.

Figura 39 – Determinação do Ponto de Carga zero.



Fonte: elaborado pelo autor (2022).

Conforme explanado por Railsback (2006) e Sposito (2008), o ponto de carga zero para uma dada superfície de um mineral trata-se do pH em que esta apresenta carga de rede neutra, não favorecendo a adsorção de espécies positivas ou negativas. Uma vez conhecido o pH_{PZC} , infere-se que o mineral possuirá superfície positivamente carregada em $pH < pH_{PZC}$, proporcionando a adsorção de ânions. Por outro lado, a superfície do mineral apresentará carga negativa em valores de $pH > pH_{PZC}$, tornando-se propícia para adsorção de cátions.

O pH de hidróxidos duplos lamelares no ponto de carga zero normalmente assume valores acima da condição neutra ($pH=7,0$). HALAJNIA *et al.* (2012) sintetizaram HDL à base de Mg-Fe e Mg-Al e encontraram pH_{PZC} de 12,5. Em concordância com o resultado do estudo anterior, López-Muñoz, Iturbe-García e Olguin (2019) obtiveram valor de pH_{PZC} de 8,58 para hidrotalcita comercial, apresentando-se acima de 7,0.

No entanto, o pH de hidrogéis de alginato geralmente apresentam pH no PZC na condição mais próxima da neutralidade ou ácida. Saber-samandari *et al.* (2014) e Rehman *et al.* (2019) desenvolveram superabsorventes constituídos de alginato para remoção de pigmentos e obtiveram pH_{PZC} de, respectivamente, 6,12 e 6,10. Niu *et al.* (2021) desenvolveram nanocompósito constituído de matriz biopolimérica de álcool polivinílico (PVA) e alginato de sódio (ALG) incorporadas com nanopartículas de Fe_3O_4 , o qual apresentou valores de pH_{PZC} de 7,8.

Logo, o resultado obtido para pH_{PZC} de 7,3 encontrou-se aderente aos estudos supracitados, permitindo definir o pH dos ensaios de adsorção.

Frente a este resultado, o pH de ensaio adotado como parâmetro dos ensaios de adsorção em batelada foi mantido em valor próximo de 5,0, reproduzindo condição de entrada do efluente de parboilização de arroz (conforme seção 3.5) na ETE da empresa geradora COOPERJA, uma vez que nesta condição o hidrogel assumiu superfície positivamente carregada, favorecendo a adsorção de ânions de fosfato.

4.3 ENSAIO DE ADSORÇÃO EM BATELADA

Os ensaios de adsorção em batelada foram realizados tanto para a amostra de ALG-PVA-HDL-12-25 quanto para a amostra ALG-PVA-HDL-12-65 conforme condições e parâmetros adotados na seção 3.6 do presente trabalho.

Nas seções seguintes encontram-se os resultados obtidos considerando os dois cenários descritos: (a) ensaio de adsorção do efluente bruto conforme coletado e (b) efluente diluído até atingir concentração na ordem de 10 mg. L⁻¹ conforme aplicado por Han *et al.* (2011), Kim *et al.* (2019), Kim Phuong (2014) e Shan *et al.* (2018).

4.3.1 Ensaio de Adsorção em Batelada considerando Efluente Bruto

Na Tabela 18 e Tabela 19 encontram-se resultados obtidos de eficiência de remoção para as amostras ALG-PVA-HDL-12-25 e ALG-PVA-HDL-12-65 considerando Concentração inicial (C₀) de, respectivamente 114,6 ± 31,3 mg. L⁻¹ e 108,4±11,73 mg.L⁻¹.

Tabela 18 - Resultados de eficiência de remoção em função da dosagem de adsorvente ALG-PVA-HDL-12-25.

Dosagem de adsorvente C _{ads} (g/L)	Eficiência de Remoção (%)			Eficiência de remoção (%)
	1 ^a Replicata	2 ^a Replicata	3 ^a Replicata	
3	8,23	7,63	8,53	7,93±0,46 ^a
5	13,05	12,44	13,65	12,75±0,60 ^b
7	16,66	16,06	17,56	16,36±0,76 ^c
9	18,47	17,86	19,07	18,17±0,60 ^d
11	19,67	19,07	19,67	19,37±0,35 ^d

*Letras iguais na mesma coluna indicam não haver diferença significativa entre os resultados, visto que p-valor ≥ 0,05, conforme ANOVA de um fator realizada, ao nível de significância de 5%, considerando teste de Tukey.

Fonte: elaborado pelo autor (2022).

Tabela 19 - Resultados de eficiência de remoção em função da dosagem de adsorvente ALG-PVA-HDL-12-65.

Dosagem de adsorvente C_{ads} (g/L)	Eficiência de Remoção (%)			Eficiência de remoção (%)
	1 ^a Replicata	2 ^a Replicata	3 ^a Replicata	
3	5,34	5,89	6,44	5,61±0,55 ^a
5	9,20	9,76	10,31	9,48±0,56 ^b
7	12,52	12,52	13,07	12,52±0,32 ^c
9	14,18	15,28	14,73	14,73±0,57 ^d
11	15,83	16,94	15,28	16,38±0,84 ^d

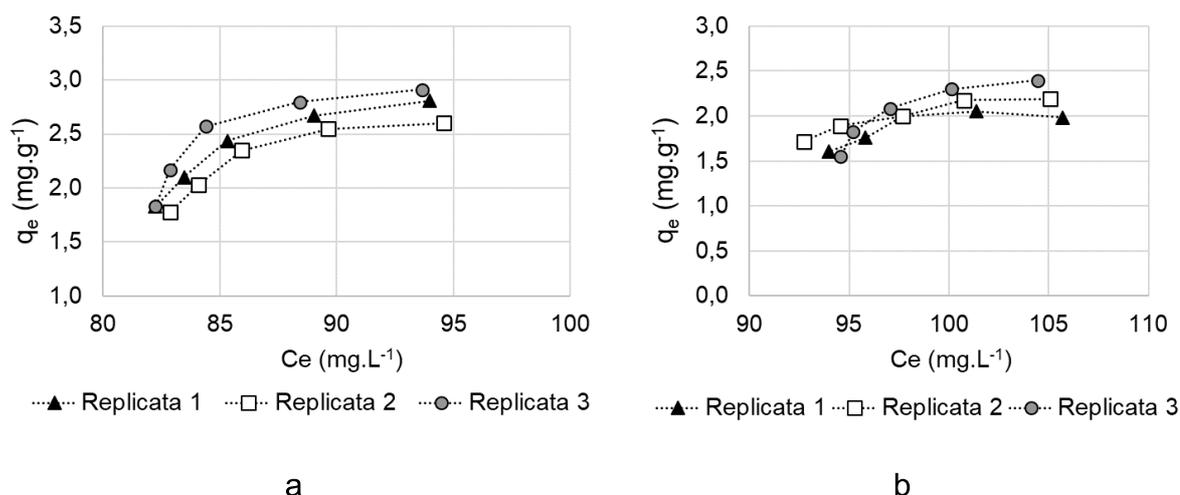
*Letras iguais na mesma coluna indicam não haver diferença significativa entre os resultados, visto que p -valor $\geq 0,05$, conforme ANOVA de um fator realizada, ao nível de significância de 5%, considerando teste de Tukey.

Fonte: elaborado pelo autor (2022).

Conforme análise de variância exposta nas tabelas supracitadas, foi evidenciada variação significativa na eficiência de remoção de fosfato entre as dosagens aplicadas na faixa de 3 g.L⁻¹ a 9 g.L⁻¹.

Na Figura 40, encontram-se as isotermas de adsorção de fosfato obtida para as replicatas do ensaio em batelada realizados com efluente bruto.

Figura 40 - Isotermas de Adsorção obtidas para a amostra ALG-PVA-HDL-12-25 (a) e ALG-PVA-HDL-12-65 (b).



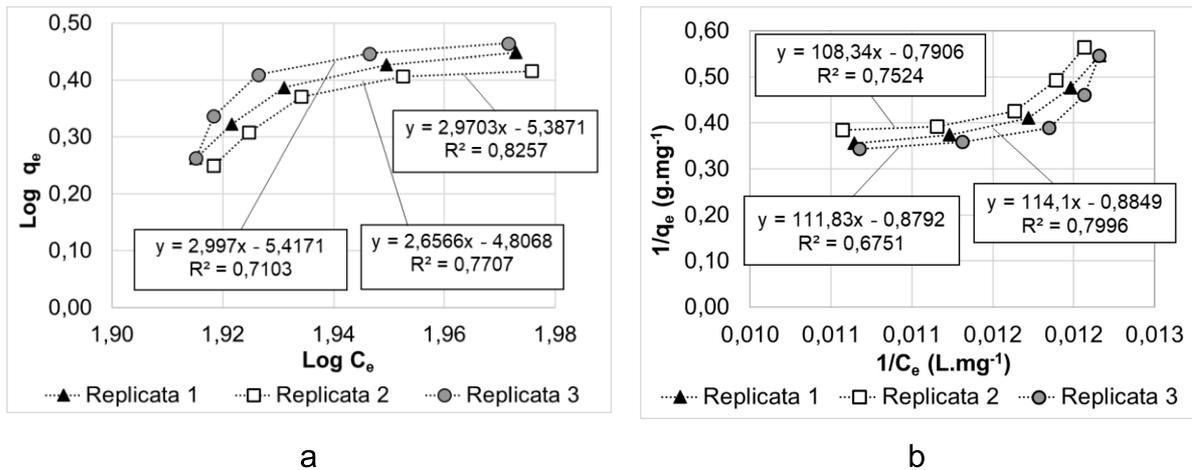
Fonte: elaborado pelo autor (2022).

Embora ambas as amostras tenham apresentadas isotermas com perfil favorável conforme elucidado por McCabe, Smith e Harriott (1993), a eficiência de remoção apresentou-se abaixo de 20%, resultando em concentração final de equilíbrio

média (C_e) de $86,8 \pm 0,56 \text{ mg.L}^{-1}$ (ALG-PVA-HDL-12-25) e $98,4 \pm 0,4 \text{ mg.L}^{-1}$ (ALG-PVA-HDL-12-65.).

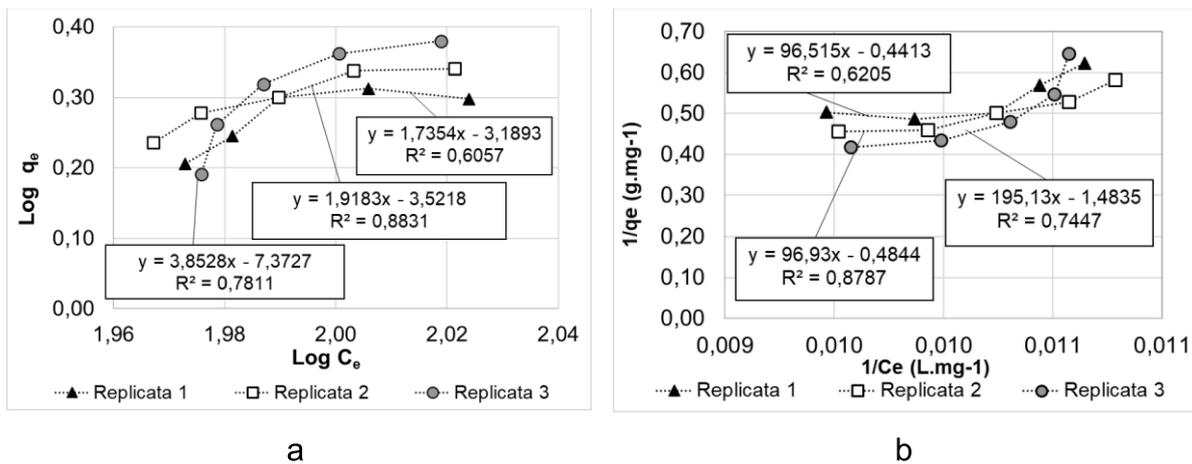
Nas figuras e tabelas a seguir, encontram-se os resultados de regressão linear e não-linear obtidos para ambas as amostras aplicando-se os modelos de Langmuir e Freundlich.

Figura 41 – Regressão Linear aplicando os modelos de Freundlich (a) e Langmuir (b) para a amostra de ALG-PVA-HDL-12-25.



Fonte: elaborado pelo autor (2022).

Figura 42 – Regressão Linear aplicando os modelos de Freundlich (a) e Langmuir (b) para a amostra de ALG-PVA-HDL-12-65.



Fonte: elaborado pelo autor (2022).

Tabela 20 - Parâmetros obtidos para os modelos de Langmuir e Freundlich aplicando regressão linear e não-linear (amostra ALG-PVA-HDL-12-25).

Regressão Linear							
Replicata	Langmuir				Freundlich		
	$q_{\text{máx}}$ (mg. g^{-1})	K_L (L.mg^{-1})	R_L	R^2	$1/n$	K_F (L.mg^{-1})	R^2
1	-1,130	-0,0078	4,855	0,799	2,970	0,000004	0,770
2	-1,265	-0,0073	3,955	0,752	2,657	0,000016	0,826
3	-1,137	-0,0079	5,127	0,675	2,997	0,000004	0,710
Média	-1,177	-0,0076	4,645		2,866	0,000008	
Regressão não-Linear							
Replicata	Langmuir				Freundlich		
	$q_{\text{máx}}$ (mg. g^{-1})	K_L (L.mg^{-1})	R_L	R^2	$1/n$	K_F (L.mg^{-1})	R^2
1	66,40	0,00043	0,958	0,656	0,412	0,3752	0,563
2	46,52	0,00059	0,944	0,657	0,363	0,4544	0,558
3	76,93	0,00038	0,962	0,632	0,401	0,4205	0,553
Média	63,28	0,00047	0,955		0,391	0,4167	

Fonte: elaborado pelo autor (2022).

Tabela 21 - Parâmetros obtidos para os modelos de Langmuir e Freundlich aplicando regressão linear (amostra ALG-PVA-HDL-12-65).

Regressão Linear							
Replicata	Langmuir				Freundlich		
	$q_{\text{máx}}$ (mg. g^{-1})	K_L (L.mg^{-1})	R_L	R^2	$1/n$	K_F (L.mg^{-1})	R^2
1	-2,266	-0,0046	1,880	0,621	1,735	0,00065	0,606
2	-2,064	-0,0050	2,048	0,879	1,918	0,00030	0,883
3	-0,674	-0,0076	4,512	0,745	3,853	0,00000	0,781
Média	-1,668	-0,0057	2,813		3,853	0,00032	
Regressão não-Linear							
Replicata	Langmuir				Freundlich		
	$q_{\text{máx}}$ (mg. g^{-1})	K_L (L.mg^{-1})	R_L	R^2	$1/n$	K_F (L.mg^{-1})	R^2
1	20,9649	0,001	0,900	0,655	0,279	0,5253	0,551
2	28,4109	0,00077	0,921	0,747	0,281	0,5529	0,570
3	36,5888	0,0006	0,937	0,610	0,352	0,4097	0,540
Média	28,6549	0,00079	0,919		0,301	0,4960	

Fonte: elaborado pelo autor (2022).

A partir da análise das tabelas supracitadas, verifica-se que os coeficientes de determinação obtidos para ambas as regressões apresentaram coeficientes de determinação insatisfatórios, principalmente considerando a regressão não-linear, a qual fornece um método matematicamente mais rigoroso para determinar parâmetros de adsorção de forma direta, oriundos da forma original das equações de isotermas.(AYAWEI; EBELEGI; WANKASI, 2017).

Além disso, as capacidades máximas ($q_{\text{máx}}$) de adsorção apresentaram valores negativos para regressão linear, bem como valores discrepantes comparados a outros estudos envolvendo adsorção de fósforo a partir de hidrogéis de alginato e PVA incorporados com HDL. Devido às barreiras difusivas promovidas pela matriz biopolimérica, nanocompósitos formado por ALG-PVA-HDL apresentam normalmente capacidades máximas na ordem de 1 mg. g^{-1} , sendo aplicados para tratamento de efluentes com concentrações iniciais que variam entre 10 mg.L^{-1} e 25 mg.L^{-1} (HA; PHUONG; THO, 2016; HAN et al., 2011; KIM et al., 2019).

4.3.2 Ensaio de Adsorção em Batelada considerando Efluente Diluído

Devido aos resultados insatisfatórios obtidos considerando cenário de adsorção de efluente de parboilização bruto, o ensaio de adsorção em batelada foi reproduzido aplicando-se efluente diluído na razão de 1:10, aproximando de condições de contorno de outros estudos conforme mencionado na seção 3.6.2.

Na Tabela 22 Tabela 18 e Tabela 19 Tabela 23 encontram-se resultados obtidos de eficiência de remoção para as amostras ALG-PVA-HDL-12-25 e ALG-PVA-HDL-12-65, considerando concentração inicial (C_0) de, respectivamente $10,24 \pm 1,17 \text{ mg. L}^{-1}$ e $11,16 \pm 3,13 \text{ mg. L}^{-1}$.

Tabela 22 - Resultados de eficiência de remoção em função da dosagem de adsorvente ALG-PVA-HDL-12-25.

Dosagem de adsorvente	Eficiência de Remoção (%)			Eficiência de remoção (%)
	1 ^a	2 ^a	3 ^a	
C _{ads} (g/L)	Replicata	Replicata	Replicata	
3	38,34	41,35	42,55	40,75±2,17 ^a
5	64,83	67,24	63,03	65,03±2,11 ^b
7	78,68	76,27	76,88	77,28±1,25 ^c
9	87,72	88,32	85,91	87,32±1,25 ^d
11	91,93	90,73	90,73	91,13±0,70 ^d

*Letras iguais na mesma coluna indicam não haver diferença significativa entre os resultados, visto que p-valor $\geq 0,05$, conforme ANOVA de um fator realizada, ao nível de significância de 5%, considerando teste de Tukey.

Fonte: elaborado pelo autor (2022).

Tabela 23 - Resultados de eficiência de remoção em função da dosagem de adsorvente ALG-PVA-HDL-12-65.

Dosagem de adsorvente	Eficiência de Remoção (%)			Eficiência de remoção (%)
	1 ^a	2 ^a	3 ^a	
C _{ads} (g/L)	Replicata	Replicata	Replicata	
3	27,98	24,12	29,64	27,25±2,83 ^a
5	42,89	38,48	48,42	43,26±4,98 ^b
7	54,49	50,07	60,01	54,86±4,98 ^{bc}
9	68,30	59,46	71,61	66,46±6,28 ^{cd}
11	74,37	69,96	77,14	73,82±3,62 ^d

*Letras iguais na mesma coluna indicam não haver diferença significativa entre os resultados, visto que p-valor $\geq 0,05$, conforme ANOVA de um fator realizada, ao nível de significância de 5%, considerando teste de Tukey.

Fonte: elaborado pelo autor (2022).

Conforme análise de variância exposta na Tabela 22 e Tabela 23, para ambas as amostras, foi evidenciada apenas variação significativa na eficiência de remoção de fosfato para a dosagem de 3 g.L⁻¹ comparado as demais dosagens, a partir das quais, mediante comparações de Tukey, ocorreram agrupamentos compartilhados.

Em contrapartida, ao realizar a comparação entre as médias de eficiência de remoção das amostras correspondes a cada dosagem aplicada, foi evidenciada variação significativa entre estas. A amostra ALG-PVA-HDL-12-25 apresentou maiores remoções para todas as dosagens aplicadas, conforme indicado na Tabela 24.

Tabela 24 – Comparação de Eficiência de Remoção entre as amostras em função da dosagem de adsorvente.

Dosagem de adsorvente C_{ads} (g/L)	Eficiência de Remoção Média (%)	
	ALG-PVA-HDL-12-25	ALG-PVA-HDL-12-65
3	40,75±2,17 ^a	27,25±2,83 ^b
5	65,03±2,11 ^a	43,26±4,98 ^b
7	77,28±1,25 ^a	54,86±4,98 ^b
9	87,32±1,25 ^a	66,46±6,28 ^b
11	91,13±0,70 ^a	73,82±3,62 ^b

*Letras iguais na mesma linha indicam não haver diferença significativa entre os resultados, visto que p -valor $\geq 0,05$, conforme ANOVA de um fator realizada, ao nível de significância de 5%, considerando teste de Tukey para cada par de médias associadas a cada dosagem de adsorvente aplicada.

Fonte: elaborado pelo autor (2022).

Adicionalmente, realizando análise estatística aplicando-se todos os dados abertos, pode-se verificar agrupamentos compartilhados por Tukey entre médias de remoção com diferentes dosagens de adsorvente conforme expresso na Tabela 25. É possível verificar que não houve variação significativa, por exemplo, entre médias de remoção considerando dosagens de 9 g/L para ALG-PVA-HDL-12-65 e 5 g/L para ALG-PVA-HDL-12-25, indicando que foi necessário maiores dosagens de adsorvente da amostra ALG-PVA-HDL-12-65 para produzir eficiência de remoção equivalente.

Tabela 25 – Agrupamentos obtidos por teste de Tukey considerando dados abertos.

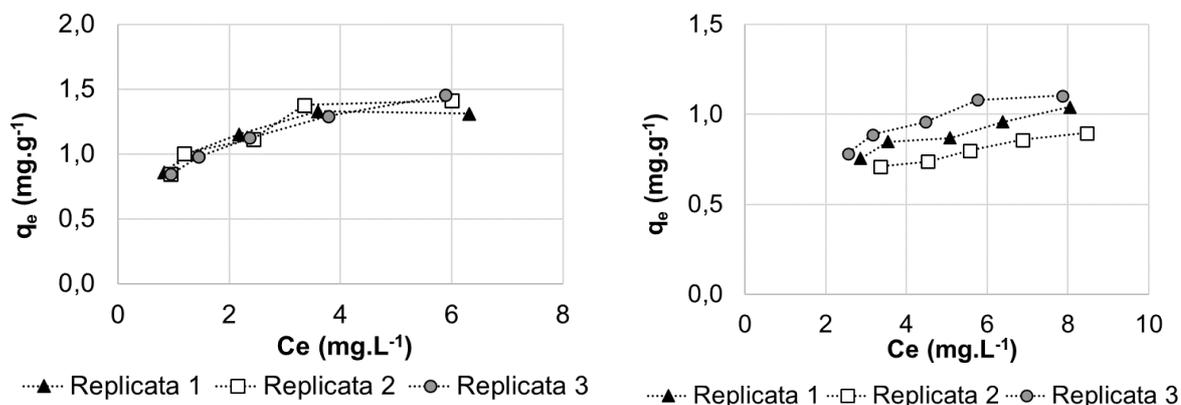
Fator	Média	Agrupamento por Tukey		
ALG-PVA-HDL-12-25 - 11 g/L	91,13	A		
ALG-PVA-HDL-12-25 - 9 g/L	87,32	A	B	
ALG-PVA-HDL-12-25 - 7 g/L	77,28		B	C
ALG-PVA-HDL-12-65 - 11 g/L	73,82			C
ALG-PVA-HDL-12-65 - 9 g/L	66,46			D
ALG-PVA-HDL-12-25 - 5 g/L	65,03			D
ALG-PVA-HDL-12-65 - 7 g/L	54,86			E
ALG-PVA-HDL-12-65 - 5 g/L	43,26			F
ALG-PVA-HDL-12-25 - 3 g/L	40,75			F
ALG-PVA-HDL-12-65 - 3 g/L	27,25			G

*Letras iguais indicam não haver diferença significativa entre os resultados, visto que p -valor $\geq 0,05$, conforme ANOVA de um fator realizada, ao nível de significância de 5%, considerando teste de Tukey.

Fonte: elaborado pelo autor (2022).

Na Figura 45, encontram-se as isotermas de adsorção de fosfato obtida para as replicatas do ensaio em batelada realizados com diluído.

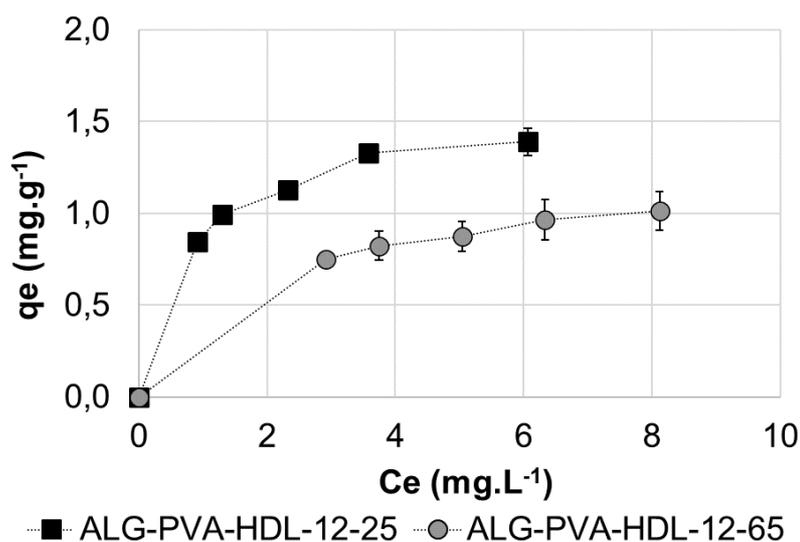
Figura 45 - Isotermas de Adsorção obtidas para a amostra ALG-PVA-HDL-12-25 (a) e ALG-PVA-HDL-12-65 (b).



Fonte: elaborado pelo autor (2022).

Na Figura 46, encontram-se gráfico comparativo entre as isotermas obtidas para as amostras ALG-PVA-HDL-12-25 e ALG-PVA-HDL-12-65. Ambas as amostras obtiveram perfil de isoterma entre favorável e extremamente favorável conforme elucidado por McCabe, Smith e Harriott (1993).

Figura 46 – Comparação entre isotermas de adsorção obtidas.

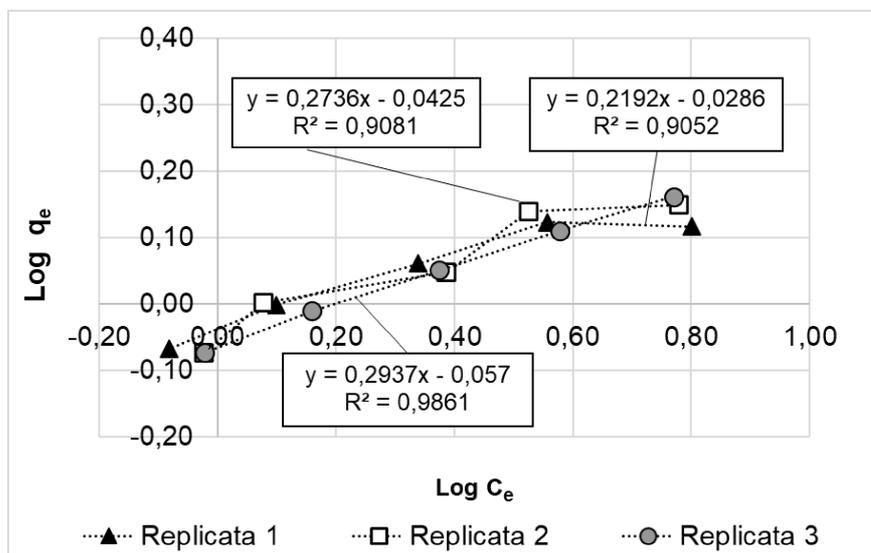


Fonte: elaborado pelo autor (2022).

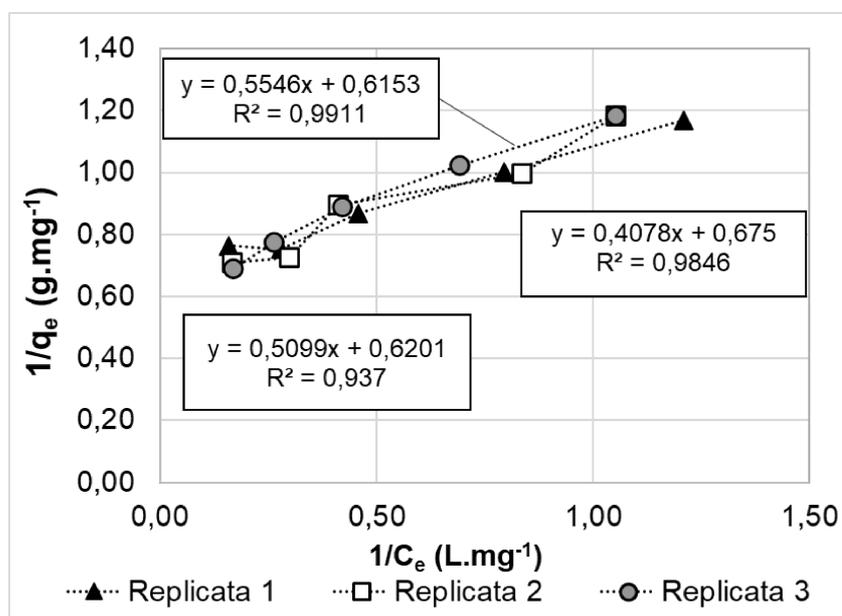
Na Figura 47, Figura 48, Figura 49 e Figura 50, bem como na Tabela 26 e Tabela 27 expressar a seguir, encontram-se os resultados de regressão linear e não-

linear obtidos para ambas as amostras aplicando-se os modelos de Langmuir e Freundlich.

Figura 47 – Regressão Linear aplicando os modelos de Freundlich (a) e Langmuir (b) para a amostra de ALG-PVA-HDL-12-25.



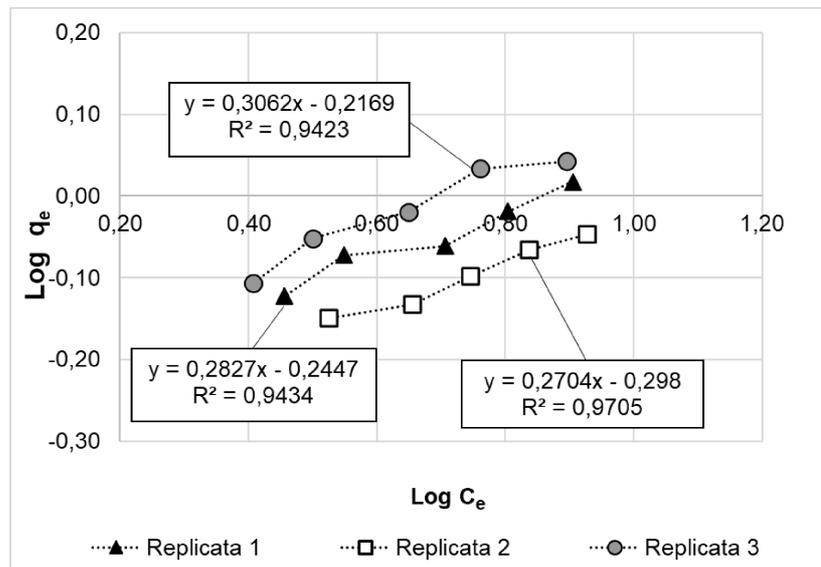
a



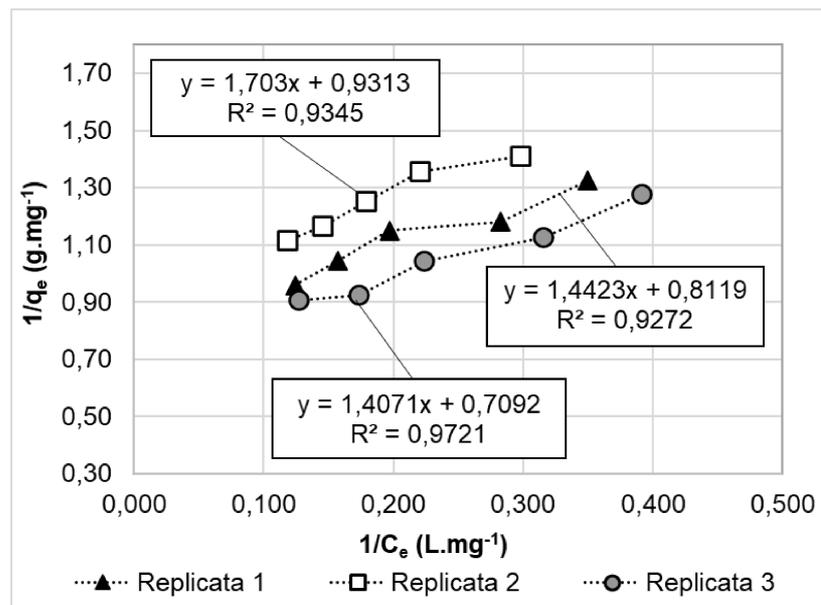
b

Fonte: elaborado pelo autor (2022).

Figura 48 – Regressão Linear aplicando os modelos de Freundlich (a) e Langmuir (b) para a amostra de ALG-PVA-HDL-12-65.



a



b

Fonte: elaborado pelo autor (2022).

Conforme expresso na Figura 47, Figura 48, Figura 49 e Figura 50, os coeficientes de determinação (R^2) obtidos para ambas as amostras - mediante aplicação tanto de regressão linear quanto não-linear - apresentaram valores acima de 0,9 para praticamente todas as replicatas, denotando, melhores ajustes aos resultados experimentais obtidos considerando adsorção com o efluente de parboilização de arroz diluído (1:10).

Os parâmetros de adsorção obtidos para ambas as amostras se encontram expressos na Tabela 26 e Tabela 27.

Tabela 26 - Parâmetros obtidos para os modelos de Langmuir e Freundlich aplicando regressão linear e não-linear (amostra ALG-PVA-HDL-12-25).

Regressão Linear							
Replicata	Langmuir				Freundlich		
	$q_{m\acute{a}x}$ (mg. g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	R_L	R^2	1/n	K_F (L.mg ⁻¹)	R^2
1	1,481	1,655	0,056	0,985	0,219	0,936	0,905
2	1,613	1,216	0,074	0,937	0,274	0,907	0,908
3	1,803	0,901	0,098	0,991	0,294	0,877	0,986
Média	1,632	1,258	0,076		0,258	0,907	
Regressão não-Linear							
Replicata	Langmuir				Freundlich		
	$q_{m\acute{a}x}$ (mg. g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	R_L	R^2	1/n	K_F (L.mg ⁻¹)	R^2
1	1,475	1,694	0,055	0,968	0,203	0,951	0,895
2	1,620	1,206	0,075	0,978	0,260	0,920	0,907
3	1,653	1,013	0,088	0,994	0,292	0,871	0,998
Média	1,583	1,304	0,072		0,252	0,914	

Fonte: elaborado pelo autor (2022).

Tabela 27 - Parâmetros obtidos para os modelos de Langmuir e Freundlich aplicando regressão linear e não-linear (amostra ALG-PVA-HDL-12-65).

Regressão Linear							
Replicata	Langmuir				Freundlich		
	$q_{\text{máx}}$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	K_L ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	R_L	R^2	$1/n$	K_F ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	R^2
1	1,232	0,5629	0,137	0,927	0,283	0,569	0,943
2	1,074	0,5469	0,141	0,935	0,270	0,504	0,971
3	1,410	0,5040	0,151	0,972	0,306	0,607	0,942
Média	1,238	0,5379	0,143		0,286	0,560	
Regressão não-Linear							
Replicata	Langmuir				Freundlich		
	$q_{\text{máx}}$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	K_L ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	R_L	R^2	$1/n$	K_F ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	R^2
1	1,252	0,532	0,144	0,929	0,286	0,567	0,950
2	1,099	0,501	0,152	0,996	0,274	0,501	0,974
3	1,393	0,525	0,146	0,995	0,295	0,618	0,941
Média	1,248	0,519	0,147		0,285	0,562	

Fonte: elaborado pelo autor (2022).

A partir da análise dos dados dos parâmetros correspondentes, constatou-se que os parâmetros obtidos a partir do modelo de Langmuir encontraram-se aderentes aos mecanismos de adsorção observados experimentalmente.⁶

O valor de capacidade máxima de adsorção ($q_{\text{máx}}$) médio de $1,583 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ e $1,248 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ obtidos para, respectivamente, as amostras ALG-PVA-HDL-12-25 e amostra ALG-PVA-HDL-12-65, encontrou-se em concordância com outros estudos envolvendo aplicação de hidrogéis de ALG-PVA e HDL para remoção de fósforo.

Nos estudos de referência de Kim Phuong (2014), Kim *et al.* (2019), Han *et al.* (2011) e Ha, Phuong e Tho (2016) foram obtidos $q_{\text{máx}}$ de $1,8706 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $2,050 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $1,039 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ e $1,358 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente.

Ainda referente aos valores dos parâmetros de Langmuir obtidos, verificou-se que o fator de separação R_L - o qual está associado ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção - apresentou valor médio dentro no intervalo entre 0 e 1 ($0 < R_L < 1$) para ambas as amostras avaliadas, confirmando o caráter favorável do processo, conforme explanado por Erdoğan *et al.* (2005).

⁶ Enfatiza-se que utilizou-se os valores obtidos para regressão não-linear como referência uma vez que trata-se de método mais rigoroso com menor erro associado (AYAWEI; EBELEG; WANKASI, 2017).

Da mesma forma, analisando os resultados para os parâmetros da isoterma de Freundlich obtidos, estes apresentaram-se consistentes frente aos fenômenos observados experimentalmente. Conforme a Tabela 26 e Tabela 27, a constante $1/n$ – a qual está associada à intensidade e energias associadas ao processo de adsorção - assumiu, para todas as replicatas, valores menores que 1, o que indica, segundo Site (2001), forma de isoterma de Langmuir com concavidade voltada para baixo de caráter favorável, onde a energia de adsorção associada diminui com o aumento da concentração superficial, favorecendo o processo.

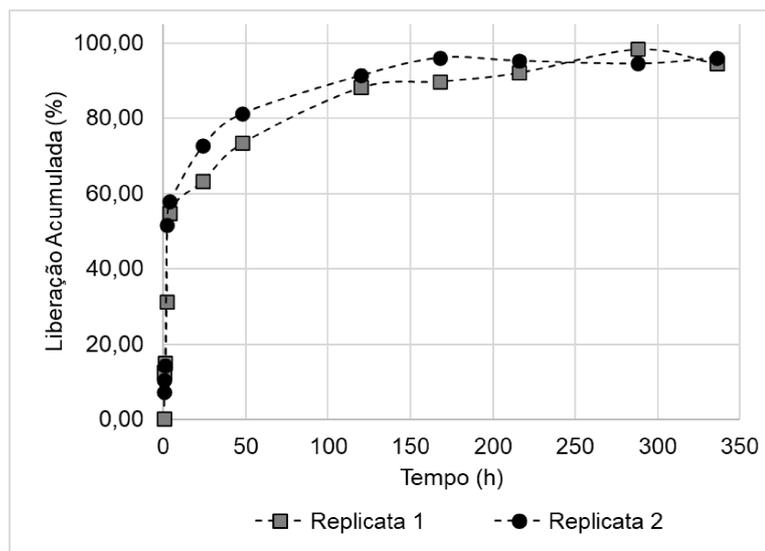
Por fim, mediante análise estatística, comparando as capacidades máximas de adsorção ($q_{\text{máx}}$) obtidas de $1,583 \text{ mg.g}^{-1}$ (ALG-PVA-HDL-12-25) e $1,248 \text{ mg.g}^{-1}$ (ALG-PVA-HDL-12-65), constatou-se haver variação significativa entre estas ao nível de significância de 5%, considerando teste de Tukey, onde o p-valor foi equivalente a 0,030 ($< 0,05$).

Considerando a capacidade máxima de adsorção ($q_{\text{máx}}$) o principal critério e parâmetro de desempenho comparativo entre os adsorventes adotado na presente pesquisa, classificou-se, portanto, a amostra ALG-PVA-HDL-12-25 como potencial e mais favorável matriz de recuperação de fósforo a ser aplicada como fertilizante de liberação lenta, a qual foi submetido ao estudo de cinética de liberação descrito na seção 4.4.

4.4 ESTUDO DE CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DE FÓSFORO

Na Figura 51 encontra-se a curva de cinética de liberação de fósforo obtida após 14 dias de ensaio de liberação, realizado em duplicata, para a amostra de nanocompósito ALG-PVA-HDL-12-25.

Figura 51 – Curva de Cinética de Liberação de fósforo.



Fonte: elaborado pelo autor (2022).

Foi verificado, após 14 dias de monitoramento e determinação de fósforo liberado, que houve a liberação de 94,48% (replicata 1) e 96,04% (replicata 2) do nutriente no meio de controle, sugerindo que: (i) a quantidade remanescente de fósforo tenha se fixado nos poros do adsorvente, formando fosfato de cálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) ou até mesmo estruvita ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ou (ii) o período de liberação total se estende por mais de 14 dias, sendo a quantidade remanescente liberada após degradação da matriz biopolimérica.

Tal suposição poderia ser verificada mediante estudo futuro, submetendo a amostra após adsorção a análise de determinação de fases por DRX, procurando identificar tais fases cristalinas características.

Analisando a curva de cinética de liberação de fósforo obtida, verificou-se que o perfil desta enquadra-se como Linear, conforme elucidado por Chisso-Asahi (2005) apud Trenkel (2010).

Al rohily et al. (2021) estudaram a liberação de 235 mg.g^{-1} de Fosfato Monoamônico (MAP) e 173 mg.g^{-1} de Fosfato Diamônico (DAP) incorporados em

matriz de hidrogel de alginato de sódio e álcool polivinílico (PVA). No estudo foi constatada a liberação de MAP e DAP até 45 dias após o início do ensaio.

Neste sentido, como abordagem inicial do estudo de cinética, considera-se o resultado de avaliação do potencial uso do nanocompósito como fertilizante de liberação lenta satisfatório. Conforme enfatizado por Benício *et al.* (2017), fertilizantes tais como triplo superfosfatos (TSP), liberam quantidade total disponível de fósforo no meio aquoso em um período de 40 minutos, aplicando-se condições similares de ensaio de liberação.

4.5 ETAPAS LIMITANTES E INTERFERENTES DA PESQUISA

Durante o desenvolvimento da pesquisa, principalmente nas etapas de síntese do nanocompósito, limitantes de incorporação dos HDL sintetizados na matriz biopolimérica de ALG e PVA foram evidenciadas tal como ilustrado na Figura 52.

A Figura 52a representa a incorporação dos HDL em matriz com concentração de PVA e ALG de 0,25%(m/v) e 0,5%(m/v) em que se verificou baixa viscosidade após formação do gel de ALG-PVA. Por outro lado, na Figura 52b, aglomerados de HDL foram formados e evidenciados em matriz de PVA e ALG nas concentrações de 0,75%(m/v) e 1,5%(m/v), a qual apresentou aeração exacerbada após agitação, resultando em um composto espumoso com possível degradação mecânica da matriz.

Adicionalmente, em parte das tentativas de incorporação, visualmente havia sido obtido uma dispersão satisfatória de HDL, no entanto, ao realizar o gotejamento da mistura resultante em cloreto de cálcio (CaCl_2), as esferas (*beads*) de hidrogel não eram formados, e se fragmentavam instantaneamente.

Após sucessivas tentativas de incorporação, algumas suposições foram levantadas. Estruturalmente alginato de sódio é um polissacarídeo solúvel em água com boas propriedades de formação de membrana, que pode ser facilmente reticulado com glutaraldeído ou íons Ca^{2+} .(TOTI; AMINABHAVI, 2004). Isto é, os blocos de ácido -l-gulurônico (G) pertencentes ao alginato participam da cura ou *cross-linking* com distintos cátions divalentes tais como o Ca^{2+} para formar uma rede de hidrogel. (ZHANG *et al.*, 2019).

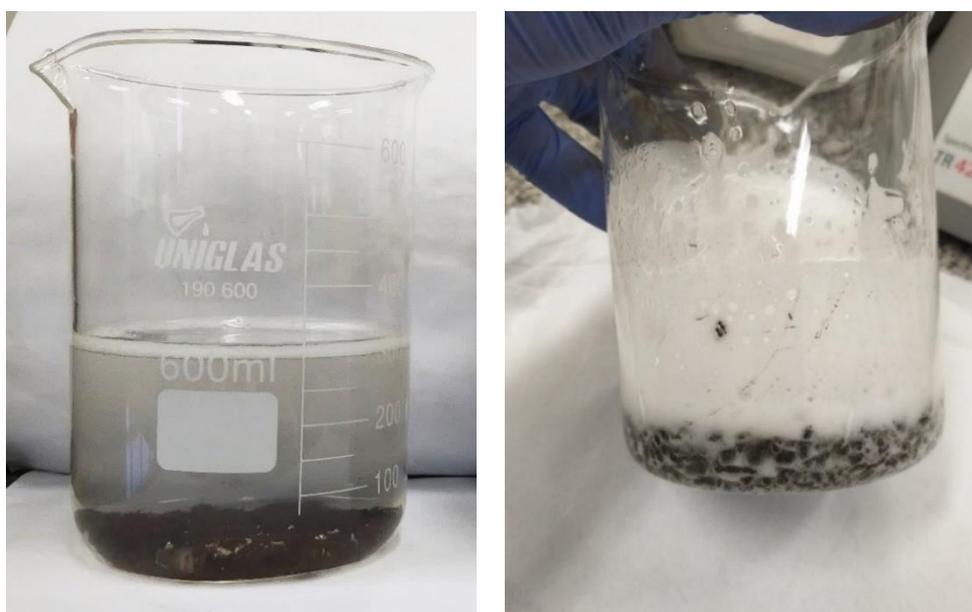
Após realizar tentativa de incorporação seguindo metodologia de Ha, phuong e Tho (2016) mediante adição de 0,5 mL a 1,0 mL de glutaraldeído durante mistura de PVA-ALG e posterior incorporação de HDL, evidenciou-se melhoras significativas na

incorporação do nanomaterial na matriz conforme ilustrado representativamente na Figura 53.

Pressupõe-se que, dada a complexidade e heterogeneidade composicional dos HDL, os quais apresentam cátions divalentes tais como cálcio, magnésio e ferro, estes possam ter interagido com a matriz, formando grumos encapsulados de HDLs superficialmente curados. Isto é, sugere-se que o sódio presente nas cadeias de ácido -l-gulurônico (G) do alginato possa ter sido parcialmente substituído por cátions divalentes oriundos dos HDL, dificultando a dispersão das partículas do nanomaterial e, por conseguinte, promovendo cura parcial do hidrogel antes da adição em solução de cloreto de cálcio para formação dos *beads*.

Neste sentido, o glutaraldeído se apresentou como um agente de cura auxiliar durante a incorporação, compensando a cura precoce do hidrogel antes da formação dos *beads* em CaCl_2 .

Figura 52 – Problemas de incorporação evidenciados na pesquisa.

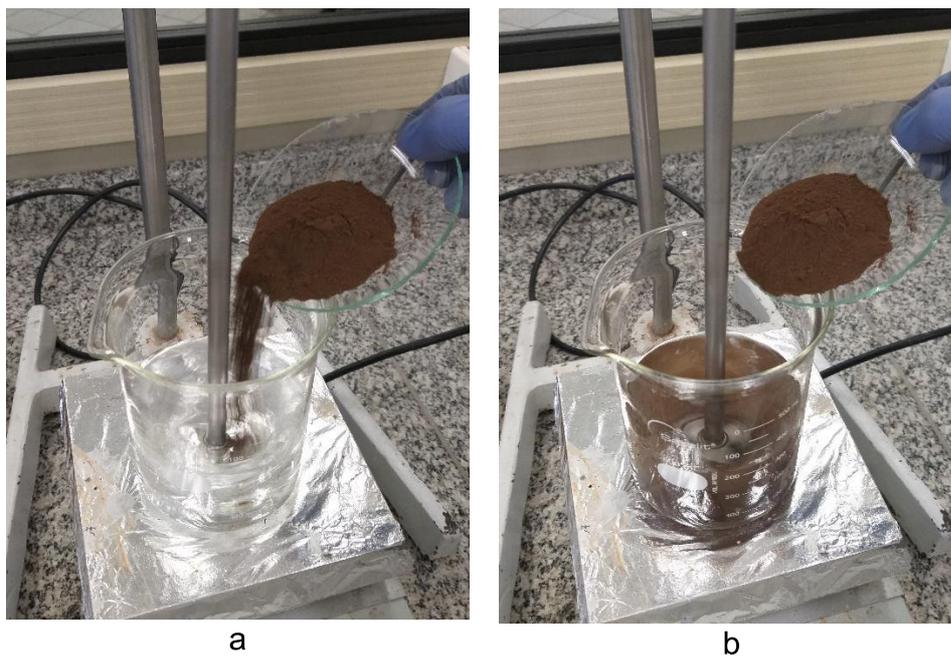


a

b

Fonte: elaborado pelo autor (2022).

Figura 53 – Incorporação de HDL após adição de glutaraldeído.



Fonte: elaborado pelo autor (2022).

5 CONCLUSÃO

Os resultados provenientes dos procedimentos experimentais desenvolvidos na presente pesquisa, evidenciaram as seguintes conclusões:

- a) Como a escória de aciaria aplicada na presente pesquisa apresenta o cálcio e o ferro como hidróxidos metálicos majoritários, pode-se inferir que possíveis variações na área superficial - comparado a outros estudos de síntese de HDL a partir de escórias - encontram-se associadas à densidade das fases cristalinas formadas com Ca-Fe, cujos cátions são coprecipitados em faixa de pH distintas. Conforme elucidado por Kuwahara e Yamashita (2015), pH mais baixos resultaram em maiores áreas superficiais. Portanto, visando otimizar as propriedades texturais dos HDL, sugere a realização de estudos de síntese em faixa de pH mais baixas do que aplicado por Röhnelt (2019) e na presente pesquisa, procurando avaliar por DRX e BET uma faixa que satisfaça e maximize a área superficial sem comprometer de forma expressiva a cristalinidade do nanomaterial.
- b) As análises de caracterização dos HDL permitiram constatar que a síntese a pH variável conferiu propriedades satisfatórias, os quais apresentaram morfologia e propriedades texturais aderentes a outras pesquisas desenvolvidas internacionalmente. Isto é, não foi necessário realizar o monitoramento do pH para garantir condição estacionária deste durante síntese, conforme procedido por Röhnelt (2019), racionalizando, portanto, o processo de síntese sem comprometer as principais propriedades dos HDL.
- c) A técnica de Difração de Raio-X e posterior análise mineralógica possibilitou o aprofundamento do estudo das fases cristalinas formadas durante a coprecipitação dos cátions metálicos oriundos da escória, resultando em nanomaterial constituído de famílias de HDL diversas, tais como: hidrocalumita, hidrotalcita, hidroxicloreto de Fe(II)-Fe(III) e cálcio (*green rusts*) - representados por fases de magnetita e $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_{1,15}\text{O}_{4,6}(\text{O H})_{7,4}$ - e, por fim, impureza de carbonato de cálcio oriundo da síntese em atmosfera natural constituída por CO_2 . A partir disso, visando maior pureza do nanomaterial resultante da síntese, sugere-se realizar em futuras pesquisas a síntese em atmosfera inerte.

- d) Os ensaios de adsorção bem como a análise composicional de FTIR comprovaram a adsorção de fósforo, resultando em parâmetros satisfatórios para ambos os nanocompósitos sintetizados (ALG-PVA-HDL-12-25 e ALG-PVA-HDL-12-65) considerando a diluição do efluente de parboilização de arroz no fator de 1:10. No entanto, a amostra de ALG-PVA-HDL-12-25 se sobressaiu e apresentou propriedades adsorptivas mais atrativas, principalmente relacionada a capacidade máxima de adsorção ($q_{\text{máx}}$), cujo valor médio foi de 1,583 mg. g⁻¹. Sugere-se em futuras pesquisas, a realização de ensaios de adsorção cinéticos e em coluna, procurando avaliar a aplicação do material em condições mais reais e escaláveis;
- e) O estudo inicial de dessorção do fósforo mediante ensaio cinético de liberação de nutrientes foi considerado satisfatório para uma primeira abordagem de avaliação potencial do uso do nanocompósito ALG-PVA-12-25 como fertilizante de liberação lenta, por meio do qual obteve-se curva cinética linear de lançamento, promovendo liberação gradual acima de 90% fósforo em meio aquoso ao longo de 14 dias de ensaio. Em futuras pesquisas, sugere-se a realização de estudo mais aprofundado dos fenômenos de liberação, avaliando consistência dos modelos mais utilizados, tais como Korsmeyer-Peppas, modelo de Higuchi, modelo de ordem zero e modelo de primeira ordem, aos dados experimentais obtidos, bem como avaliação dos parâmetros correspondentes com outras pesquisas;
- f) É sabido, mediante a pesquisa bibliográfica realizada, que fertilizantes à base de cálcio, ferro e silício contribuem com o crescimento de lavouras de arroz, atuam como corretivos de acidez do solo, fortalecem as raízes de plantas bem como aumentam a absorção de potássio (K) pelas plantas. Posto isso, considera-se imprescindível estudar adicionalmente em futuras pesquisas potenciais benefícios promovidos pela matriz de HDL de Ca-Fe;
- g) Considerando ainda que as escórias de aciaria apresentam composição química variada, podendo apresentar metais pesados na ordem de traço em sua formulação, sugere-se que em futuras pesquisas se determine a concentração de tais metais pesados tóxicos no nanocompósito, verificando

conformidade com limites estabelecidos pela Instrução Normativa SDA N°24, de 20 de junho de 2007 do MAPA;

- h) Existem ainda lacunas científicas que promovam maior compreensão dos fenômenos envolvidos durante a coprecipitação de HDL a partir de escória de aciaria elétrica com alta concentração de ferro e cálcio (tal como explanado no item “a”), o que de fato impede o domínio total dos parâmetros de síntese e produtos associados (e.g., relação entre o pH e temperatura na composição final dos hidróxidos duplos lamelares). No entanto, a pesquisa atual foi considerada promissora e desafiadora ao se aprofundar não somente na síntese de um nanomaterial lamelar a partir de resíduos siderúrgicos, mas no desenvolvimento e estudo de incorporação dos HDL em matriz biopolimérica, resultando em um potencial nanocompósito aplicado para recuperação e posterior liberação de fósforo de forma controlada;
- i) Por fim, a partir das conclusões supracitadas nos demais itens desta seção, conclui-se que os objetivos da pesquisa foram alcançados. Dessa forma, o trabalho contribui para com alternativas sustentáveis que visem tanto suprir a demanda global por fertilizantes quanto diminuir a dependência por fontes naturais e esgotáveis de fósforo tais como as rochas fosfáticas, as quais poderão estar totalmente escassas nos próximos 100 anos.

REFERÊNCIAS

- ABASALIZADEH, F. et al. Erratum: Alginate-based hydrogels as drug delivery vehicles in cancer treatment and their applications in wound dressing and 3D bioprinting (Journal of Biological Engineering (2020) 14: 8 DOI: 10.1186/s13036-020-0227-7). **Journal of Biological Engineering**, v. 14, n. 1, p. 1–22, 2020.
- ABDERRAZEK, K.; FRINI SRASRA, N.; SRASRA, E. Synthesis and Characterization of [Zn-Al] Layered Double Hydroxides: Effect of the Operating Parameters. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 64, n. 3, p. 346–353, 2017.
- AL-JABERI, M. et al. Interlayer interaction in Ca-Fe layered double hydroxides intercalated with nitrate and chloride species. **Journal of Molecular Structure**, v. 1102, p. 253–260, 2015.
- AL ROHILY, K. et al. Controlled release of phosphorus from superabsorbent phosphate-bound alginate-graft-polyacrylamide: Resistance to soil cations and release mechanism. **ACS Omega**, v. 5, n. 51, p. 32919–32929, 2021.
- ALBERTON, G. B. **Potencial de geração de energia renovável através do aproveitamento de resíduos sólidos e efluentes líquidos de arrozeiras no estado de Santa Catarina: metano e gás de síntese**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2019.
- ALEWELL, C. et al. Global phosphorus shortage will be aggravated by soil erosion. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, 2020.
- ALEXANDRATOS, N.; BRUINSMA, J. **World Agriculture Towards 2030/2050: the 2012 revision** **ESA Working Paper**: FAO Agricultural Development Economics Division. Rome: [s.n.].
- ALI, M. A. et al. Silicate fertilization in no-tillage rice farming for mitigation of methane emission and increasing rice productivity. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 132, n. 1–2, p. 16–22, 2009.
- ALLEN, S. E.; HUNT, C. M.; TERMAN, G. L. Nitrogen Release from Sulfur-Coated Urea, as Affected by Coating Weight, Placement and Temperature 1. **Agronomy Journal**, v. 63, n. 4, p. 529–533, 1971.
- ANDA. **Principais indicadores do setor de fertilizantes** **Pesquisa Setorial - Macro Indicadores**. São Paulo: [s.n.].
- ANWAR, H. et al. Alginate-polyvinyl alcohol based interpenetrating polymer network for prolonged drug therapy, Optimization and in-vitro characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 166, p. 183–194, 2017.
- APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, **American Public Health Association**. 23. ed. Washington: American Public Health Association, 2017.

ARIFIN, D. Y.; LEE, L. Y.; WANG, C. H. Mathematical modeling and simulation of drug release from microspheres: Implications to drug delivery systems. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 58, n. 12–13, p. 1274–1325, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: Resíduos sólidos - Classificação. p. 71, 2004.

AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. **Handbook of Layered Materials**. [s.l.] CRC Press, 2004.

AYAWEI, N.; EBELEGI, A. N.; WANKASI, D. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. **Journal of Chemistry**, v. 2017, p. 1–11, 2017.

AZEEM, B. et al. Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. **Journal of Controlled Release**, v. 181, n. 1, p. 11–21, 2014.

AZIZIAN, S.; ERIS, S.; WILSON, L. D. Re-evaluation of the century-old Langmuir isotherm for modeling adsorption phenomena in solution. **Chemical Physics**, v. 513, n. June, p. 99–104, 2018.

BANAYAN ESFAHANI, E. et al. **The Modified Bardenpho Process**. 1. ed. Berlin: Springer International Publishing AG, 2019.

BARBOSA, M. R. **Caracterização geoambiental da escória de aciaria de cinco estados brasileiros**. [s.l.] Universidade Federal de Ouro Preto, 2013.

BARKER, A. V.; J.PILBEAM, D. **Handbook of Plant Nutrition**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, LLC, 2015.

BASHAR, R. et al. Cost effectiveness of phosphorus removal processes in municipal wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 197, p. 280–290, 2018.

BASU, D. et al. Advances in layered double hydroxide (LDH)-based elastomer composites. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 3, p. 594–626, 2014.

BASU, S. K.; KUMAR, N. Mathematical model and computer simulation for release of nutrients from coated fertilizer granules. **Mathematics and Computers in Simulation**, v. 79, n. 3, p. 634–646, 2008.

BENICIO, L. P. F. et al. Hidróxidos duplos lamelares: Nanomateriais para aplicações na agricultura. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 39, n. 1, p. 1–13, 2015.

BENÍCIO, L. P. F. et al. Layered Double Hydroxides: New Technology in Phosphate Fertilizers Based on Nanostructured Materials. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 1, p. 399–409, 2017.

BENTRUP, F. W. Electrogenic membrane transport in plants a review. **Biophysics of Structure and Mechanism**, v. 6, n. 3, p. 175–189, 1980.

BERBER, M. R.; HAFEZ, I. H. Synthesis of a New Nitrate-Fertilizer Form with a

Controlled Release Behavior via an Incorporation Technique into a Clay Material. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 101, n. 6, p. 751–757, 2018.

BERG, M.; MEEHAN, M.; SCHERER, T. Environmental Implications of Excess Fertilizer and Manure on Water Quality. **NDSU Extension Service publications**, v. NM1281, n. October, p. 1–2, 2017.

BERGAYA, F. et al. **Introduction to clay-polymer nanocomposites (CPN)**. 2. ed. [s.l.] Elsevier Ltd., 2013. v. 5

BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**. [s.l.: s.n.]. v. 1

BERNARDO, M. P.; RIBEIRO, C. [Mg-Al]-LDH and [Zn-Al]-LDH as Matrices for Removal of High Loadings of Phosphate. **Materials Research**, v. 21, n. 3, 2018.

BI, X.; ZHANG, H.; DOU, L. Layered double hydroxide-based nanocarriers for drug delivery. **Pharmaceutics**, v. 6, n. 2, p. 298–332, 2014.

BOBICKI, E. R. et al. Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 2, p. 302–320, 2012.

BOELEE, N. C. **Microalgal Biofilms for Wastewater Treatment**. [s.l.] Wageningen University, 2013.

BOLFE, É. L. et al. **Visão 2030 - o futuro da agricultura brasileira** Embrapa. Brasília: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.embrapa.br/futuro>>.

BORGES, R. et al. Potential sustainable slow-release fertilizers obtained by mechanochemical activation of MgAl and MgFe layered double hydroxides and K₂HPO₄. **Nanomaterials**, v. 9, n. 2, 2019.

BRAVO-SUÁREZ, J. J.; PÁEZ-MOZO, E. A.; OYAMA, S. T. Review of the synthesis of layered double hydroxides: A thermodynamic approach. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 601–604, 2004.

BRUSCHI, M. L. Mathematical models of drug release. In: **Strategies to Modify the Drug Release from Pharmaceutical Systems**. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 63–86.

BUSH, M. A. et al. Analytical Survey of Restorative Resins by SEM/EDS and XRF : Databases for Forensic Purposes *. v. 53, n. 2, p. 419–425, 2008.

BUTT, M. T.; AMJAD, Z.; KHAN, R. A. Biosorption of chromium (VI) and calculations of Langmuir's and Freundlich's isotherms. **Pakistan Journal of Scientific and Industrial Research Series A: Physical Sciences**, v. 60, n. 2, p. 90–95, 2017.

BUTTLER, F. G.; DENT GLASSER, L. S.; TAYLOR, H. F. W. Studies on 4CaOAl₂O₃·13H₂O and the Related Natural Mineral Hydrocalumite. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 42, n. 3, p. 121–126, 1959.

CALABI-FLOODY, M. et al. **Smart Fertilizers as a Strategy for Sustainable Agriculture**. 1. ed. [s.l.] Elsevier Inc., 2018. v. 147.

CARVALHO, D. T. DE; BEIJO, L. A.; MUNIZ, J. A. Comparação de regressão linear e não linear na estimação dos parâmetros da isoterma de Langmuir obtidas por regressão linear e não linear. **Região Brasileira da Sociedade Internacional de Biometria - RBras 2015**, 2015.

CARVALHO, P. S. L.; MESQUITA, P. P. D.; ARAÚJO, E. D. G. Sustentabilidade da siderurgia brasileira: eficiência energética e competitividade. **BNDES Setorial**, v. 41, p. 181–236, 2016.

CATALDO, S. et al. International Journal of Biological Macromolecules Pb (II) adsorption by a novel activated carbon – alginate composite material . A kinetic and equilibrium study. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 92, p. 769–778, 2016.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, n. 2, p. 173–301, 1991.

CHAILLOT, D.; BENNICI, S.; BRENDLÉ, J. Layered double hydroxides and LDH-derived materials in chosen environmental applications: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 19, p. 24375–24405, 2021.

CHEN, X. Modeling of experimental adsorption isotherm data. **Information (Switzerland)**, v. 6, n. 1, p. 14–22, 2015.

CHIARELLI, P.; DE ROSSI, D.; BASSER, P. Hydrogel Stress-Relaxation. **Journal of Intelligent Material Systems and Structures**, v. 4, n. 2, p. 176–183, 27 abr. 1993.

COHEN-ADDAD, C. Etude du composé $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_{1.15}(\text{OH})_{7.4}$ par absorption infrarouge et diffraction des rayons X et des neutrons. **Acta Crystallographica A**, v. 24, n. 68–70, 1971.

CRAWFORD, C. B.; QUINN, B. The interactions of microplastics and chemical pollutants. **Microplastic Pollutants**, p. 131–157, 2017.

CRITTENDEN, B.; THOMAS, W. J. **Adsorption Technology & Design**. 1. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998.

DĄBROWSKI, A. Adsorption - From theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1–3, p. 135–224, 2001.

DANĚK, V. Main Features of Molten Salt Systems. **Physico-Chemical Analysis of Molten Electrolytes**, p. 5–106, 2006.

DANESHGAR, S. et al. The Potential Phosphorus Crisis : Resource Conservation and Possible Escape Technologies : A Review. **Resources**, v. 37, n. 7, p. 1–22, 2018.

DANIEL, S.; THOMAS, S. **fundamentals to applications**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2020.

DAS, S. et al. Cropping with slag to address soil, environment, and food security. **Frontiers in Microbiology**, v. 10, n. JUN, 2019.

DASH, S. et al. Kinetic modeling on drug release from controlled drug delivery systems. **Acta Poloniae Pharmaceutica - Drug Research**, v. 67, n. 3, p. 217–223, 2010.

DAVE, A. M. et al. A review on controlled release of nitrogen fertilizers through polymeric membrane devices. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 38, n. 4, p. 675–711, 1999.

DE CASTRO, G. F. et al. Alginate beads containing layered double hydroxide intercalated with borate: A potential slow-release boron fertilizer for application in sandy soils. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 39, p. 16965–16976, 2020.

DHOBLE, Y. N.; AHMED, S. Review on the innovative uses of steel slag for waste minimization. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 20, n. 3, p. 1373–1382, 2018.

DINIZ, D. H. **A Influência dos Finos de Escória de Aciaria como Estabilizante de solos para Uso em Pavimentos**. [s.l.] Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG), 2009.

DU, C. W.; ZHOU, J. M.; SHAVIV, A. Release characteristics of nutrients from polymer-coated compound controlled release fertilizers. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 14, n. 3, p. 223–230, 2006.

DUAN, X.; LU, J.; EVANS, D. G. **Assembly chemistry of anion-intercalated layered materials**. [s.l.] Elsevier B.V., 2011.

EL-DIN, H. M. N.; ALLA, S. G. A.; EL-NAGGAR, A. W. M. Swelling, thermal and mechanical properties of poly(vinyl alcohol)/sodium alginate hydrogels synthesized by electron beam irradiation. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, v. 44, n. 3, p. 291–297, 2007.

EPHRAIM, E. K. et al. Use of Nanostructured Layered Double Hydroxides as Nanofilters in the Removal of Fe²⁺ and Ca²⁺ Ions from Oil Wells. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2018, 2018.

ERDOĞAN, S. et al. Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 5, p. 1324–1331, 2005.

ESMAT, M. et al. Alginate-based nanocomposites for efficient removal of heavy metal ions. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 102, p. 272–283, 2017.

EVERAERT, M. **Layered double hydroxides as slow-release phosphorus**

fertilizer. [s.l.] Katholieke Universiteit Leuven, 2018.

FABIÃO, B. R. P. **REMOÇÃO DE FÓSFORO E DQO EM EFLUENTE DO PROCESSO DE PARBOILIZAÇÃO DE ARROZ UTILIZANDO ELETROCOAGULAÇÃO E WETLANDS CONSTRUÍDOS** *Dissertação.* [s.l.] Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-Rio-Grandense, 2019.

FAN, L.; SINGH, S. K. **Controlled Release.** Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1989. v. 80

FAO. **World Food and Agriculture - Statistical Pocketbook 2018.** Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2019.

FARIA, O. L. V. et al. Remoção de fósforo de efluentes da parboilização de arroz por absorção biológica estimulada em reator em batelada sequencial (RBS). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 2, p. 309–317, jun. 2006.

FENG, L. et al. Phosphate removal performances of layered double hydroxides (LDH) embedded polyvinyl alcohol / lanthanum alginate hydrogels. **Chemical Engineering Journal**, v. 430, n. P1, p. 132754, 2022.

FERNANDES, S. et al. Thermal , microstructural , and spectroscopic analysis of Ca 2 + alginate / clay nanocomposite hydrogel beads. **Journal of Molecular Liquids**, v. 265, p. 327–336, 2018.

FINCH, H. J. S.; SAMUEL, A. M.; LANE, G. P. F. **Lockhart & Wiseman's Crop Husbandry Including Grassland.** 9. ed. Cambridge: Elsevier Ltd., 2014. v. 29

GACSA; WFO; IFA. **Nutrient Management Handbook.** 1. ed. Paris: International Fertilizer Industry Association (IFA), 2016.

GAO, D. et al. Sustainable utilization of steel slag from traditional industry and agriculture to catalysis. **Sustainability (Switzerland)**, v. 12, n. 21, p. 1–9, 2020.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Unit Operations.** 3. ed. Englewood Cliffs: Prentice-Hall International, Inc., 1993.

GEVERS, B. R.; LABUSCHAGNÉ, F. J. W. J. Green Synthesis of Hydrocalumite (CaAl-OH-LDH) from Ca(OH) 2 and Al(OH) 3 and the Parameters That Influence Its Formation and Speciation. **Crystals**, v. 10, n. 672, p. 1–26, 2020.

GHADIRI, M.; CHRZANOWSKI, W.; ROHANIZADEH, R. Biomedical applications of cationic clay minerals. **RSC Advances**, v. 5, n. 37, p. 29467–29481, 2015.

GIORDANO, P. M.; MORTVEDT, J. J. Release of Nitrogen from Sulfur-coated Urea in Flooded Soil 1 . **Agronomy Journal**, v. 62, n. 5, p. 612–614, 1970.

GISI, S. DE et al. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 9, p. 10–40, 2016.

GOMEZ, N. A. G.; SOTILES, A. R.; WYPYCH, F. Layered double hydroxides with the composition $[\text{Mn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}][(\text{HPO}_4)_2\text{A}^+]\cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A}^+ = \text{Li}, \text{Na}$ or K) obtained by topotactic exchange reactions. **Applied Clay Science**, v. 193, n. April, p. 105658, 2020.

GOUDA, R.; BAISHYA, H.; QING, Z. Application of Mathematical Models in Drug Release Kinetics of Carbidopa and Levodopa ER Tablets. **Journal of Developing Drugs**, v. 06, n. 02, p. 1–8, 2017.

GRASSI, M.; GRASSI, G. Application of mathematical modeling in sustained release delivery systems. **Expert Opinion on Drug Delivery**, v. 11, n. 8, p. 1299–1321, 2014.

GREGORICH, E. G. et al. **Soil and Environmental Science Dictionary**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2001.

GREGORY, P. J.; NORTCLIFF, S. **Soil Conditions and Plant Growth**. 1. ed. Oxford: Wiley-Blackwell Publishing Ltd., 2013.

GU, H. H. et al. Mitigation effects of silicon rich amendments on heavy metal accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) planted on multi-metal contaminated acidic soil. **Chemosphere**, v. 83, n. 9, p. 1234–1240, 2011.

GWON, H. S. et al. Environmental risk assessment of steel-making slags and the potential use of LD slag in mitigating methane emissions and the grain arsenic level in rice (*Oryza sativa* L.). **Journal of Hazardous Materials**, v. 353, n. April, p. 236–243, 2018.

HA, H. N. N.; PHUONG, N. T. K.; THO, N. T. M. Hybrid sorbent (LDHs–polymer composite) for the adsorption of chromate from aqueous solution. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 57, p. 27741–27753, 2016.

HALAJNIA, A. et al. The adsorption characteristics of nitrate on Mg-Fe and Mg-Al layered double hydroxides in a simulated soil solution. **Applied Clay Science**, v. 70, p. 28–36, 2012.

HAN, Y. U. et al. Entrapment of Mg-Al layered double hydroxide in calcium alginate beads for phosphate removal from aqueous solution. **Desalination and Water Treatment**, v. 36, n. 1–3, p. 178–186, 2011.

HAUCK, R. D. Slow-Release and Bioinhibitor-Amended Nitrogen Fertilizers. In: **Fertilizer Technology and Use**. Madison, WI, USA: Soil Science Society of America, 1985. p. 293–322.

HAVLIN, J. . et al. **Soil Fertility and Fertilizers**. 8. ed. Delhi: Pearson India Education Services Pvt. Ltd Published, 2017.

IFA. **Executive Summary Fertilizer Outlook 2019 – 2023**. Production & International Trade, Market Intelligence and Agriculture Services. **Anais**...Montreal:

87th IFA Annual Conference, 2019

INSTITUTO AÇO BRASIL. **Relatório de Sustentabilidade da indústria brasileira do aço**. Rio de Janeiro: [s.n.]. Disponível em:

<[http://www.acobrasil.org.br/sustentabilidade/assets/pdfs/Aço Brasil » Completo.pdf](http://www.acobrasil.org.br/sustentabilidade/assets/pdfs/Aço%20Brasil%20Completo.pdf)>.

INTISSAR, M. et al. Incorporation of Ti 4 p into layered double hydroxide sheets ? The response by X-ray diffraction and absorption study. v. 65, n. 3, p. 453–457, 2004.

IRFAN, S. A. et al. A review of mathematical modeling and simulation of controlled-release fertilizers. **Journal of Controlled Release**, v. 271, n. September 2017, p. 45–54, 2018.

IRFAN, S. A. et al. Machine learning model for nutrient release from biopolymers coated controlled-release fertilizer. **Agriculture (Switzerland)**, v. 10, n. 11, p. 1–13, 2020.

ITO, K. Steelmaking Slag for Fertilizer Usage. **Nippon Steel & Sumitomo Metal Technical Report**, v. No. 109, n. 109, p. 130–136, 2015.

IUPAC. **PERIODIC TABLE OF ELEMENTS**. Disponível em: <https://iupac.org/wp-content/uploads/2018/12/IUPAC_Periodic_Table-01Dec18-1024x691.jpg>.

JARRELL, W. M.; BOERSMA, L. Model for the Release of Urea by Granules of Sulfur-Coated Urea Applied to Soil. **Soil Science Society of America Journal**, v. 43, n. 5, p. 1044–1050, 1979.

JARRELL, W. M.; BOERSMA, L. Release of Urea by Granules of Sulfur-Coated Urea. **Soil Science Society of America Journal**, v. 44, n. 2, p. 418–422, 1980.

JIANG, F. et al. Estimation of Costs of Phosphorus Removal in Wastewater Treatment Facilities: Adaptation of Existing Facilities. **Water Policy Center Working Paper**, v. 11, n. 480, p. 1–28, 2005.

JOHNSTON, A. E.; POULTON, P. R. Phosphorus in Agriculture: A Review of Results from 175 Years of Research at Rothamsted, UK. **Journal of Environmental Quality**, v. 48, n. 5, p. 1133–1144, 2019.

JOHNSTON, A. M.; BRUULSEMA, T. W. 4R nutrient stewardship for improved nutrient use efficiency. **Procedia Engineering**, v. 83, p. 365–370, 2014.

JONES, J. B. **Plant Nutrition and Soil Fertility Manual**. 2. ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2012.

KAAVESSINA, M.; DISTANTINA, S.; SHOHAI, E. N. A slow-release fertilizer of urea prepared via melt blending with degradable poly(Lactic acid): Formulation and release mechanisms. **Polymers**, v. 13, n. 11, 2021.

KHALID, I. et al. Preparation and characterization of alginate-PVA-based semi-IPN: controlled release pH-responsive composites. **Polymer Bulletin**, v. 75, n. 3, p.

1075–1099, 2018.

KIM, J. H. et al. Immobilization of layered double hydroxide in poly(vinylidene fluoride)/poly(vinyl alcohol) polymer matrices to synthesize bead-type adsorbents for phosphate removal from natural water. **Applied Clay Science**, v. 170, n. August 2018, p. 1–12, 2019.

KIM PHUONG, N. T. Layered double hydroxide-alginate/polyvinyl alcohol beads: Fabrication and phosphate removal from aqueous solution. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 35, n. 22, p. 2829–2836, 2014.

KIM, T. H.; HONG, I. T.; OH, J. M. Size- and surface charge-controlled layered double hydroxides for efficient algal flocculation. **Environmental Science: Nano**, v. 5, n. 1, p. 183–190, 2018.

KORSMEYER, R. W. et al. Mechanisms of solute release from porous hydrophilic polymers. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 15, n. 1, p. 25–35, 1983.

KUMAR, P. S. et al. Adsorption as a technology to achieve ultra-low concentrations of phosphate: Research gaps and economic analysis. **Water Research X**, v. 4, p. 100029, 2019.

KUWAHARA, Y. et al. A novel conversion process for waste slag: Synthesis of a hydrotalcite-like compound and zeolite from blast furnace slag and evaluation of adsorption capacities. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 24, p. 5052–5062, 2010.

KUWAHARA, Y. et al. Waste-slag hydrocalumite and derivatives as heterogeneous base catalysts. **ChemSusChem**, v. 5, n. 8, p. 1523–1532, 2012.

KUWAHARA, Y.; YAMASHITA, H. Synthesis of ca-based layered double hydroxide from blast furnace slag and its catalytic applications. **ISIJ International**, v. 55, n. 7, p. 1531–1537, 2015.

KWAK, H. W. et al. Sericin-derived activated carbon-loaded alginate bead : An effective and recyclable natural polymer-based adsorbent for methylene blue removal. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 120, p. 906–914, 2018.

LAMMINMÄKI, T. T. et al. Absorption capability and inkjet ink colorant penetration into binders commonly used in pigmented paper coatings. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 6, p. 3287–3294, 2011.

LANGER, R. S.; PEPPAS, N. A. Present and future applications of biomaterials in controlled drug delivery systems. **Biomaterials**, v. 2, n. 4, p. 201–214, 1981.

LANGMUIR, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 467–475, 1918.

LAWRENCIA, D. et al. Controlled release fertilizers: A review on coating materials

and mechanism of release. **Plants**, v. 10, n. 2, p. 1–26, 2021.

LEE, K. Y.; MOONEY, D. J. Alginate: Properties and biomedical applications. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 1, p. 106–126, jan. 2012.

LEGRAND, L. et al. Electrochemical formation of a new Fe(II)-Fe(III) hydroxy-carbonate green rust: Characterization and morphology. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 12, p. 1815–1822, 2001.

LI, J. et al. Removals of aqueous sulfur dioxide and hydrogen sulfide using CeO₂-NiAl-LDHs coating activated carbon and its mix with carbon nano-tubes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 476, p. 90–97, 2015.

LI, S. et al. Phosphorus removal of rural wastewater by the paddy-rice-wetland system in Tai Lake Basin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1–3, p. 301–308, 2009.

LIU, L. S. et al. A review: Controlled release systems for agricultural and food applications. **ACS Symposium Series**, v. 992, p. 265–281, 2008.

LIU, P. et al. Dissolution studies of poorly soluble drug nanosuspensions in non-sink conditions. **AAPS PharmSciTech**, v. 14, n. 2, p. 748–756, 2013.

LOPES, J.; ROBERTO, C.; SUGAKI, R. Journal of Environmental Chemical Engineering Preparation and evaluation of the Ca-Al layered double hydroxide for removal of copper (II), nickel (II), zinc (II), chromium (VI) and phosphate from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 6, p. 5469–5480, 2017.

LÓPEZ-MUÑOZ, B. E.; ITURBE-GARCÍA, J. L.; OLGUIN, M. T. Physicochemical properties of layered double hydroxides by-product obtained from Al–MgO mechanochemical process to produce hydrogen. **Chemical Papers**, v. 73, n. 2, p. 415–424, 2019.

LOTTHENBACH, B.; PELLETIER-CHAIGNAT, L.; WINNEFELD, F. Stability in the system CaO-Al₂O₃-H₂O. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 12, p. 1621–1634, 2012.

LU, H. et al. Decontamination of arsenic in actual water samples by calcium containing layered double hydroxides from a convenient synthesis method. **Water (Switzerland)**, v. 10, n. 9, 2018.

LUBKOWSKI, K. Environmental impact of fertilizer use and slow release of mineral nutrients as a response to this challenge. **Polish Journal of Chemical Technology**, v. 18, n. 1, p. 72–79, 2016.

MACKAY, E. B. et al. Geoengineering in lakes: Welcome attraction or fatal distraction? **Inland Waters**, v. 4, n. 4, p. 349–356, 2014.

MAJEED, Z. et al. A comprehensive review on biodegradable polymers and their

blends used in controlled-release fertilizer processes. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 31, n. 1, p. 69–95, 2015.

MAJEED, Z. et al. Lignin reinforcement of urea-crosslinked starch films for reduction of starch biodegradability to improve slow nitrogen release properties under natural aerobic soil condition. **E-Polymers**, v. 16, n. 2, p. 159–170, 2016.

MALHI, S. S. et al. Improving Fertilizer Phosphorus Use Efficiency. **Better Crops**, v. 86, n. 4, p. 8–9, 2002.

MALIK, D. S. et al. Removal of Methylene Blue Dye in Aqueous Solution by Agricultural Waste. **International Research Journal of Engineering and Technology**, v. 3, n. 7, p. 1–17, 2016.

MALIK, M. A.; MARSCHNER, P.; KHAN, K. S. Addition of organic and inorganic P sources to soil - Effects on P pools and microorganisms. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 49, p. 106–113, 2012.

MANTOVANI, R. et al. Steel slag to correct soil acidity and as silicon source in coffee plants. **African Journal of Agricultural Research**, v. 11, n. 7, p. 543–550, 2015.
MAPA. **Instrução Normativa SDA N°27**. Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2006.

MAPA. **Instrução Normativa SDA N° 24**. Brasília: [s.n.].

MAPA. **Manual De Métodos Analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos**. 1. ed. Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2017.

MAPA. **Legislação sobre fertilizantes**. Disponível em:
<<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacoes>>.

MARIN, F. R. et al. Intensificação sustentável da agricultura brasileira. **Revista Brasileira de Política Internacional**, n. 3, p. 1–18, 2016.

MASUERO, A. B. **Estabilização das Escórias de Aciaria Elétrica com Vistas a sua Utilização como Substituição ao Cimento**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5. ed. New York: McGraw-Hill Book Co., 1993.

MIKKELSEN, R. L. Using hydrophilic polymers to control nutrient release. **Fertilizer Research**, v. 38, n. 1, p. 53–59, 1994.

MILLER, F. A.; WILKINS, C. H. Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions. **Analytical Chemistry**, v. 24, n. 8, p. 1253–1294, 1952.

MOAZED, H. et al. Determining phosphorus adsorption isotherm in soil and its relation to soil characteristics. **International Journal of Soil Science**, v. 5, n. 3, p. 131–139, 2010.

MONASH, P.; PUGAZHENTHI, G. Decomposition Analysis on Influence Factors of Direct Household. **Environmental science & technology**, v. 33, n. 2, p. 482–489, 2014.

MONTALVO, S. et al. Carbon, nitrogen and phosphorus recovery from liquid swine wastes: a review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 2020.

MORAES, P. I. R. et al. Ab Initio Study of Layered Double Hydroxides Containing Iron and Its Potential Use as Fertilizer. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 18, p. 9965–9974, 2016.

MOREIRA, S. DE A. Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo. p. 133, 2008.

MUKHERJEE, C. et al. Parboiled rice effluent: A wastewater niche for microalgae and cyanobacteria with growth coupled to comprehensive remediation and phosphorus biofertilization. **Algal Research**, v. 19, p. 225–236, 2016.

NAGATA, F. et al. Characterization of formation and oxidation of green rust (Cl-) suspension. **ISIJ International**, v. 49, n. 11, p. 1730–1735, 2009.

NAKAMOTO, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. In: GRIFFITHS, P. R. (Ed.). **Handbook of Vibrational Spectroscopy**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.

NALAWADE, P. et al. Layered double hydroxides: A review. **Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 68, n. 4, p. 267–272, 2009.

NASCIMENTO, R. F. et al. **ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Universida ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NASRULLAH, A. et al. High surface area mesoporous activated carbon-alginate beads for efficient removal of methylene blue. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 107, p. 1792–1799, 2018.

NAZ, M. Y.; SULAIMAN, S. A. Testing of starch-based carbohydrate polymer coatings for enhanced urea performance. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 11, n. 5, p. 747–756, 2014.

NAZ, M. Y.; SULAIMAN, S. A. Slow release coating remedy for nitrogen loss from conventional urea: A review. **Journal of Controlled Release**, v. 225, p. 109–120, 2016.

NETO, E. G. D. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILA ORGANOFÍLICA: ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH NA ADSORÇÃO DE CROMO VISANDO O TRATAMENTO DE REJEITOS DE CURTUMES**. [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2019.

NIELSSON, F. T. **Manual of Fertilizer Processing**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, LLC, 1987. v. 5

NIMIBOFA, A. et al. Synthesis and Application of Layered Double Hydroxide for the removal of Copper in Wastewater. **International Journal of Chemistry**, v. 7, n. 1, p. 122, 2015.

NING, D. et al. Impacts of steel-slag-based silicate fertilizer on soil acidity and silicon availability and metals-immobilization in a paddy soil. **PLoS ONE**, v. 11, n. 12, p. 1–15, 2016.

NIU, Y. et al. Removal of methylene blue and lead(ii) via PVA/SA double-cross-linked network gel beads loaded with Fe₃O₄@KHA nanoparticles. **New Journal of Chemistry**, v. 45, n. 12, p. 5605–5620, 2021.

NUNES, V. L. N. et al. Improving Nitrate Fertilization by Encapsulating Zn-Al Layered Double Hydroxides in Alginate Beads. **Nitrogen**, v. 1, n. 2, p. 125–136, 2020.

O'LOUGHLIN, E. J. et al. Green rust formation from the bioreduction of γ -FeOOH (Lepidocrocite): Comparison of several *Shewanella* species. **Geomicrobiology Journal**, v. 24, n. 3–4, p. 211–230, 2007.

OERTLI, J. J.; LUNT, O. R. Controlled Release of Fertilizer Minerals by Incapsulating Membranes: I. Factors Influencing the Rate of Release. **Soil Science Society of America Journal**, v. 26, n. 6, p. 579–583, 1962.

PAL, U. et al. Mixed titanium, silicon, and aluminum oxide nanostructures as novel adsorbent for removal of rhodamine 6G and methylene blue as cationic dyes from aqueous solution. **Chemosphere**, v. 163, p. 142–152, 2016.

PANDA, H. S.; SRIVASTAVA, R.; BAHADUR, D. Synthesis and in situ mechanism of nuclei growth of layered double hydroxides. **Bulletin of Materials Science**, v. 34, n. 7, p. 1599–1604, 2011.

PEREIRA, E. I. **Estudo do Processo de Liberação Lenta de Fertilizantes a partir de Nanocompósitos de Matriz Ureia** São Carlos, 2014.

PHAM, T. L.; BUI, M. H. Removal of Nutrients from Fertilizer Plant Wastewater Using *Scenedesmus* sp.: Formation of Biofloculation and Enhancement of Removal Efficiency. **Journal of Chemistry**, v. 2020, 2020.

PHYSIOLOGYWEB. **Eletrogenic Transport**. Disponível em: <[https://www.physiologyweb.com/glossary/e/electrogenic.html#:~:text=Definition%3A,and Cl⁻ channels are electrogenic.](https://www.physiologyweb.com/glossary/e/electrogenic.html#:~:text=Definition%3A,and%20Cl%20channels%20are%20electrogenic.)>. Acesso em: 25 fev. 2021.

PUOCI, F. et al. Polymer in Agriculture: a Review. **American Journal of Agricultural and Biological Sciences**, v. 3, n. 1, p. 299–314, 1 jan. 2008.

QIN, L. et al. Enhanced Removal of Pb²⁺, Cu²⁺, and Cd²⁺ by Amino-Functionalized Magnetite/Kaolin Clay. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 27, p. 7344–7354, 2016.

RADHA, A. V.; KAMATH, P. V.; SHIVAKUMARA, C. Mechanism of the anion exchange reactions of the layered double hydroxides (LDHs) of Ca and Mg with Al. **Solid State Sciences**, v. 7, n. 10, p. 1180–1187, 2005.

RADOOR, S.; KARAYIL, J.; PARAMESWARANPILLAI, J. Removal of anionic dye Congo red from aqueous environment using polyvinyl alcohol / sodium alginate / ZSM - 5 zeolite membrane. **Scientific Reports**, n. 0123456789, p. 1–15, 2020.

RAILSBACK. An explanation of " point of zero charge " - Part I " Point of zero charge " for a given mineral surface is the. **Some Fundamentals of Mineralogy and Geochemistry**, p. 8150–8150, 2006.

RAJAMATHI, M.; THOMAS, G. S.; KAMATH, P. V. The Many Ways of Making Anionic Clays. **Journal of Chemical Sciences**, v. 113, n. 5–6, p. 671–680, 2001.
RAJAN, M. et al. **Controlled release of fertilizers—concept, reality, and mechanism**. [s.l.] Elsevier Inc., 2021.

REBELO, M. M.; CUNHA, M. V. P. DE O.; CORRÊA, J. A. M. Hidróxidos Duplos Lamelares à Base de Escória de Alto Forno. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 883–888, 2012.

REETZ, H. F. **Fertilizers and their efficient use**. 1. ed. Paris: International Fertilizer Industry Association (IFA), 2016.

REFAIT, P. et al. Influence of Mg²⁺ Ions on the Formation of Green Rust Compounds in Simulated Marine Environments. **Corrosion and Materials Degradation**, v. 2, n. 1, p. 46–60, 2021.

REFAIT, P.; ABDELMOULA, M.; GÉNIN, J.-M. R. Mechanisms of formation and structure of green rust one in aqueous corrosion of iron in the presence of chloride ions. **Corrosion Science**, v. 40, n. 9, p. 1547–1560, set. 1998.
REHMAN, T. U. et al. Fabrication of stable superabsorbent hydrogels for successful removal of crystal violet from waste water. **RSC Advances**, v. 9, n. 68, p. 40051–40061, 2019.

REICHLE, W. T. Synthesis Of Anionic Clay Minerals (Mixed Metal Hydroxides, Hydrotalcite). **Solid States Ionics**, v. 22, p. 135–141, 1986.

RENAUDIN, G.; FRANCOIS, M.; EVRARD, O. Order and disorder in the lamellar hydrated tetracalcium monocarboaluminate compound. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 1, p. 63–69, 1999.

RICHETTA, M. et al. Layered Double Hydroxides: Tailoring Interlamellar Nanospace for a Vast Field of Applications. **Journal of Material Science & Engineering**, v. 06, n. 04, 2017.

RÖHNELT, M. G. **SÍNTESE DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDLs) A PARTIR DE ESCÓRIA DE ACIARIA ELÉTRICA E APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE FOSFATO DE EFLUENTES SIDERÚRGICOS** São Leopoldo, 2019.

ROOBOTTOM, H. K. et al. Thermochemical Radii of Complex Ions. **Journal of Chemical Education**, v. 76, n. 11, p. 1570–1572, 1999.

ROQUE-MALHERBE, R. M. A. **Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2007.

ROUSSELOT, I. et al. Insights on the structural chemistry of hydrocalumite and hydrotalcite-like materials: Investigation of the series $\text{Ca}_2\text{M}_3(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M^{3+} : Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , and Sc^{3+}) by X-ray powder diffraction. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 167, n. 1, p. 137–144, 2002.

ROZO, G.; BOHORQUES, L.; SANTAMARÍA, J. Controlled release fertilizer encapsulated by a κ -carrageenan hydrogel. **Polimeros**, v. 29, n. 3, p. 2–8, 2019.
SABER-SAMANDARI, S. et al. Efficient removal of anionic and cationic dyes from an aqueous solution using pullulan-graft-polyacrylamide porous hydrogel. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 225, n. 11, 2014.

SÁNCHEZ-CANTÚ, M. et al. Innovative method for hydrocalumite-like compounds' preparation and their evaluation in the transesterification reaction. **Applied Clay Science**, v. 114, p. 509–516, 2015.

SANTOS, W. O. et al. Acid ammonium citrate as P extractor for fertilizers of varying solubility. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 43, p. 1–12, 2019.
SARMAH, D.; KARAK, N. Biodegradable superabsorbent hydrogel for water holding in soil and controlled-release fertilizer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 13, p. 1–12, 2020.

SATHISARAN, I.; BALASUBRAMANIAN, M. Physical characterization of chitosan/gelatin-alginate composite beads for controlled release of urea. **Heliyon**, v. 6, n. 11, p. e05495, 2020.

SCHACHTMAN, D. P.; REID, R. J.; AYLING, S. M. Phosphorus Uptake by Plants: From Soil to Cell. **Plant Physiology**, v. 116, n. 2, p. 447–453, 1998.
SEBASTIAN, S. et al. Layered Clay-Alginate Composites for the Adsorption of Anionic Dyes: A Biocompatible Solution for Water/Wastewater Treatment. **Journal of Water Resource and Protection**, v. 06, n. 03, p. 177–184, 2014.

SEGNI, R. et al. Hydrocalumite-type materials : 2 . Local order into 4) 0 . 5 \$ n H 2 O in temperature studied by X-ray " ssbauer spectroscopies absorption and Mo. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 67, p. 1043–1047, 2006.

SEMPEHO, S. I. et al. Meticulous Overview on the Controlled Release Fertilizers. **Advances in Chemistry**, v. 2014, p. 1–16, 28 ago. 2014.

SENGUPTA, S.; NAWAZ, T.; BEAUDRY, J. Nitrogen and Phosphorus Recovery from Wastewater. **Current Pollution Reports**, v. 1, n. 3, p. 155–166, 2015.

SHAN, L. et al. Fabrication and Use of Alginate-Based Cryogel Delivery Beads Loaded with Urea and Phosphates as Potential Carriers for Bioremediation.

Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 55, n. 28, p. 7655–7660, 2016.

SHAN, R. et al. Immobilization of Calcined Layered Double Hydroxide into Alginate Hydrogel Beads for PNP and PAP Removal: Kinetics, Isotherms, Thermodynamics, and Mechanism. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 229, n. 10, 2018.

SHAN, R. RAN et al. Adsorption of Cd(II) by Mg-Al-CO₃- and magnetic Fe₃O₄/Mg-Al-CO₃-layered double hydroxides: Kinetic, isothermal, thermodynamic and mechanistic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 299, p. 42–49, 2015.

SHAVIV, A. Plant response and environmental aspects as affected by rate and pattern of nitrogen release from controlled release N fertilizers. **Progress in Nitrogen Cycling Studies**, p. 285–291, 1996.

SHAVIV, A. Advances in Controlled Release of Fertilizers. **Advances in Agronomy**, v. 71, p. 1–49, 2001.

SHEN, Y. et al. Synthesis and characterization of double-network hydrogels based on sodium alginate and halloysite for slow release fertilizers. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 164, p. 557–565, 2020.

SHEN, Y. Z. et al. Modeling nutrient release from swelling polymer-coated urea. **Applied Engineering in Agriculture**, v. 31, n. 2, p. 247–254, 2015.

SHOJI, S. Innovative use of controlled availability fertilizers with high performance for intensive agriculture and environmental conservation. **Science in China. Series C, Life sciences / Chinese Academy of Sciences**, v. 48 Spec No, n. 912, p. 912–920, 2005.

SHOJI, S.; KANNO, H. Use of polyolefin-coated fertilizers for increasing fertilizer efficiency and reducing nitrate leaching and nitrous oxide emissions. **Fertilizer Research**, v. 39, n. 2, p. 147–152, 1994.

SIEPMANN, J.; PEPPAS, N. A. Higuchi equation: Derivation, applications, use and misuse. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 418, n. 1, p. 6–12, 2011.

SIEPMANN, J.; SIEGEL, R. A.; RATHBONE, M. J. **Fundamentals and Applications of Controlled Release Drug Delivery**. Boston, MA: Springer US, 2012.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems. **Pure and Applied Chemistry**, v. 54, n. 11, p. 2201–2218, 1982.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1 jan. 1985.

SING, K. S. W.; WILLIAMS, R. T. Physisorption hysteresis loops and the characterization of nanoporous materials. **Adsorption Science and Technology**, v. 22, n. 10, p. 773–782, 2004.

SITE, A. D. Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent \tilde{O}

Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants . A Review. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 30, n. 1, p. 187–439, 2001.

SOLDAT, D. J.; PETROVIC, A. M.; BARLOW, J. Turfgrass response to nitrogen sources with varying nitrogen release rates. **Acta Horticulturae**, n. 783, p. 453–462, fev. 2008.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. 2. ed. New York: Oxford University Press, 2008.

STANLEY, N.; MAHANTY, B. Preparation and characterization of biogenic CaCO₃-reinforced polyvinyl alcohol–alginate hydrogel as controlled-release urea formulation. **Polymer Bulletin**, v. 77, n. 2, p. 529–540, 2020.

STARUKH, G. M. Study of tetracycline adsorption by Zn-Al mixed oxides and layered double hydroxides. **Himia, Fizika ta Tehnologija Poverhni**, v. 6, n. 2, p. 169–178, 2015.

SWANSON, KRISTOPHER J. et al. **Ultra-Low Phosphorus Removal Pilot Study City of Mankato**. Mankato: [s.n.]. Disponível em: <<https://www.pca.state.mn.us/sites/default/files/wq-wwtp5-89.pdf>>.

TAMUNGANG, N. E. B. et al. Phosphorus adsorption isotherms in relation to soil characteristics of some selected volcanic affected soils of fombot in the west region of Cameroon. **International Journal of Soil Science**, v. 11, n. 2, p. 19–28, 2016.

TAN, K. H. **Principles of Soil Chemistry**. 4. ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2010.

TERLINGEN, J. G. A.; HOJJATIE, M.; CARNEY, F. **Review of Analytical Methods for Slow- and Controlled- Release Fertilizers**. Paris: International Fertilizer Industry Association (IFA), 2014.

THAKUR, S.; PANDEY, S.; AROTIBA, O. A. Development of a sodium alginate-based organic/inorganic superabsorbent composite hydrogel for adsorption of methylene blue. **Carbohydrate Polymers**, v. 153, p. 34–46, 2016.

THEISS, F. L.; AYOKO, G. A.; FROST, R. L. Synthesis of layered double hydroxides containing Mg²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺ and Al³⁺ layer cations by co-precipitation methods - A review. **Applied Surface Science**, v. 383, p. 200–213, 2016.

THOMAS, S.; DANIEL, S. **Layered Double Hydroxide Polymer Nanocomposites**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 2020.

TONG, Z. et al. Superabsorbent hydrogels as carriers for the controlled-release of urea: Experiments and a mathematical model describing the release rate. **Biosystems Engineering**, v. 102, n. 1, p. 44–50, 2009.

TORRES-DORANTE, L. O.; LAMMEL, J.; KUHLMANN, H. Use of a layered double hydroxide (LDH) to buffer nitrate in soil: Long-term nitrate exchange properties under cropping and fallow conditions. **Plant and Soil**, v. 315, n. 1–2, p. 257–272, 2009.

TÓTH, J. **Adsorption Theory, Modeling and Analysis**. 1. ed. Miskolc: Marcel Dekker, Inc., 2002.

TOTI, U. S.; AMINABHAVI, T. M. Different viscosity grade sodium alginate and modified sodium alginate membranes in pervaporation separation of water + acetic acid and water + isopropanol mixtures. v. 228, p. 199–208, 2004.

TRENKEL, M. E. **Slow and Controlled-Release and stabilized Fertilizers**. 2. ed. Paris: International Fertilizer Industry Association (IFA), 2010. v. 1

USKOKOVIC, D.; STEVANOVIC, M. Poly(lactide-co-glycolide)-based Micro and Nanoparticles for the Controlled Drug Delivery of Vitamins. **Current Nanoscience**, v. 5, n. 1, p. 1–14, 2009.

VREE, J. H. DE. **Outdoor microalgae production**. [s.l.] Wageningen University, 2016.

WANG, C. et al. Facile synthesis of Ca/Mg/Al/Fe layered double hydroxides using steelmaking slag as raw material. **Materials Letters**, v. 173, p. 115–118, 2016a.
WANG, G.; WANG, Y.; GAO, Z. Use of steel slag as a granular material: Volume expansion prediction and usability criteria. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, n. 1–3, p. 555–560, 2010.

WANG, J. et al. Preparation and characterization of controlled-release fertilizers coated with marine polysaccharide derivatives. **Chinese Journal of Oceanology and Limnology**, v. 35, n. 5, p. 1086–1093, 2017.

WANG, P. et al. Pore structure characterization for the Longmaxi and Niutitang shales in the Upper Yangtze Platform, South China: Evidence from focused ion beam–He ion microscopy, nano-computerized tomography and gas adsorption analysis. **Marine and Petroleum Geology**, v. 77, p. 1323–1337, 2016b.

WANG, S. et al. Preparation of sodium alginate-poly (vinyl alcohol) blend beads for base-triggered release of dinotefuran in *Spodoptera litera* midgut. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 202, n. July, p. 110935, 2020a.

WANG, T. et al. Polyvinyl Alcohol / Sodium Alginate Hydrogels Incorporated with Silver Nanoclusters via Green Tea Extract for Antibacterial Applications Polyvinyl Alcohol / Sodium Alginate Hydrogels Incorporated with Silver Nanoclusters via Green Tea Extract for Antibact. **Designed Monomers and Polymers**, v. 23, n. 1, p. 118–133, 2020b.

WANG, X.; ANDREWS, L. Infrared spectra of M(OH) (M = Mn, Fe, Co, Ni) molecules in solid argon and the character of first row transition metal hydroxide bonding. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, n. 33, p. 10035–10045, 2006.

WANG, Y. et al. κ -Carrageenan-sodium alginate beads and superabsorbent coated nitrogen fertilizer with slow-release, water-retention, and anticompaction properties. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 3, p. 1413–1422, 2012.

WEI, H. et al. International Journal of Biological Macromolecules Preparation and characterization of slow-release and water-retention fertilizer based on starch and halloysite. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 133, p. 1210–1218, 2019a.

WEI, X. et al. **Role of controlled and slow release fertilizers in fruit crop nutrition**. [s.l.] Elsevier Inc., 2019b. v. 2014.

WESTWATER, J. W.; DRICKAMER, H. G. **The Mathematics of Diffusion**. 2. ed. Oxford, UK: Clarendon Press, 1975.

WHITE, B. et al. Effect of silicate slag application on wheat grown under two nitrogen rates. **Plants**, v. 6, n. 4, p. 1–14, 2017.

WORCH, E. **Adsorption Technology in Water Treatment**. 1. ed. Dresden: [s.n.].

WU, M. et al. High-sulfur capacity and regenerable Zn-based sorbents derived from layered double hydroxide for hot coal gas desulfurization. **Journal of Hazardous Materials**, v. 360, n. July, p. 391–401, 2018.

WU, Y. et al. Effective removal of pyrophosphate by Ca-Fe-LDH and its mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 179, p. 72–79, 2012.

YAN, H. et al. Phosphorus recovery through adsorption by layered double hydroxide nano-composites and transfer into a struvite-like fertilizer. **Water Research**, v. 145, p. 721–730, 2018.

YAN, K.; WU, G.; JIN, W. Recent Advances in the Synthesis of Layered, Double-Hydroxide-Based Materials and Their Applications in Hydrogen and Oxygen Evolution. **Energy Technology**, v. 4, n. 3, p. 354–368, 2016.

YANG, L. et al. Characteristics of nitrate removal from aqueous solution by modified steel slag. **Water (Switzerland)**, v. 9, n. 10, 2017.

YI, H. et al. An Overview of Utilization of Steel Slag. **Procedia Environmental Sciences**, v. 16, p. 791–801, 2012.

YI, X. et al. Ecotoxicology and Environmental Safety Graphene oxide encapsulated polyvinyl alcohol / sodium alginate hydrogel microspheres for Cu (II) and U (VI) removal. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 158, n. April, p. 309–318, 2018.

YILDIRIM, I. Z.; PREZZI, M. Chemical, mineralogical, and morphological properties of steel slag. **Advances in Civil Engineering**, v. 2011, 2011.

YILDIZ, E. Phosphate removal from water by fly ash using crossflow microfiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 35, n. 3, p. 241–252, 2004.

YOUNG, R. D.; WESTFALL, D. G.; COLLIVER, G. W. Production, Marketing, and Use. In: O.P. ENGELSTAD (Ed.). **Fertiliser Technology and Use**. Madison: Soil

Science Society of America, 1985. p. 323–376.

YOUSIF, M.; SRACEK, O. An overview of phosphate rocks and their mining impact on groundwater, Eastern Desert, Egypt. **Arabian Journal of Geosciences**, v. 9, n. 16, 2016.

YU, Y.; ZHANG, G.; YE, L. Preparation and adsorption mechanism of polyvinyl alcohol / graphene oxide-sodium alginate nanocomposite hydrogel with high Pb (II) adsorption capacity. v. 47318, n. li, p. 1–12, 2019.

YUAN, G. An organoclay formula for the slow release of soluble compounds. **Applied Clay Science**, v. 100, n. C, p. 84–87, 2014.

YUAN, G. D. et al. **Clays and Clay Minerals for Pollution Control**. 2. ed. [s.l.] Copyright © 2013, 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved., 2013. v. 5

ZHANG, H. et al. Demineralized Bone Matrix Carriers and their Clinical Applications: An Overview. **Orthopaedic Surgery**, v. 11, n. 5, p. 725–737, 2019.

ZHANG, J.; MATSUURA, H.; TSUKIHASHI, F. **Processes for Recycling**. [s.l.] Elsevier Ltd., 2014. v. 3

ZHANG, M. et al. Layered double hydroxide-carbon dot composite: High-performance adsorbent for removal of anionic organic dye. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 22, p. 20225–20233, 2014.

ZHONG, P.; QIU, X.; CHEN, J. Removal of bisphenol A using Mg-Al-layer double hydroxide and Mg-Al calined layer double hydroxide. **Separation Science and Technology**, v. 0, n. 0, p. 1–12, 2019.

ZHOU, J. et al. Novel hollow microspheres of hierarchical zinc-aluminum layered double hydroxides and their enhanced adsorption capacity for phosphate in water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 3, p. 1114–1121, 2011.