



HAL
open science

Development of potential slow release sustainable fertilizers from natural and synthetic lamellar matrices and soluble phosphates

Roger Borges

► **To cite this version:**

Roger Borges. Development of potential slow release sustainable fertilizers from natural and synthetic lamellar matrices and soluble phosphates. Material chemistry. Université Clermont Auvergne [2017-2020]; Universidade federal do Paraná (Brésil), 2018. English. NNT : 2018CLFAC010 . tel-01843049

HAL Id: tel-01843049

<https://theses.hal.science/tel-01843049>

Submitted on 18 Jul 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ED SF n°
d'ordre :

UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE
ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Chimie

Par « **BORGES Roger** »

Master

**Development of potential slow release sustainable fertilizers from
natural and synthetic lamellar matrices and soluble phosphates**

Soutenue publiquement le 16 Février 2018, devant la commission d'examen.

Président : **Shirley Nakagaki** (Professeure Université Fédéral du Parana)
Rapporteurs : **Christian Ruby** (Professeur Université de Lorraine)
Alexandre Leitao (Professeur Université Fédéral de Juiz de
Fora)
Examineur : **Claude Forano** (Professeur Université Clermont Auvergne)
Directeurs de thèses : **Fernando Wypych** (Professeur Université Fédéral du Parana)
Vanessa Prevot (Directrice de recherche, CNRS, UCA)

Desenvolvimento de potenciais fertilizantes sustentáveis de liberação lenta a partir da ativação mecanoquímica de matrizes lamelares naturais ou sintéticas e monohidrogeno fosfato de potássio.

Tese de doutorado, em cotutela, apresentado à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química e l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, da Universidade Federal do Paraná (UFPR) e Université Clermont Auvergne, respectivamente.

Orientador (Brasil): Prof. Dr. Fernando Wypych

Orientadora (França): Dr.^a Vanessa Prévot

Área de concentração: Química Inorgânica

CURITIBA

2018

AGRADECIMENTOS

À Inteligência Suprema e causa primária de todas as coisas.

Aos meus pais Marliza e José Geraldo pelo apoio incondicional e exemplo de vida.

Ao meu irmão João Henrique Borges.

Ao professor Dr. Fernando Wypych pela orientação e pelo trabalho conjunto no desenvolvido de uma série de estudos ao longo de sete anos.

Aos professores Dr. Claude Forano e Dra. Vanessa Prévot por aceitarem me orientar durante o período do doutorado na França bem como posteriormente com a cotutela.

À Matilte Halma por toda ajuda na França.

Aos amigos e colegas do LAQMA Suélen Crevelim, Kamila Colombo, Karen Mary Mantovani, Liliam Amaral, Ravena Maia, Silvia Jaeger e demais pela paciência, ajuda e companheirismo.

Aos meus amigos e colegas do Departamento de Química da UFPR. Em especial Patrícia Appelt, Jaqueline Pazinato e Edione Canzi.

À professora Dra. Shirley Nakagaki por ter me acompanhando desde o início do doutorado avaliando meus relatórios anuais e inclusive minha qualificação.

Ao professor Dr. Marco Tadeu Grassi e à Loana Mara Baika pela colaboração com as medidas de ICP EOS.

Ao professor Dr. Andersson Barison e à Livia Macêdo Dutra pela colaboração com as medidas de RMN MAS.

À Votorantim cimentos e à Waleska Barbosa pela colaboração com os ensaios envolvendo o moinho Herzog.

Aos técnicos da UCA Rodophe Thiroaurd, Nathalie Gaillard, Elodie Petit.

Ao CME – Centro de microscopia eletrônica pela realização das medidas de MEV, MET e EDS.

À UFPR e a UCA pela estrutura física.

Ao apoio financeiro do CNPq, CAPES e FINEP.

À CAPES PDSE pela bolsa de pós de doutorado sanduíche.

E agora, matéria desgraçada

Satura banque funesto microbiótico.

Dissolvesse em paz aos seus semelhantes.

Latente. Aguarda a formação de nova molécula,

Compondo o caos em matéria bruta.

RESUMO:

O presente trabalho descreve o desenvolvimento de fertilizantes de liberação lenta a partir de ativação mecanoquímica de misturas de matrizes lamelares naturais (montmorilonita, talco, crisotila) ou sintéticas (Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) MgAl e MgFe) com monohidrogeno fosfato de potássio. Este sal é utilizado na agricultura como fertilizante convencional e é altamente solúvel em solução aquosa, o que implica em grandes perdas devido a processos de lixiviação ou até mesmo fixação no solo, impossibilitando em todos os casos a utilização dos nutrientes para as plantas. Devido a estas características, existe a necessidade da aplicação de grandes quantidades destes produtos na agricultura. Portanto a idéia principal é obter o controle do fornecimento tanto dos elementos que compõem o sal quanto dos elementos constituintes das matrizes lamelares, e com isso, diminuir custos com adubação exacerbada potencializando a utilização dos produtos alterando a solubilidade dos íons envolvidos. A metodologia adotada consiste basicamente na moagem dos reagentes variando as condições de processamento, este processo é descrito como ativação mecanoquímica, e na presente tese utilizou-se de forças de atrito e fricção como fonte de energia mecânica. Como reatores têm os moinhos, que de acordo com suas características intrínsecas possibilitando o estudo sistemático da moagem em diversas situações. No presente estudo foram utilizados três diferentes moinhos: Moinho de zircônia, moinho de bolas de alta energia, e moinho Herzog. Para todos os três moinhos há uma forte influência do tempo de moagem e razão molar dos reagentes submetidos à moagem, além disso, para o moinho de bolas de alta energia observa-se também que a rotação pode influenciar muito no produto formado. Na caracterização das amostras, foram utilizadas diversas técnicas de acordo com a necessidade de cada uma das partes desta tese. No entanto, as técnicas de DRXP, MEV/EDS e RMN MAS mostraram-se altamente importantes para acompanhamento e verificação da efetiva ativação mecanoquímica. A DRXP permitiu observar a manutenção da estrutura ou a amorfização dos precursores ou ainda formação de fase cristalina distintas. MEV/EDS permitiu investigar mudanças no tamanho das partículas e no desaparecimento de morfologia ordenada, após a ativação mecanoquímica ou ainda a formação de partículas com morfologias distintas e de composição química distinta. E, as medidas de RMN permitiram observar mudanças nos ambientes químicos envolvidos, sugerindo a formação de compostos metaestáveis entre metais provenientes das matrizes lamelares potássio, fósforo e oxigênio, além de outros possíveis compostos como produtos. Após comprovada a ativação mecanoquímica, nos ensaios de liberação dos nutrientes observou-se para todas as matrizes analisadas comportamento lento de liberação. O percentual de liberação pode ser influenciado pela composição química das matrizes de partida, uma vez que cada uma pode produzir produtos semelhantes e distintos, por exemplo, SiO_2 a partir dos argilominerais, sendo o silício ausente nos hidróxidos duplos lamelares. Além disso, as condições de moagem influenciam fortemente não só a formação de produtos diferenciados como também o percentual de liberação. Destacando, por fim, o potencial industrial de todos os materiais produzidos, pois a metodologia pode ser adaptada para moinhos maiores, tais como o moinho Herzog que inclusive demanda tempos de moagem reduzidos, e ainda os precursores utilizados são de modo geral de baixo custo.

PALAVRAS-CHAVE:

Fertilizantes de liberação lenta, macronutrientes primários, montmorilonita, talco, crisotila, hidróxidos duplos lamelares, fosfatos solúveis, ativação mecanoquímica.

ABSTRACT:

The present work describes the development of slow release fertilizers from the mechanochemical activation of mixtures of natural (montmorillonite, talc, chrysotile) or synthetic (Lamellar Double Hydroxides (HDL) MgAl and MgFe) lamellar matrix mixtures with potassium monohydrogen phosphate. This salt is used in agriculture as a conventional fertilizer and is highly soluble in aqueous solution, which implies in large losses due to leaching processes, or even fixation in the soil, making it impossible in all cases to use the nutrients for the plants. Due to these characteristics, there is a need to apply large quantities of these products in agriculture. Therefore, the main idea is to control the supply of both the elements that make up the salt and the constituent elements of the lamellar matrices, and with this, reduce costs with exacerbated fertilization, potentiating the use of the products, altering the solubility of the ions involved. The methodology used basically consists of the milling of the reagents varying the processing conditions, this process is described as a mechanochemical activation, and in the present thesis was used friction and friction forces as a source of mechanical energy. As reactors the mills, according to their intrinsic characteristics it is possible the systematic study of grinding in various situations. In the present study three different mills were used: zirconia mill, high energy ball mill, and Herzog mill. For all three mills there is a strong influence of the grinding time and molar ratio of the reactants submitted to milling; in addition, for the high energy ball mill it is also seen that the rotation can greatly influence the formed product. In the characterization of the samples, several techniques were used according to the need of each part of this thesis. However, the techniques of XRD, SEM / EDX and MAS NMR proved to be highly important for the monitoring and verification of the effective mechano-chemical activation. The DRXP allowed to observe the maintenance of the structure or amorphization of the precursors or even formation of different crystalline phase, SEM/EDX allowed to investigate changes in particle size and in the disappearance of orderly morphology, after the mechanochemical activation or the formation of particles with distinct morphologies and different chemical composition. And, the NMR measurements allowed to observe changes in the chemical environments involved, suggesting the formation of metastable compounds between metals from the lamellar matrices potassium, phosphorus and oxygen, as well as other possible compounds as products. After the mechanochemical activation, in the nutrient release assays, the slow release behavior was observed for all the matrices analyzed. The release rate can be influenced by the chemical composition of the starting matrices, since each matrix can produce similar and distinct products, for example, SiO₂ from the clay minerals, the silicon being absent in the lamellar double hydroxides. In addition, the grinding conditions strongly influence not only the formation of differentiated products but also the percentage of release. Finally, the industrial potential of all the materials produced is highlighted, since the methodology can be adapted to larger mills, such as the Herzog mill, which also requires reduced milling times, and the precursors used are generally low cost.

KEYWORDS:

Slow release fertilizers, primary macronutrients, montmorillonite, talc, chrysotile, HDL, soluble phosphates, mechanochemical activation.

LISTA DE ABREVIÇÕES

BET - isortermas Brunauer, Emmett e Taller

CMC – Carboximetilcelulose

DRIFT - Infravermelho por Refletância Difusa

DRXP – Difração de Raios X método do Pó

DTG – Derivada da curva de Análise termogravimétrica

EDS - Espectroscopia de raios X por Dispersão em Energia

EPR – Ressonância Paramagnética Eletrônica

FTIR – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com Transformada de Fourier

HDL – Hidróxido Duplo Lamelar

HSDL - Hidroxissal Duplo Lamelar

ICP EOS - Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

MET – Microscopia Eletrônicas de Trasmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MMT – Montmorilonita

RMN MAS – Ressonância Magnética Nuclear, Magic-Angle Spinning

SAED - Difração de Elétrons em Área Seleccionada

TGA – Análise Termogravimétrica

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Quadro demonstrativo da fertilidade do solo brasileiro, (fonte: IBGE, elaborado por MBAgro).....	19
Figura 2- Ilustração de produção de alguns fertilizantes (adaptado de: http://www.ebah.com.br/content/ABAAAA3-AAH/aula-fertilizantes).	20
Figura 3- Ilustração comparativa entre o fertilizante convencional e de liberação lenta (adaptado de: http://www.greenlifefert.com/our-technology/how-it-works/).	21
Figura 4- Ilustração da estrutura de caulinita intercalada com ureia em visão lateral. (adaptado de Fukamachi, 2007).....	24
Figura 5- Layout geral da parte interna do moinho (a) e seção horizontal de um jarro de moagem (b).....	26
Figura 6- Representação esquemática da estrutura da Montmorilonita (a), do talco (b) e da crisotila (c). (adaptado de: http://mineralogiaequimicadosolo.blogspot.com.br).....	27
Figura 7- Descrição simplificada do processo de dessilicação da pirofilita.	28
Figura 8- Representação de trocas iônicas interlamelares, (adaptado de Silva 2012).....	30
Figura 9- Ilustração da síntese de HDL por co-precipitação.	34
Figura 10- Moinho planetário de zircônia.	34
Figura 11- Moinho de bolas de alta energia. Adaptado de http://www.directindustry.com/pt/prod/fritsch-gmbh-milling-and-sizing/product-15376-350473.html	37
Figura 12- Moinho Herzog: visão geral do equipamento (A), câmara interna do moinho (B) e vasos compatíveis com o moinho (C). adaptado de: http://www.herzog-maschinenfabrik.de/us/produkte/muehlen/hsm-100-hsm-250/	37
Figura 13- Ilustração do processo de liberação dos nutrientes.	39
Figura 14- Difratogramas de raios X dos materiais resultantes do planejamento fatorial 2 ² envolvendo MMT e K ₂ HPO ₄	42
Figura 15- Difratogramas de raios X dos materiais resultantes do planejamento fatorial 2 ² envolvendo talco e K ₂ HPO ₄	43

Figura 16- Espectros de FTIR dos materiais resultantes do planejamento fatorial 2 ² envolvendo MMT e K ₂ HPO ₄	43
Figura 17- Espectros de FTIR dos materiais resultantes do planejamento fatorial 2 ² envolvendo talco e monohidrogeno fosfato de potássio(A); espectros em triplicata da amostra MZTa1 pelo método da pastilha de KBr (B); espectro da amostra MZTa1 pelo método de DRIFT (C).	44
Figura 18- Ensaio de liberação padrão dos materiais resultantes do sistema MMT: K ₂ HPO ₄ em 1 hora (A) e em 168 horas (B).	45
Figura 19- Ensaio de liberação dos materiais resultantes do sistema talco/K ₂ HPO ₄ em 1 hora (A) e 168 horas (B).....	46
Figura 20- Influência das condições físico-químicas na liberação de nutrientes do sistema MMT/K ₂ HPO ₄ em 1 hora (A) e 168 horas (B).....	49
Figura 21- Influência das condições físico-químicas na liberação de nutrientes do sistema talco/K ₂ HPO ₄ após 1 hora (A) e 168 horas (B).....	50
Figura 22- Difractogramas de raios X do K ₂ HPO ₄ (a), MMT (b), MMT / K ₂ HPO ₄ moído (c), Talco (d), Talco/K ₂ HPO ₄ moído (e).....	52
Figura 23- Difractogramas de raios X do fosfato de potássio (a) e após moagem por 3 h (b), 6 h (c) e 9 h (d).	53
Figura 24- Espectros de FTIR do K ₂ HPO ₄ (a), MMT (b), MMT/ K ₂ HPO ₄ moído (c), Talco (d), Talco/ K ₂ HPO ₄ moído (e).....	53
Figura 25- Espectros de ²⁷ Al RMN MAS da MMT (Aa) e MMT/K ₂ HPO ₄ moídos (Ab); (B) ²⁹ Si RMN MAS para a M MT (Ba), MMT/K ₂ HPO ₄ moído (Bb), Talco (Bc) e Talco/K ₂ HPO ₄ moído (Bd); (C) ³¹ P RMN MAS para o K ₂ HPO ₄ (Ca), MMT/K ₂ HPO ₄ moído (Cb) e Talco/K ₂ HPO ₄ moído(Cc).	54
Figura 26- Curvas de TGA da MMT/K ₂ HPO ₄ moído (b), MMT (b), talc/ K ₂ HPO ₄ moído (c), K ₂ HPO ₄ (d), talco (e).....	55
Figura 27- Imagens de MEV da MMT (A), talco (B), K ₂ HPO ₄ (C), MMT/K ₂ HPO ₄ moído (D), talc/K ₂ HPO ₄ moído (E).	56
Figura 28- Curvas de liberação de P e K para os sistemas: MMT/ K ₂ HPO ₄ (A) e talco/ K ₂ HPO ₄ (B).	57

Figura 29- Difractogramas de raios X dos resíduos sólidos resultantes das amostras: MMT/K ₂ HPO ₄ após 30 min (a), MMT/K ₂ HPO ₄ após 31 dias (b), Talco/ K ₂ HPO ₄ após 30 min (c), Talco/ K ₂ HPO ₄ após 7dias (d) e Talco/ K ₂ HPO ₄ após 31 dias (e).	61
Figura 30- Espectros de FTIR dos resíduos sólidos resultantes das amostras: da MMT/ K ₂ HPO ₄ após 30 min (a), MMT/ K ₂ HPO ₄ após 31 dias (b), Talco/ K ₂ HPO ₄ após 30 min (c), Talco/ K ₂ HPO ₄ após 7dias (d) e Talco/K ₂ HPO ₄ após 31 dias (e).	62
Figura 31- Espectros de RMN MAS dos resíduos sólidos derivados das amostras: ²⁷ Al MMT/K ₂ HPO ₄ após 30 min (Aa) e após 31 dias (Ab); ²⁹ Si MMT/ K ₂ HPO ₄ após 30 min (Ba) e após 31 dias (Bb), Talco/ K ₂ HPO ₄ após 30 min (Bc), após 7 dias (Bd) e após 31 dias (Be). ³¹ P MMT/ K ₂ HPO ₄ após 30 min (Ca) após 31 dias (Cb), Talco/ K ₂ HPO ₄ após 30 min (Cc), após 7 dias (Cd) e após 31 dias (Ce).	63
Figura 32- Imagens de MEV dos resíduos sólidos resultantes das amostras: MMT/K ₂ HPO ₄ após 30 min (A), após 31 dias (B), talco/K ₂ HPO ₄ após 30 min (C), após 7 dias (D) e após 31 dias (E).	64
Figura 33- Análises de EDS para o resíduo sólido derivado da amostra talco/K ₂ HPO ₄ , após 7 dias.	64
Figura 34- Possíveis reações envolvidas para o sistema MMT /K ₂ HPO ₄	65
Figura 35- Possíveis reações envolvidas para o sistema Talco /K ₂ HPO ₄	66
Figura 36- Difractogramas de raios X dos materiais resultantes do sistema crisotila/K ₂ HPO ₄ , moídos no moinho Z (A), moinho HE (B) e ZC2 ou HEC4 tratados a 100 °C (C). * - K estruvita; Gt - Goetita; Ht - Hematita; Hr - Hornblenda; D - Dittmarita.	68
Figura 37- Imagens de MEV dos materiais: crisotila (A), K ₂ HPO ₄ (B), ZC1 (C), ZC2 (D) e ZC3 (E).	69
Figura 38- Imagens de MEV das amostras HEC4 (A,A'), HEC6 (B,B'), HEC7 (C,C') e HEC8 (D), respectivamente. Estruvita potássica indicada por um *.	70
Figura 39- Curvas de TGA dos materiais resultantes do sistema crisotila/K ₂ HPO ₄ , moídas no moinho Z (A) e no moinho HE (B).	71
Figura 40- Liberação de nutrientes após 1 h (A) e 168 h (B) dos materiais resultantes do sistema crisotila/K ₂ HPO ₄ , moídos no moinho Z.	72

Figura 41- Liberação de nutrientes após 1 h (A) e 168 h (B) dos materiais resultantes do sistema crisotila/ K_2HPO_4 , moídas no moinho HE.	73
Figura 42- Difractogramas de raios X dos resíduos sólidos dos materiais resultantes do sistema crisotila/ K_2HPO_4 , moídos no moinho Z (A) após liberação: ZC1 1 h (Aa) e 168 h (Ab); ZC2 1 h (Ac) e 168 h (Ad); moinho HE (B) após liberação: HEC4 1h (Ba) e 168h (Bc), HEC7 1h (Bc) e 168h (Bd); HEC8 1 h (Be) e 168 h (Bf). Estruvita de potássio indicada por (*).....	74
Figure 43- Imagens de MEV dos resíduos sólidos das amostras derivadas do sistema crisotila/ K_2HPO_4 : ZC2 após 168 h de liberação (A, A'), HEC4 após 1 h (B) e depois de 168 h de liberação (C) e HEC8 após 168 h de liberação (D). Estruvita de potássio indicada por (*).....	75
Figure 44- Imagens de MET da amostra HEC4 após 1h de liberação (A) e ZC2 após 7h de liberação (C) e seus respectivos espectros de SAED (B e D).	76
Figura 45- Difractogramas de raios X dos materiais resultantes das moagens envolvendo telha de fibrocimento (FC) isolada e com K_2HPO_4	77
Figura 46- Imagens de MEV para: telha sem tratamento (A,A'); telha moída por 4 min (B,B'); telha moída por 16 min (C,C') e telha moída por 16 min com K_2HPO_4 (D,D').....	78
Figura 47- Imagens de MET para: telha sem tratamento (A,A'); telha moída por 4 min (B,B'); telha moída por 16 min (C,C').....	79
Figura 48- Ensaio de correção de pH em água deionizada (a, b) e em solução diluída de ácido acético (c, d).....	80
Figura 49- Difractogramas de raios X das amostras: HDL MgAl (a), HDL MgAl calcinado (b), MgAl calcinado / K_2HPO_4 (c), HDL MgFe (d), HDL MgFe calcinado (e), MgFe calcinado / K_2HPO_4 (f) e K_2HPO_4 (g)	82
Figura 50- Imagens de MEV para as amostras: MgAl (A), MgFe (B), K_2HPO_4 (C), MgAl calcinado (D), MgFe calcinado (E), MgAl calcinado / K_2HPO_4 moído (F) e MgFe calcinado / K_2HPO_4 moído)......	83
Figura 51- Espectros de RMN do ^{27}Al nas amostras MgAl (Aa), MgAl - calcinado / K_2HPO_4 (Ab) e espectros de RMN do ^{31}P nas amostras K_2HPO_4 (Ba), MgAl - calcinado / K_2HPO_4 (Bb).....	84

Figura 52- Ensaio de liberação de fosfato a 1 hora e 168 horas para as amostras derivadas dos sistemas $Mg_2Al(OH)_6(CO_3).2.5H_2O/K_2HPO_4$ (A) e $Mg_2Fe(OH)_6(CO_3).3H_2O/K_2HPO_4$ (B) calcinados a 200° C (a), 300° C (b), 400° C (c) e 500° C (d).....	85
Figura 53- Análise do efeito das condições de moagem sobre a percentagem de liberação de fosfato para as amostras MgAl - calcinado/ K_2HPO_4 (A) e MgFe - calcinado/ K_2HPO_4 (B). Códigos das amostras de acordo com a Tabela 5.....	85
Figura 54- Ensaio de liberação para MgAl – calcinado / K_2HPO_4 (A, B) e MgFe – calcinado / K_2HPO_4 (C, D).....	86
Figura 55- Linearização da equação de Arrhenius para obtenção da energia de ativação e fator pré-exponencial.....	89
Figura 56- Difractogramas de raios X dos resíduos sólidos obtidos dos sistemas MgAl - calcinado/ K_2HPO_4 após 1h (a) e 168h (b) e MgFe – calcinado/ K_2HPO_4 após 30 minutos (a) e 168h (b).....	90
Figura 57- Imagens de MEV dos resíduos resultantes dos sistemas MgAl - calcinado/ K_2HPO_4 após 1h (A) e 168h (B), também de resíduos MgFe - calcinado/ K_2HPO_4 após 30 minutos (C) e 168h (D).....	91
Figura 58- Análise de mapeamento por EDX do resíduo MgAl - calcinado/ K_2HPO_4 após 30 minutos.....	91
Figura 59- Análise de mapeamento por EDX do resíduo MgFe - calcinado / K_2HPO_4 após 30 minutos.....	92
Figura 60- Espectros de RMN de ^{27}Al dos resíduos sólidos resultantes dos sistemas MgAl - calcinado/ K_2HPO_4 após 30 min (Aa), 7 dias (Ab) e após 31 dias (Ac) e espectros de RMN de ^{31}P dos sistemas MgAl - calcinado/ K_2HPO_4 após 30 min (Ba), 7 dias (Bb) e após 31 dias (Bc).....	93
Figura 61- Possíveis reações envolvidas para os sistemas HDL / K_2HPO_4	93
Figura 62- Difractogramas de raios x dos materiais resultandos dos experimentos envolvendo CMC.....	94
Figura 63- Imagens de MEV da CMC in natura (A), amostra HFC2 (B) e amostra HFC4 (C).....	95
Figura 64- Curvas de liberação para P e K da amostra HFC2 (a,b) e da amostra HFC4 (c,d).....	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Planejamento fatorial 2^2 das condições de moagem do sistema montmorilonita/ K_2HPO_4	35
Tabela 2- Planejamento fatorial 2^2 das condições de moagem do sistema Talco/ K_2HPO_4	35
Tabela 3- Planejamento fatorial 2^3 das condições de moagem do sistema Crisotila/ K_2HPO_4 em moinho Z.....	36
Tabela 4- Planejamento fatorial 2^3 das condições de moagem do sistema Crisotila/ K_2HPO_4 em moinho HE.....	36
Tabela 5- Planejamento fatorial 2^2 das condições de moagem do sistema HDL / K_2HPO_4	38
Tabela 6- Descrição dos três métodos utilizados para incorporação de C MC nos sistemas.....	38
Tabela 7- Planejamento fatorial 2^3 para os sistemas (montmorilonita ou talco) com K_2HPO_4	40
Tabela 8- Ensaio de liberação dos nutrientes, dos materiais derivados do sistema MMT/ K_2HPO_4	46
Tabela 9- Ensaio de liberação de nutrientes dos materiais do sistema talco/ K_2HPO_4	47
Tabela 10- Análise de variância (anova) para os dados experimentais de liberação de potássio em 168 horas, dos materiais obtidos do sistema MMT/ K_2HPO_4	48
Tabela 11- Análise de variância (anova) para os dados experimentais de liberação de potássio em 1 hora, dos materiais envolvendo o planejamento fatorial do sistema Talco/ K_2HPO_4	48
Tabela 12- Influência das condições físico-químicas na liberação dos nutrientes do sistema MMT/ K_2HPO_4	50
Tabela 13- Influência das condições físico-químicas na liberação de nutrientes dos materiais resultantes do sistema talco/ K_2HPO_4 . Códigos de acordo com materiais e métodos.....	51
Tabela 14- Análise de variância (anova) dos dados experimentais para a variação de liberação do fósforo liberado entre 1 h e 168 h dos materiais resultantes do sistema MMT / K_2HPO_4	51

Tabela 15- Análise de variância (anova) para os dados experimentais para a variação do fósforo liberado entre 1 h e 168 h dos materiais resultantes do sistema Talco/K ₂ HPO ₄ ..	52
Tabela 16- Liberação de mg dos materiais resultantes do sistema MMT / K ₂ HPO ₄	58
Tabela 17- Liberação de mg dos materiais resultantes do sistema Talco/K ₂ HPO ₄	59
Tabela 18- Fórmulas matemáticas dos modelos cinéticos utilizados.....	59
Tabela 19- Modelo cinético de difusão intraparticular para liberação de P.....	60
Tabela 20- Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para liberação de K.....	60
Tabela 11- Distâncias interplanares do ditmarite obtidas pela DRXP e SAED (*).....	76
Tabela 22- Percentual de liberação após ensaios de correção de pH.....	80
Tabela 23- Estudo cinético para o sistema MgAl – calcinado/K ₂ HPO ₄	87
Tabela 24- Estudo cinético para o sistema MgFe – calcinado/K ₂ HPO ₄	87
Tabela 25- Valores obtidos para fator pré-exponencial (A) e energia de ativação (Ea)..	89
Tabela 26- Porcentagem de liberação dos elementos para amostras envolvendo MgAl – calcinado, K ₂ HPO ₄ e CMC.....	96
Tabela 1- Porcentagem de liberação dos elementos para amostras envolvendo MgFe – calcinado, K ₂ HPO ₄ e CMC.....	97

Sumário

1.1 Introdução teórica.....	18
2. Objetivo geral.....	33
2.1 Objetivos específicos.....	33
3. Materiais e métodos.....	33
3.1 Síntese dos HDL	33
3.2 Moagem	34
3.2.1 Sistema argilomineral (Montmorilonita ou talco): K_2HPO_4	34
3.2.2 Sistema argilomineral (Crisotila): K_2HPO_4	35
3.2.3 Sistema HDL/ K_2HPO_4	38
3.3 Estudos de liberação de nutrientes (Fósforo, Potássio e Magnésio).....	39
3.3.1 Sistema de Montmorilonita ou talco: K_2HPO_4	39
3.3.2 sistemas de crisotila : K_2HPO_4	40
3.3.3 Sistema HDL : K_2HPO_4	40
3.4 Verificação da influência do fibrocimento tratado no pH de soluções.	41
4. Caracterizações	41
5. Resultados e discussão	41
PARTE 1 – Argilominerais naturais.....	41
Seção 1 - Matrizes contendo K_2HPO_4 com montmorilonita(MMT) ou talco.....	42
5.1 Resultados para otimização de condições de moagem e/ou condições físico-químicas do meio de liberação.....	42
5.2 Resultados de caracterização das amostras otimizadas	52
5.2 Resultados dos ensaios de liberação/dessorção dos nutrientes e estudo cinético ..	57

5.3 Resultados de caracterização dos resíduos sólidos do processo de liberação/dessorção	60
5.4 Conclusões parciais	66
Seção 2 - Matrizes contendo K_2HPO_4 com crisotila ou fibrocimento.....	67
5.1 Resultados de caracterização das amostras	67
5.2 Resultados dos ensaios de liberação/dessorção dos nutrientes	72
5.3 Resultados de caracterização dos resíduos sólidos do processo de liberação/dessorção	74
5.4 Resultados de caracterização dos ensaios de moagem envolvendo telha de fibrocimento.....	77
5.5 Resultados da análise da aplicabilidade na correção de pH e testes pontuais de liberação dos nutrientes	79
5.6 Conclusões parciais	81
PARTE 2 – Hidróxidos duplos lamelares (HDL).....	82
5. Resultados e discussão	82
5.1 Resultados de caracterização das amostras	82
5.2 Resultados dos ensaios de liberação / dessorção dos nutrientes e estudo cinético e termodinâmico.....	84
5.5. Resultados de caracterização dos ensaios envolvendo a incorporação de CMC ..	94
5.6 Resultados dos ensaios de liberação / dessorção dos nutrientes e estudo cinético envolvendo a incorporação de CMC	95
5.7 Conclusões parciais	98
6. Conclusão geral	99
Referências bibliográficas	101
Anexo I (Disciplinas)	108
Anexo II (Produção científica)	108
Anexo III (Descrição técnicas das caracterizações).....	110

Introduction.....	5
Theoretical introduction.....	6
General Objective	5
Specific objectives	19
Part 1, studies involving montmorillonite, talc and chrysotile.....	21
Solid-state mechanochemical activation of talc and montmorillonite: structure, redox reactions and magnetic defects.	Erreur ! Signet non défini.
Design and kinetic study of new sustainable slow-release fertilizers obtained by mechanochemical activation of clay minerals and potassium monohydrogen phosphate.	37
Mechanochemical conversion of chrysotile/ K_2HPO_4 mixtures into potential sustainable and environmentally friendly slow-release fertilizers.	59
Potential sustainable slow-release fertilizers obtained by mechanochemical activation of layered double hydroxides and K_2HPO_4	77
General conclusion	105
Courses	107
Scientific production.....	107

1. Introdução

No que diz respeito à nutrição das plantas, novos produtos ou métodos para melhorar a gestão de nutrientes tornaram-se cada vez mais importantes para a resiliência ambiental. Atualmente atenção tem sido voltada para o desenvolvimento de fertilizantes ecologicamente corretos, ou seja, que garantam a eficiência como nutriente sem agredir o meio ambiente. Para tal fim é que se busca o desenvolvimento de fertilizantes de liberação lenta e/ou controlada, evitando consideravelmente a poluição de mananciais de águas e rios pelo acúmulo de nutrientes lixiviados de culturas agrícolas, assim como potenciais emissões atmosféricas. Tais produtos são desenvolvidos de maneira a atrasar a liberação de espécies ou íons no solo, que muitas vezes se apresentam de modo imediato, e isso implica em um maior tempo de residência dos nutrientes em camadas disponíveis para plantas, o que garante o bom desenvolvimento das mesmas.

Há uma diversidade de estudos relacionados com a produção ou análise deste tipo de fertilizantes, no entanto, no presente projeto pretende-se obter este tipo de produto a partir de ativação mecanoquímica de matrizes lamelares; ou seja, argilominerais (trocadores catiônicos ou não) ou compostos lamelares sintéticos como é o caso dos hidróxidos duplos lamelares (HDL); com monohidrogeno fosfato de potássio (K_2HPO_4).

A ativação mecanoquímica usada consiste basicamente em moer os materiais lamelares (insolúveis), os quais possuem em sua estrutura elementos essenciais para os vegetais (tais como Mg, Fe, Mn e Si) com monohidrogeno fosfato de potássio (solúvel - fonte de K e P). A moagem promove alterações a nível químico-estrutural dos materiais lamelares, o que pode tornar estes nutrientes disponíveis. De forma simplificada, a ideia é transformar materiais lamelares totalmente insolúveis e monohidrogeno fosfato de potássio, que é totalmente solúvel, em misturas de materiais em que todos possuam solubilidade baixa e controlada.

Assim sendo, este estudo visa investigar sistematicamente o processo de ativação mecanoquímica para obtenção de fertilizantes de liberação lenta sustentáveis, envolvendo uma série de nutrientes essenciais, principalmente os macronutrientes P, K e Mg.

Este estudo envolve basicamente: argilominerais (Parte 1), na qual é relatado os resultados dos ensaios de caracterização e liberação que foram otimizadas as condições de moagem e as condições físico-químicas do meio de liberação, para montmorilonita e talco (seção 1); em seguida também foi realizado um estudo envolvendo um argilomineral de grande interesse em termos de saúde pública, o amianto crisotila (seção 2). Para a parte que envolve os HDL (Parte 2) é relatada a influência da temperatura de decomposição dos HDL formando os óxidos nanoestruturados e das condições de

moagem, no comportamento de liberação dos nutrientes e caracterização das amostras, bem como estudo cinético.

1.1 Introdução teórica

Dentre os muitos fatores que influenciam e em muitos casos limitam o crescimento das plantas como, por exemplo, oxigênio e gás carbônico, a luz do sol que é crucial na fotossíntese e água, há também determinados nutrientes. Esses se subdividem em macronutrientes: N, P, K, Ca, Mg e S (elementos em que os vegetais necessitam em maior quantidade) e os micronutrientes, utilizados em menor quantidade porém não menos importantes. Para este segundo grupo há uma série de elementos: B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo, Co, Ni, Zn, Si, entre outros (Li et. al., 2007; Gupta; Kening; Siyuan, 2008; Maria et. al., 2011). Tais elementos afetam tão fortemente as plantas que também são chamados de nutrientes essenciais à vida.

No solo existem três partes básicas variáveis em porcentagem de acordo as características intrínsecas de cada solo. A parte sólida que é a porcentagem maior do solo composta por materiais orgânicos provenientes de resíduos vegetais e animais e podem se apresentar no solo nas mais variadas composições destacando-se os ácidos húmicos que desempenham papel fundamental na fertilidade de um solo. A outra porção da parte sólida do solo é atribuída a compostos inorgânicos, em que o tamanho das partículas se apresenta em uma larga região (2 mm até menor que 0,002 mm), dentre os compostos inorgânicos a parte mineral é subdividida em minerais primários (quartzo, apatitas, micas, calcários, biotitas e plagioclásios) e em minerais secundários (caulinita, haloisita, montmorilonita, vermiculita e illita).

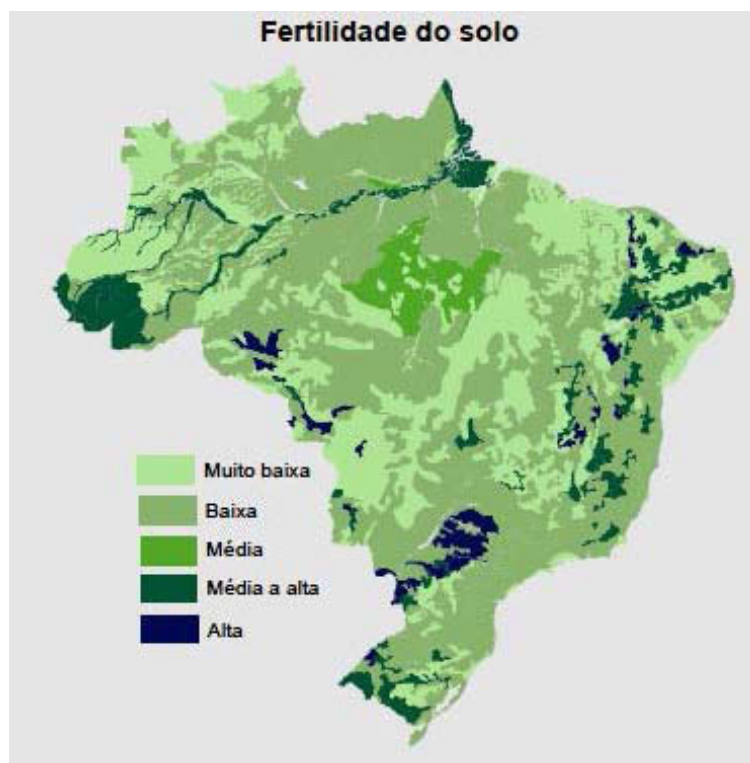
A parte gasosa é constituída principalmente de CO₂, vapor de H₂O, O₂, N₂, estes gases podem se apresentar em composições variadas de acordo com a profundidade e porosidade do solo, normalmente a umidade relativa do ar no solo é de 100% e esta é o principal veículo de trocas gasosas.

Por último a parte líquida, também chamada de solução do solo que desempenha funções fundamentais neste ambiente, tais como, regulador térmico, na atuação em funções metabólicas da fotossíntese, mas principalmente com relação ao assunto desta tese, com relação ao transporte de espécies, pois é na solução do solo que se encontram os nutrientes essenciais normalmente em suas formas disponíveis e aproveitáveis pelas plantas, ou seja, a água atuando como solvente é também o veículo de transporte dos nutrientes até a planta por capilaridade (Busato, 2008).

O problema é que eles nem sempre se encontram em quantidade suficiente e adequada em solos. No caso do Brasil, por exemplo, a grande maioria dos solos

agricultáveis apresenta fertilidade baixa ou muito baixa (Figura 1). Ressaltando que os níveis de cada um dos elementos essenciais influenciam fortemente na fertilidade de um dado solo.

Figura 1- Quadro demonstrativo da fertilidade do solo brasileiro, (fonte: IBGE, elaborado por MBAgro).



Além disso, o cultivo agrícola intenso diminui ainda mais a concentração destes elementos no solo, o que torna a fertilidade do solo ainda mais baixa, pois a grande parte dos elementos e íons que as plantas absorvem não retorna a terra de maneira sustentável, gerando uma extração de nutrientes de modo não renovável (Balsan, 2006; Santos; Salcedo; Galvão, 2008; Cruz et al., 2007). Isso porque, o processo que os nutrientes passam ao migrarem do solo para as plantas e em muitos casos das plantas para os animais, para então após a morte e decomposição das plantas e animais retornarem ao solo para novo ciclo, não ocorre de modo equilibrado e sustentável, em muitos casos se trata de períodos geológicos.

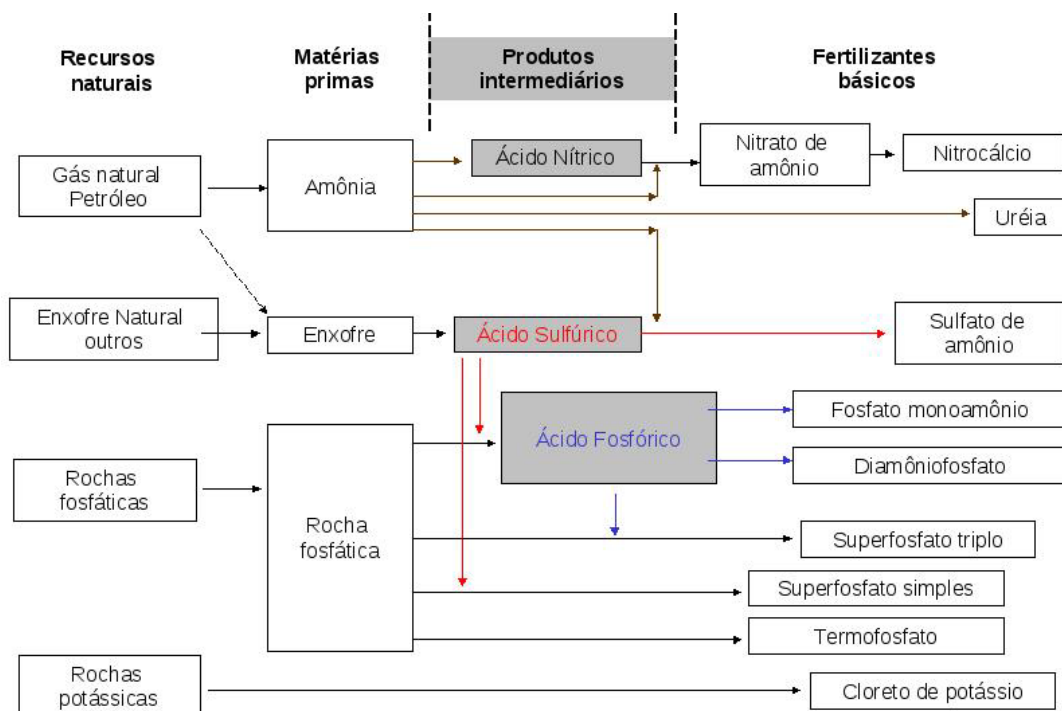
Assim sendo, é fundamental a utilização de produtos capazes e eficazes de restabelecer os nutrientes essenciais para as plantas, mas de modo sustentável (Sánchez; Hernández; Ruz, 2011; Machado; Souza, 2012). A reposição nutricional do solo para a planta pode ser feita de modo direto, onde é a gregada ao solo maior disponibilidade dos nutrientes em questão e de forma indireta, exercendo uma influência benéfica nas diferentes características do solo, tendo caráter corretivo. Contudo a

utilização de adubos e corretivos depende intimamente de fatores agroclimáticos e tipo de cultura, levando em consideração uma série de fatores intrínsecos ao uso de ambos.

Os fertilizantes minerais são assim classificados por serem constituídos essencialmente por compostos inorgânicos. São denominados simples se formados por apenas um composto químico, com a possibilidade de fornecer mais de um nutriente. Existem também os fertilizantes mistos que são compostos pela mistura de fertilizante simples. Com relação ao ambiente econômico, a utilização da adubação mineral apresenta vantagens em relação à adubação orgânica, visto que fertilizantes minerais implicam em menores custos de armazenagem, transporte e aplicação em função da quantidade de nutriente/massa de material. De modo geral, a conversão de um nutriente presente da matéria orgânica para forma disponível pode ser lenta e ineficaz (Lee, 2010).

Além disso, fertilizantes orgânicos são muito mais eficazes como condicionantes de solo do que como fertilizantes, em contrapartida fertilizantes de origem mineral satisfazem corretamente e rapidamente a função de fertilizante. Como uma forma de corrigir deficiências dos solos a adubação mineral fornece material ao solo que possa melhorar em termos agrícolas a relação fertilidade versus produção. A Figura 2 mostra um quadro simplificado de produção dos principais fertilizantes inorgânicos.

Figura 2- ilustração de produção de alguns fertilizantes (adaptado de: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAA3-AAH/aula-fertilizantes>).



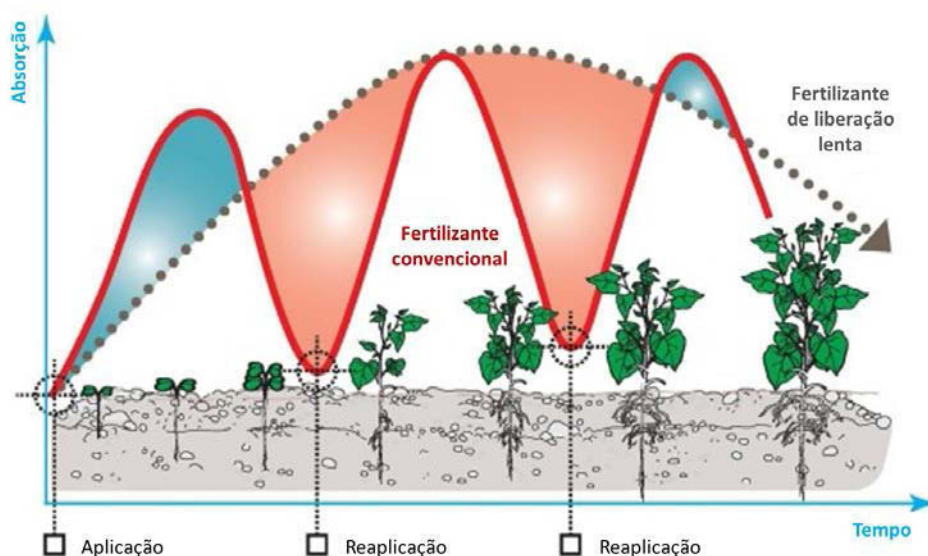
No entanto, existem alguns problemas relacionados ao fornecimento de nutrientes, muitos dos compostos que são sintetizados para fornecer N, P e K, por exemplo, são de modo geral altamente solúveis (Bertol et. al., 2011) e em alguns casos

voláteis, ou ainda indisponíveis, estas propriedades originam problemas como lixiviação, imobilização e volatilização dos nutrientes. Estes problemas podem inclusive originar problemas de poluição de corpos aquáticos, o que inclui a eutrofização originada pelo acúmulo em demasia de fertilizantes na água.

A eutrofização é especificamente relacionada com quantidade excessiva de espécies química derivadas do íon fosfato, além de outros sais minerais, o que provoca o aumento da população de micro-organismos da parte superficial da água. Conseqüentemente se forma uma camada microbiológica na superfície, impedindo a penetração da luminosidade. Ou seja, impedindo ou limitando a fotossíntese nas camadas inferiores, que por consequência ocasiona o déficit de oxigênio suficiente para atender a demanda respiratória dos peixes e mamíferos aquáticos, estes acabam morrendo acumulando matéria orgânica no meio. Nesse quadro, os agentes decompositores (bactérias anaeróbias facultativas) atuando na degradação da matéria orgânica em altas concentrações liberam toxinas que acabam piorando a situação, inclusive alterando a qualidade da água, que se torna imprópria ao consumo humano (Bina, 2008).

Por este motivo, surge a necessidade de desenvolver ou até mesmo modificar estruturas já utilizadas como fertilizantes e que contenham certa carga nutricional para as plantas, e ainda possuam características que diminuam ou eliminem os problemas citados. A principal característica para um produto ideal ou próximo a isto é de fornecimento lento ou controlado dos nutrientes presentes na matriz, o que caracteriza fertilizantes de liberação lenta (Figura 3).

Figura 3- Ilustração comparativa entre o fertilizante convencional e de liberação lenta (adaptado de: <http://www.greenlifefert.com/our-technology/how-it-works/>).



Fertilizantes de liberação lenta são caracterizados por retardarem a disponibilidade dos nutrientes para absorção e uso das plantas após a aplicação, ou que estenda sua disponibilidade no solo, e, portanto, para a planta, por um período maior do que fertilizantes convencionais, e não havendo necessidade de reaplicação (Nascimento, 2012). Ou seja, mesmo em condições de sol e chuva moderados os nutrientes não são volatilizados ou lixiviados para camadas inferiores do solo, onde as raízes das plantas não os alcançam e, portanto impossibilitando o uso destes elementos. Ainda com relação este último caso, os nutrientes frequentemente atingem os corpos aquáticos, e devido a extensivo uso, estes acabam por serem contaminados.

O comportamento de liberação de modo qualitativo é bastante simples de ser avaliado, todavia pode ser analisado em mais detalhes pelo desenvolvimento de modelos cinéticos detalhados, no entanto, no caso do presente estudo, para algumas partes que o compõem foram utilizados modelos cinéticos já descritos na literatura, frequentemente relacionados com isothermas de adsorção de espécies: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intraparticula.

Como a literatura relata principalmente estes modelos em processos de adsorção, por analogia pode-se usar estes mesmo modelos para dessorção. O estudo de equilíbrio de dessorção é útil para compreender melhor o mecanismo aproximado envolvido.

O modelo de Lagergren, também chamado de pseudo-primeira ordem, foi um dos primeiro modelos estabelecidos para o estudo cinético de adsorção de um sistema sólido/líquido. Pode ser representada da seguinte maneira:

$$\frac{dx}{dt} = k(X - x)$$

Pode ser expressa pela sua forma linear:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k}{2.303}t$$

Onde: X: Capacidade de adsorção em equilíbrio (mg.g^{-1}); x: Capacidade de adsorção em um tempo t (mg.g^{-1}); k: Constante de taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}); t: tempo de reação (min); q_e : Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g^{-1}); q_t : Capacidade de adsorção em um tempo t (mg.g^{-1})

Todavia, para o modelo de pseudo-primeira ordem, tempos inferiores à 20 a 30 min de contato não se ajustam muito bem. Outro detalhe importante é que em muitos casos ' q_e ' é desconhecido, em processos muito lentos ou longos, e, por isso ' q_e ' é obtido pela extrapolação dos dados experimentais (Ho e Mckay, 2000).

Outro modelo utilizado foi o de pseudo-segunda ordem, este também se baseia na relação do sistema sólido/líquido quanto a capacidade de adsorção da fase sólido. Neste

caso não há limitações quanto a faixa de tempo de contato (Ho e Mckay, 2000), podendo ser descrito pela equação a seguir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2$$

Ou, pela sua forma linear:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t$$

Onde: k: constante de velocidade de adsorção de pseudo-segundo ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$); q_e : Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g^{-1}); q_t : Capacidade de adsorção em um tempo t (mg.g^{-1}); t: tempo de reação (min).

E por fim, quando a espécie a ser adsorvida segue um modelo de difusão intrapartícula; ou seja, difunde-se da solução para a fase sólida ou vice-versa; os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem não são aplicáveis (Kannan e Sundaram, 2001). Neste caso a equação que representa este modelo pode ser descrita da seguinte forma:

$$q_t = k_d t^{1/2} + C$$

Onde: K_d : constante de velocidade de difusão intrapartícula; C: intersecção da reta ao eixo y (q_i); q_t : Capacidade de adsorção em um tempo t (mg.g^{-1}).

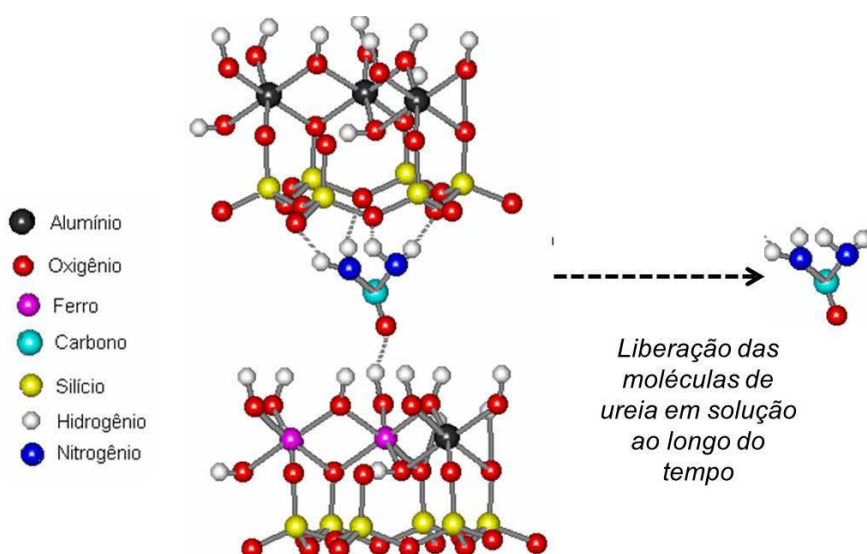
A verificação de qual dos modelos conhecidos podem ser aplicáveis às curvas de liberação dos fertilizantes desenvolvidos, pode fornecer constantes cinéticas aproximadas que quando avaliadas em temperaturas diferentes e aplicadas à equação de energia de ativação de Arrhenius atestam a confiabilidade do ajuste. Em outras palavras, se a equação utilizada para representar as curvas de liberação, reflete de fato a realidade.

No entanto, avaliação do comportamento cinético mais detalhado ainda é pouco discutida com relação aos fertilizantes de liberação lenta. Na literatura há diversos estudos que trabalham com a produção e avaliação de fertilizantes de liberação lenta, que na maioria das vezes é suficiente para identificação do potencial comportamento lento (Xuet. al. 2005; Xu et al. 2004; Liang & Liu, 2006; Wu et. al. 2008; Silva, 2008; Chandra; Ghosh; Varadachari, 2009; Yao et. al., 2013; Zhaohui, Yingpeng, Yan, 2013; Yang et. al., 2013; Fukamachi, 2007).

Muitos dos materiais desenvolvidos envolvem o revestimento de fertilizantes convencionais com polímeros, o que nem sempre representa a melhor alternativa, visto que após “rompimento” da cápsula o material poderá ser liberado rapidamente, e, além disso, alguns polímeros podem apresentar efeito negativo no solo se não se forem altamente biodegradáveis.

Outros estudos bastante promissores para o desenvolvimento desta classe de fertilizantes se inserem na utilização de materiais lamelares, que podem alojar temporariamente espécies de interesse no espaço interlamelar e.g. a utilização de hidróxidos duplos lamelares (HDL) para intercalação de nitrato, e uso como fertilizantes de liberação lenta deste íon. Ainda com materiais lamelares há o caso da intercalação de ureia em caulinita que posteriormente é liberada (Figura 4), destacando que no estudo de Fukamachi 2007, onde a intercalação foi realizada mediante ativação mecanoquímica, que será detalhada em parágrafos subsequentes.

Figura 4- Ilustração da estrutura de caulinita intercalada com ureia em visão lateral. (adaptado de Fukamachi, 2007).



Há também, alguns relatos de estudos que utilizam matrizes lamelares e fertilizantes convencionais como precursores, mas para obtenção de materiais completamente distintos, ou seja, as ativações mecanoquímicas envolvidas promovem drásticas mudanças químico-estruturais.

A importância das ativações mecanoquímicas, ou ainda trituração ou moagem, é conhecida há muito tempo, mas apenas com relação a alterações na relação de área superficial e volume do material triturado, somente a partir do século XX notou-se que a moagem pode causar alterações na estrutura de compostos.

O conceito fundamental em uma ativação mecanoquímica consiste em promover reações químicas a partir de uma dada energia mecânica (Lewińskiet al., 2010; Frost et al., 2003; Frost et al., 2001). Podem-se destacar algumas fontes principais para energia mecânica que venha ser utilizadas em reações químicas e frequentemente relacionadas:

ultrassom (Szabados et al., 2016; Li et al., 2016; Moghtada e Ashiri, 2018), microondas (Wildfire et al., 2017; Sydoruchuk et al., 2009; Trujillano et al., 2017), e também, largamente utilizada a moagem (Wu et al., 2017, Frost et al. 2001; Yuan et al., 2014) em que estão inseridas principalmente forças de atrito, fricção e cisalhamento.

Szabados et al. 2016, relatou a síntese de hidróxidos duplos lamelares (HDL) a partir de sais de cálcio e alumínio a partir de prévia moagem seguida de sonicação. A síntese foi sistematicamente estudada na variação dos parâmetros de moagem e sonicação, avaliando a formação da estrutura de HDL e íons intercalados estudados (CO_3^{2-} , F^- , Cl^- , Br^- e I^-). Os resultados mostraram que a etapa de sonicação reflete positivamente na formação de estruturas com maior arranjo estrutural.

Trujillano et al. 2017, relatou a síntese de hidroxissais duplos lamelares (HSDL) de níquel e zinco utilizando-se micro-ondas. O ânion intercalado foi o acetato, e, segundo os autores o tempo de exposição do sistema a radiação de micro-ondas pode alterar a cristalinidade das estruturas obtidas.

Frost et al. 2001 relatou a modificação estrutural e química de caulinita a partir de moagem realizadas até 4 h, neste estudo foi comprovado por diversas técnicas, tais como DRXP, atestando que houve a delaminação concomitante com amorfização deste argilomineral, pois o pico d(001) perde intensidade com o aumento do tempo de moagem, e, por fim, desaparece a partir de 4h de moagem. De modo semelhante, as medidas de FTIR mostraram ainda que as bandas de hidroxilas ligadas e características deste argilomineral perdem intensidade e desaparecem, concluindo por fim que houve a formação de um novo silicato, com baixa ordem estrutural.

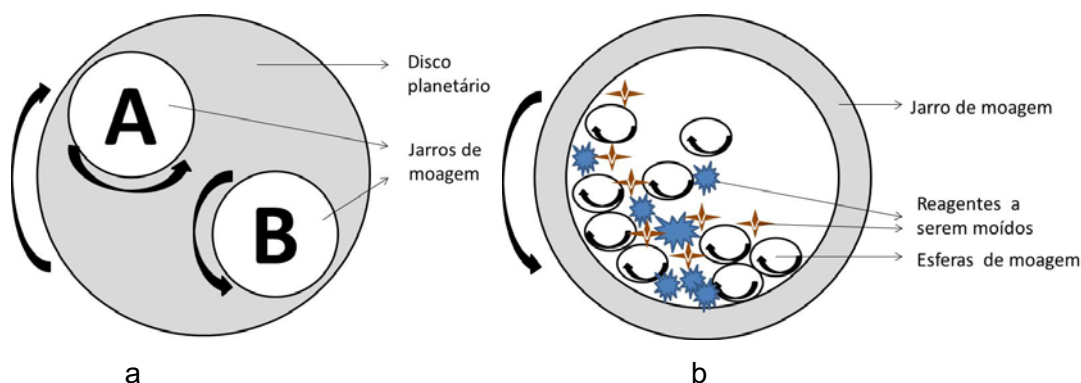
Outro estudo envolvendo a síntese mecanoquímica de fertilizantes de liberação lenta é relatado por Yuan et al., 2014, o qual utilizou KOH, CaO e SiO_2 para produzir estruturas amorfas baseadas na formação entre K-Si-Ca-O, segundo os autores K^+ e Ca^{2+} foram incorporados na estrutura de SiO_2 , os resultados de liberação mostraram-se mais promissores para o potássio.

Para tanto, na moagem em estado sólido utiliza-se moinhos, que podem apresentar uma infinidade de modelos diferentes, que permitem a variação das condições de moagem como a velocidade, e, além disso, características intrínsecas ao próprio equipamento, e.g. volume do reator, que utilizem esferas ou discos, etc. Na Figura 5 é apresentado um esquema ilustrativo das principais partes envolvidas na moagem em um moinho de bolas, frequentemente utilizado nas ativações mecanoquímicas.

A eficácia da ativação mecanoquímica reflete na obtenção de um ou mais produtos distintos dos reagentes de origem. Para facilitar isto é necessário o conhecimento prévio dos reagentes a serem moídos, pois em muitos casos haveria

apenas a diminuição do tamanho de partícula de um dado reagente e não a sua transformação química, o que se enquadraria em um processo puramente físico.

Figura 5- Layout geral da parte interna do moinho (a) e seção horizontal de um jarro de moagem (b).



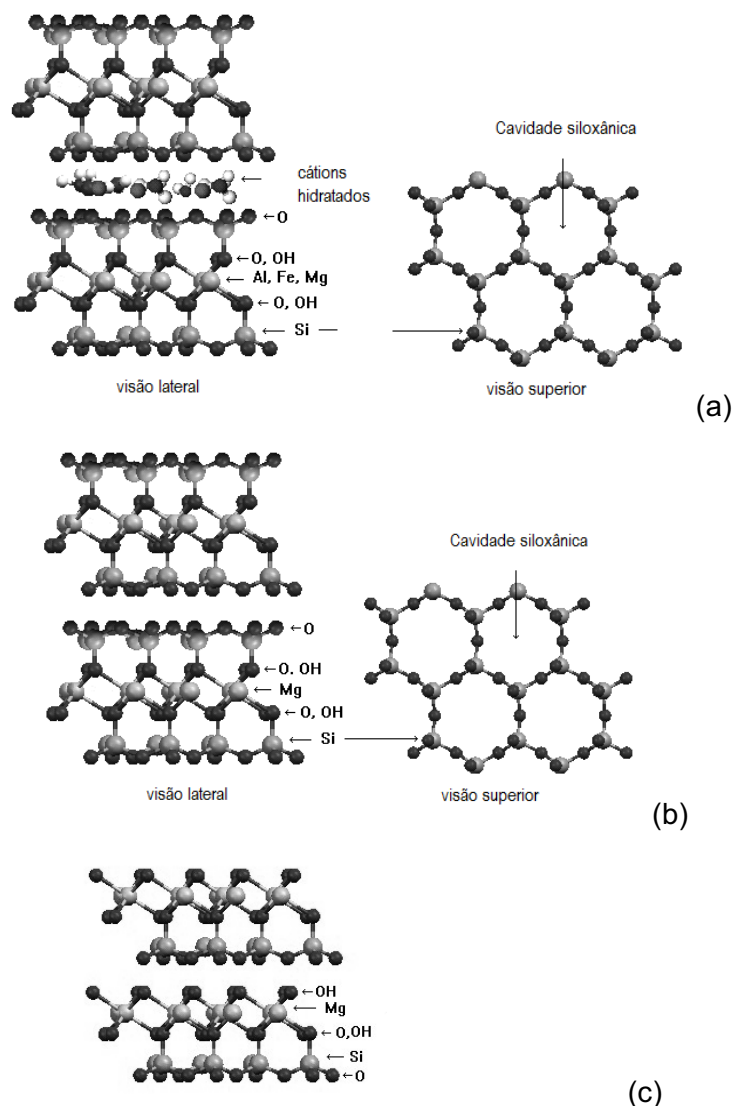
Para tanto, no es tudo desenvolvido desta tese utilizou-se de pr ocedimento descrito como ativação mecanoquímica. A base da literatura utilizada descreveu ativação mecanoquímica entre um argilomineral (caulinita) e um fertilizante convencional (KH_2PO_4 e $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$) (Solihin et al., 2011). Neste experimento os autores utilizaram o moinho Pulverisette 7 (Fritsch), e variaram a rotação de moagem dos experimentos, que foram conduzidos entre 100 a 700 r pm e o t empo fixado em 120 m inutos, os autores observaram a amorfização dos reagentes após o processo de moagem, e este material amorfo apresentou comportamento lento de liberação dos seus constituintes (K, P e N).

A partir deste e outros relatos já mencionados da literatura, e conhecendo características e c omposições básicas de al gumas matrizes lamelares, é que foram utilizados alguns argilominerais, que são encontrados na natureza e alguns hidróxidos duplos lamelares (HDL) passíveis de serem sintetizados de forma simples e rápida, a partir de reagentes de baixo custo.

Quanto aos argilominerais existem dois diferentes tipos básicos na natureza, que são classificados de acordo com as semelhanças em composição química e na estrutura cristalina, as estruturas do tipo 1:1 e estruturas do tipo 2:1. Nas estruturas do tipo 1:1, estão inseridos os grupos da caulinita, das serpentinas, dos argilominerais ferríferos e nas estruturas do tipo 2:1 os grupos são do talco-pirofilita, das micas, das esmectitas, das vermiculitas, e da paligorsquita (atapulgita) – sepiolita (Figura 6).

As quatro dezenas de argilominerais distribuem-se nesses grupos. Industrialmente pouquíssimos argilominerais são utilizados, sendo a caulinita (caulim, “ball clay”; argila refratária; argila para construção civil), montmorilonita (bentonita, terra fuller), talco, vermiculita e amianto crisotila (amianto branco) (Coelho et. al, 2007).

Figura 6- Representação esquemática da estrutura da Montmorilonita (a), do talco (b) e da crisotila (c). (adaptado de: <http://mineralogiaequimicadosolo.blogspot.com.br>)



Os argilominerais são classificados como compostos lamelares por apresentarem suas unidades estruturais (as lamelas), normalmente organizadas continuamente nos eixos cristalográficos “a” e “b” (Grim, 1962) se empilhado ao longo da direção “c” (direção basal) (Arízaga, 2003). O empilhamento das lamelas na caulinita ocorre devido à interação dos grupos aluminol (Al-OH), presentes na folha octaédrica, com a superfície possuindo ligações siloxanicas (Si-O) da folha tetraédrica de uma lamela adjacente, por meio de ligações de hidrogênio (Wypych; Satyanarayana, 2004).

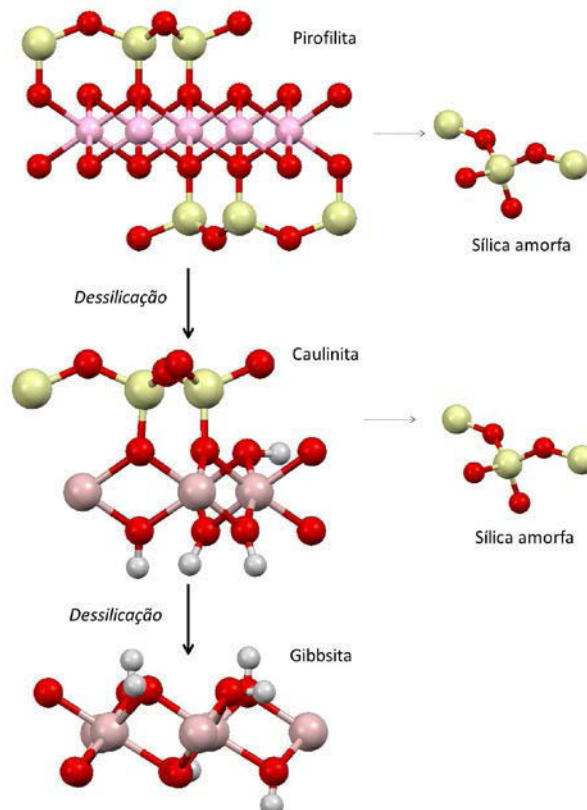
Neste estudo em questão trabalhou-se com argilominerais do tipo 1:1 e 2:1 (ricos em magnésio e silício). Um trocador catiônico dioctahedral que é a montmorilonita (Figura a), cuja fórmula química geral é $(Ca,Na)_{0,3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$, um não trocador iônico triocahedral, o talco $(Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2)$ (Figura b), além de um argilomineral trioctahedral não trocador do tipo 1:1, a crisotila $(Mg_3Si_2O_5(OH)_4)$ (Figura c).

Na natureza ocorre espontaneamente a transformação de um argilomineral do tipo 2:1 para o tipo 1:1. Esse processo de remoção do silício da composição química dos materiais inicia a partir da ação de intemperismo sob os minerais primários no material de origem, tendo continuidade na pedogênese (formação do solo) fazendo com que o solo evolua atuando inclusive em minerais primários e secundários.

A dessilicação de silicatos pode ocorrer em várias etapas ou graus quanto à remoção de Si (Figura 7), a transformação de um tipo para outro ocorre sob dessilicação mais avançadas, neste caso os silicatos primários e os argilominerais 2:1 são transformados em argilominerais 1:1, como exemplo temos que: a pirofilita um aluminossilicato do tipo 2:1 $((\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{Al}_2(\text{OH}_4))$ pela dessilicação avançada perde totalmente uma das folhas tetraédricas de Si, e com isso formando a caulinita um aluminossilicato do tipo 1:1 $((\text{Si}_2\text{O}_5)\text{Al}_2(\text{OH}_4))$, que por consequência se continuado a dessilicação intensa origina a gibbsita, uma variedade polimórfica do $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Para todas essas etapas grande parte do Si liberado durante o intemperismo de argilominerais permanece no local na forma de agregados amorfos de sílica, nas dimensões de silte e areia. É importante ressaltar que o processo descrito, mas de modo artificial é relatado pelo uso de uma base forte que possibilite a remoção da folha tetraédrica de Si (Pereira, 2008; Pedron, 2007; Brighenti et al., 2012).

Figura 7- Descrição simplificada do processo de dessilicação da pirofilita.



Outra característica importante dos argilominerais se refere ao seu caráter de trocador ou não trocador catiônico. O que ocorre é que, a partir de substituições isomórficas nas folhas octaédricas e tetraédricas, há o acúmulo de carga residual na estrutura, isso acontece, por exemplo, quando em um ambiente químico neutro octaédrico e composto por metais de carga III há substituição de parte destes metais por metais de carga II. Note que, mantendo-se a mesma morfologia esta estrutura não será mais neutra, houve o excesso de carga negativa (para este exemplo genérico), que, portanto, necessitará ser contrabalanceada por um cátion, normalmente hidratado.

A crisotila merece atenção especial no trabalho, visto que é associada a problemas respiratórios incluindo câncer de pulmão. Devido à característica fibrosa deste argilomineral, quando manipulado libera fibrilas de dimensões micro e nanométricas no ar, que podem ser inaladas, e então alojadas nos alvéolos pulmonares que podem levar o desenvolvimento de células tumorais (Lafaya et al., 2012; Korytkova et al., 2004; Bales e Morgan 1985; Donaldson e Tran 2004; Bernstein et al., 2015).

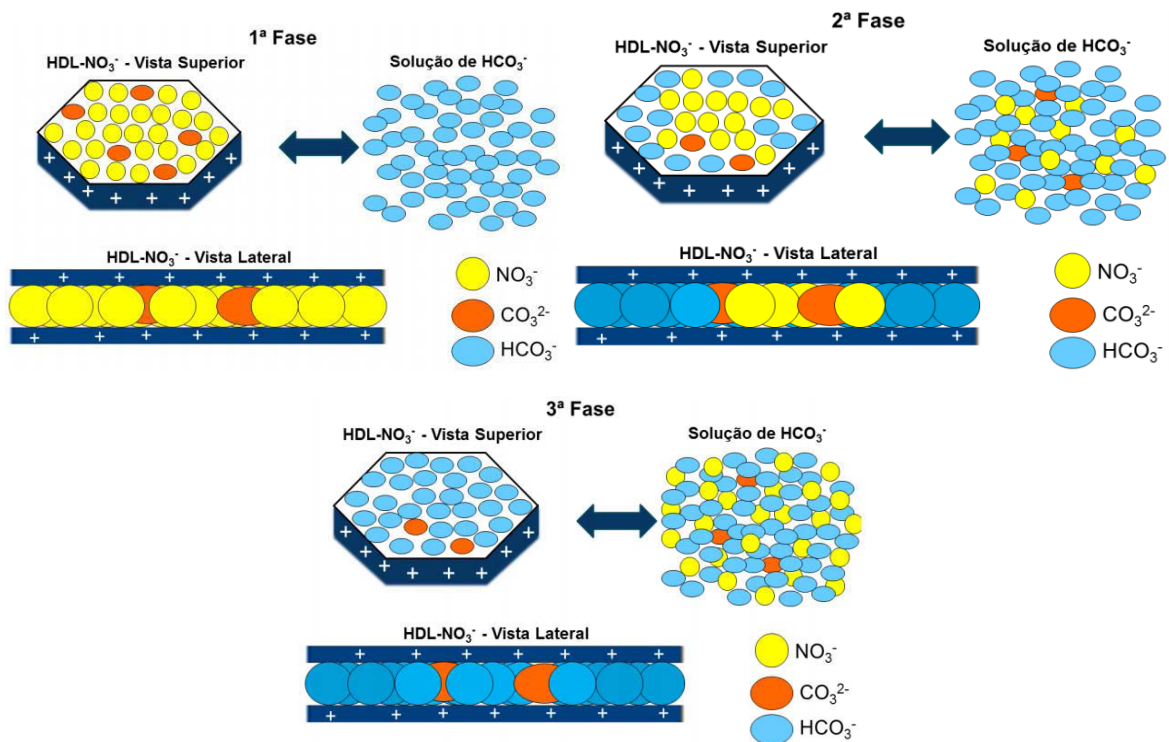
Além disso, existe uma série de materiais produzidos a partir do fibrocimento, que em sua composição apresentam cimento + fibras de crisotila na proporção aproximada de 90% de cimento e 10% de crisotila, por este motivo, é importante dar um destino correto a esses materiais após o seu uso. A legislação brasileira, através da resolução 348/2004 do Conama, artigo 3 e inciso IV cita que: “Classe “D”: são resíduos perigosos oriundos do processo de construção, tais como tintas, solventes, óleos e outros ou aqueles contaminados ou prejudiciais à saúde oriundos de demolições, reformas e reparos de clínicas radiológicas, instalações industriais e outros, bem como telhas e demais objetos e materiais que contenham amianto ou outros produtos nocivos à saúde”. Baseado nessa premissa, resíduos de telhas de fibrocimento ou outros artefatos contendo amianto precisam ser descartados juntamente com resíduos perigosos em aterros especializados o que implica em custos elevados.

Portanto, o interesse do uso de crisotila ou fibrocimento está além da obtenção de potenciais fertilizantes de liberação lenta, esta parte específica do trabalho está atrelada ao tratamento mecanoquímico destes materiais, eliminando o potencial danoso à saúde humana e ainda produzindo materiais de valor agregado.

Já, as estruturas dos HDL são consideradas derivadas da brucita ($Mg(OH)_2$), a qual pertence a um grupo de hidróxidos simples, comum para os hidróxidos de cálcio, manganês (II), ferro (II), cobalto (II) e níquel (II) (Cursino, 2010). A estrutura da brucita possui lamelas de octaedros levemente distorcidas, cujo centro é ocupado por cátions Mg^{2+} , coordenados por seis grupamentos hidroxilas situados nos vértices e, cada hidroxila é coordenada a três cátions magnésio, gerando uma estrutura tri-octaédrica, onde todos os sítios octaédricos da estrutura estão ocupados.

De acordo com o postulado do princípio de valências eletrostáticas de Pauling as cargas envolvidas na estrutura da b rucita se cancelam gerando uma estrutura eletronicamente neutra. Quando ocorrem substituições isomórficas geradas pela substituição de Mg^{2+} por M^{3+} ($M = \text{metal}$), o excesso de cargas positivas na lamela necessita a alocação de ânions hidratados no espaço interlamelar. Essa classe de materiais apresenta potenciais usos em várias áreas tando na área de pesquisas quanto em aplicações industriais (Olanrewaju et al.,2000; Komarneni et al., 2003; Halma et al., 2002; Chitrakar et al., 2011a; Arizaga et al., 2007; Gillman et al.,2008; Marangoni, 2009; Olf et al., 2009; Tongamp et al., 2008; Torres-Dorante et al.,2009; Chitrakar et al., 2011b; Woo et al., 2011).

Figura 8- Representação de trocas iônicas interlamelares, (adaptado de Silva 2012).



Especificamente envolvendo a aplicação como fertilizantes, podem-se destacar estudos realizados por Silva (2012), neste estudo foi avaliada a intercalação do íon nitrato em HDL de composições: Mg^{2+}/Fe^{3+} , $Mg^{2+}/Al^{3+}:Fe^{3+}$ e Mg^{2+}/Al^{3+} . Na aplicação destes materiais em ensaios controlados em solução, observou-se que o nitrato presente na região interlamelar é removido gradativamente para a solução, enquanto que o íon bicarbonato é alocado na região interlamelar, o que caracteriza o comportamento lento e o potencial como fertilizantes desta classe. Essa substituição ocorre de acordo com a preferência de estabilização da estrutura do HDL pelo contra íon (Figura 8), que será discutido posteriormente.

Os HDL possuem uma formulação genérica descrita como $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{xn}\cdot yH_2O$, onde M^{3+} e M^{2+} são os cátions metálicos e A é um ânion com carga n- (Cursino, 2010; Marangoni, 2009). Neste estudo em específico foram sintetizados HDL do tipo hidrotalcita a partir do método de co-precipitação mediante pH constante, este método é normalmente realizado em temperatura ambiente, sendo também possível utilizar temperaturas elevadas (até 55 °C). Outros fatores também podem afetar a qualidade e características gerais do material, são elas: a concentração das soluções e velocidade de adição. Esta última, quando lenta obtém-se materiais mais cristalinos.

Há também outros métodos para obtenção de HDL que serão descritos a seguir: no método do sal-óxido, uma dispersão do óxido do metal divalente é utilizada para reagir com uma solução do sal formado pelo cátion trivalente, esta última inclui o ânion a ser intercalado. O princípio deste método se baseia na hidrólise lenta do óxido do cátion divalente (utilizando meio levemente ácido). Por isso, o método do sal-óxido apresenta limitações de acordo com a necessidade de que a parte divalente sofra hidrólise lenta e ainda que o ânion a ser intercalado forme um sal solúvel com o cátion trivalente e se apresente estável em meio ácido.

Há também o método da síntese hidrotérmica, em que ambos os cátions de óxidos di e trivalente são dispersos em água, aos quais se adiciona o ácido do qual a base conjugada pretende-se intercalar. Para este método, há necessidade de altas pressões e temperatura, no entanto, como vantagem é possível evitar a presença de sais.

Outro método usado se baseia na hidrólise da uréia que resumidamente consiste em precipitar um hidróxido do cátion metálico trivalente sob pH ligeiramente inferior ao da precipitação do hidróxido do cátion metálico divalente. Em seguida, as soluções são misturadas com controle de pH em um valor fixo através da adição simultânea de NaOH (aq).

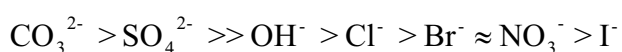
Por fim, no método sol-gel a reação se dá sob aquecimento em refluxo, formando o gel a partir de uma solução alcoólica de etóxido de magnésio (em HCl), com uma solução de tri-sec-butóxido de alumínio. Com o método sol-gel é possível obter compostos altamente puros com tamanho de poros controlados e elevada área superficial (Marangoni, 2009).

Em estudos detalhados com relação a obtenção de HDL, há o relato da forte influência do raio iônico dos cátions envolvidos, devendo os cátions divalentes se encontrarem na região entre 0,65-0,80 Å e para os cátions trivalentes entre 0,62-0,74 Å, com exceção para o Al^{3+} (raio iônico de 0,50 Å) (Forano, 2004).

Como já descrito, este tipo de estrutura possui carga residual, e, é no espaço entre as lamelas (chamado de espaço interlamelar) é que as mais variadas espécies

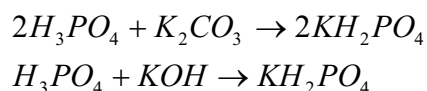
podem ser intercaladas. Espécies mais simples, tais como ânions inorgânicos comuns (carbonato, sulfato, cloreto, e.g.), são mais facilmente alocadas nesta região da estrutura, e, tem como principal objetivo a compensação de carga residual formada. No entanto, as possibilidades são das mais diversas, por exemplo, ânions orgânicos (corantes e ânions derivados de ácidos orgânicos e.g.); polímeros aniônicos, etc.. A versatilidade é tão grande que neste espaço pode-se inclusive serem inseridos fragmentos de DNA (Marangoni, 2009).

No presente estudo foram desenvolvidos materiais intercalados com o ânion carbonatos, que se encontra em primeiro lugar com relação a ordem da capacidade de estabilização dos ânions inorgânicos simples entre as lamelas dos HDL (Miyata, 1983).



Com relação ao fertilizante utilizado, para os estudos sistemáticos por ativação mecanoquímica com cada uma das matrizes lamelares descritas foi utilizado o mono-hidrogeno fosfato de potássio ou fosfato de potássio dibásico (K_2HPO_4), tratado como fertilizante convencional. Assim como o di-hidrogeno fosfato de potássio (KH_2PO_4) são compostos largamente utilizados como fertilizantes nas suas formas puras, ou associados a outros fertilizantes tais como ureia ou fosfatos de amônio; mas, no entanto, eles são altamente solúveis em água, o que se insere na problemática ambiental e socioeconômica citada em parágrafos anteriores.

Além do uso como fertilizantes, o KH_2PO_4 inclui também o uso na indústria alimentícia e como fungicida, e a principal forma de se obtê-lo é a partir de ácido fosfórico reagindo com fonte de potássio, tais como na forma de carbonato ou hidróxido (Ono et al., 1987; Fukami, 1990; Itoh et al., 1975), ajustando-se o pH em torno de 4,7. No caso do K_2HPO_4 , é necessário o ajuste do pH para cerca de 9,7.



Obteve-se em escolher a K_2HPO_4 por possui um maior teor de K, em relação do KH_2PO_4 . Portanto, na ativação mecanoquímica entre os materiais lamelares e o K_2HPO_4 , produziu-se materiais com composição química atribuída a elementos essenciais, e, além disso, apresentando comportamento de liberação lento, ou seja, sendo ecologicamente corretos.

2. Objetivo geral

Produzir a partir da ativação mecanoquímica de misturas de argilominerais ou hidróxidos duplos lamelares com monohidrogeno fosfato de potássio (K_2HPO_4), potenciais fertilizantes sustentáveis de liberação lenta, principalmente de P e K, e como possíveis fontes de Mg, Fe e Si.

2.1 Objetivos específicos

Sintetizar hidróxidos duplos lamelares (HDL) com a composição $M^{+2}:M^{+3}$ (RM = 2:1) onde $M^{+2} = Mg^{+2}$ e $M^{+3} = Al^{+3}$ e Fe^{+3} .

Realizar estudos sistemáticos das condições de moagem para cada sistema envolvendo matriz lamelar e K_2HPO_4 , incluindo planejamentos fatoriais.

Realizar estudos sistemáticos das condições físico-químicas do meio de liberação, restrito aos sistemas Montmorilonita (MMT): K_2HPO_4 e Talco: K_2HPO_4 .

Avaliar comportamento cinético de liberação, completo ou pontual, dos nutrientes dos sistemas.

Comparar modelos cinéticos conhecidos na literatura com dados cinéticos obtidos.

Verificar influência da temperatura sob a constante cinética e calcular energia de ativação, restrito aos sistemas HDL/ K_2HPO_4 .

Avaliar influência de carboximetilcelulose (CMC) nos sistemas HDL/ K_2HPO_4 quanto ao comportamento de liberação lenta.

Caracterizar por DRXP, FTIR, MEV/EDS, TGA e RMN MAS os reagentes de origem, as amostras moídas e os resíduos sólidos obtidos após etapa de liberação dos nutrientes.

3. Materiais e métodos

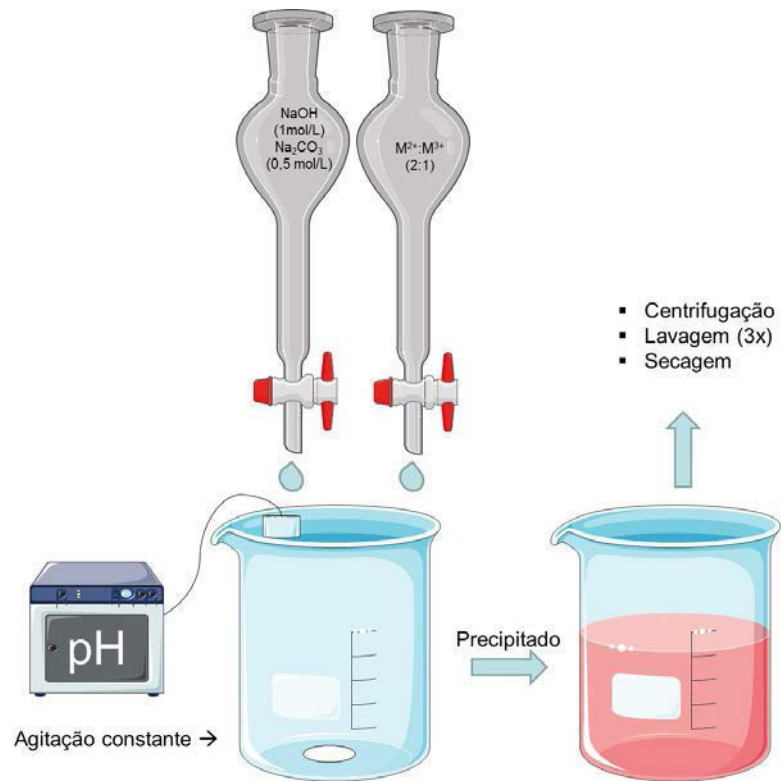
3.1 Síntese dos HDL

Para a síntese dos HDL foi utilizado o método de co-precipitação (Cavani et al., 1991; Beavers, 1999). A metodologia consiste basicamente do gotejamento simultâneo de uma solução mista dos cátions de interesse ($Mg^{2+}:Al^{3+}$; $Mg^{2+}:Fe^{3+}$) (no presente caso razão molar (RM) 2:1) conjuntamente com uma solução de base forte, hidróxido de sódio NaOH (1 Mol/L) contendo Na_2CO_3 (0,5 Mol/L) (Figura 9) sob agitação constante.

A utilização de excesso de Na_2CO_3 garante a intercalação de íons carbonato entre as lamelas dos HDL (tipo hidrotalcita), o controle de pH e realizado pela adição de base ou de solução mista de sais no meio reacional. Após a síntese e caracterização, os

precursores foram calcinados em forno mufla, onde se utilizou rampa de aquecimento de 1 h até a temperatura de interesse (200, 300, 400, 500 °C) que se manteve por 3 h.

Figura 9- Ilustração do aparato utilizado para a síntese de HDL por co-precipitação.



3.2 Moagem

3.2.1 Sistema argilomineral (MMT ou talco):K₂HPO₄

Figura 10- Fotografia do moinho planetário de zircônia.



Para promover reações mecanoquímicas foi utilizado um moinho planetário de zircônia, marca Fritsch, modelo Pulverisette 2, rotação de trabalho 70 rpm, controle de tempo por até 60 minutos, vaso de zircônia de 10,5cm de diâmetro, disco de zircônia preso ao moinho por haste fixa (Figura 10). Foi realizado um planejamento fatorial 2^2 com ponto central em triplicata, onde foi variado o tempo de moagem e a razão molar entre cada argilomineral e K_2HPO_4 (Tabela 1 e 2).

Tabela 2- Planejamento fatorial 2^2 das condições de moagem do sistema montmorilonita/ K_2HPO_4

Código da amostra	Níveis		Condições de moagem	
			Tempo (h)	RM* (M)
MZMont1	-	-	3	1:2
MZMont2	+	-	9	1:2
MZMont3	-	+	3	2:1
MZMont4	+	+	9	2:1
MZMontPC	0	0	6	1:1

* RM – Razão Molar entre montmorilonita $((Ca,Na)_{0,3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2.nH_2O)$ e K_2HPO_4 .

Tabela 3- Planejamento fatorial 2^2 das condições de moagem do sistema Talco/ K_2HPO_4

Código da amostra	Níveis		Condições de moagem	
			Tempo (h)	RM* (M)
MZTal1	-	-	6	1:2
MZTal2	+	-	12	1:2
MZTal3	-	+	6	2:1
MZTal4	+	+	12	2:1
MZTalPC	0	0	9	1:1

* RM – Razão Molar entre talco $(Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2)$ e K_2HPO_4 .

3.2.2 Sistema Crisotila: K_2HPO_4

Para promover reações mecanoquímicas do sistema com crisotila e K_2HPO_4 foram utilizados dois moinhos de características intrínsecas diferentes (Tabela 3 e 4). O primeiro moinho planetário de zircônia (moinho Z), marca Fritsch, modelo Pulverisette 2, rotação de trabalho 70 rpm, controle de tempo por até 60 minutos, vaso de zircônia de 10,5 cm de diâmetro, disco de zircônia preso ao moinho por haste fixa.

Tabela 4- Planejamento fatorial 2^3 das condições de moagem do sistema Crisotila/ K_2HPO_4 em moinho Z.

Código da amostra	Níveis			Variáveis		
				Pré-tratamento (h)	Tempo (h)	Razão molar*
ZC1	-	-	-	6	6	1:2
ZC2	+	-	-	12	6	1:2
ZC3	-	+	-	6	12	1:2
ZC4	+	+	-	12	12	1:2
ZC5	-	-	+	6	6	2:1
ZC6	+	-	+	12	6	2:1
ZC7	-	+	+	6	12	2:1
ZC8	+	+	+	12	12	2:1
ZCPC**	0	0	0	9	9	1:1

* RM – Razão Molar entre crisotila ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$) e K_2HPO_4 . ** Ponto central.

Tabela 5- Planejamento fatorial 2^3 das condições de moagem do sistema Crisotila/ K_2HPO_4 em moinho HE.

Código da amostra	Níveis			Variáveis		
				Tempo (h)	Rotação (rpm)	Razão molar*
HEC1	-	-	-	6	200	1:2
HEC2	+	-	-	12	200	1:2
HEC3	-	+	-	6	600	1:2
HEC4	+	+	-	12	600	1:2
HEC5	-	-	+	6	200	2:1
HEC6	+	-	+	12	200	2:1
HEC7	-	+	+	6	600	2:1
HEC8	+	+	+	12	600	2:1
HECPC**	0	0	0	9	400	1:1

* RM – Razão Molar entre crisotila ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$) e K_2HPO_4 . ** Ponto central.

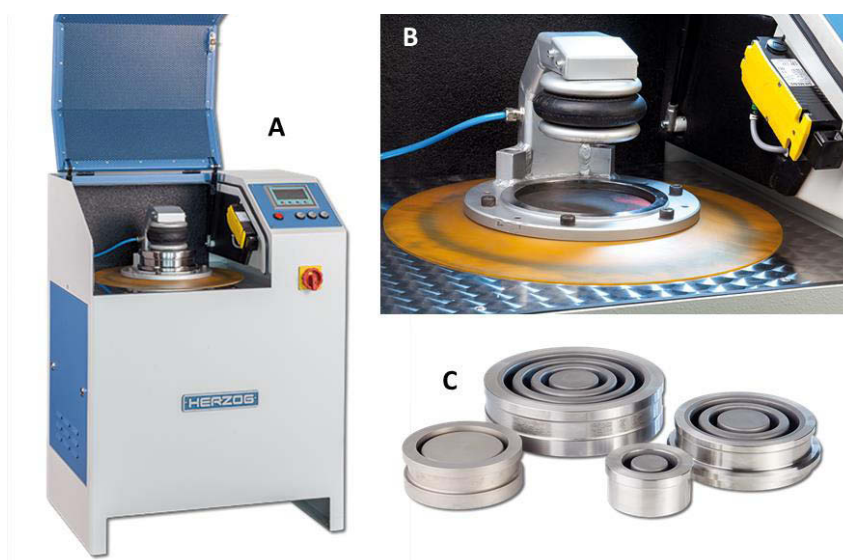
O segundo moinho foi um moinho de bolas de alta energia (moinho HE), marca Fritsch, modelo Pulverisette 5, com um vaso de ágata de 250 mL, 5 esferas de ágata com 15 mm de diâmetro, este último equipamento permite variar a rotação de moagem (máximo 600 rpm) (Figura 11). A tabela 3 mostra o planejamento fatorial 2^3 utilizado para o moinho planetário de zircônia.

Figura 11- Fotografia do moinho de bolas de alta energia. Adaptado de <http://www.directindustry.com/pt/prod/fritsch-gmbh-milling-and-sizing/product-15376-350473.html>.



Para o moinho de bolas de alta energia foi desenvolvido o planejamento experimental 2^3 , no qual foram avaliadas as variáveis: tempo (6, 9, 12 h), rotação (200; 400; 600 rpm) e razão molar RM (1:2; 1:1; 2:1M) (Tabela 4). Após o processo de moagem, algumas amostras, livres de nano fibras de amianto (ZC2 e HEC4), foram tratadas a 100 °C por 6 h em um forno de laboratório para investigar a possibilidade de formação de fases cristalinas e / ou estabilidade térmica (a 100 °C).

Figura 12- Fotografia do moinho Herzog: visão geral do equipamento (A), câmara interna do moinho (B) e vasos compatíveis com o moinho (C). adaptado de: <http://www.herzog-maschinenfabrik.de/us/produkte/muehlen/hsm-100-hsm-250/>.



Os estudos envolvendo o fibrocimento foram realizados em moinho Herzog HSM 100 P (Figura 12), em que 15 g de fibrocimento contendo cerca de 10% de crisotila foi moída em vaso de tungstênio de 275 mL, por tempos que variaram entre 1 e 16 min, o moinho operou a 1420 rpm, até amorfização da crisotila e diminuição do tamanho das partículas do cimento. Também foi realizado um experimento com a adição de K_2HPO_4 com razão molar de 1:2 (crisotila: K_2HPO_4) levando em consideração a porcentagem de crisotila na telha, a amostra foi moída por 16 min.

3.2.3 Sistema HDL/ K_2HPO_4

Para as moagens dos sistemas envolvendo os HDL foi utilizado um moinho de bolas de alta energia marca Retsch, modelo PM 100, com um vaso de ágata de 250 mL, 10 esferas de ágata de 10 mm de diâmetro. O planejamento fatorial foi realizado em duas etapas, a primeira envolveu a moagem dos HDL calcinados (200, 300, 400 e 500°C) com K_2HPO_4 , nesta etapa as condições de moagem foram mantidas fixas: 9h, razão estequiométrica 1:2 e 450 rpm. Em seguida foi desenvolvido o planejamento fatorial 2^2 em que foi analisado a variável tempo (3, 6, 9h) e razão molar RM (1:2; 1:1; 2:1) (Tabela 5). A partir das condições de moagem otimizadas entre cada sistema HDL/ K_2HPO_4 foi então incorporado ao sistema de moagem 20% em massa de carboximetilcelulose (CMC, marca Acros, $2,5 \cdot 10^5$ u). A adição foi realizada por três métodos distintos (Tabela 6).

Tabela 6- Planejamento fatorial 2^2 das condições de moagem do sistema HDL/ K_2HPO_4

Código	Níveis	Tempo (h)	Razão molar (RM)
MgAl1 e MgFe1	- -	3	1:2
MgAl2 e MgFe2	+ -	9	1:2
MgAl3 e MgFe3	- +	3	2:1
MgAl4 e MgFe4	+ +	9	2:1
MgAlPC* e MgFePC*	0 0	6	1:1

*Ponto central.

Tabela 7- Descrição dos três métodos utilizados para incorporação de CMC nos sistemas.

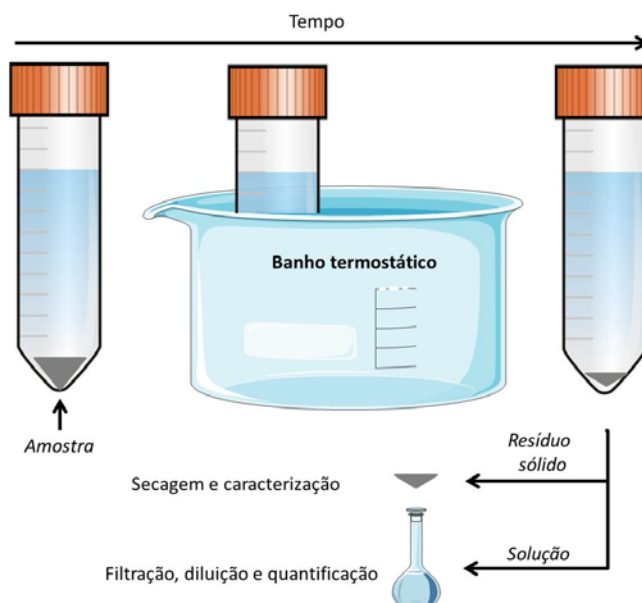
Sistema	Método	Tempo de moagem (h)	Razão em massa (HDL: K_2HPO_4):CMC	Código
MgAl: K_2HPO_4 :CMC	Método 1	3	1,793:2,964:0,9506	HFC1
	Método 2	3	1,793:2,964:0,9506	HFC2
	Método 3	9	1,793:2,964:0,9506	HFC3
MgFe: K_2HPO_4 :CMC	Método 1	3	1,798:1,483:0,7201	HFC4
	Método 2	3	1,798:1,483:0,7201	HFC5
	Método 3	9	1,798:1,483:0,7201	HFC6

O primeiro envolveu a adição de CMC na mistura de HDL/K₂HPO₄ previamente moída e então nova moagem por 3 h. O segundo método envolve adição de CMC moída previamente por 3 h na mistura de HDL/K₂HPO₄ previamente moída e então nova moagem foi realizada por 3 h. Por fim, o último método envolveu a moagem por 9 h da mistura de CMC/HDL/K₂HPO₄ sem moagens prévias. Tabela 6 contém os códigos das amostras.

3.3 Estudos de liberação de nutrientes (Fósforo, Potássio e Magnésio)

Nos estudos envolvendo a liberação dos nutrientes em solução para cada uma das matrizes houve um controle sistemático diferenciado de cada uma das variáveis presentes no processo. No entanto, de modo geral é possível ilustrar o processo de liberação na Figura 13, as variáveis estudadas em uma ou mais partes do trabalho incluem: tempo, concentração de amostra em 10 mL de água desionizada e temperatura.

Figura 13- Ilustração do processo de liberação dos nutrientes.



3.3.1 Sistema MMT/K₂HPO₄ ou talco/K₂HPO₄

Nos estudos de liberação primeiramente foi verificada a influência das condições de moagem onde 25mg de amostra foram pesados em recipiente com tampa, ao qual foram adicionados em 10 mL de água desionizada. Foram realizados testes iniciais para 1 e 168 horas de liberação e a variação percentual de liberação entre estes dois tempos.

Esses dados possibilitaram a escolha de duas amostras, para estas então foram estudadas as condições físico-químicas do meio de liberação: em que se utilizou solução tamponada em pH= 6,5; 7,0; 7,5; temperatura de 20, 25 e 30 ° C e concentração do

material sólido na solução de 25; 37,5; 50 mg/10 mL. Os ensaios foram conduzidos de acordo planejamento fatorial 2^3 com ponto central (MZMont2PC e MZTal2PC) em triplicata (Tabela 7).

Tabela 8- Planejamento fatorial 2^3 para os sistemas (MMT ou talco) com K_2HPO_4

Amostra	Níveis	Condições físico-químicas		
		Concentração (mg/10mL)	pH	Temperatura (°C)
MZMont2.1/ MZTal2.1	- - -	25	6,5	20
MZMont2.2 / MZTal2.2	+ - -	50	6,5	20
MZMont2.3 / MZTal2.3	- + -	25	7,5	20
MZMont2.4 / MZTal2.4	+ + -	50	7,5	20
MZMont2.5 / MZTal2.5	- - +	25	6,5	30
MZMont2.6 / MZTal2.6	+ - +	50	6,5	30
MZMont2.7 / MZTal2.7	- + +	25	7,5	30
MZMont2.8 / MZTal2.8	+ + +	50	7,5	30
MZMont2PC* / MZTal2PC*	0 0 0	37,5	7,0	25

*Ponto central.

Após esta análise, que possibilitou a avaliação das condições físico-químicas com relação ao comportamento lento de liberação, foi conduzido um estudo de uma série de pontos de liberação para obtenção de uma curva cinética. Na quantificação da liberação dos nutrientes utilizou-se da técnica de ICP EOS, em colaboração com o prof. Marco Tadeu Grassi (Brasil) e o laboratório de vulcanologia em Clermont-Ferrand (França).

3.3.2 sistemas de crisotila/ K_2HPO_4

Para os estudos envolvendo a liberação dos sistemas de crisotila ou fibrocimento/ K_2HPO_4 foram realizados testes pontuais. Utilizou-se 25 mg de amostra em 10 mL de água desionizada e temperatura de 25 °C. Todas as amostras foram analisadas para os tempos de 1 h e 168h. Utilizou-se da técnica de ICP EOS para determinação de P, K e Mg.

3.3.3 Sistema HDL : K_2HPO_4

Nos estudos de liberação dos sistemas HDL/ K_2HPO_4 não se variou as condições físico-químicas do sistema de liberação, ou seja, foram utilizados 25 mg de material em 10 mL de água desionizada, no entanto foram conduzidos experimentos sob temperaturas de 10, 25 e 50 °C. Na análise do pré-tratamento dos HDL e para o estudo

das condições de moagem foram verificados dois pontos de liberação (1 e 168 h), como para outros estudos.

Utilizando-se da dosagem de liberação de fosfato para verificação da obtenção de um produto com liberação lenta, a metodologia utilizada para caracterização desta etapa preliminar é baseada no método colorimétrico de azul de molibdênio. Em seguida a curva de liberação completa (30 minutos até 31 dias), os teores de nutrientes liberados foram medidos por ICP OES.

3.4 Verificação da influência do fibrocimento tratado no pH de soluções.

Dada a potencialidade de uso do fibrocimento tratado, como corretor de pH de solos, foram feitos alguns experimentos em solução de ácido acético diluído (pH ~4) e em água deionizada. Os ensaios foram conduzidos por 0, 1, 2, 5, 10, 20, 30 minutos, utilizando-se de 50 mg de amostra para 100 mL de solução, sem agitação.

Após o tempo de 30 min foi coletado alíquotas da solução para determinação de espécies lixiviadas / dissolvidas.

4. Caracterizações

As amostras foram caracterizadas por DXRP, FTIR, TGA, MEV, MET e RMN MAS. As concentrações dos elementos foram determinadas por ICP OES (anexo III).

5. Resultados e discussão

PARTE 1 – Argilominerais naturais

A etapa preliminar do projeto refere-se à utilização dos argilominerais montmorilonita (MMT), talco e crisotila, que mediante ativação mecanoquímica com K_2HPO_4 pudessem produzir potenciais fertilizantes sustentáveis de liberação lenta. Em uma etapa inicial, os resultados das moagens dos reagentes mostraram que os argilominerais quando moídos de forma isolada (sem outros reagentes ou aditivos) passam por mudanças estruturais significativas que são verificadas por DRXP, BET, FTIR, EPR, RMN MAS e TGA/DTG.

Identificou-se neste caso, por medidas de EPR, que possíveis reações de oxirredução ocorrem envolvendo Mn e Fe (substituintes isomórficos naturais dos cátions Mg^{+2} da estrutura do talco e da MMT), durante o processo de moagem. No entanto, em outra análise feita em paralelo, a estrutura do K_2HPO_4 não passa por alterações significativas quando moído isoladamente.

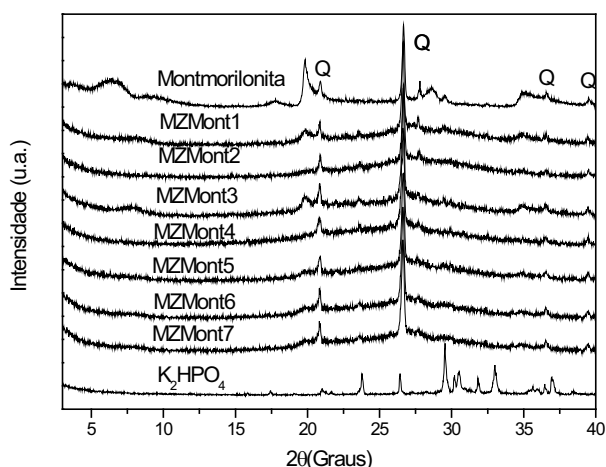
Em sequência a esta etapa preliminar, foram estudados sistematicamente os métodos de moagem e/ou condições físico-químicas de liberação para os sistemas contendo montmorilonita ou talco agora na presença de K_2HPO_4 . De modo que os dados apresentados no corpo desta, em Seção 1, não incluem a descrição do estudo preliminar realizado para moagem dos argilominerais sem a presença de K_2HPO_4 . Compendo ainda na Parte 1, tratando-se de matrizes lamelares naturais, os ensaios envolvendo crisotila ou fibrocimento com K_2HPO_4 são apresentados na íntegra na Seção 2.

Seção 1 - Matrizes contendo K_2HPO_4 na presença de montmorilonita(MMT) ou talco

5.1 Resultados para otimização de condições de moagem e/ou condições físico-químicas do meio de liberação

Para os difratogramas dos materiais envolvendo o planejamento fatorial de moagens entre montmorilonita e monohidrogeno fosfato de potássio (Figura 14) verificam-se picos de difração de baixa intensidade para os pontos centrais (amostras MZMont 5-6-7) sendo evidente apenas os picos de difração referentes ao quartzo (Q).

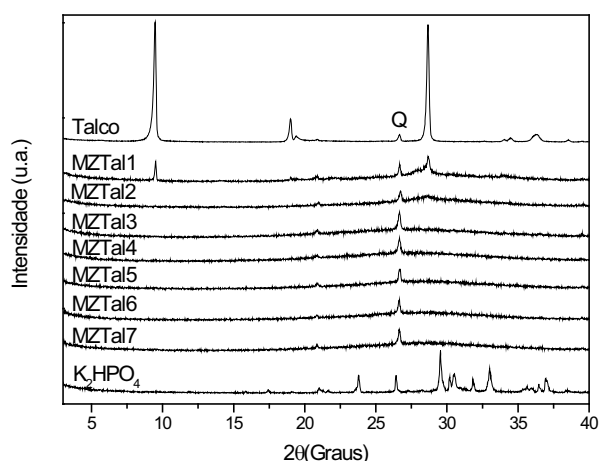
Figura 14- Difratogramas de raios X dos materiais resultantes do planejamento fatorial 2^2 envolvendo MMT e K_2HPO_4 .



Pelos resultados de difratometria de raios X, no tempo de 9 h (amostras MZMont 2 e 4) os picos referentes aos reagentes não são mais observáveis, o que indica que o processo de amorfização é favorecido com o aumento do tempo de ativação, no entanto, a influência da razão molar A:F (Argilomineral:Fertilizante) não é evidente para este conjunto de amostras. Para as amostras MZMont1 e MZMont 3 foi observado um deslocamento do pico referente ao plano de difração 001 de 13,81 Å para 11,19 Å que pode estar relacionado com a desidratação dos cátions intercalados na estrutura da MMT (Luna e Schuchardt, 1999).

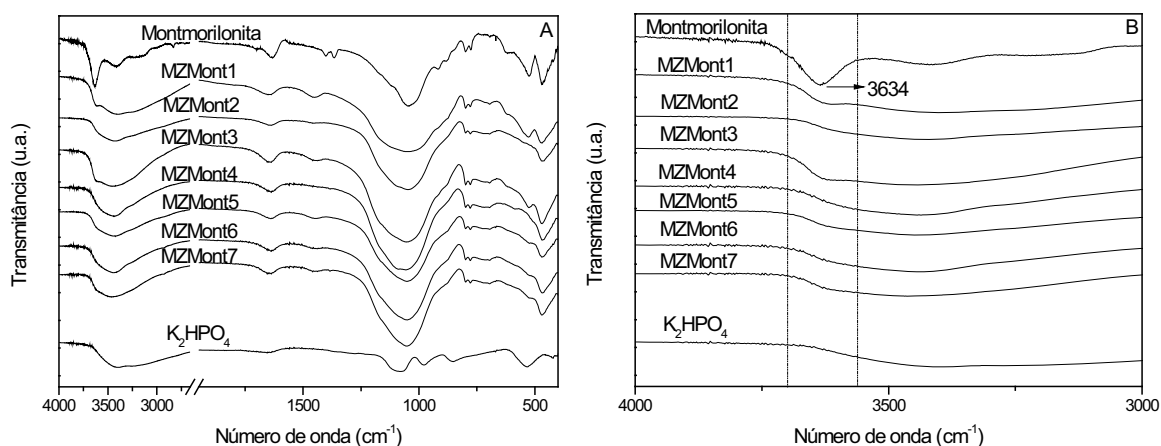
Nos materiais resultantes do planejamento fatorial envolvendo moagens entre talco e monohidrogeno fosfato de potássio (Figura 15) verificou-se que os picos de ambos os reagentes não são observados a partir dos pontos centrais do planejamento (MZTal5-6-7), que é referente às condições de 9 h de moagem com razão molar A:F de 1:1. Analogamente para as amostras MZTal4 e MZTal3 moídas por 12 h, os perfis dos difratogramas são os mesmo para os pontos centrais, ou seja em termos de amorfização dos reagentes 9 h são suficientes.

Figura 15- Difratogramas de raios X dos materias resultantes do planejamento fatorial 2² envolvendo talco e K₂HPO₄.



A influência do tempo de moagem é evidente quando analisados os difratogramas de raios X das amostras MZtal1 e MZtal2 que foram processadas com razão molar de 1:2, os picos referentes ao talco aparecem apenas para amostra MZTal1 e embora a amostra MZTal2 apresente um pico alargado na região do plano (006) o estado amorfo é, de modo geral, predominante.

Figura 16- Espectros de FTIR dos materiais resultantes do planejamento fatorial 2² envolvendo MMT e K₂HPO₄.



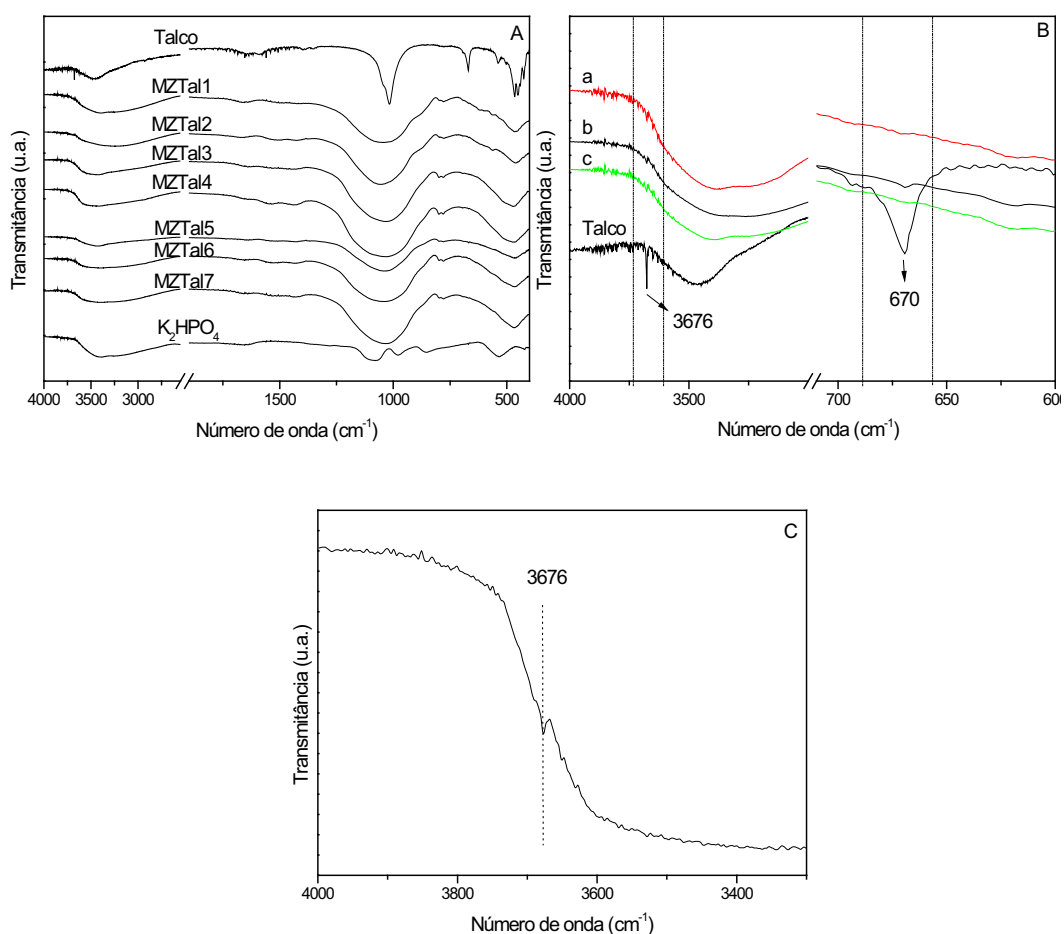
A influência da razão molar no processo de amorfização também é observada quando as amostras MZTal1 e MZTal3 são comparadas, sendo que para razão molar de

2:1 (amostra MZTal3) é observada a total amorfização, isso indica que o excesso de argilomineral privilegia o fenômeno.

Os espectros de FTIR (Figura 16) dos materiais resultantes da moagem envolvendo MMT e K_2HPO_4 estão de acordo com os resultados propostos por DRXP, pois as amostras MZMont1 e MZMont3 ainda apresentam a banda em 3634 cm^{-1} referente a hidroxila da estrutura de MMT, que pode ser melhor visualizada na figura 16B correspondente a região de $4000\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$. Já para as demais amostras observa-se a ausência de todas as bandas de hidroxila ligada, assim como não é mais evidente a presença da banda em 525 cm^{-1} atribuída a ligação Si-O do argilomineral, ou seja, com exceção das amostras MZMont1 e MZMont3, os espectros das demais amostras indicam que o processo de desidroxilação mecanoquímica foi efetivo.

De modo geral as amostras apresentam o mesmo perfil espectral, com alargamento na região em torno de 1000 cm^{-1} correspondente a sobreposição aos modos vibracionais de fosfato provenientes do sal e Si-O proveniente dos argilominerais.

Figura 17- Espectros de FTIR dos materiais resultantes do planejamento fatorial 2^2 envolvendo talco e monohidrogeno fosfato de potássio (A); espectros em triplicata da amostra MZTal1 pelo método da pastilha de KBr (B); espectro da amostra MZTal1 pelo método de DRIFT (C).



O alargamento das bandas nessa região ainda sugere que os modos vibracionais não são mais observados em comprimentos de onda discretos, ou seja, possivelmente o processo de moagem promoveu maior desordem nas ligações químicas envolvidas, o que está de acordo com estruturas altamente amorfas.

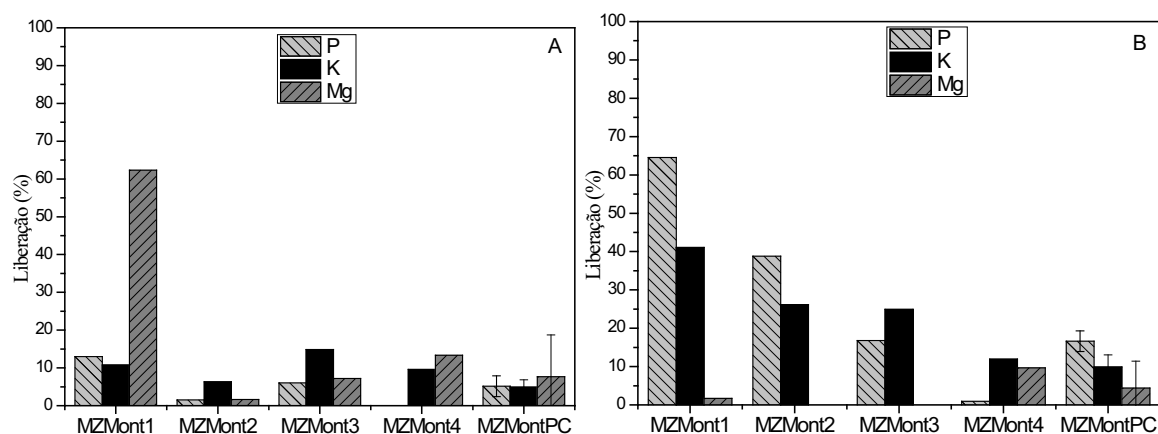
A amostra MZTa1 apresenta-se discordante dos resultados de DRXP pois não apresenta as bandas características da ligação Mg-OH (3676 e 670 cm^{-1}), a hipótese aceita para essa diferença nos resultados é que a amostragem para a leitura de FTIR não é representativa, mesmo realizando-se a medida três vezes a partir de três amostragem diferentes (Figura 17B).

No entanto, ao realizar a medida de espectroscopia na região do infravermelho por refletância difusa (DRIFT) (Figura 17C), que utiliza uma quantidade maior de amostra, fica evidente a presença da banda em 3676 cm^{-1} de hidroxila ligada ao magnésio, desse modo, estando de acordo com o resultado de DRXP desta amostra.

De acordo com a Figura 18, embora as porcentagens de liberação de P e K entre 168 horas e 1 hora a da amostra MZMont1 sejam maiores do que para as demais amostras, os seus dados de caracterização não indicam a predominância de estado amorfo, ou seja possivelmente a ativação não foi completa, restando reagentes remanescentes do processo, sendo essa amostra descartada por não se encaixar nos objetivos e interesse deste trabalho. Já a amostra MZMont2 apresentou o potencial comportamento de liberação de interesse e apresenta o estado amorfo predominante.

Além disso, com exceção das amostras já citadas, a partir destes dados é possível verificar a alta influência da razão molar (RM) na porcentagem de liberação, uma vez que para razões molares de 1:1 e 2:1, os materiais formados apresentam um comportamento de liberação extremamente lento, tornando difícil a obtenção de dados de liberação devido ao tempo experimental que demandaria.

Figura 18- Ensaios de liberação padrão dos materiais resultantes do sistema MMT: K_2HPO_4 em 1 hora (A) e em 168 horas (B).

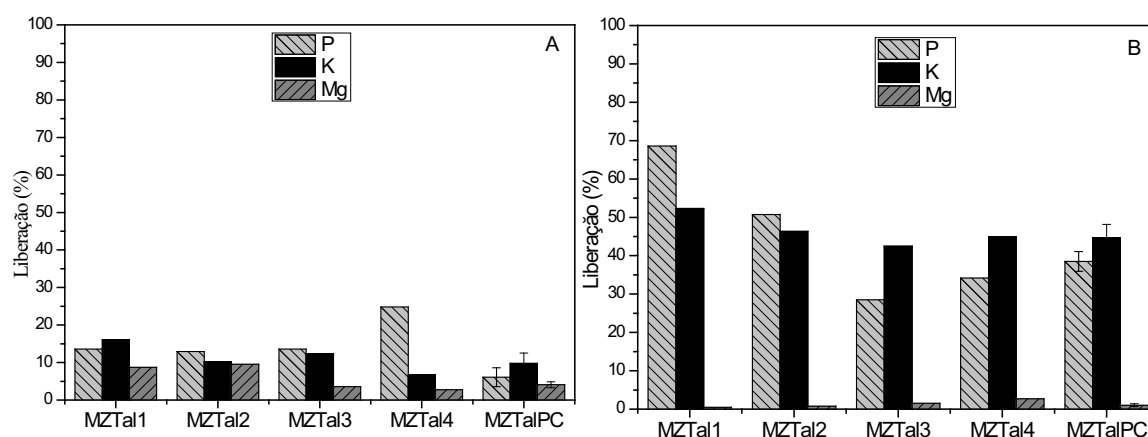


O tempo de moagem neste caso viabiliza principalmente a formação de uma amostra predominantemente amorfa para 6 e 9h de moagem. Desse modo, para os ensaios subsequentes de liberação, utilizou-se a amostra MZMont2. A Tabela 8 mostra detalhadamente os dados de liberação para 1h e 168h de liberação.

Tabela 8- Ensaios de liberação dos nutrientes, dos materiais derivados do sistema MMT/K₂HPO₄.

Tempo	Amostra	Al	K	Mg	P	Si
1 h	MZMont1	4,14	10,75	62,34	12,97	19,85
	MZMont2	4,14	6,34	1,65	1,52	17,31
	MZMont3	2,16	14,85	7,18	6,05	14,56
	MZMont4	3,76	9,61	13,34	0,00	14,00
	MZMontPC	4,12	7,02	20,41	2,58	14,60
	MZMontPC	3,93	4,41	1,64	8,07	16,50
	MZMontPC	3,24	3,28	1,03	4,80	14,17
168 h	MZMont1	0,00	41,09	1,67	64,53	8,56
	MZMont2	1,07	26,16	0,00	38,80	6,71
	MZMont3	0,57	24,91	0,00	16,78	8,32
	MZMont4	0,00	11,94	9,68	0,95	9,91
	MZMontPC	0,00	11,22	12,49	18,80	7,90
	MZMontPC	0,00	6,21	0,32	17,43	4,01
	MZMontPC	0,00	12,15	0,41	13,64	10,21

Figura 19- Ensaios de liberação dos materiais resultantes do sistema talco/K₂HPO₄ em 1 hora (A) e 168 horas (B).



Para a Figura 19, envolvendo os resultados da liberação/dessorção das amostras de talco, a amostra MZTal1 mostrou os melhores resultados. No entanto, pelos mesmos critérios descritos para as amostras do sistema com MMT, a amostra MZTal2 foi identificada como apresentando os melhores resultados. Os dados de caracterização

pelas mesmas razões descritas anteriormente, foram cruciais para não escolher MZTa1, amostra que apresentou a maior percentual de liberação de P e K entre 168h e 1 hora.

Para os materiais do sistema envolvendo o talco, no que consiste a influência das condições de moagem no processo de liberação, são observadas as mesmas tendências do que para o sistema da montmorilonita. A Tabela 9 um quadro mais detalhado para 1 h e 168 h de liberação.

Os resultados de liberação de P e K para o estudo envolvendo as condições de moagem foram analisados por análise de variância (ANOVA), e os modelos que melhor descreveram o fenômeno para sistema envolvendo montmorilonita são apresentados na Tabela 10, e para o sistema envolvendo talco são apresentados na Tabela 11.

As escolhas foram feitas de acordo com o valor mais baixo para "P-valor" (≥ 0.05) que significa que os resultados não são aleatórios e que no processo de ativação mecanoquímica é possível identificar se o tempo e a razão molar exercem influência na liberação dos nutrientes de interesse. Os valores de F-críticos e F (os valores de F deve ser maior do que os valores de F-críticos) também indicam que os resultados não são aleatórios.

Foi possível também sugerir, de um modo qualitativo, qual variável é mais influente no processo (aquela que possui o valor mais elevado de F). A não aleatoriedade indica que as variáveis podem ser estudadas de acordo com a sua influência no processo.

Tabela 9- Ensaio de liberação de nutrientes dos materiais do sistema talco/ K_2HPO_4 .

Tempo	Amostra	K	Mg	P	Si
1 h	MZTa1	16,06	8,70	13,57	23,86
	MZTa2	10,19	9,52	12,93	18,45
	MZTa3	12,35	3,58	13,58	9,47
	MZTa4	6,70	2,75	24,81	10,92
	MZTaIPC	6,84	4,82	8,70	12,20
	MZTaIPC	12,39	4,19	5,91	11,12
	MZTaIPC	10,06	3,26	3,66	10,85
168 h	MZTa1	52,33	0,48	68,60	19,99
	MZTa2	46,36	0,77	50,74	19,72
	MZTa3	42,49	1,55	28,51	14,72
	MZTa4	44,95	2,68	34,20	27,49
	MZTaIPC	40,68	1,09	36,67	12,35
	MZTaIPC	46,64	0,60	41,45	17,72
	MZTaIPC	46,77	1,38	37,43	17,29

De acordo com a Tabela 10, como os valores F são maiores que F-crítico, ambas as variáveis (tempo e razão estequiométrica) possuem influência no percentual de liberação, mas o tempo exerce um efeito maior. Além disso, o modelo apresenta um baixo erro o que atesta a viabilidade da análise.

Tabela 10- Análise de variância (anova) para os dados experimentais de liberação de potássio em 168 horas, dos materiais obtidos do sistema MMT/K₂HPO₄.

Fonte da variação	SQ	GI	MQ	F	valor-P	F crítico
Tempo	231,04	1	231,04	240,5664	0,040988	161,4476
Razão Molar	194,6025	1	194,6025	202,6265	0,04465	161,4476
Erro	0,9604	1	0,9604			
Total	426,6029	3				
α 0.05						
Fonte da variação	SQ	GI	MQ	F	valor-P	F crítico
Tempo	231,04	1	231,04	240,5664	0,040988	39,86346
Razão Molar	194,6025	1	194,6025	202,6265	0,04465	39,86346
Erro	0,9604	1	0,9604			
Total	426,6029	3				
α 0.1						

Tabela 11- Análise de variância (anova) para os dados experimentais de liberação de potássio em 1 hora, dos materiais envolvendo o planejamento fatorial do sistema talco/K₂HPO₄.

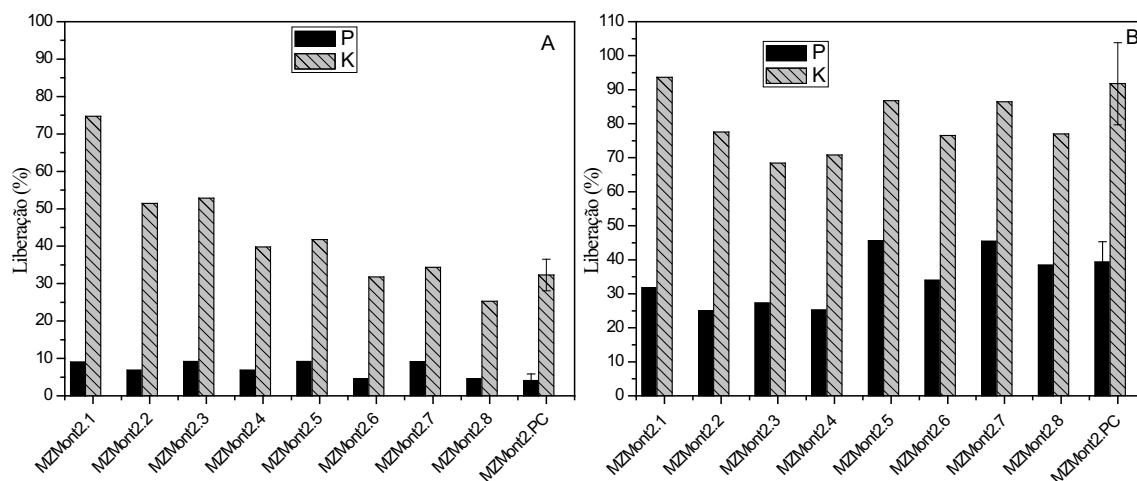
Fonte da variação	SQ	GI	MQ	F	valor-P	F crítico
Tempo	12,96	1	12,96	1071,074	0,019446	161,4476
Razão Molar	33,1776	1	33,1776	2741,95	0,012156	161,4476
Erro	0,0121	1	0,0121			
Total	46,1497	3				
α 0.05						
Fonte da variação	SQ	GI	MQ	F	valor-P	F crítico
Tempo	12,96	1	12,96	1071,074	0,019446	39,86346
Razão Molar	33,1776	1	33,1776	2741,95	0,012156	39,86346
Erro	0,0121	1	0,0121			
Total	46,1497	3				
α 0.1						

As amostras envolvendo o sistema talco/K₂HPO₄, a tabela ANOVA (Tabela 11) apresenta um baixo valor de P -valor e os valores de F são muito superiores em

comparação com os valores F-críticos. Além disso, o valor de erro também é baixo, o que leva a conclusão que neste caso, para a análise de variância a razão estequiométrica assumiu a maior influência no processo, no entanto, a variável tempo também se mostra influente.

Na investigação de algumas das condições físico-químicas no meio de liberação, por exemplo, pH, temperatura e também a quantidade de amostra, o melhor ensaio de liberação foi escolhido de acordo com o valor mais elevado para 168 h, o menor valor para 1 h; e também de acordo com os dados de: P e K, respectivamente. Assim, para o sistema envolvendo a MMT/K₂HPO₄, a amostra MZMont2.5 apresentou os melhores resultados (Figura 20). Há a influência da temperatura e da a quantidade de amostra no comportamento de liberação. O intervalo de pH estudado, não fica claro se este influencia na porcentagem de liberação.

Figura 20- Influência das condições físico-químicas na liberação de nutrientes do sistema MMT/K₂HPO₄ em 1 hora (A) e 168 horas (B).



Para o sistema envolvendo o talco/K₂HPO₄, MZTa2.7 apresentou os melhores resultados de liberação (Figura 21).

A Tabela 12 e 13 apresenta um quadro mais detalhado para 1h e 168 horas de liberação. Notou-se que para ambos os sistemas a temperatura de 30 °C e quantidade de amostra de 25 mg em 10mL apresentaram os melhores resultados segundo o interesse desta pesquisa. No entanto, a variável pH estando na faixa próxima a neutralidade não apresenta grande influência dentro da região estudada.

Figura 21- Influência das condições físico-químicas na liberação de nutrientes do sistema talco/ K_2HPO_4 após 1 hora (A) e 168 horas (B).

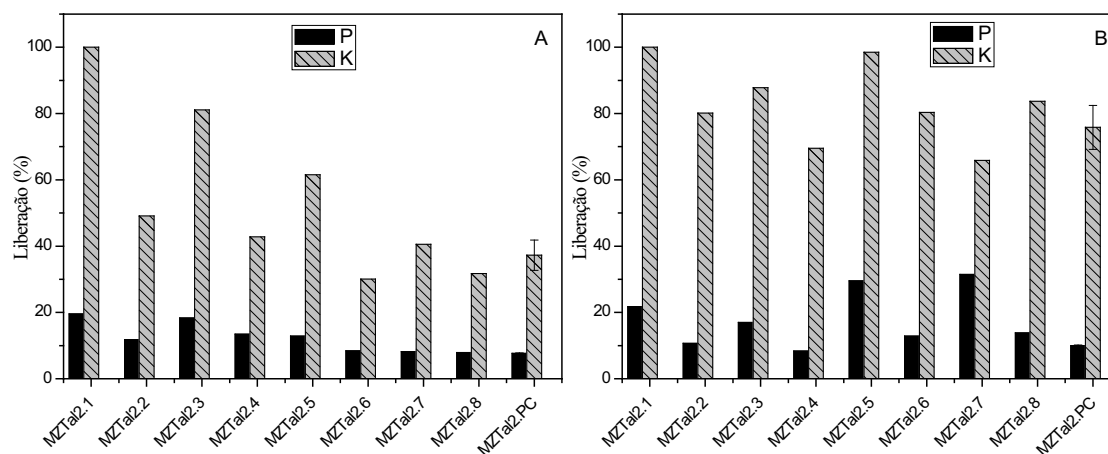


Tabela 12- Influência das condições físico-químicas na liberação dos nutrientes do sistema MMT/ K_2HPO_4 .

Tempo	Amostra	K	P
1h	MZMont2.1	74,74	8,99
	MZMont2.2	51,42	6,83
	MZMont2.3	52,85	9,20
	MZMont2.4	39,78	6,85
	MZMont2.5	41,75	9,17
	MZMont2.6	31,77	4,58
	MZMont2.7	34,35	9,13
	MZMont2.8	25,26	4,56
	MZMont2.PC	36,26	6,10
	MZMont2.PC	27,87	3,06
168h	MZMont2.1	93,64	31,82
	MZMont2.2	77,57	25,05
	MZMont2.3	68,43	27,28
	MZMont2.4	70,79	25,21
	MZMont2.5	86,78	45,64
	MZMont2.6	76,53	34,01
	MZMont2.7	86,44	45,46
	MZMont2.8	76,97	38,41
	MZMont2.PC	97,37	39,45
	MZMont2.PC	77,93	33,29
MZMont2.PC	100,00	45,28	

No estudo das condições físico-químicas do meio, foi utilizada a análise ANOVA pela regressão linear para estimar a influência das variáveis. Esta análise segue os mesmos critérios que foram previamente descritos para as tabelas ANOVA anteriores (Tabela 14 e 15). A diferença é que não podemos avaliar as variáveis separadamente, mas de uma forma geral. De qualquer maneira, os valores de 'F – crítico' para ambos os sistemas são muito mais baixos do que os valores de F. Isso significa que as variáveis analisadas exercem influência no comportamento de liberação, além disso, os valores de resíduos são baixos quando comparados com valores totais de soma quadrática (SQ).

Tabela 13- Influência das condições físico-químicas na liberação de nutrientes dos materiais resultantes do sistema talco/ K_2HPO_4 . Códigos de acordo com materiais e métodos.

Tempo	Amostra	K	P
1h	MZTa2.1	100,00	19,58
	MZTa2.2	49,14	11,78
	MZTa2.3	81,10	18,32
	MZTa2.4	42,82	13,44
	MZTa2.5	61,55	12,90
	MZTa2.6	30,05	8,43
	MZTa2.7	40,55	8,17
	MZTa2.8	31,74	7,92
	MZTa2.PC	37,48	7,78
	MZTa2.PC	41,69	7,65
168h	MZTa2.PC	32,57	7,46
	MZTa2.1	100,00	21,76
	MZTa2.2	80,13	10,67
	MZTa2.3	87,78	16,97
	MZTa2.4	69,52	8,39
	MZTa2.5	98,48	29,56
	MZTa2.6	80,30	12,88
	MZTa2.7	65,85	31,46
	MZTa2.8	83,67	13,82
	MZTa2.PC	76,46	10,14
MZTa2.PC	68,87	9,97	
MZTa2.PC	82,08	9,80	

Tabela 14- Análise de variância (anova) dos dados experimentais para a variação de liberação do fósforo liberado entre 1 h e 168 h dos materiais resultantes do sistema MMT/K₂HPO₄.

	gl	SQ	MQ	F	F de significação
Regressão	3	454,1759	151,392	25,1897	0,004658
Resíduo	4	24,0403	6,010075		
Total	7	478,2162			

α 0.05

Tabela 15- Análise de variância (anova) para os dados experimentais para a variação do fósforo liberado entre 1 h e 168 h dos materiais resultantes do sistema talco/K₂HPO₄.

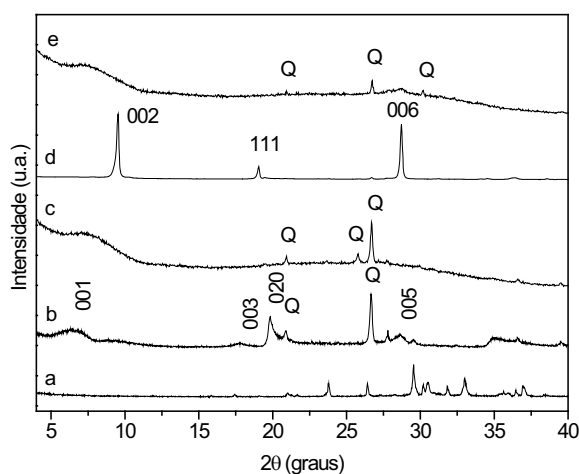
	gl	SQ	MQ	F	F de significação
Regressão	3	478,5772	159,5257	15,59801	0,011318
Resíduo	4	40,90925	10,22731		
Total	7	519,4865			

α 0.05

5.2 Resultados de caracterização das amostras otimizadas

A Figura 22 mostra os padrões de difração de raios X em pó (DRXP) dos precursores antes e de pois da moagem. A MMT (Figura 22b) exhibe, como esperado, todos os picos característicos deste argilomineral como relatado na ficha cristalográfica JCPDS 02-0008 e quartzo como impureza (indicado por Q), comum em argilominerais.

Figura 22- Difratomogramas de raios X do K₂HPO₄ (a), MMT (b), MMT/K₂HPO₄ moído (c), talco (d), talco/K₂HPO₄ moído (e).



O talco (Figura 22d) apresenta picos de difração características e bem definidas que evidenciam um elevado nível de cristalinidade (JCPDS 73-0147). O K₂HPO₄ também

tem elevada cristalinidade e ausência de quaisquer impurezas cristalinas (Figura 22a). Após a etapa de moagem, os padrões de difração de raios X evidenciam um desaparecimento completo dos picos de difração dos argilominerais devido a um processo de amorfização, enquanto que os picos de difração de quartzo (SiO_2 - Q) permanecem inalterados (Figura 22c, 22e).

As amorfizações das estruturas dos argilominerais utilizadas (MMT e talco) também foram observadas em estudo preliminar, onde cada um destes materiais foi moído isoladamente em moinho planetário de zircônia. Curiosamente, enquanto a moagem de K_2HPO_4 isolado (único reagente no processo) não conduz a uma forte modificação estrutural (Figura 23) há apenas a inversão de intensidade dos picos em cada difratograma a partir de 3 h de moagem o que pode evidenciar uma moagem em direções cristalográficas preferenciais, portanto, a presença do argilomineral induz a amorfização completa deste sal. Esta diferença pode ser atribuída à reatividade superficial entre o K_2HPO_4 e as partículas originadas da fragmentação dos argilominerais. Figura 23- Difratogramas de raios X do K_2HPO_4 (a) e após moagem por 3 h (b), 6 h (c) e 9 h (d).

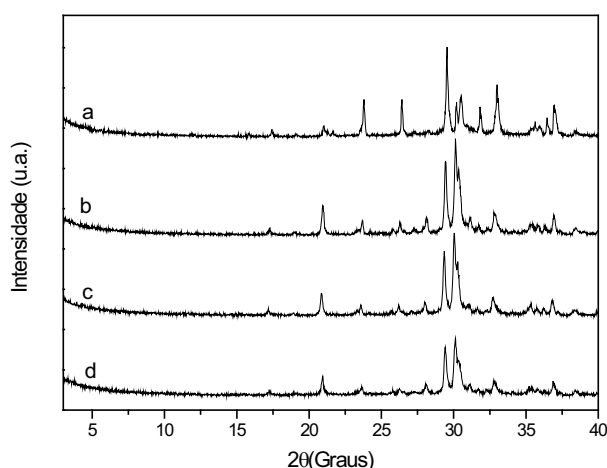
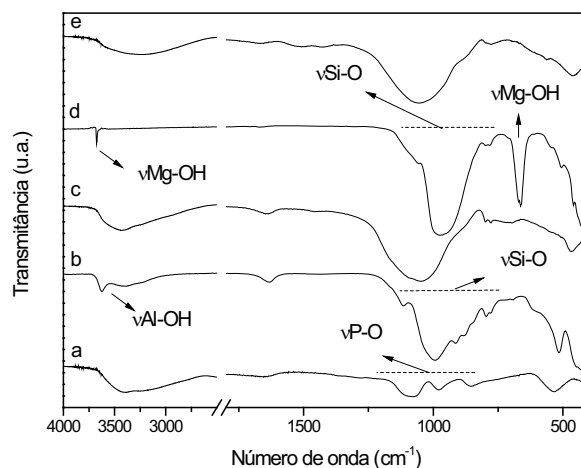


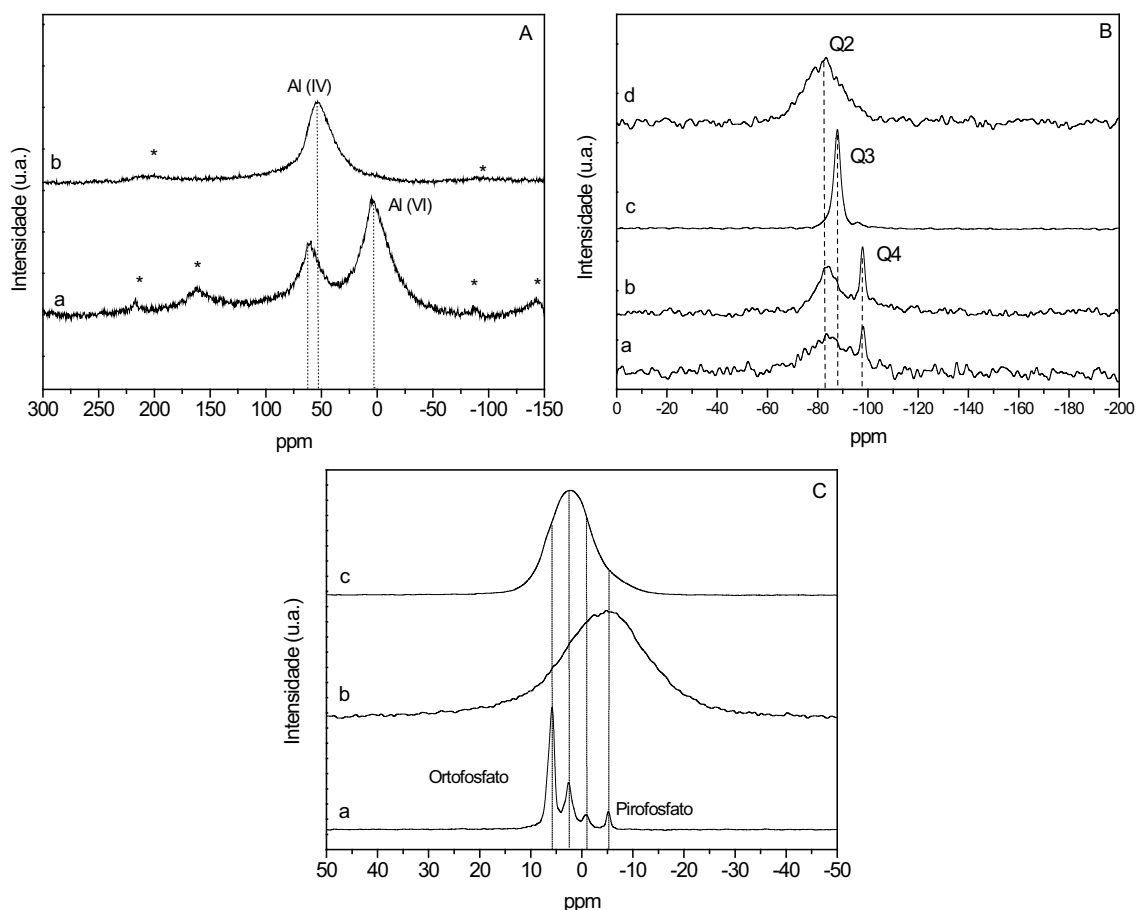
Figura 24- Espectros de FTIR do K_2HPO_4 (a), MMT (b), MMT/ K_2HPO_4 moído (c), talco (d), talco/ K_2HPO_4 moído (e).



Nos espectros de FTIR (Figura 24), ambos os sistemas apresentam a desidroxilação mecanoquímica devido ao aparecimento de uma banda larga na região de 3700 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} , substituindo bandas de hidroxilas estruturais dos argilominerais e formando moléculas de água adsorvidas como produto, possivelmente, durante o processo as ligações do tipo Metal-OH sejam substituídas por ligações do tipo Metal-O-R (sendo R = K ou P).

Para ambos os sistemas a região em torno de 1000 cm^{-1} característica do estiramento da ligação Si-O torna-se mais larga e é deslocada para menores números de onda nas amostras moídas, possivelmente devido à formação de sílica obtida por amorfização do material.

Figura 25- Espectros de ^{27}Al RMN MAS da MMT (Aa) e MMT/ K_2HPO_4 moídos (Ab); (B) ^{29}Si RMN MAS para a MMT (Ba), MMT/ K_2HPO_4 moído (Bb), talco (Bc) e talco/ K_2HPO_4 moído (Bd); (C) ^{31}P RMN MAS para o K_2HPO_4 (Ca), MMT/ K_2HPO_4 moído (Cb) e talco/ K_2HPO_4 moído (Cc).



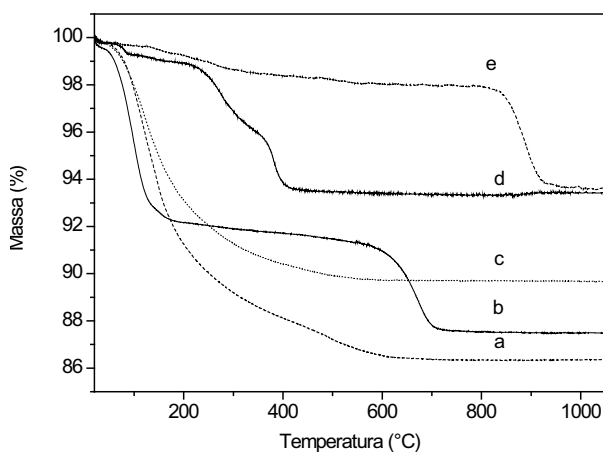
Nos espectros de RMN MAS de ^{27}Al de MMT *in natura* (Figura 25Aa), ambos sítios octaédricos em $\delta = 5,15\text{ ppm}$ e tetraédricos em $\delta = 62,3\text{ ppm}$ são evidenciados, assim como esperado. Após a etapa de moagem envolvendo MMT: K_2HPO_4 , o sinal de ^{27}Al em sítio octaédrico desapareceu (Tkac et al., 1994) enquanto o pico do sítio tetraédrico foi ampliado e deslocado para cerca de $\delta = 52\text{ ppm}$ que é atribuído a sítios de alumino-fosfato (AlPO_4) (Lookman et al., 1977; Zhou et al., 2006; Fernandez et al., 2011;

Wang et al., 2013), isso evidencia que o tratamento mecanoquímico destrói a estrutura local da folha octaédrica do argilomineral. Nos espectros RMN para o núcleo de ^{29}Si (Figura 25B) não existem alterações significativas antes e depois da moagem.

Os sítios Q2, Q3 em torno de $\delta = 84$ ppm ($\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OM}$, M = metal) e sítio Q4 a $\delta = 98$ ppm ($[\text{Si}(\text{OSi})_4]$) estão ainda presentes. Sítios do tipo Q4 estão relacionados com a estrutura de quartzo em todas as amostras até os argilominerais iniciais como um contaminante natural. Deve-se ressaltar que, após a moagem, as regiões espectrais Q2 e Q3 são alargadas ainda mais.

Para os espectros de RMN de ^{31}P (Figura 25C), as quatro bandas definidas são típicas de K_2HPO_4 (anidro), especificamente localizadas a $\delta = 5,81$; 2,5; - 0,95 e - 5,33 ppm, e, após moagem, foram substituídas por uma banda larga na região de $\delta = 10$ a -20 ppm, com um máximo localizado no ambiente de pirofosfato em $\delta = -5,4$ ppm. Este comportamento evidencia a ruptura da estrutura anidra do K_2HPO_4 e a formação de materiais amorfos.

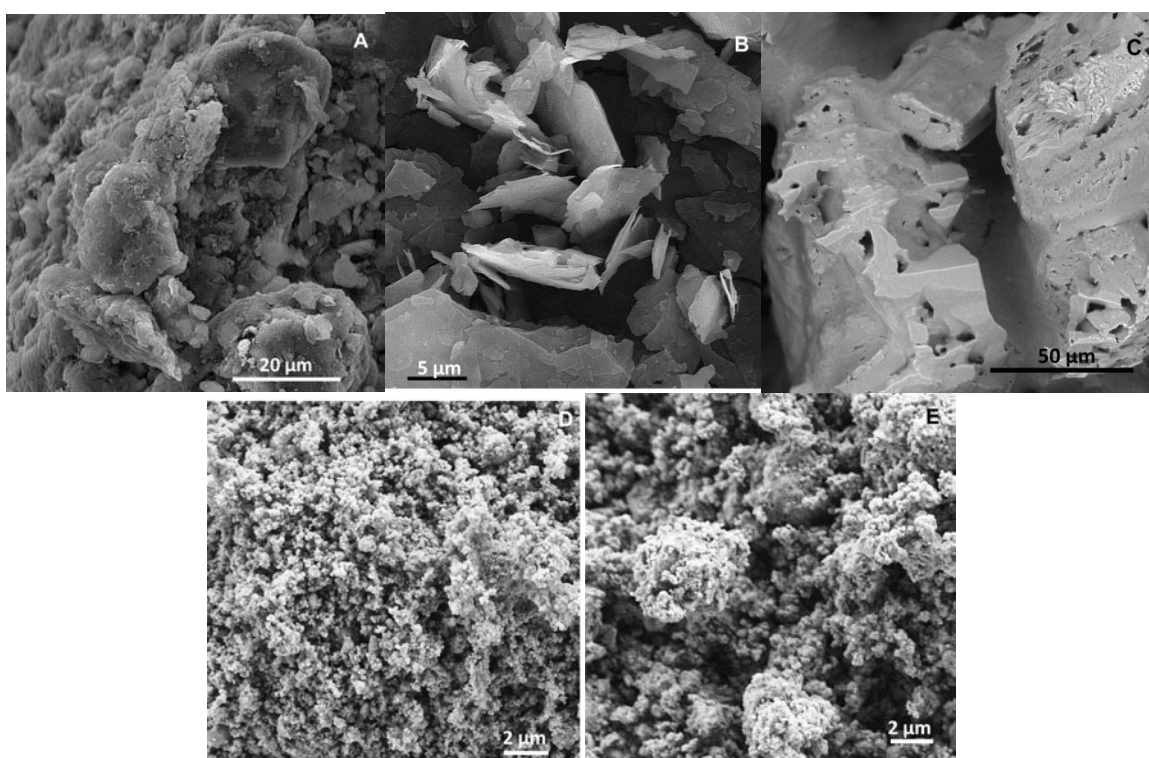
Nos espectros de RMN de ^{29}Si para a amostra moída talco: K_2HPO_4 , a banda bem definida localizada em $\delta = -87,6$ ppm observada para talco puro correspondente ao sítio Q3, que é fortemente modificada levando a uma banda larga centralizada em $\delta = -83$ ppm correspondendo também em Q2 e Q4 ($\text{Si}(\text{SiO})_2(\text{OH})_2$, $[\text{Si}(\text{OSi})_4]$, respectivamente). Nos espectros de RMN de ^{31}P , observam-se modificações semelhantes às descritas previamente na presença de MMT com a substituição dos sinais bem definidos por uma ampla contribuição de ambiente químico deslocada para a região de ortofosfato ($\delta = 2,5$ ppm) (Figura 25Cc) (Li et al., 2015), envolvendo provavelmente ligações do tipo Mg-O-P. Os resultados de RMN MAS estão de acordo com os resultados obtidos em DRXP e evidenciaram ainda a formação de materiais amorfos devido à ativação mecanoquímica por moagem (Coelho et al., 2008; He et al., 2005; Martin et al., 2006; Masse et al., 2016).
Figura 26- Curvas de TGA da amostra MZMont2 (b), MMT (b), amostra MZTal2 (c), K_2HPO_4 (d), talco (e).



Os dados de TGA da MMT mostram dois eventos de perda de massa, o primeiro até cerca de 200 °C, associados com a remoção de água fisicamente adsorvida de hidratação dos cátions intercalados (7 % de umidade em 200 °C), e o evento da desidroxilação térmica na região de 600-700 °C (12,51 % a 1000 °C) (Figura 26b). O talco apresenta uma primeira etapa de perda que não está bem definida, provavelmente, devido à presença de diferentes interações das moléculas de água com os cristais lamelares e um evento de perda de massa de 6,40 % que ocorreu a 1000 °C (Figura 26e), o qual é discordante do valor predito pela fórmula molecular teórica (4,75 %), devido a presença de traços de impurezas

O K_2HPO_4 apresenta também um primeiro passo de remoção de água e, em seguida, dois outros passos relacionados com a desidroxilação térmica (6,58 % a 1000 °C). Como pode ser visto nestes dados ambas as amostras não apresentam o comportamento térmico característico dos reagentes de partida o que reitera a efetiva ativação mecanoquímica e formação de um material distinto dos precursores, é evidente apenas uma etapa de perda de massa de 12,51 % para MZMont2 e 10,32 % para MZTal2 a 1000 °C, respectivamente, e é principalmente relacionada com água adsorvida, mas no caso de MZTal2 talvez também esteja relacionada com a perda de alguma outra espécie volátil, por exemplo dióxido de carbono possivelmente adsorvido no processo. As imagens de MEV são mostradas na Figura 27.

Figura 27- Imagens de MEV da MMT (A), talco (B), K_2HPO_4 (C), MMT/ K_2HPO_4 moído (D), talc/ K_2HPO_4 moído (E).



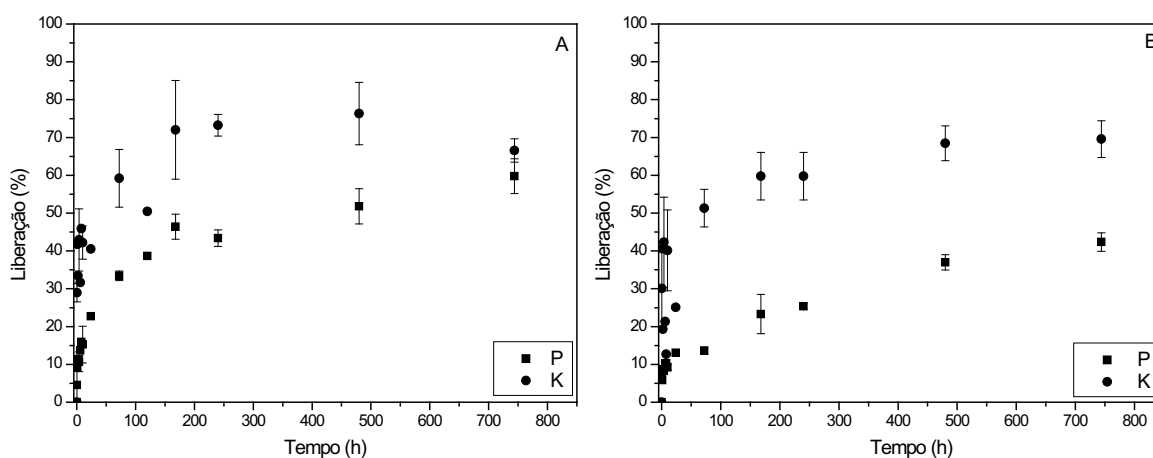
As imagens de MEV da montmorilonita *in natura* são muito semelhantes ao que é apresentado na literatura (Veiskarami et al., 2016). Os seus cristais não estão claramente definidos, no entanto, é possível observar uma estrutura compacta formada por pequenos cristais que lembram a característica estrutura lamelar deste argilomineral. Por outro lado, na imagem de MEV de K_2HPO_4 são observados cristais grandes de aspecto fundido e sem morfologia definida, isso, na verdade, fornecer uma interessante comparação com as amostras moídas, que como pode ser visto, é formado por agregado de partículas muito pequenas com nenhuma organização estrutural aparente (Figura 27D, 27E).

No caso de talco, as imagens MEV (Figura 27B) mostram claramente a estrutura lamelar do argilomineral, de forma qualitativa. Quando comparado com a amostra moída, as imagens sugerem uma enorme diminuição do tamanho de partícula, o mesmo pode ser verificado em comparação com imagens de K_2HPO_4 . A questão é que, para ambos os sistemas, observou-se que o tratamento mecanoquímico fornece várias modificações sobre o material moído, por exemplo, em termos de tamanho de partícula e organização morfológica em geral.

5.2 Resultados dos ensaios de liberação/dessorção dos nutrientes e estudo cinético

O estudo cinético de liberação de nutrientes foi feito pela análise quantitativa da concentração de K, Mg e P em solução *versus* tempo, sendo os resultados apresentados na Figura 28.

Figura 28- Curvas de liberação de P e K para os sistemas: MMT/ K_2HPO_4 (A) e talco/ K_2HPO_4 (B).



As análises de ICP OES foram realizadas em duplicata para Mg (Tabela 16 e 17) e em triplicata para K e P. Considerando-se o fato de que o Mg faz parte da composição

do talco, a presença de Mg em solução poderia evidenciar uma lixiviação desse elemento da estrutura do mineral. De forma semelhante, a MMT pode lixiviar alguns cátions de Mg^{2+} a partir da folha trioctaédrica ou mesmo dos domínios interlamelares. No entanto, os resultados da determinação de Mg mostram uma dispersão muito alta dos dados de liberação para poderem ser analisados pelos modelos usados, o que sugere um forte comportamento heterogêneo dos materiais.

Para o sistema MMT/ K_2HPO_4 , a liberação percentual (%) de K e P é apresentada na Figura 28A. Os resultados mostram duas dinâmicas de liberação: uma liberação rápida no estágio inicial, seguida por um processo de liberação lenta. De fato, a metade da quantidade total de K^+ é liberada em solução nas primeiras 24 horas (44%), enquanto que levou 336 horas a mais (total 360 horas) para atingir o fim do processo de dissolução (75% da concentração inicial). A variação da concentração de P por tempo segue quase a mesma tendência. Durante as 24 horas de contato, 24% de fósforo é liberado rapidamente. Nesta fase, a relação molar K/P é quase igual a 2 como para o fertilizante K_2HPO_4 .

Da mesma forma que para o sistema MMT/ K_2HPO_4 para o sistema talco/ K_2HPO_4 , os resultados da liberação de P e K (Figura 28B) mostram dois passos de liberação. Uma liberação rápida nas primeiras 4 horas que corresponde a 42,3% e 10,3% da carga total de K e P respectivamente, isto é 60,3% para K e 24,3% para P da liberação total. Aqui novamente, enquanto a curva de liberação de K atinge um patamar após 500 horas (69,6% de liberação), a concentração de P ainda aumenta durante o período de análise (744 horas, i.e. 31 dias), mesmo que uma atenuação do comportamento de liberação lenta seja claramente observada.

Tabela 16- Liberação de mg dos materiais resultantes do sistema MMT / K_2HPO_4 .

Tempo (h)	Liberação (%)	Desvio (+/-)
0,5	10,28	0,029
4	20,60	0
10	10,24	0,029
72	11,35	1,541
168	20,52	0,116
240	4,80	0,014
480	7,21	0,020
744	7,15	0,060

A comparação de ambos os fertilizantes evidencia que quase a mesma quantidade de K é liberada após 31 dias de tempo de contato com água enquanto que o sistema talco/ K_2HPO_4 retém um alto teor de P. Obviamente, ambos liberam

continuamente P ao longo do tempo. A ausência de uma relação clara entre as concentrações de K e P indica que ambas as espécies, K^+ e HPO_4^{2-} sofrem diferentes propriedades de difusão e retenção através das matrizes minerais. A constante cinética (k) para o comportamento de liberação e a concentração de liberação no tempo de equilíbrio (mmol/L) de potássio e fósforo foram ajustadas utilizando a forma linear de modelos de difusão pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intraparticular (Tabela 18) (Sprynskyy et al., 2011; Riahi et al., 2013; Yoon et al., 2014; Neupane et al., 2014; Halajnia et al., 2013; Rout et al., 2015; Rout et al., 2014).

O modelo cinético de difusão intraparticular, o chamado modelo Higuchi, descreve melhor a liberação de fósforo (P) para ambos os sistemas (Tabela 19). As curvas foram sistematicamente analisadas de acordo com os pontos de liberação e a principal diferença entre estes dois sistemas é que para o sistema MMT/ K_2HPO_4 o comportamento cinético, de acordo com os valores de R^2 e k_d , é separado em duas etapas, sendo a primeira mais rápida. Para o sistema talco/ K_2HPO_4 , o ajuste dos pontos de dados tomados quer ao longo de todo o intervalo de tempo quer de ambos os passos tomados individualmente, geram constantes de velocidade, k_d , com valores muito próximos (0,0091 - 0,0111 mg / (g.min^{0,5})).

Tabela 17- Liberação de mg dos materiais resultantes do sistema talco/ K_2HPO_4 .

Tempo (h)	Liberação (%)	Desvio (+/-)
0,5	6,25	0,018
4	7,29	1,452
10	6,21	0,035
72	10,37	0,030
168	17,67	1,470
240	10,06	0,678
480	12,46	0,071
744	10,52	1,323

Tabela 18- Fórmulas matemáticas dos modelos cinéticos utilizados.

Modelo cinético	Forma linear do modelo
Pseudo primeira-ordem	$\log(qe-qt) = \log(qe) - k_1(t/2.303)$
Pseudo segunda-ordem	$t/qt = 1/(k_{II}qe^2) + t/qe$
Difusão intraparticular	$qt = k_d.t^{0.5}$

Nota: t = tempo (min), q_e = íon desorvido no tempo de equilíbrio, q_t = íon desorvido no instante t, k = constante da velocidade desorvente.

Como esperado dos dados experimentais, a liberação de potássio apresenta um comportamento cinético diferente, atribuído a pseudo-segunda ordem (Tabela 20). No caso do sistema MMT/K₂HPO₄, a modelagem sobre o total, primeiro e segundo passos de liberação proporcionaram ajustes satisfatórios. Neste caso, quando comparado, no primeiro passo o valor de K_{II} é da ordem de cem vezes maior do que o segundo passo, o que está de acordo com ensaios experimentais. Por outro lado, de acordo com R², os parâmetros cinéticos do sistema talco/K₂HPO₄ devem ser considerados a partir de toda a gama de pontos da curva de liberação. O valor experimental para a liberação de potássio está em total concordância com os valores calculados obtidos com o ajuste global.

Tabela 19- Modelo cinético de difusão intraparticular para liberação de P.

Sistemas moídos	Parâmetros cinéticos	Faixa da curva de liberação		
		Toda	1° etapa	2° etapa
MMT/K ₂ HPO ₄	Intercepção	0,0323	0,0009	0,0921
	k _d (mg/(g.min ^{0,5}))	0,0091	0,0241	0,0062
	R ²	0,9735	0,9965	0,9979
talco/K ₂ HPO ₄	Intercepção	0,0452	0,0037	0,0373
	k _d (mg/(g.min ^{0,5}))	0,0091	0,0111	0,0094
	R ²	0,9980	0,9823	0,9934

Tabela 20- Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para liberação de K.

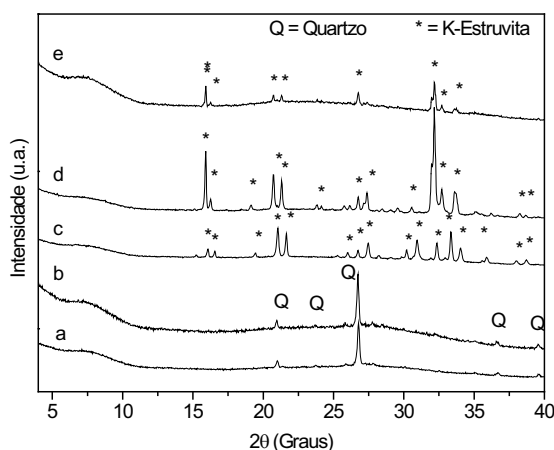
Sistemas	Parâmetros cinéticos	Faixa da curva de liberação		
		Toda	1° etapa	2° etapa
MMT/K ₂ HPO ₄	k _{II} (min ⁻¹)	0,1589	5,4034	0,0532
	q _e (mg/g)	0,7396	0,5230	0,7615
	R ²	0,9967	0,9911	0,9979
	Valor experimental de q _e (mg/g)	0,7400		
talco/K ₂ HPO ₄	k _{II} (min ⁻¹)	0,06670	0,7414	0,0168
	q _e (mg/g)	0,7375	0,5437	0,7850
	R ²	0,9965	0,9871	0,9814
	Valor experimental de q _e (mg/g)	0,7200		

5.3 Resultados de caracterização dos resíduos sólidos do processo de liberação/dessorção

Para entender melhor os comportamentos de liberação dos fertilizantes e também relacioná-los com suas propriedades químicas, estruturais e de textura, técnicas de

caracterização de estado sólido foram utilizadas para caracterizar alguns resíduos, após alguns ensaios de liberação. Verificou-se que não há mudanças nos dados de DRX para resíduos obtidos após processo de liberação das amostras envolvendo MMT/K₂HPO₄, nos quais são evidenciados somente os picos de quartzo (Q), um contaminante natural que já estava presente no ar gilomineral de partida (Figura 29). No entanto, para o sistema envolvendo talco/K₂HPO₄ foram observadas importantes mudanças estruturais após 30 minutos em solução (Figura 29c). Picos de difração bem definidos indicam a cristalização de uma nova fase. Esses picos de difração (indicado por *) correspondem ao análogo mineral Estruvita de potássio (MgKPO₄.6H₂O) (Graeser et al., 2008; Xu et al., 2011).

Figura 29- Difractogramas de raios X dos resíduos sólidos resultantes das amostras: MMT/K₂HPO₄ após 30 min (a), MMT/K₂HPO₄ após 31 dias (b), Talco/K₂HPO₄ após 30 min (c), Talco/K₂HPO₄ após 7 dias (d) e Talco/K₂HPO₄ após 31 dias (e).

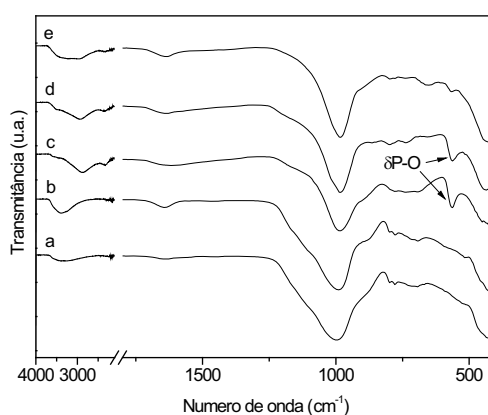


A partir de 7 dias de liberação (Figura 29d), a razão de intensidade relativa para a fase cristalina é afetada principalmente na região de 30° - 35° (2θ), o que indica um perfil de difração diferente. Depois de 31 dias (Figura 29e), as intensidades são fortemente reduzidas devido à solubilização parcial da MgKPO₄.6H₂O, levando a liberação de K e P em solução. Quando o talco/K₂HPO₄ é moído, provavelmente existe a formação de Estruvita de potássio (K-estruvita - MgKPO₄.6H₂O) no estado amorfo, e depois dispersa em solução ocorre a estabilização das ligações e então o material cristaliza. A solubilização da Estruvita de potássio permite a liberação lenta de K, P e Mg, sendo que a quantidade liberada de K⁺ é então dependente da presença de Mg²⁺, e o fosfato como contra íon.

Nos espectros de FTIR (Figura 30), para ambos os sistemas, os resíduos após a liberação mostram uma grande banda centrada a 1000 cm⁻¹ semelhante à observada para os argilominerais precursores característicos das ligações Si-O. A mudança desta faixa observada após a moagem não está mais presente, provavelmente devido à re-hidratação do composto. Para experimentos envolvendo os resíduos de MMT /K₂HPO₄,

como mostrado em DRXP (Figura 29), não se observa qualquer modificação adicional enquanto que para os resíduos de talco/ K_2HPO_4 (Figura 30c, 30d, 30e), uma banda bem definida centrada a 567 cm^{-1} é evidenciada, sendo característica da deformação assimétrica da ligação P-O, sugerindo que houve mudanças nos modos de vibração de fosfato devido à cristalização de Estruvita de potássio, como evidenciado nos padrões de DRXP. Após 31 dias, a intensidade relativa da banda tende a diminuir (Stefov et al., 2004) em acordo com a liberação dos elementos e a solubilização da Estruvita de potássio.

Figura 30- Espectros de FTIR dos resíduos sólidos resultantes das amostras: da MMT/ K_2HPO_4 após 30 min (a), MMT/ K_2HPO_4 após 31 dias (b), Talco/ K_2HPO_4 após 30 min (c), Talco/ K_2HPO_4 após 7 dias (d) e Talco/ K_2HPO_4 após 31 dias (e).



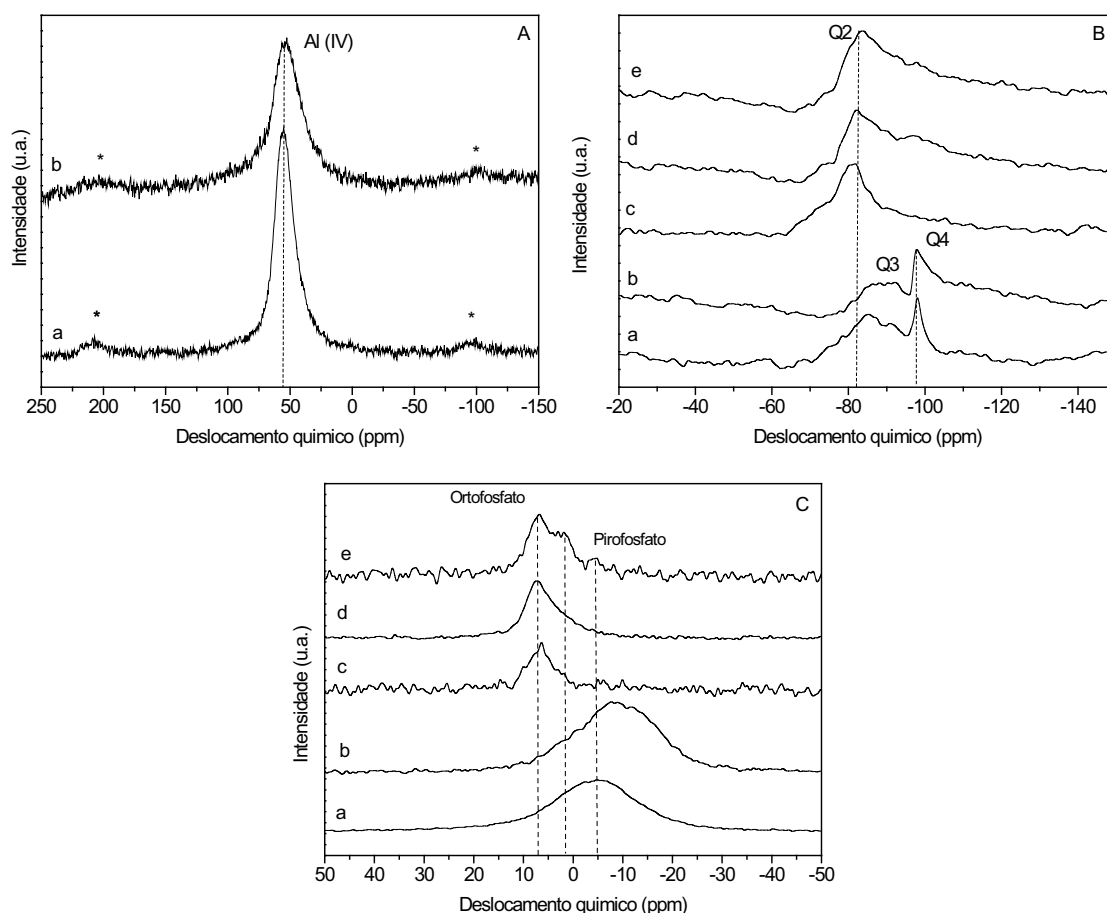
Para verificar as modificações no ambiente químico após liberação, os experimentos de RMN MAS também foram realizados nos diferentes resíduos. Para os resíduos do sistema MMT/ K_2HPO_4 , as alterações estruturais observadas após a moagem se mantêm nos espectros de RMN de ^{27}Al e ^{29}Si (Figura 31A, 31B). Pode-se apenas destacar que o sinal largo de ^{31}P fica mais deslocado para região em torno de $\delta = -10,4$ ppm após 31 dias de liberação (Figura 31Cb).

Por outro lado, para os resíduos do sistema talco/ K_2HPO_4 , após ensaios de liberação, o sinal de ^{31}P desloca-se para o ambiente de ortofosfato ($\delta = 5,6$ ppm) (Figura 31Cc, 31Cd) de acordo com a formação de Estruvita de potássio. De forma interessante, em um tempo mais longo (Figura 31Ce), os sinais entre $\delta = 10$ ppm e $\delta = -10$ ppm aumentam a intensidade relativa destacando a modificação do ambiente de ortofosfato em relação às espécies monodentadas, bidentadas e pirofosfato. O sinal de ^{29}Si não apresenta modificações em comparação com a amostra moída.

Alterações morfológicas após ensaios de liberação também foram investigadas por análise de MEV dos resíduos (Figura 32). Como esperado, com base em análises estruturais anteriores, os resíduos envolvendo amostras de MMT/ K_2HPO_4 após ensaios

de liberação, mesmo após 31 dias, não apresentam alterações morfológicas significativas (Figura 32B). Para os resíduos de talco/ K_2HPO_4 , grandes mudanças morfológicas foram observadas em comparação com amostra inicialmente moída, na qual exibia pequenas partículas agregadas (Figura 27E). De fato, sistematicamente após experiências de liberação (Figura 32C), são formados grandes cristais em forma de bastões com comprimento na faixa de dezenas de micrometros, observados conjuntamente com partículas muito menores compatíveis aos materiais de partida. Após 7 dias (Figura 32D) estes grandes bastões compactos começam a se desagregar, fato que é maximizado após 31 dias (Figura 32E).

Figura 31- Espectros de RMN MAS dos resíduos sólidos derivados das amostras: ^{27}Al MMT/ K_2HPO_4 após 30 min (Aa) e após 31 dias (Ab); ^{29}Si MMT/ K_2HPO_4 após 30 min (Ba) e após 31 dias (Bb), Talco/ K_2HPO_4 após 30 min (Bc), após 7 dias (Bd) e após 31 dias (Be). ^{31}P MMT/ K_2HPO_4 após 30 min (Ca) após 31 dias (Cb), Talco/ K_2HPO_4 após 30 min (Cc), após 7 dias (Cd) e após 31 dias (Ce).



Para obter informações sobre a composição química das diferentes morfologias observadas, foram realizadas medidas de EDS (Figura 33), evidenciando que o cristal com morfologia característica de bastões é composto principalmente de elementos K, Mg e P, em concordância com a estrutura de E struvita de potássio (Graeser et al., 2008). Este cristal tipo bastão é típico deste mineral e suportado adicionalmente por padrões

DRXP. Além disso, o conteúdo de nanopartículas amorfas, principalmente elementos Si e Mg, se ligam à fase derivada do talco.

Figura 32- Imagens de MEV dos resíduos sólidos resultantes das amostras: MMT/ K_2HPO_4 após 30 min (A), após 31 dias (B), talco/ K_2HPO_4 após 30 min (C), após 7 dias (D) e após 31 dias (E).

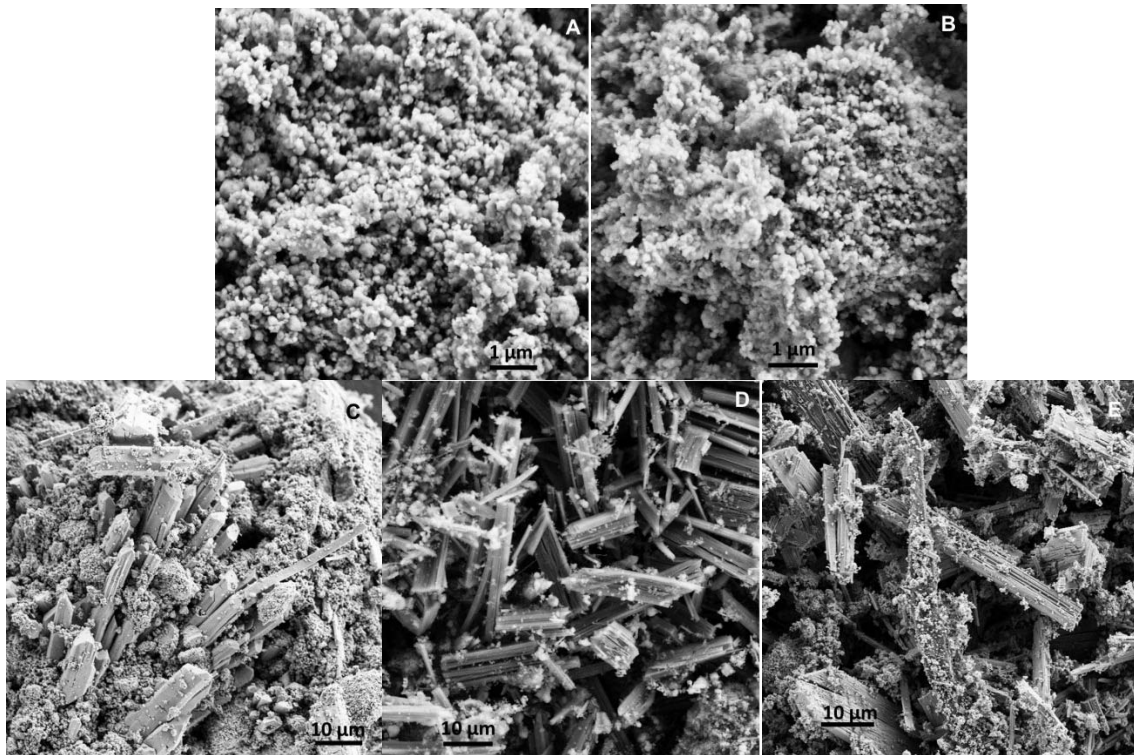
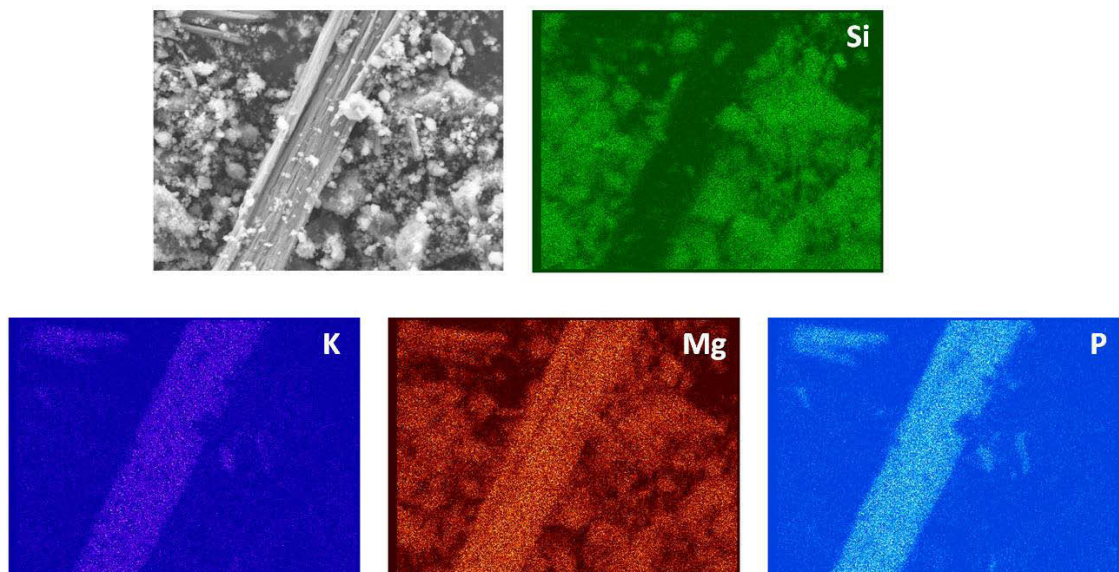


Figura 33- Análises de EDS para o resíduo sólido derivado da amostra talco/ K_2HPO_4 , após 7 dias.



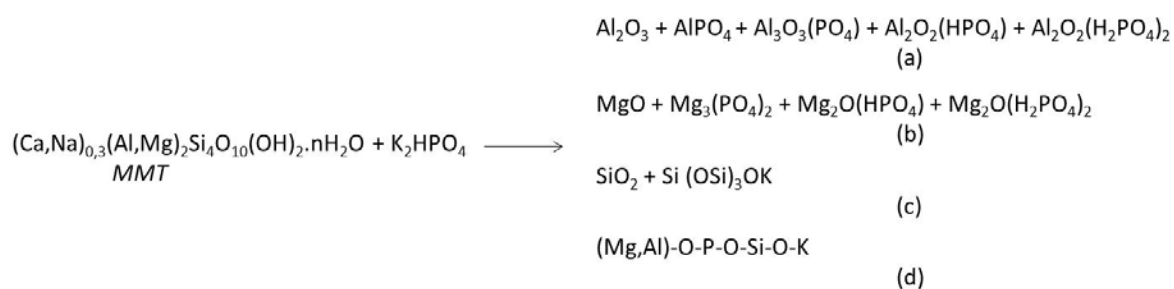
Tal diferença de comportamento dos sistemas após a liberação pode estar relacionada com a composição química dos argilominerais iniciais utilizados. A MMT, em comparação com talco, não contém quantidade suficiente de Mg para formação de Estruvita de potássio levando a um mecanismo de liberação diferenciado.

Quando se compara os ensaios de liberação dos sistemas que envolvem montmorilonita e talco, através da análise dos resíduos, é possível afirmar que com a ativação mecanoquímica é possível obter fertilizantes de um comportamento de liberação lenta. Mais do que isso, com o presente estudo fica claro que para cada argilomineral utilizado é possível formar também diferentes materiais, que incluem diversos mecanismos de liberação o que demonstra o seu grande potencial.

Levando em consideração os dados obtidos foi possível identificar genericamente, além dos reagentes, os possíveis produtos da ativação mecanoquímica. No entanto, é importante destacar que, dada a complexidade da reação, possa haver outros produtos formados não descritos, ou ainda diferentes dos listados.

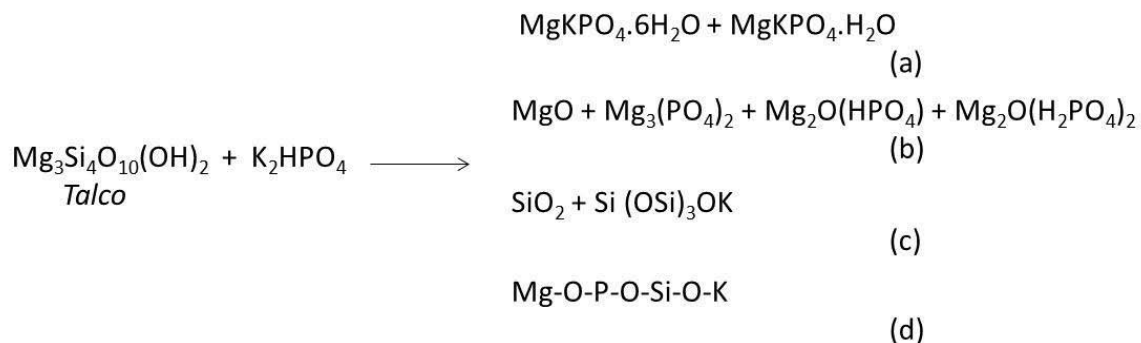
Para os experimentos envolvendo MMT a compreensão do processo é ainda mais complexa devido a sua composição química. Na Figura 34 são listados alguns dos possíveis produtos obtidos, nestes, mesmo que em pequenas quantidades, a formação de alumina (Al_2O_3), sílica (SiO_2) e óxido de magnésio (MgO) é praticamente certa, além disso, muito embora possam ter sido formados os demais produtos a forma mais aceitável, dada as observações relatadas, é para compostos metaestáveis do tipo (Mg,Al)-O-P-O-Si-O-K descrito em Figura 34(d).

Figura 34- Possíveis produtos gerados na ativação mecanoquímica do sistema MMT/ K_2HPO_4 .



Com relação aos experimentos envolvendo talco ficaram mais claros os possíveis produtos formados (Figura 35), principalmente devido a formação da estruvita de potássio no resíduo sólido. Mediante moagem acreditasse que são formados como produtos principais: os óxidos de magnésio (MgO), sílica (SiO_2) e estruvita de potássio ($MgKPO_4 \cdot 6H_2O$) está última cristaliza após contato com água. Outros possíveis produtos também são listados, incluindo dittmarita amorfa ($MgKPO_4 \cdot H_2O$) uma espécie quimicamente semelhante à estruvita mas com grau de hidratação diferente.

Figura 35-Possíveis produtos gerados na ativação mecanoquímica do sistema Talco /K₂HPO₄.



5.4 Conclusões parciais

Neste estudo, foi investigada a obtenção de Fertilizantes Sustentáveis de Liberação Lenta por ativação mecanoquímica de misturas de MMT ou talco com K₂HPO₄. Com base em vários dados de caracterização foi possível concluir que cada um dos dois argilominerais possui um comportamento e mecanismos de reação diferentes. Para ambos os sistemas moídos, o estado amorfo é predominante e o estudo cinético, principalmente para os elementos fósforo e potássio, evidenciou um comportamento característico de liberação, ou seja, baseado em dois passos principais de liberação, o primeiro mais rápido que o segundo que tende ao estado de equilíbrio.

A comparação com modelos cinéticos conhecidos mostrou que cada elemento estudado se encaixa em um modelo diferente. Globalmente, os sistemas baseados em talco liberam mais lentamente e em menor quantidade de K e P, analisando a situação próxima ao equilíbrio. Tal comportamento pode ser explicado pela formação de Estruvita de potássio a partir de talco moído com K₂HPO₄ evidenciado pela caracterização estrutural de resíduos após liberação, esta estrutura atua ainda como um reservatório inorgânico de nutrientes (Mg, K e P). Os sistemas mostram mecanismos de liberação e comportamentos cinéticos diferentes, contudo potenciais fertilizantes com comportamento de liberação lenta foram obtidos com sucesso em ambos os casos.

Seção 2 - Matrizes contendo K_2HPO_4 com crisotila ou fibrocimento

5.1 Resultados de caracterização das amostras

Os dados de DRXP envolvendo o moinho Z (Figura 36A) indicaram que a maioria das amostras apresentou perfil amorfo após moagem, mas algumas delas (especialmente amostras de ZC5 a ZC7) ainda apresentam picos de difração basal da crisotila residual, indicados por (002) e (004). Como esperado, a maior proporção de K_2HPO_4 (RM 1:2, crisotila: K_2HPO_4) propiciou maior destruição de crisotila, acredita-se que o sal de potássio possa atuar também como agente abrasivo, facilitando amorfização da matriz. E, para baixos tempos de moagem, aparentemente, não há troca de energia suficiente para destruir a estrutura cristalina da crisotila. Para o moinho Z o pré-tratamento de crisotila, considerando os dados de DRXP, não mostrou influência direta na amorfização das misturas moídas, no entanto, vale destacar que é uma etapa fundamental para o desenvolvimento instrumental da moagem, uma vez que possibilita a prévia desagregação das fibrilas da crisotila.

Ainda para as amostras onde se utilizou menor RM (crisotila: K_2HPO_4), e o moinho Z, é observada uma série emergente de picos de difração ampla na região de 27 a 35 ° (em 2 θ), possivelmente relativa a fases goetita (Gt) e hematita (Ht) presentes como impurezas no argilomineral de partida ou ainda óxidos de ferro formados no processo de moagem.

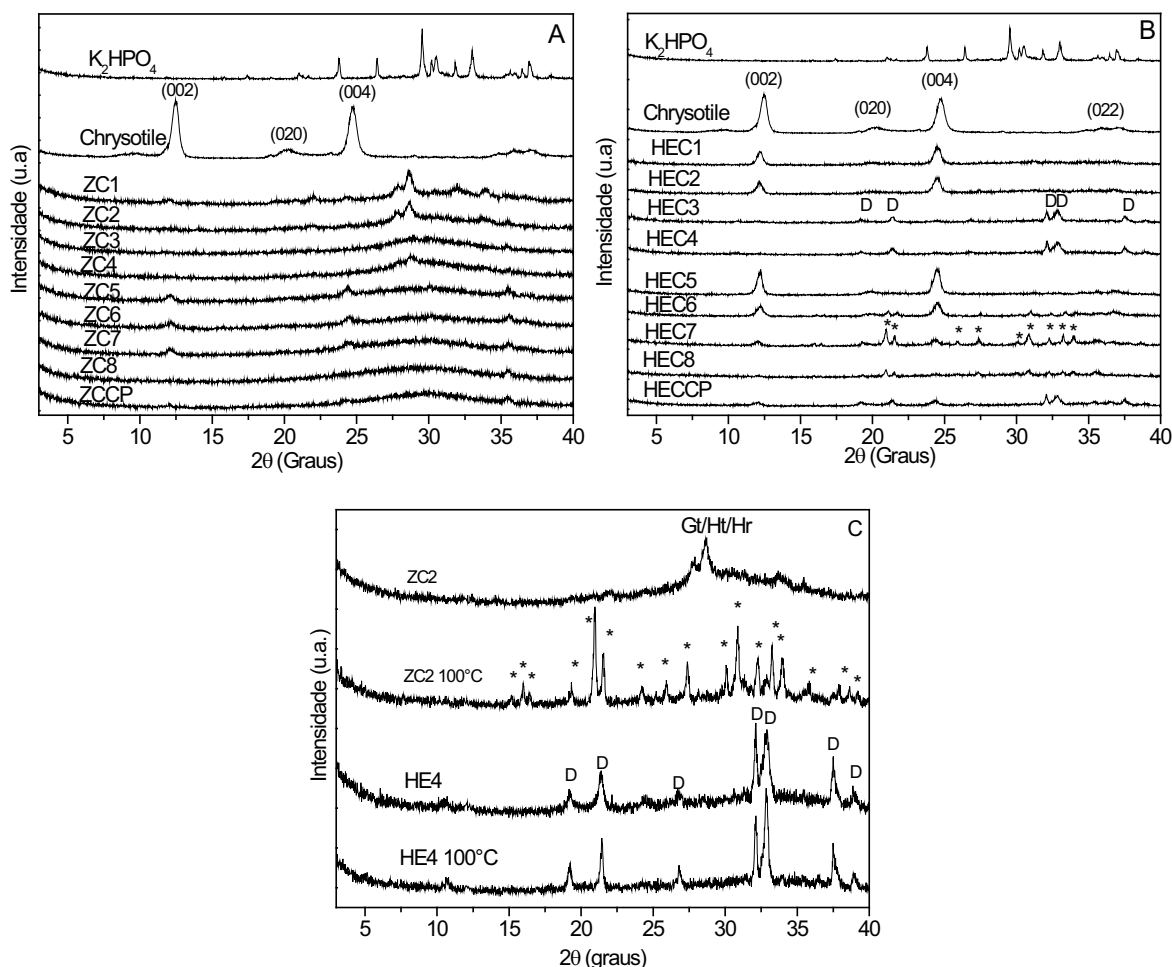
Nos difratogramas de raios X obtidos para o moinho HE (Figura 36B), foi possível verificar a formação de estruvita de potássio ($MgKPO_4 \cdot 6H_2O$) (Graeser et al., 2008; Xu et al., 2011) nas amostras de HEC6,7,8 por ativação mecanoquímica entre crisotila e K_2HPO_4 (ou seja, sem a necessidade de suspensão em água como para o sistema Talco/ K_2HPO_4).

Por outro lado a estrutura da crisotila é parcialmente retida. Estruvita de potássio é usada como fertilizante (fonte de Mg, K e P) e não tem toxicidade para o ser humano, o que fornece uma alternativa sustentável e ecologicamente correta para uma nova rota de tratamento de crisotila e artefatos de fibrocimento.

Analisando os dados de DRX para todas as amostras do moinho HE, a razão molar (RM) pode influenciar a formação de estruvita de potássio (HEC6,7,8), no entanto, como observado, estando a crisotila em excesso (RM 2:1; crisotila: K_2HPO_4), esta pode não ser totalmente destruída no processo.

Portanto, amorfização da crisotila e K_2HPO_4 é fortemente influenciada primeiramente pela razão molar, na qual o reagente K_2HPO_4 em excesso a favorece, e em seguida pela velocidade de moagem, como é observado para as amostras HEC3 e HEC4 (600 rpm).

Figura 36- Difratomogramas de raios X dos materiais resultantes do sistema crisotila/ K_2HPO_4 , moídos no moinho Z (A), moinho HE (B) e ZC2 ou HEC4 tratados a 100 °C (C). * - K estruvita; Gt - Goetita; Ht - Hematita; Hr - Hornblenda; D - Dittmarita.

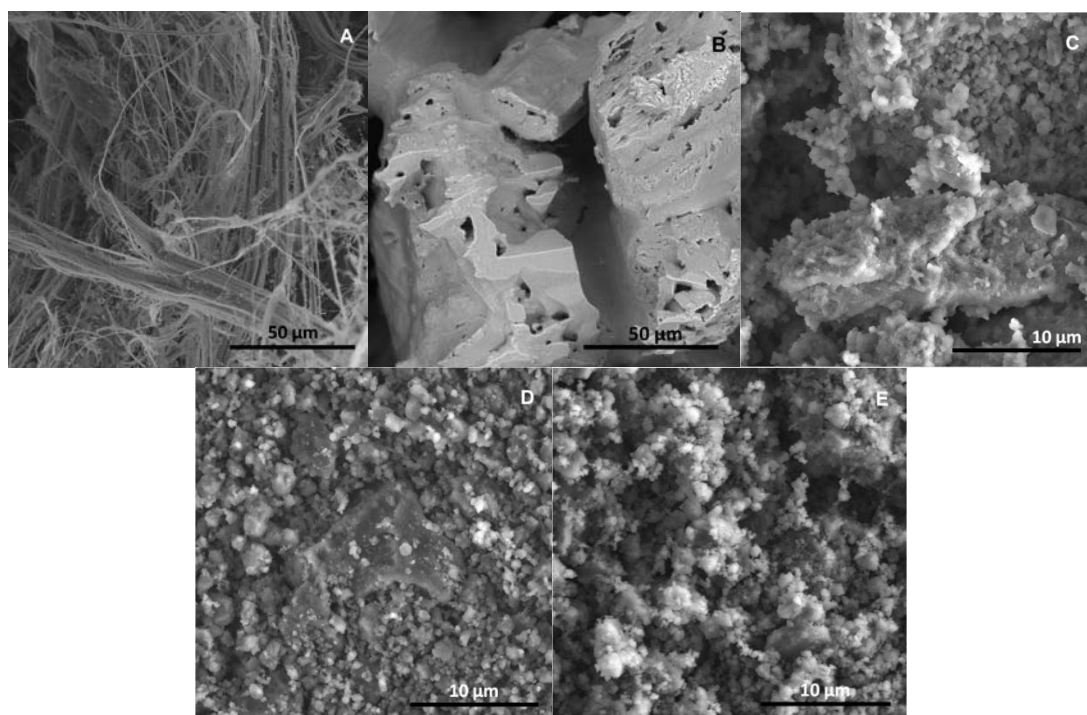


Estas amostras juntamente com o ponto central (HECCP) apresentam um material cristalino que pode ser atribuído a formação de estrutura do tipo dittmarita ($MgKPO_4 \cdot H_2O$), frequentemente associada com estruturas do tipo estruvita ($MgKPO_4 \cdot 6H_2O$) e newberyita ($Mg(PO_3OH) \cdot 3H_2O$). A formação de dittmarita é preferencial para reações rápidas, no entanto, em presença de excesso de água e temperatura ambiente pode se converter em estruvita (Zhenyu et al., 2012; Ribeira et al., 2007; Sarkar, 1991; Koleva et al., 2011; Zhao et al., 2016). Para a amostra de ZC2 submetida ao tratamento térmico a 100 °C observou-se a formação da fase cristalina de estruvita de potássio. As fases Gt, Ht e óxidos de ferro possivelmente presentes na amostra moída (a 27 - 35 ° (em 2θ)) desaparecem após o tratamento térmico. O tratamento térmico da amostra HEC4 não mostrou nenhum efeito, mostrando um padrão de difração de raios X muito similar com ou sem aquecimento das amostras (Figura 36C).

A imagem de MEV da crisotila (Figura 37A) mostra as estruturas fibrosas características (Modica et al., 1984), onde os feixes de tamanho micrométrico são compostos de fibras nanométricas. A imagem de MEV de K_2HPO_4 (Figura 37B) apresenta

cristais compactos. É possível observar que as amostras de ZC1, 2 e 3 (Figura 37C, 37D, 37E) não apresentam as características fibras da estrutura de crisotila e consiste na agregação de pequenas partículas numa rede aberta e algumas partículas agregadas, o que pode indicar a formação de estruvita de potássio mal cristalizada. As partículas nanométricas esféricas deformadas consistem de sílica amorfa.

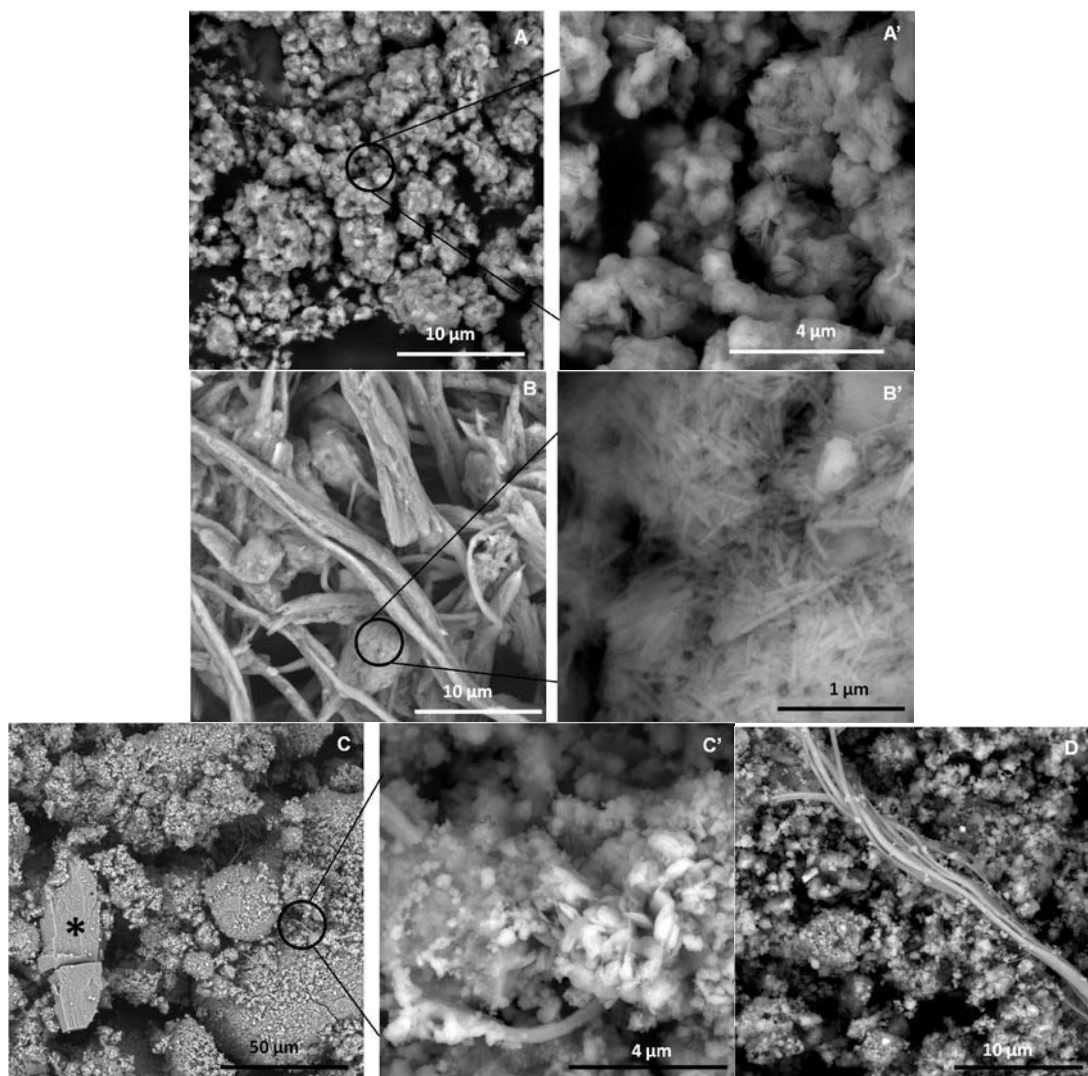
Figura 37- Imagens de MEV dos materiais: crisotila (A), K_2HPO_4 (B), ZC1 (C), ZC2 (D) e ZC3 (E).



Para as imagens MEV obtidas no m oinHO HE, observa-se um comportamento distinto. A amostra HEC4 (Figura 38A, A') mostrou morfologia na forma de placas, não característica de crisotila ou K_2HPO_4 . Essa morfologia pode ser atribuída à formação de dittmarita (Zhenyu et al., 2012; Koleva et al., 2011; Zhao et a., 2016). Para todas as outras amostras analisadas por MEV a presença de fibras de crisotila é evidente, mesmo que em menor concentração.

Nas imagens de HEC7 observa-se claramente um grande cristal, que pode ser atribuído à estruvita de potássio (*) e, em menor concentração, às mesmas pequenas placas descritas para HEC4, além de algumas fibras isoladas de crisotila (Figura 38C').

Figura 38- Imagens de MEV das amostras HEC4 (A,A'), HEC6 (B,B'), HEC7 (C,C') e HEC8 (D), respectivamente. Estruvita potássica indicada por um *.



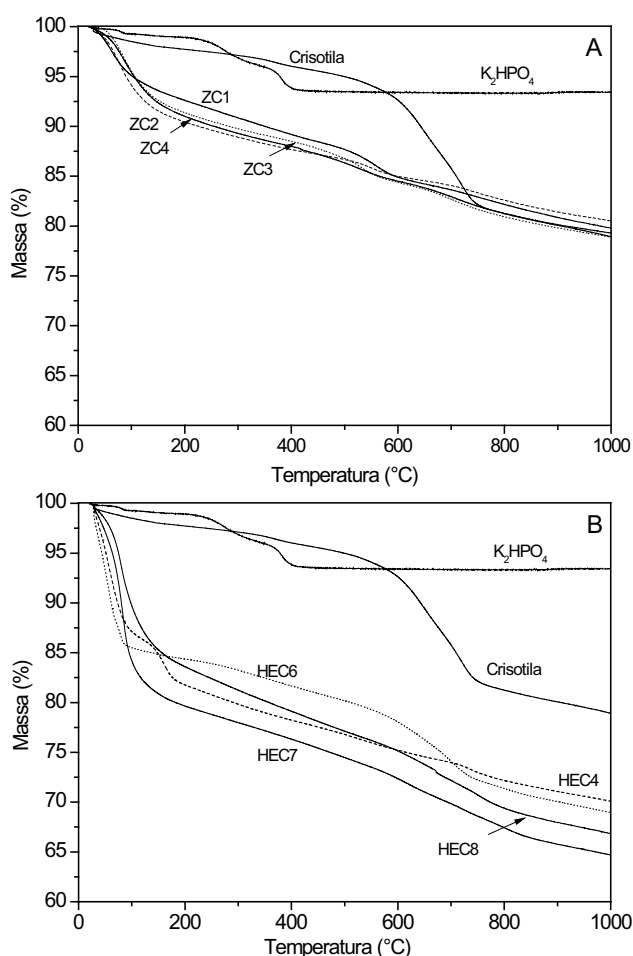
Os dados de TGA da crisotila mostram três eventos principais de perda de massa, o primeiro a 100 °C (1,5%), associado com a remoção de água fisicamente adsorvida, em seguida um evento atribuído a impurezas presentes na crisotila, tais como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e talco (4,46% a 450 °C), e o evento da desidroxilação térmica na região de 600-700 °C (21,03% a 1000 °C) (Figura 39). O valor de perda de massa teórico de 13% (levando a formação de Mg_2SiO_4 e SiO_2) é distante do valor observado experimentalmente para a base seca em 500°C (17,4%), mostrando que a crisotila apresenta contaminações.

O K_2HPO_4 também apresenta um primeiro passo de remoção de água e, em seguida, dois outros passos relacionados com a desidroxilação térmica (6,67% a 1000 °C). O valor teórico para a decomposição do K_2HPO_4 anidro à $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ é de 3,79%, relativamente distante do valor encontrado para a base seca em 180°C (5,7%), acreditasse que o material apresente como contaminantes suas variações hidratadas

$K_2HPO_4 \cdot nH_2O$, por este motivo a variação entre o percentual de decomposição teórico e o experimental.

As amostras analisadas para o moinho Z (Figura 39A), não apresentaram comportamento térmico de decomposição característico dos reagentes. Três etapas principais são observadas, a primeira refere-se à eliminação de água fisicamente adsorvida (4,45% a 100°C), e a demais etapas possivelmente envolvendo decomposição de Estruvita de potássio (~20% para todas as amostras a 1000 °C).

Figura 39- Curvas de TGA dos materiais resultantes do sistema crisotila/ K_2HPO_4 , moídas no moinho Z (A) e no moinho HE (B).



Já para o moinho HE (Figura 39B), as amostras analisadas que ainda apresentam crisotila, assim como identificado por DRXP, por TGA apresentaram etapa característica de desidroxilação térmica de crisotila. A umidade característica das amostras moídas variou entre 10,34% e 15,8% (a 100 °C).

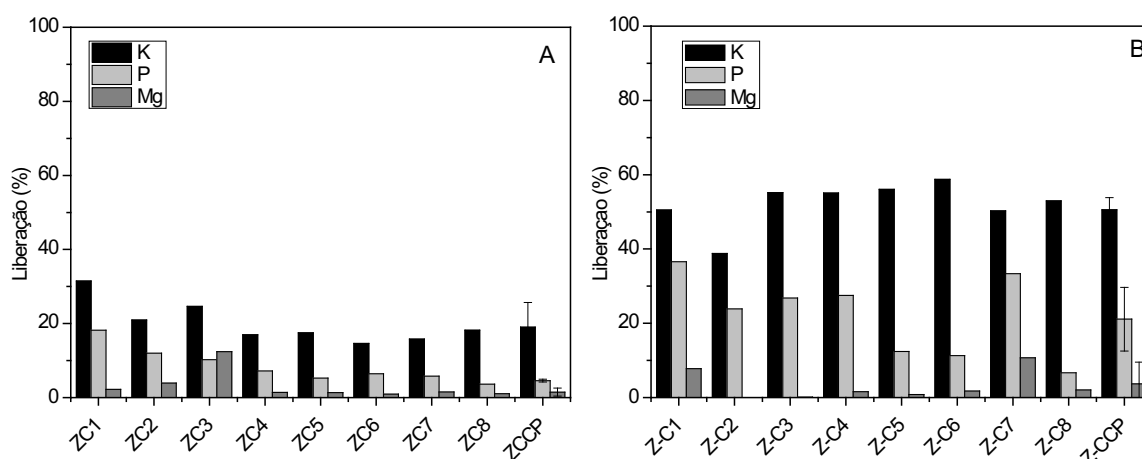
Cabe salientar que, a amostra HEC4 não apresenta evento de desidroxilação térmica de crisotila, e, além disso, apresenta um evento a 180 °C (17,67%) que não é observado para nenhuma outra amostra, assim como observado por DRXP e MEV

acredita-se que o comportamento de decomposição térmica diferenciado seja atribuído a desidratação de dittmarita formada durante a ativação mecanoquímica ($\text{MgKPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Kongshaug et al., 2000; Koleva et al., 2014).

5.2 Resultados dos ensaios de liberação/dessorção dos nutrientes

No estudo cinético envolvendo ensaios com o moinho Z, considerando a porcentagem de liberação de P e K (Figura 40), todas as amostras têm comportamento característico de liberação lenta. No entanto, ressalva-se aqui que apenas para as amostras ZC2, 3, 4 é evidenciada total destruição de crisotila. A liberação para as amostras ZC3 e ZC4, respectivamente, de potássio após 1 h foi de 24,65% (ZC3) e 16,97% (ZC4) e após 168 h foi de 55,18% (ZC3) e 55,06% (ZC4). O mesmo para o fósforo: 10,25% (ZC3) e 7,20% (ZC4) após 1 h e 26,82% (ZC3) e 27,50% (ZC4) após 168 h, respectivamente.

Figura 40- Liberação de nutrientes após 1 h (A) e 168 h (B) dos materiais resultantes do sistema crisotila/ K_2HPO_4 , moídos no moinho Z.

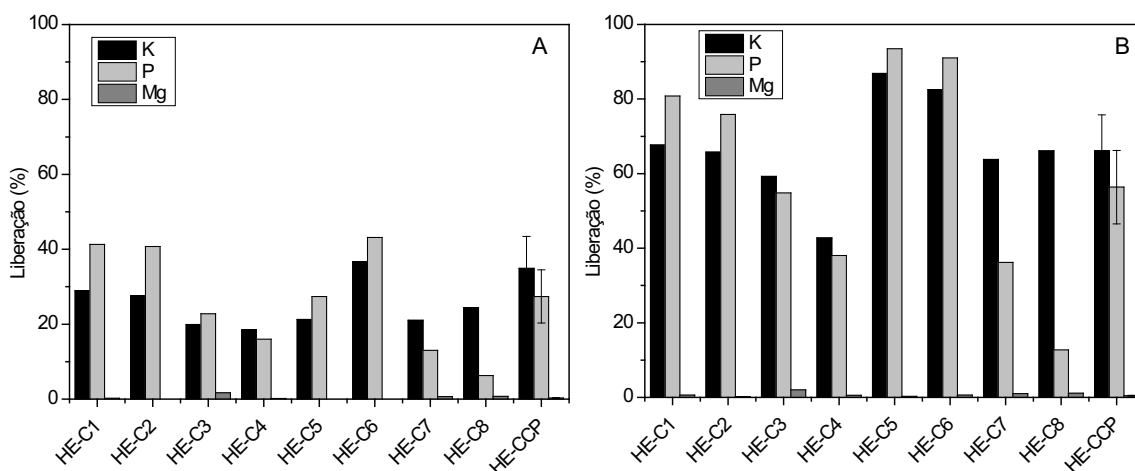


Em todos os casos observa-se claramente a liberação lenta de fósforo e potássio. Por outro lado, magnésio apresentou comportamento diferenciado, este pode ser liberado até cerca de 30 %, verificado para tempos iniciais de liberação (1 h). No entanto, mesmo verificando certa porcentagem de liberação, esta não se enquadra no comportamento usual para liberação lenta, em que se observa a progressão no percentual de liberação, neste de caso de 1 h para 168 h.

No caso do moinho HE (Figura 41), observou-se também o comportamento de liberação lenta, mesmo que a porcentagem de nutriente de liberação em 1 h e 168 h sejam maiores do que para os dados observados do moinho Z. Com o aumento da velocidade de rotação do moinho HE, as quantidades de nutrientes que são liberados diminuem (acentuando o caráter lento de liberação), considerando a liberação de K e P a

razão molar 1:2 apresentou os melhores resultados, com exceção para HECris8 que apresentou uma liberação de P muito mais lenta, provavelmente devido à formação de um produto de solubilidade extremamente baixa. Como discutido, algumas amostras (HEC 6, 7 e 8) apresentam formação de estruvita de potássio usando uma RM de 2:1, mas a proporção de fosfato mais baixa nesses sistemas não leva a total amorfização da crisotila. Devemos considerar HEC3 e 4 como um potencial produto, uma vez que a partir unicamente da ativação mecanoquímica produzem dittmarita ($MgKPO_4 \cdot H_2O$), um material não tóxico, fonte de K, P e Mg, que, nestas amostras, apresentam potenciais comportamentos característicos de liberação lenta, e não contem fibras de crisotila nas matrizes. A liberação de potássio para as amostras HEC3 e HEC4 após 1 h foi de 19,90% (HEC3) e 18,48% (HEC4), respectivamente e após 168 h foi de 59,26% (HEC3) e 42,76% (HEC4). O mesmo para o fósforo: 22,78% (HEC3) e 15,99% (HEC4) após 1 h e 54,81% (HEC3) e 38,04% (HEC4) após 168 h, respectivamente. O silício não foi avaliado, mas deve seguir o comportamento de liberação do magnésio.

Figura 41- Liberação de nutrientes após 1 h (A) e 168 h (B) dos materiais resultantes do sistema crisotila/ K_2HPO_4 , moídas no moinho HE.



No entanto, o comportamento de liberação lenta, aparentemente não é unicamente dependente da formação de estruvita de potássio ou dittmarita; além disso, há evidências de que as nanopartículas residuais de SiO_2 retardam a solubilização dos compostos formados, acentuando o caráter de liberação lenta. Desta forma, pode-se observar que com esta metodologia, podem ser formulados diferentes fertilizantes com ações de liberação programada (a demanda do produtor), podendo ser adaptáveis a colheitas de estação de crescimento curtas e / ou longas.

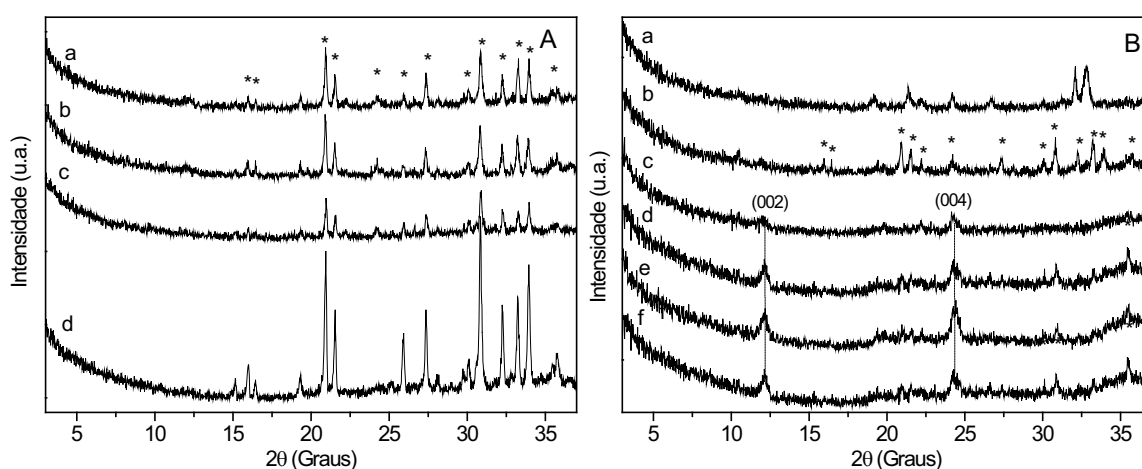
5.3 Resultados de caracterização dos resíduos sólidos do processo de liberação/dessorção

Após ensaios de liberação, alguns resíduos foram secos e caracterizados por DRXP, MEV e TEM, especialmente para amostras moídas que não apresentam fibrilas de crisotila e indicam a presença de estruvita de potássio ou dittmarita.

Para os resíduos sólidos das amostras ZC1 e ZC2 (Figura 42A), obtidos no moinho Z, observou-se o aumento da cristalinidade com o aumento do tempo de liberação. O contato mais longo com água permite a formação de estruvita de potássio bem cristalizada, concordando com a hipótese da formação, após a moagem, deste produto no estado amorfo.

No caso de resíduos sólidos recuperados das amostras moídas no moinho HE, a amostra HEC4 (Figura 42B), após 1h de ensaio de liberação, apresenta o mesmo perfil de difração de raios X como observado para a amostra moída, e referente à dittmarita, mas após 7 dias há a formação de estruvita de potássio. Assim como já relatado, a conversão de dittmarita em estruvita de potássio e vice-versa é conhecida na literatura, e é dependente das variáveis do meio, tais como: velocidade de ativação, pressão, concentração de reagentes, quantidade de água do meio, temperatura, etc. Para a amostra HEC7 e HEC8, como esperado, a estrutura da crisotila permanece e os picos de Estruvita de potássio diminuem fortemente a sua intensidade, o que obviamente é consequência da solubilização deste material na solução.

Figura 42- Difratogramas de raios X dos resíduos sólidos dos materiais resultantes do sistema crisotila/ K_2HPO_4 , moídos no moinho Z (A) após liberação: ZC1 1 h (Aa) e 168 h (Ab); ZC2 1 h (Ac) e 168 h (Ad); moinho HE (B) após liberação: HEC4 1h (Ba) e 168h (Bc), HEC7 1h (Bc) e 168h (Bd); HEC8 1 h (Be) e 168 h (Bf). Estruvita de potássio indicada por (*).

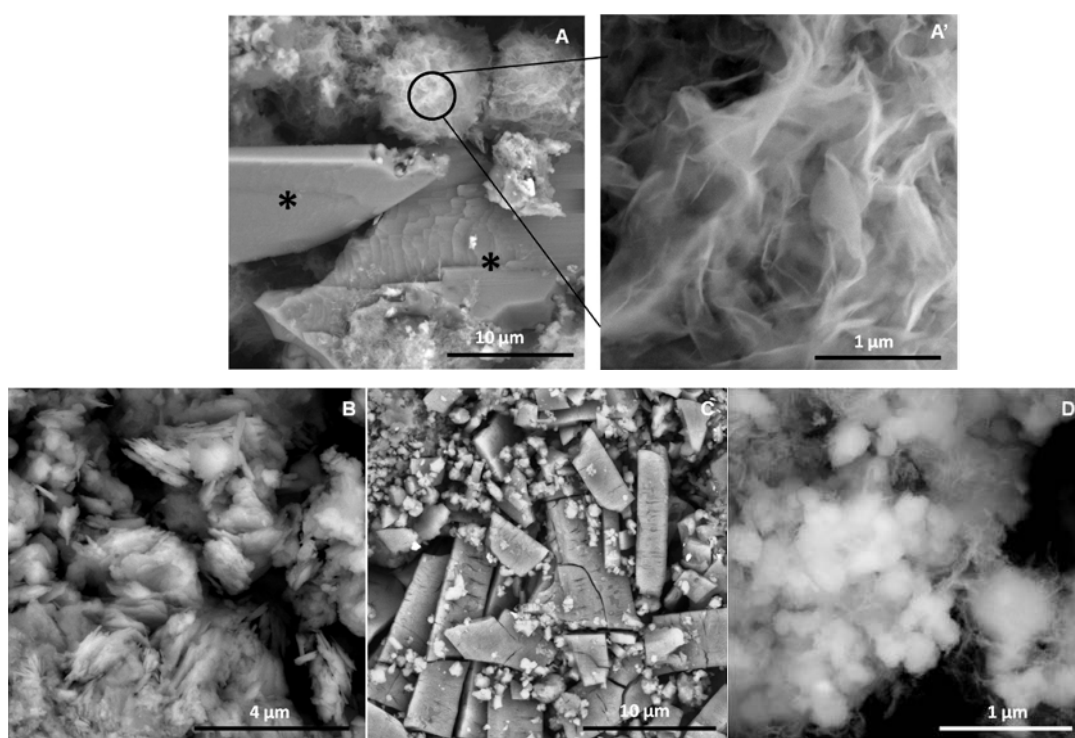


Nas imagens de MEV dos resíduos da amostra ZC2 (Figura 43A, 43A') foram verificadas duas morfologias distintas, grandes hastes atribuídas à estruvita de potássio (*), como identificado nos dados DRXP, e outra morfologia semelhante a uma folha

amassada, predominantemente amorfa. Acredita-se que esta última estrutura seja formada por óxidos provenientes de crisotila.

Para as imagens dos resíduos da amostra HEC4 (Figura 43B, 43C) observa-se claramente a manutenção de pequenas placas de ditmarita após 1 h de liberação e depois a formação de estruvita de potássio após 7 dias de liberação. O resíduo HEC8 (Figura 43D) após 7 dias de liberação também foi caracterizado por MEV, apresentando as fibrilas de crisotila como também indicado por DRXP.

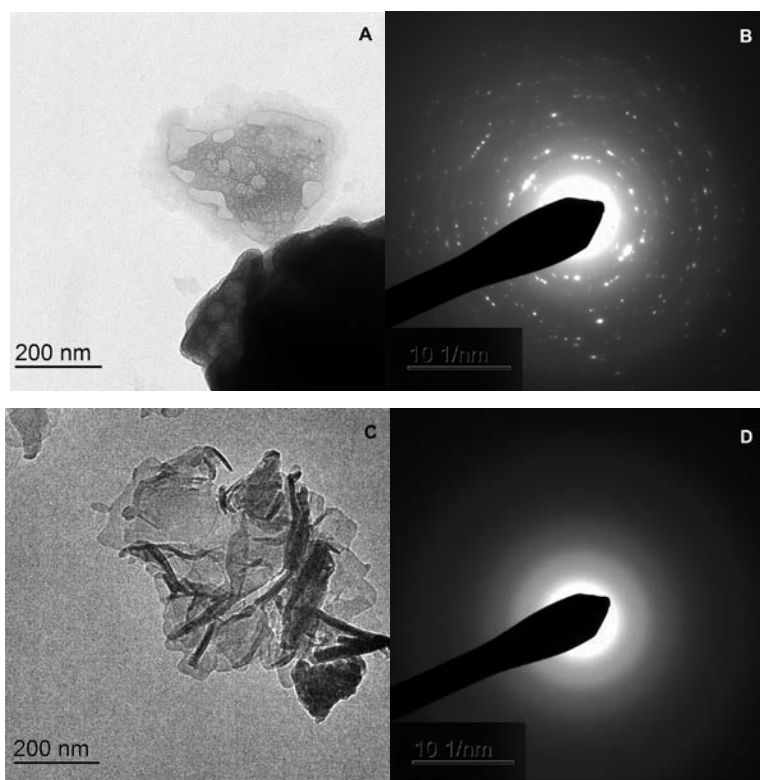
Figure 43- Imagens de MEV dos resíduos sólidos das amostras derivadas do sistema crisotila/ K_2HPO_4 : ZC2 após 168 h de liberação (A, A'), HEC4 após 1 h (B) e depois de 168 h de liberação (C) e HEC8 após 168 h de liberação (D). Estruvita de potássio indicada por (*).



A crisotila é observada nas amostras que utilizam RM de 2: 1 já que não existe K_2HPO_4 suficiente para conversão de crisotila em $MgKPO_4 \cdot H_2O$, $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ e SiO_2/MgO a partir de ativação mecanoquímica, porém, usando RM de 1: 2, a formação dos produtos descritos é favorecida. Com isso, acredita-se que existam duas reações químicas preferenciais no sistema crisotila/ K_2HPO_4 , e são influenciadas pelas condições de moagem utilizadas e intrínsecas de cada moinho, visto que, para o moinho Z a formação de estruvita de potássio é preferencial, já para o moinho HE além da estruvita de potássio é possível obter ditmarita, e neste último caso sem a presença de crisotila residual.

Como complemento do que já foi observado, o material obtido a partir dos resíduos do moinho Z, não caracterizado como estruvita de potássio e a ditmarita, foram caracterizados também por MET e difração de elétrons em área selecionada (SAED) (Figura 44 e Tabela 21).

Figure 44- Imagens de MET da amostra HEC4 após 1h de liberação (A) e ZC2 após 7h de liberação (C) e seus respectivos espectros de difração de elétrons (SAED) (B e D).



O material observado nos resíduos do moinho Z, identificado principalmente como SiO_2 e em menor grau como MgO , também foi investigado por MET / SAED (Figura 44C, 44D). Os resultados mostraram um perfil amorfo, perfeitamente de acordo com os dados DRX. A sílica amorfa também pode ser obtida por lixiviação ácida prolongada das folhas de magnésio octaédrico a partir de estruturas de crisotila.

Tabela 21- Distâncias interplanares da ditmarita obtidas pela DRXP e SAED (*).

d (Å) XRD	2 θ (XRD)	d (Å) SAED
2,32	38,9	2,32
2,79	32,1	2,76
3,33	26,8	3,03
4,62	19,2	4,51

* dados obtidos da Figura 44.

5.4 Resultados de caracterização dos ensaios de moagem envolvendo telha de fibrocimento

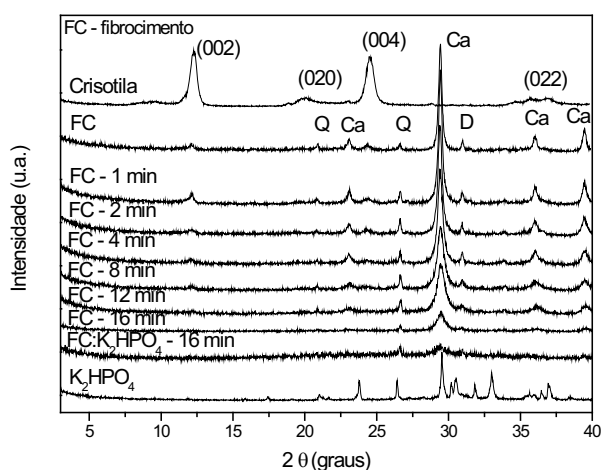
Para os ensaios de moagens envolvendo telha de fibrocimento (Eternit) (Figura 45) composta por aproximadamente 90% de cimento e 10% de crisotila, observou-se a diminuição e por fim ausência dos picos desta última com o aumento do tempo de moagem.

As moagens foram conduzidas em até 16 min onde não são mais evidentes os picos de crisotila em d(002) e d(004), claramente identificados na telha sem tratamento mecanoquímico. Isso demonstra que as fibras foram destruídas, sendo transformadas em silicato amorfo.

Dos constituintes do fibrocimento (calcita ($\text{Ca} - \text{CaCO}_3$), e outros compostos de cálcio, tais como aluminatos e silicatos ($(\text{CaO})_3\text{SiO}_2$, $(\text{CaO})_2\text{SiO}_2$, $(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3$), além de outros compostos em menor teor (quartzo (Q - SiO_2), MgO, dolomita (D - $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$) e minérios de ferro (Isaia, 2008), foram predominantemente observados a calcita, a dolomita e o quartzo.

Excetuando o quartzo, no qual a sua estrutura é resistente à ativação mecanoquímica, os picos relativos aos materiais cristalinos se tornaram alargados e de intensidade relativa menor com a evolução da moagem, o que indica a diminuição do tamanho das partículas e aumento do grau de amorfização.

Figura 45- Difratogramas de raios X dos materiais resultantes das moagens envolvendo telha de fibrocimento (FC) isolada e com K_2HPO_4 .



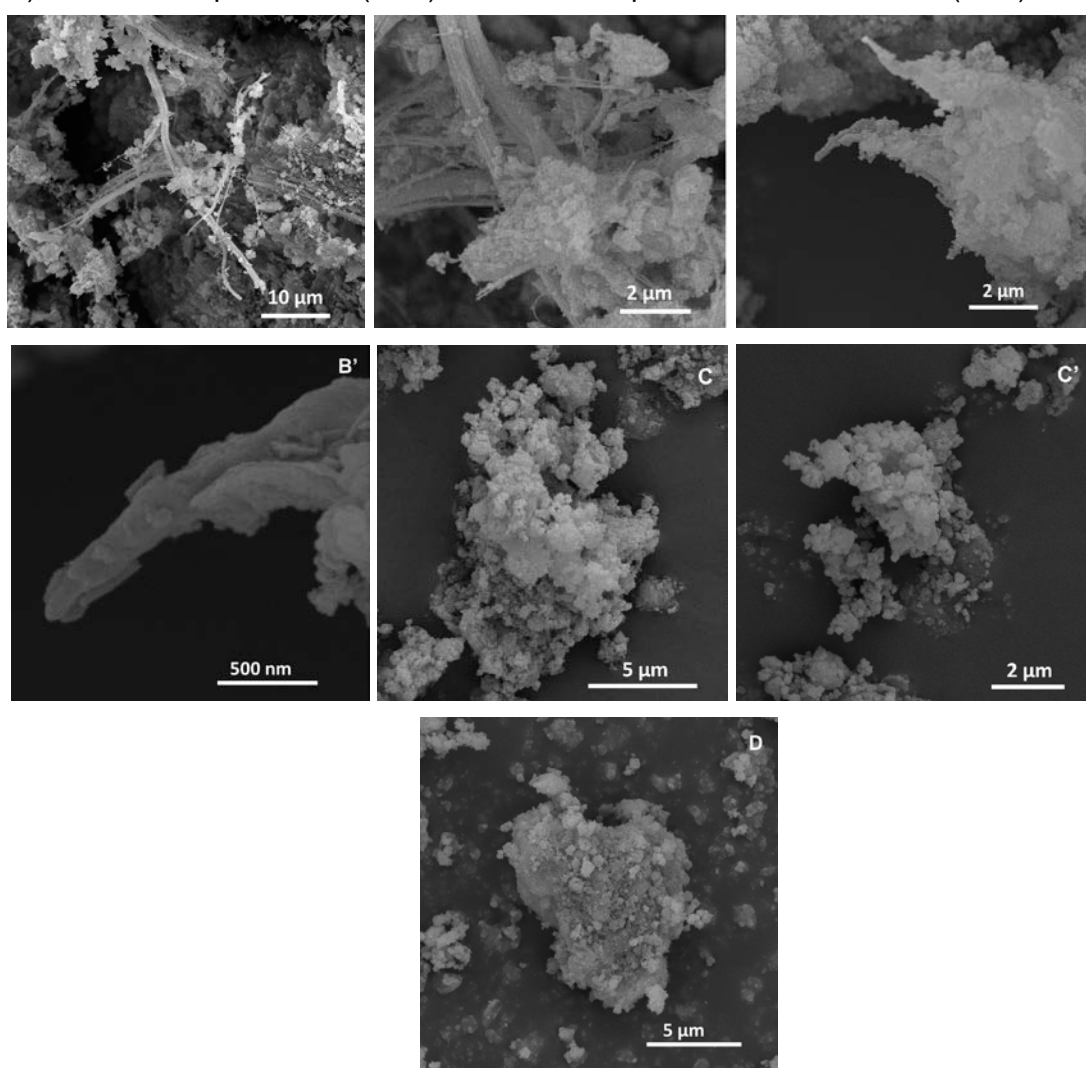
Ademais, na amostra moída por 16 min com adição de K_2HPO_4 (RM 1:2; crisotila: K_2HPO_4 , respectivamente) observou-se forte amorfização das fases envolvidas, tanto nos componentes da telha de fibrocimento quanto ao K_2HPO_4 .

Após este experimento restaram apenas os picos referentes ao quartzo (Q) e em menor teor, carbonato de cálcio (Ca) em 29,4 (2θ - graus), ou seja, aparentemente a

presença do sal de fosfato, mesmo que em pequena quantidade, pode influenciar ligeiramente e positivamente o processo de amorfização da mistura.

Na Figura 46 pelas imagens de MEV é possível identificar as fibras de crisotila presentes na telha, dada sua morfologia característica. Ao longo do processo de ativação mecanoquímica, representado pelas imagens obtidas para 4 min de moagem, verificou-se a redução da concentração de crisotila no material moído, além da diminuição do tamanho das fibras. Após 16 min de moagem, assim como descrito por DRXP, as fibrilas da crisotila não são mais observadas na mistura, restando apenas agregação de partículas de dimensões sub-micrométricas.

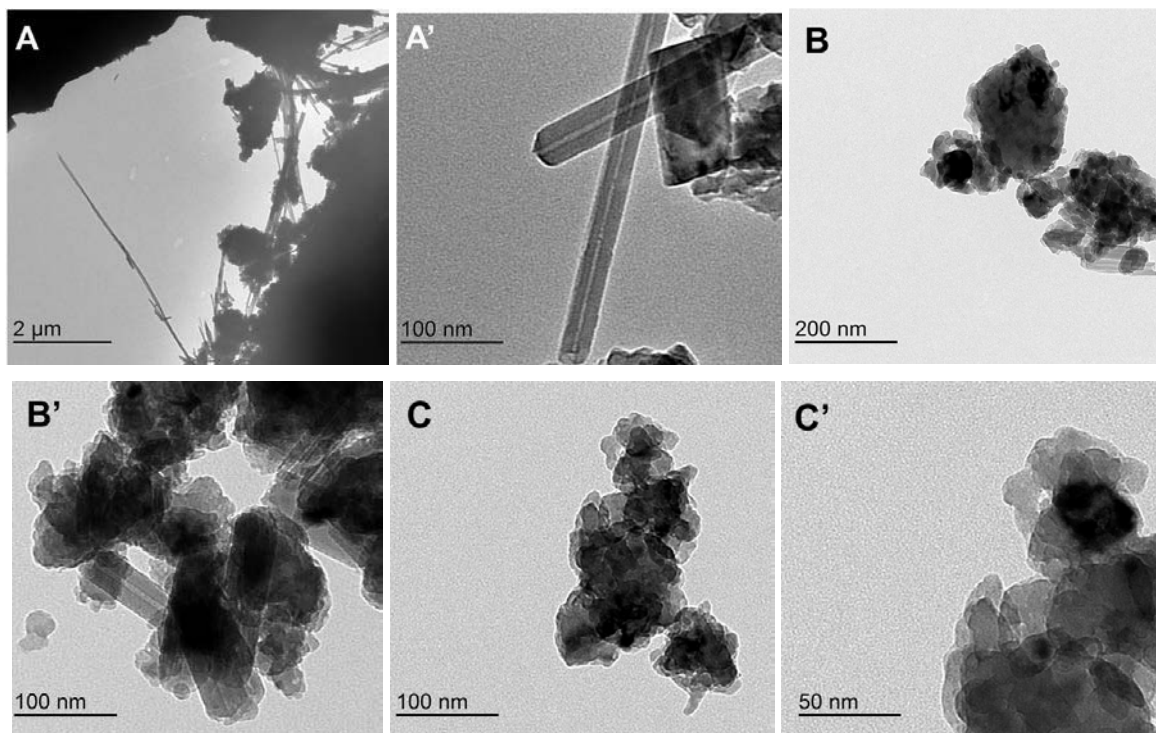
Figura 46- Imagens de MEV para: telha sem tratamento (A,A'); telha moída por 4 min (B,B'); telha moída por 16 min (C,C') e telha moída por 16 min com K_2HPO_4 (D,D').



De modo geral, as caracterizações por MET (Figura 47) reiteram com maiores detalhes e resolução o que foi descrito por MEV. Pode-se acrescentar ainda que o material resultante, de acordo com sua composição química e mineralógica é ideal para ser utilizado como condicionador (fonte de Mg, Si e Ca) e corretivo de solos ácidos pela

atuação do calcário calcítico (CaCO_3) e dolomítico ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$), em substituição a produtos comerciais. Aqui se observa que as partículas que compõe a amostra moída por 16 minutos têm dimensões nanométricas.

Figura 47- Imagens de MET para: telha sem tratamento (A,A'); telha moída por 4 min (B,B'); telha moída por 16 min (C,C').



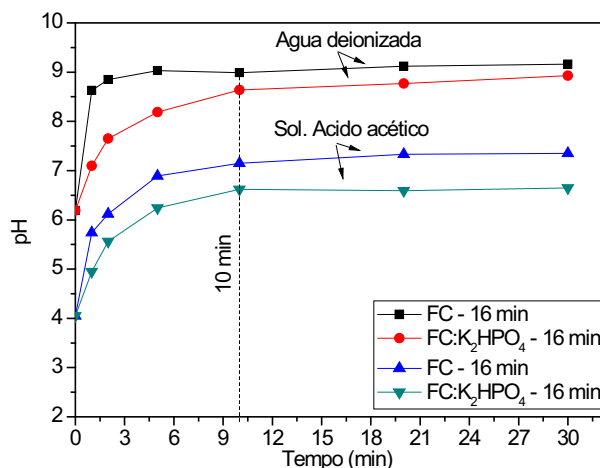
5.5 Resultados da análise da aplicabilidade na correção de pH e testes pontuais de liberação dos nutrientes

Como já destacado, as amostras a partir de fibrocimento apresentam-se ricas em materiais carbonáceos, estes materiais, tais como a calcita (CaCO_3), são resistentes à ativação mecanoquímica.

Os produtos finais após a ativação mecanoquímica são potencialmente eficazes na correção de pH de solos, alguns ensaios em solução foram realizados com 100 mg de cada amostra (Figura 48). Nestes ensaios, foi utilizado 100 mL de uma solução diluída de ácido acético de pH próximo a 4,0, para simular a condição de pH de um solo ácido que necessitasse de correção. Observou-se que houve a elevação do pH de 4,05 para 7,15 no caso da telha de fibrocimento moída por 16 min, e elevação do pH de 4,05 para 6,62 no caso da telha de fibrocimento moída por 16 min com K_2HPO_4 , ambos os experimentos após 10 min sendo que após esse tempo é estabelecido a condição de equilíbrio (medido até 30 min).

Os ensaios realizados em 100 mL de água deionizada serviram como parâmetro comparativo, visto que para as amostras apresentadas a elevação do pH se dá em até 3 unidades, independente do pH inicial. No entanto, assim como para os ensaios em ácido acético, o pH se estabiliza após 10 min da amostra em solução.

Figura 48- Ensaio de correção de pH em água deionizada (a, b) e em solução diluída de ácido acético (c, d).



Após 30 min dos ensaios de correção de pH foram coletadas alíquotas da solução para análise de elementos de interesse (Tabela 22). Verificou-se a liberação de cálcio e magnésio para todos os ensaios, além disso, os ensaios conduzidos em solução de ácido acético apresentaram-se com maiores teores destes elementos, possivelmente o ácido utilizado favorece a lixiviação.

Muito embora, infelizmente não tenha sido possível analisar os teores de fósforo e potássio por estarem muito diluídos na matriz, e, portanto com teores abaixo do limite de detecção, os dados pontuais verificados para cálcio e potássio concordam com a ideia de obtenção de produtos com potencial para uso como condicionadores de solo. Ou seja, além de possibilitarem a correção de solos com pH ácido, ainda agregam elementos químicos essenciais para nutrição das plantas.

Tabela 22- percentual de liberação após ensaios de correção de pH.

Elementos detectados	Amostras			
	Água deionizada		Sol. Ácido acético	
	FC -16 min	FC:K ₂ HPO ₄ – 16 min.	FC -16 min	FC:K ₂ HPO ₄ – 16 min.
Ca	13,26	13,92	26,52	17,01
Mg	13,95	13,04	18,61	15,22

5.6 Conclusões parciais

A partir deste estudo, com objetivo principal de reduzir e/ou eliminar a periculosidade da crisotila e/ou artefatos de fibrocimento mediante agregação de valor na obtenção de um produto viável para indústria; para cada moinho em condições específicas de moagem este objetivo foi realizado com sucesso.

Destacando ainda a formação de diferentes produtos a partir dos mesmos reagentes, para tal, mudou-se unicamente o reator (moinho) e em consequência as condições da ativação mecanoquímica. Com isso, foi verificada a formação de fosfato de potássio e magnésio, com diferentes quantidades de água de cristalização, e também, a formação de óxidos de magnésio e silício.

Os ensaios de liberação mostraram que mesmo na presença de crisotila residual do processo de moagem, é observado um potencial comportamento lento de liberação de potássio e fósforo, indicando ainda liberação de magnésio. Além disso, os testes envolvendo o fibrocimento tratado demonstraram alto potencial do produto obtido como condicionador e corrector de solos. Estas características viabilizam o uso dos produtos formados como potenciais produtos comerciais.

Assim, considerando estes dados é possível formar materiais não tóxicos utilizando tratamento mecanoquímico entre os sais de crisotila e fosfatos, o processo pode formar fertilizantes amorfos e/ou cristalinos de liberação lenta, ambos os produtos com maior valor agregado no cenário econômico-ambiental.

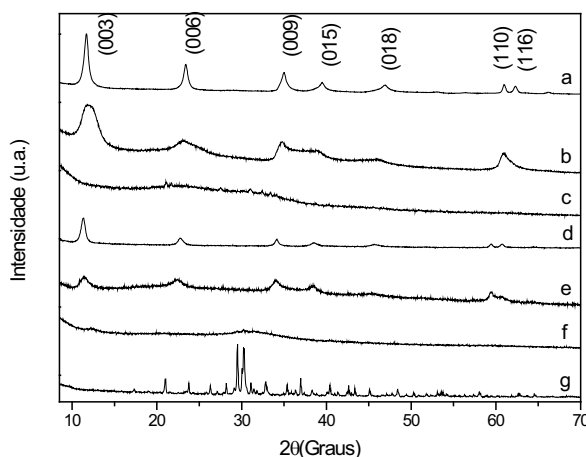
PARTE 2 – Hidróxidos duplos lamelares (HDL)

5. Resultados e discussão

5.1 Resultados de caracterização das amostras

A quantidade de água dos precursores HDL foi reduzida usando a temperatura de calcinação a 200 ° C para evitar a aglomeração das partículas e impedir a moagem adequada. Mas, como consequência, as cristalinidades diminuem como observado na Figura 49b. Após moagem, todas as misturas contendo HDL (Mg/Al e Mg/Fe) tornaram-se amorfas (Figura 49c, 49f), que consistem em óxidos mistos amorfos obtidos pela desidroxilação mecanoquímica dos HDL. É importante destacar também que não há evidência de picos de difração de K_2HPO_4 nas misturas moídas. Como descrito anteriormente para outros sistemas, quando o K_2HPO_4 é moído isoladamente, este não se torna amorfo, assim na presença de óxidos mistos amorfos de HDL pode ter sido decomposto, formando novas espécies amorfas.

Figura 49- Difractogramas de raios X das amostras: HDL MgAl (a), HDL MgAl calcinado (b), MgAl calcinado/ K_2HPO_4 (c), HDL MgFe (d), HDL MgFe calcinado (e), MgFe calcinado/ K_2HPO_4 (f) e K_2HPO_4 (g) .

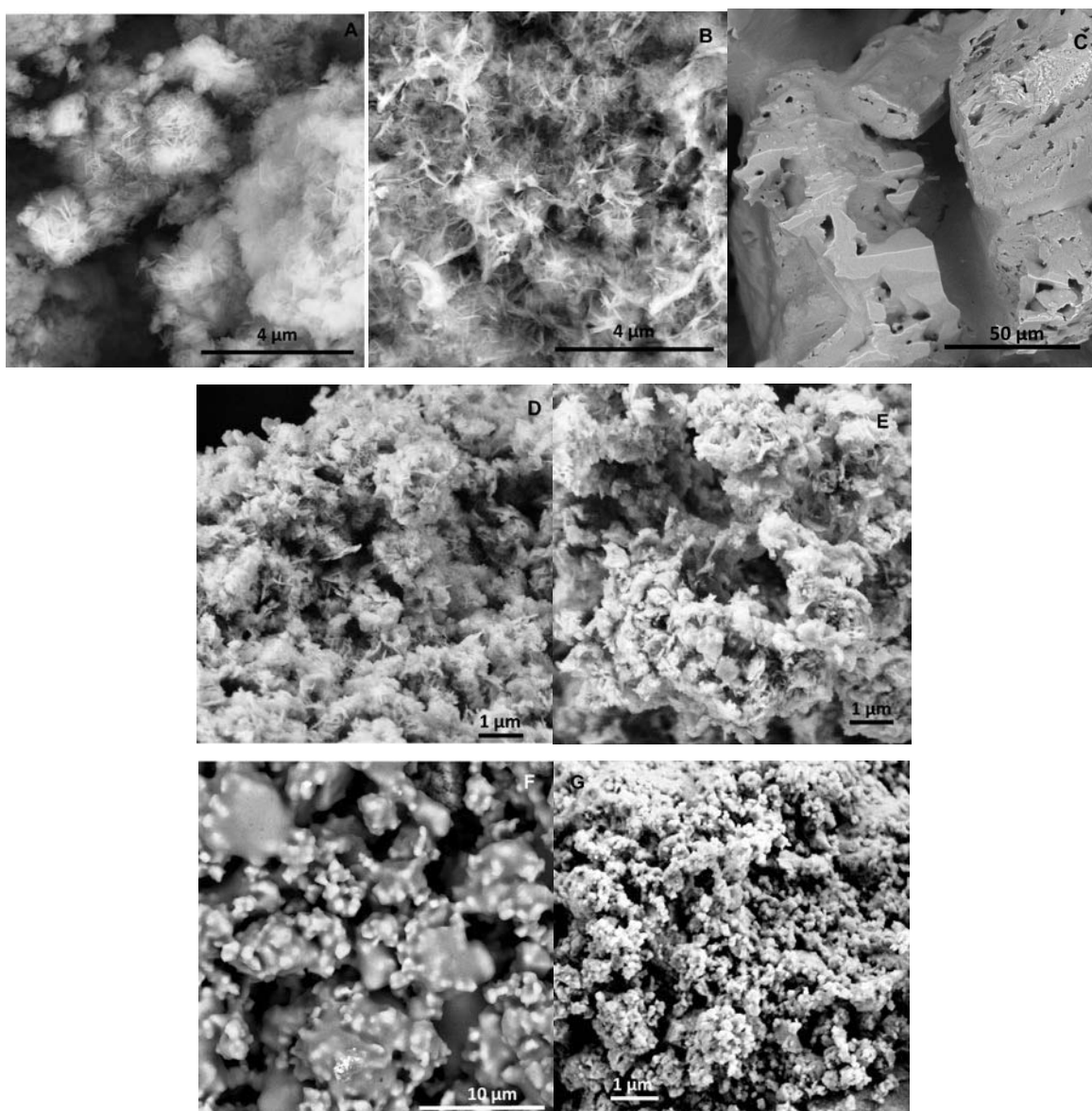


Nas medidas de FTIR das misturas moídas observou-se uma sobreposição dos materiais de partida, apresentando a banda característica de carbonato presente no HDL calcinado a 200 ° C, que permaneceu na estrutura mesmo após a ativação mecanoquímica com o sal de fosfato (não mostrado).

Após calcinação a 200 ° C (Figura 50D, 50E), as partículas derivadas do HDL apresentam-se mais agregadas, mas a morfologia lamelar característica ainda é evidente. K_2HPO_4 (Figura 50C) apresentam cristais grandes e por ativação mecanoquímica há grandes mudanças na sua morfologia. A imagem das partículas na mistura moída MgAl - calcinado/ K_2HPO_4 (Figura 50F) apresenta cristais de aparência

fundida, no entanto para a imagem da mistura moída MgFe - calcinado / K_2HPO_4 (Figura 50G) foi observada a redução do tamanho das partículas e ambos os sistemas não apresentam as morfologias características dos precursores (HDL e K_2HPO_4).

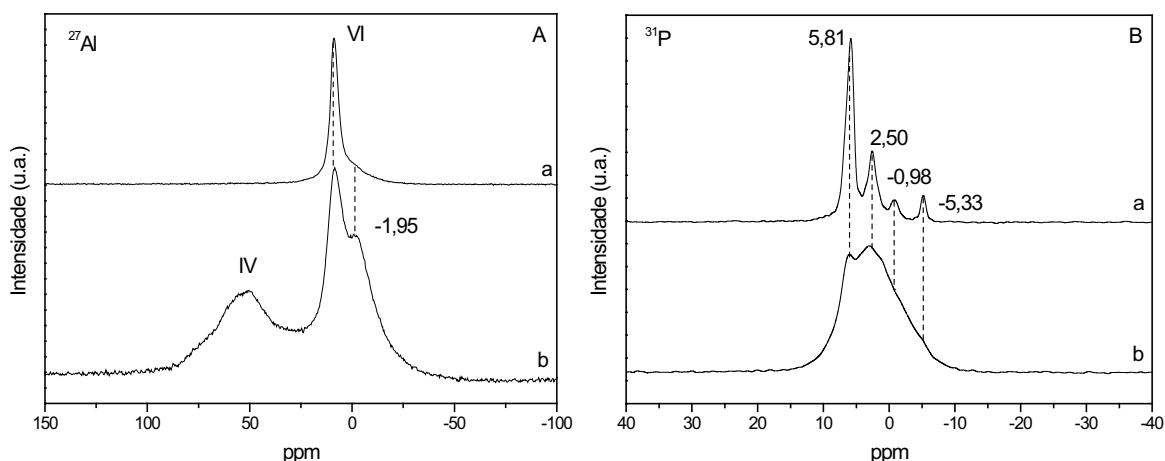
Figura 50- Imagens de MEV para as amostras: MgAl (A), MgFe (B), K_2HPO_4 (C), MgAl calcinado (D), MgFe calcinado (E), MgAl calcinado/ K_2HPO_4 moído (F) e MgFe calcinado/ K_2HPO_4 moído (G).



Na análise de RMN de ^{27}Al para o HDL MgAl (Figura 51Aa), apenas o ambiente octaédrico em $\delta = 5,15$ ppm é observado, assim como esperado para estruturas do tipo hidrotalcita contendo alumínio. Após a etapa de moagem entre MgAl - calcinado e K_2HPO_4 (Figura 51Ab), o sinal de ^{27}Al octaédrico continua presente, (Tkac et al., 1994) no entanto, surge o pico do ambiente tetraédrico em $\delta = 52$ ppm que é atribuído a sítios de alumino-fosfato ($AlPO_4$) (Lookman et al., 1977; Zhou et al., 2006; Fernandez et al., 2011;

Wang et al., 2013), isso evidencia que o tratamento mecanoquímico afeta a estrutura local da lamela formando sítio tetraédricos. O sinal em torno de $\delta = -1,95$ ppm pode estar atribuído a espécies do tipo $\text{Al}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$ (Lookman et al., 1997), formadas pela ativação mecanoquímica.

Figura 51- Espectros de RMN do ^{27}Al nas amostras MgAl (Aa), MgAl - calcinado/ K_2HPO_4 (Ab) e espectros de RMN do ^{31}P nas amostras K_2HPO_4 (Ba), MgAl - calcinado/ K_2HPO_4 (Bb).



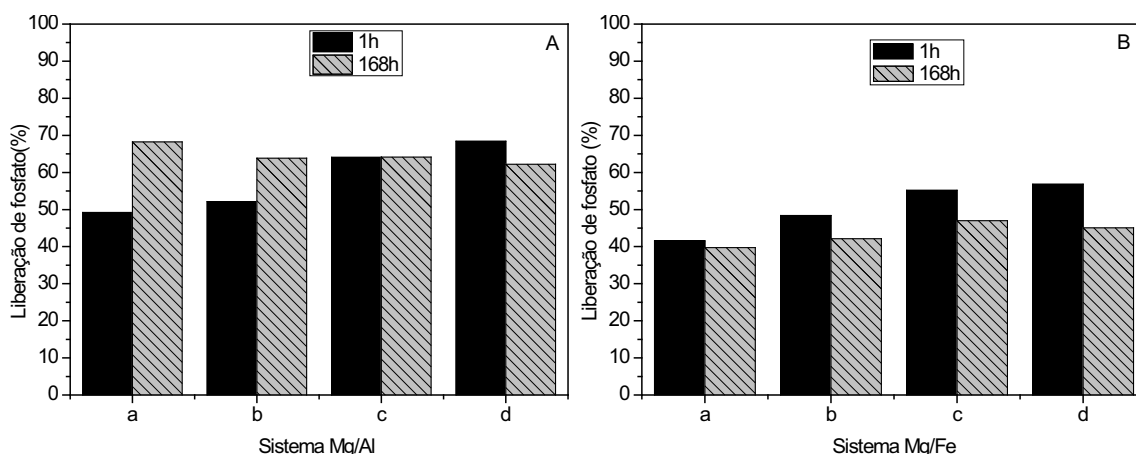
Nos espectros de RMN de ^{31}P (Figura 51B), as quatro bandas definidas são típicas de K_2HPO_4 (anidro), especificamente localizadas em $\delta = 5,81$; 2,5; - 0,95 e - 5,33 ppm. Após ativação mecanoquímica entre MgAl - calcinado e K_2HPO_4 , estas bandas foram substituídas por uma região alargada entre $\delta = 10$ a -20 ppm, com os ambientes de ortofosfato ($\delta = 5,81$ ppm), e fosfato monosubstituído ($\delta = 2,5$ ppm) ligeiramente mais definido que os demais. Assim como evidenciado para os outros sistemas já apresentados, este comportamento evidencia a ruptura da estrutura anidra de K_2HPO_4 e a formação de materiais amorfos com a matriz de HDL.

5.2 Resultados dos ensaios de liberação/dessorção dos nutrientes e estudo cinético e termodinâmico

A Figura 52 mostra o comportamento de liberação de fosfato realizado na primeira etapa deste estudo (9h de moagem e RM 1:2 (HDL: K_2HPO_4)). Para o sistema envolvendo HDL de MgAl, as calcinações acima de 400 ° C têm um efeito negativo, induzindo a precipitação de íons fosfato após 168 h . Conseqüentemente, a variação da taxa de liberação é negativa, enquanto que o comportamento de sistemas envolvendo HDL de MgAl calcinado a 200 °C a 300 °C, está de acordo com o comportamento de liberação lenta característico. Esta mesma tendência é observada para o sistema envolvendo MgFe, principalmente para o precursor calcinado acima de 200 °C. Aparentemente são

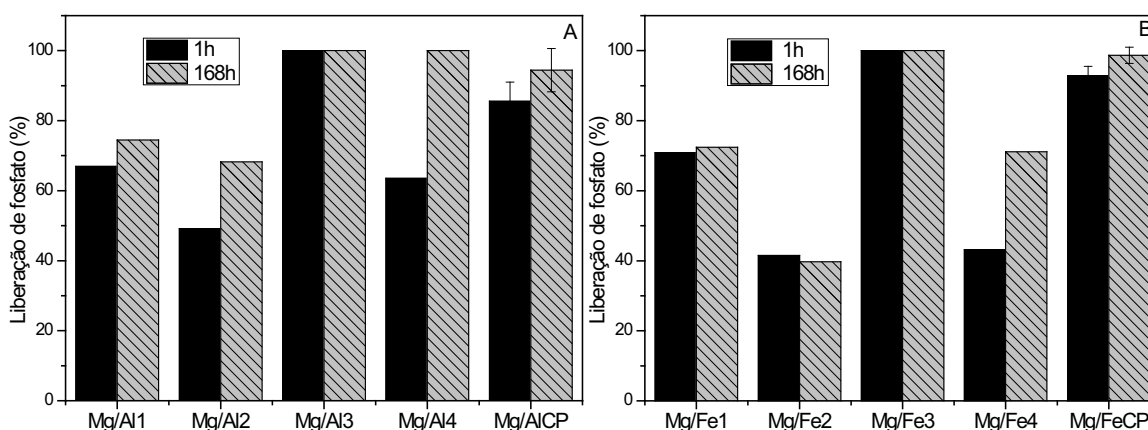
formados materiais insolúveis gerados a partir da reação de óxidos mistos e fosfato. Na segunda fase do estudo, sobre a investigação das condições de moagem a partir de experimento fatorial 2², foi realizado no intuito de investigar melhor as condições de moagem quanto a sua influência sob o comportamento de liberação utilizando-se dos HDL calcinados a 200 °C (Figura 53).

Figura 52- Ensaio de liberação de fósforo a 1 hora e 168 horas para as amostras derivadas dos sistemas $Mg_2Al(OH)_6(CO_3) \cdot 2.5H_2O/K_2HPO_4$ (A) e $Mg_2Fe(OH)_6(CO_3) \cdot 3H_2O/K_2HPO_4$ (B) calcinados a 200 °C (a), 300 °C (b), 400 °C (c) e 500 °C (d).



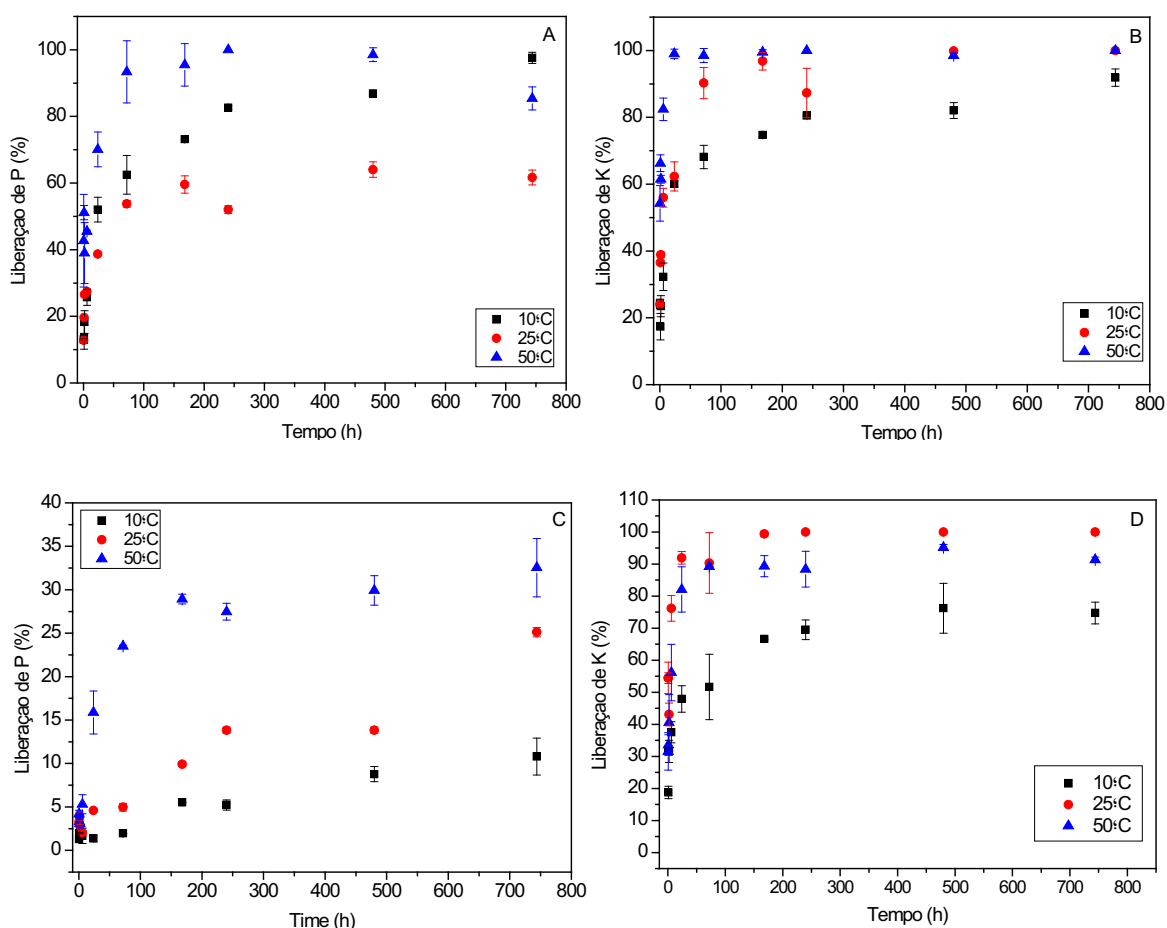
Nesta parte, o tempo de moagem e a razão molar dos reagentes foram variados, os quais foram mantidos fixos para a primeira etapa (9h de moagem e RM 1:2). Observou-se a partir dos ensaios de liberação que para ambos os sistemas a moagem de 9 h mostrou a maior diferença de liberação de fosfato entre 1 h e 168 h (comportamento de interesse).

Figura 53- Análise do efeito das condições de moagem sobre a porcentagem de liberação de fósforo para as amostras MgAl - calcinado/ K_2HPO_4 (A) e MgFe - calcinado/ K_2HPO_4 (B). Códigos das amostras de acordo com a Tabela 5.



No caso do sistema envolvendo MgFe observa-se um comportamento característico de liberação lenta para uma RM 2:1, enquanto que o sistema envolvendo MgAl obteve-se bons resultados para RM 1:2 e 2:1. Portanto, para o sistema envolvendo MgAl, a condição de RM 1:2 foi escolhida para continuar o estudo, correspondente ao menor valor de liberação em 1 hora (49,19 %), e depois de 168 hor as cerca 20 % foi liberado (total de 68,22 %). Esse sistema não atingiu 100% de liberação mesmo em longos períodos (Figura 53).

Figura 54- Ensaio de liberação para MgAl – calcinado / K_2HPO_4 (A, B) e MgFe – calcinado / K_2HPO_4 (C, D).



Os estudos cinéticos completos de liberação foram feitos pela análise quantitativa da concentração de K e P em solução *versus* tempo, realizados em três temperaturas diferentes (10, 25 e 50 °C), onde cada experimento foi realizado em duplicata (Figura 54). Estes dados permitiram calcular e avaliar a constante cinética (k) e a concentração no tempo de equilíbrio (mmol/L), ajustando a forma linear de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e modelos de difusão intraparticular (Sprynskyy et al., 2011;

Riahi et al., 2013; Yoon et al., 2014; Neupane et al., 2014; Halajnia et al., 2013; Rout et al., 2015; Rout et al., 2014).

Para ambos os sistemas, os resultados da liberação percentual (%) de K e P mostram duas dinâmicas principais de liberação: uma liberação mais rápida no estágio inicial, seguida por um processo de liberação lenta, tal como para outras matrizes estudadas neste trabalho. De modo geral a variação da temperatura afeta o percentual de liberação tanto na primeira etapa como na segunda etapa, em alguns casos alterando significativamente a transição entre elas, outra observação importante é que no caso do nutriente P para o sistema MgFe – calcinado/K₂HPO₄, o efeito da temperatura é extremamente pronunciado.

Para a determinação do melhor modelo cinético a partir dos dados estudados, analisaram-se os valores R² e concordância entre os valores de concentração do elemento desorvido no tempo de equilíbrio experimental e calculado (Tabela 23 e 24).

Tabela 23- Estudo cinético para o sistema MgAl – calcinado/K₂HPO₄.

Elemento	Temperatura (°C)	Parâmetros cinéticos			
		Pseudo-segunda ordem			
		k ₁₁ (min ⁻¹)	q _e (mg/g)	R ²	Valor experimental de q _e (mg/g)
K	10	0,0702	1,32	0,997	1,31
	25	0,134	1,46	0,999	1,44
	50	0,519	1,43	0,999	1,44
P	10	0,0847	0,722	0,995	0,717
	25	0,342	0,462	0,999	0,453
	50	0,481	0,738	0,999	0,733

Tabela 24- Estudo cinético para o sistema MgFe – calcinado/K₂HPO₄.

Elemento	Temperatura (°C)	Parâmetros cinéticos			
		Pseudo-segunda ordem			
		k ₁₁ (min ⁻¹)	q _e (mg/g)	R ²	Experimental q _e (mg/g)
K	10	0,311	0,447	0,998	0,443
	25	1,06	0,594	0,999	0,592
	50	0,631	0,542	0,999	0,541
Difusão intraparticula					
		k _d (mg/(g min ^{0,5}))	Intercepto	R ²	
P	10	0,001	0,002	0,993	
	25	0,003	0,001	0,995	
	50	0,008	0,00008	0,980	

Nota: t = tempo (min), q_e = íon desorvido no tempo de equilíbrio, q_t = íon desorvido no instante t, k = constante cinética.

Os sistemas mostram-se fortemente dependentes da temperatura do meio de liberação. Para o sistema MgAl – calcinado/ K_2HPO_4 , o modelo cinético melhor ajustado foi o de pseudo-segunda ordem para todas as temperaturas estudadas e ambos os elementos analisados (K e P). Observa-se também uma clara tendência de aumento da constante cinética (k) de acordo com o aumento da temperatura (para o K de $0,0702 \text{ min}^{-1}$ para $0,519 \text{ min}^{-1}$ e para o P de $0,0847 \text{ min}^{-1}$ para $0,481 \text{ min}^{-1}$, a $10 \text{ }^\circ\text{C}$ e $50 \text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente).

Já para o sistema MgFe – calcinado/ K_2HPO_4 (Tabela 24) foi observado um comportamento distinto entre os dois elementos principais estudados. Para a liberação do potássio não houve uma clara tendência de aumento ou diminuição da constante cinética (k), isto é um forte indício de que, mesmo para o modelo melhor ajustado para a curva de liberação (neste caso pseudo-segunda ordem), a expressão matemática do processo de liberação (dessorção) é mais complexa do que tal qual foi utilizada.

Em contra partida, os estudos envolvendo o elemento P para o sistema MgFe – calcinado/ K_2HPO_4 mostraram clara tendência do aumento da constante cinética kd em função do aumento da temperatura, e para este nutriente o modelo melhor ajustado foi o de difusão intrapartícula.

Partindo dos ensaios de liberação em três temperaturas é possível ainda, analisar os dados obtidos pela equação de Arrhenius em que as constantes cinéticas e temperaturas se relacionam, sendo possível obter valor de energia de ativação (E_a) do processo de liberação, bem como fato pré-exponencial (A).

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Sendo: k = constante de velocidade específica; A = constante pré-exponencial; E_a = Energia de ativação; R = constante dos gases; T = Temperatura;

E, sua forma linear:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

Graficamente $\ln(k)$ em função de $1/T$, em comportamento ideal, deve fornecer uma reta de R^2 próximo ou igual a 0,999. Os valores de constante pré-exponencial podem ser obtidos pelo coeficiente linear e a energia de ativação pelo coeficiente angular (E_a/R). A Figura 55, mostra os gráficos traçados de acordo com a forma linear da equação de Arrhenius, e, novamente é possível observar pontos de comportamento anômalos para os cálculos envolvendo o nutriente K do sistema MgFe – calcinado/ K_2HPO_4 .

Os demais nutrientes analisados mostraram-se de acordo com a equação de Arrhenius, com isso os dados de E_a e A obtidos podem ser considerados, e, inclusive, comparados no caso do nutriente P (Tabela 25). Percebe-se que a energia de ativação

deste elemento para o sistema MgAl – calcinado : K_2HPO_4 é menor que para o sistema MgFe – calcinado/ K_2HPO_4 . Em outras palavras, isso significa dizer que para este último sistema há uma barreira energética maior para que ocorra o processo de liberação (dessorção).

Figura 55- Linearização da equação de Arrhenius para obtenção da energia de ativação e fator pré-exponencial.

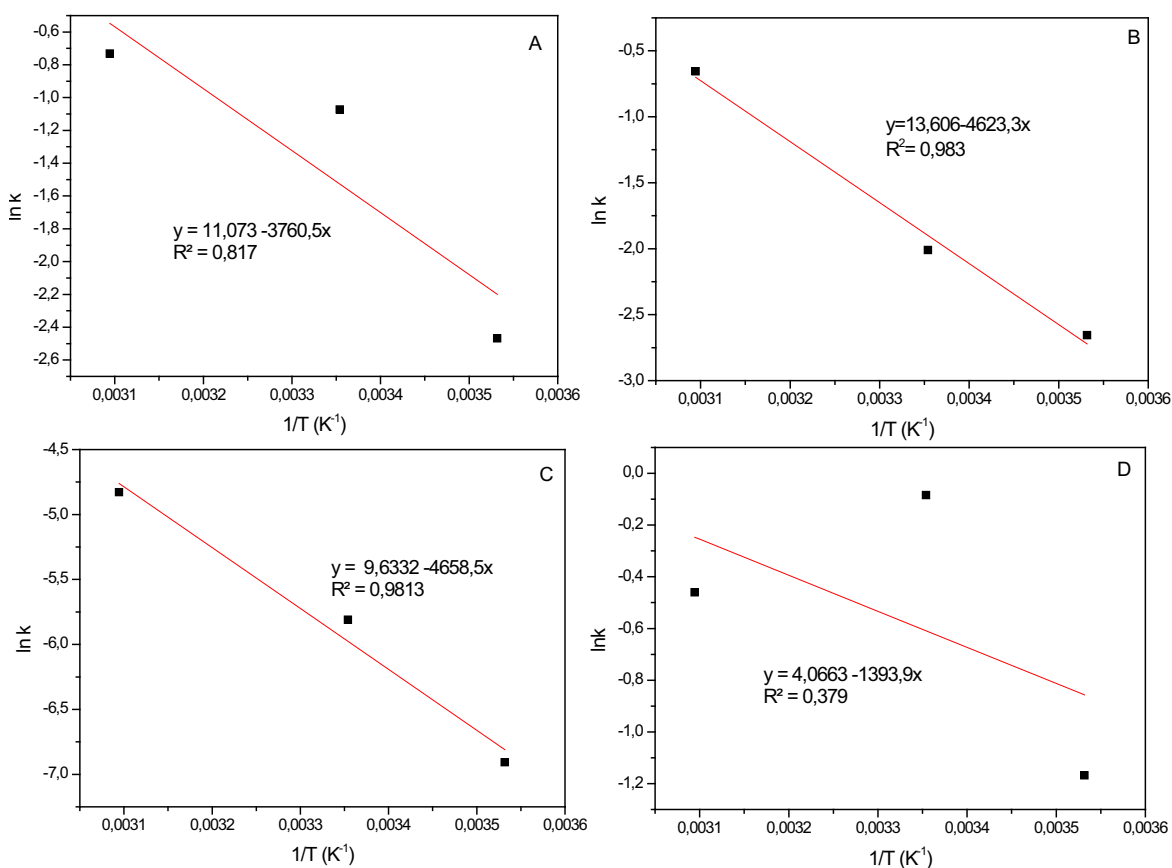


Tabela 25_ Valores obtidos para fator pré-exponencial (A) e energia de ativação (Ea).

Amostra	Elemento	A*	Ea ($kJ\ mol^{-1}$)
MgAl – calcinado :	P	11,073	452,29
K_2HPO_4	K	13,606	556,07
MgFe – calcinado :	P	9,6332	560,30
K_2HPO_4	K	4,0663	167,65

* fator pré-exponencial.

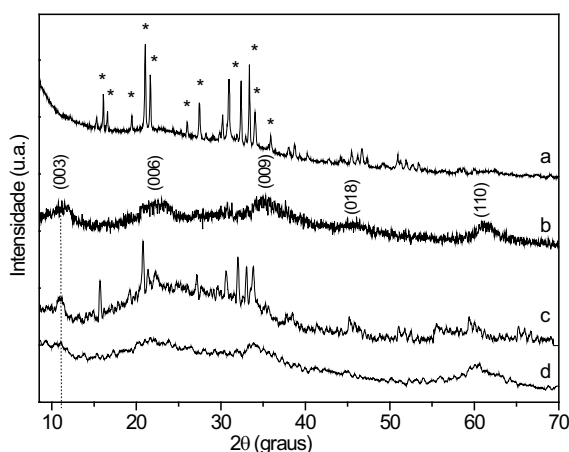
5.3. Caracterização dos resíduos sólidos do processo de liberação/dessorção

Os dados de DRXP dos resíduos sólidos de ambos os sistemas após ensaios de liberação (Figura 56) mostram mudanças importantes entre 30 minutos e 168 h (7 dias). Na primeira etapa de liberação há a formação de estruvita de potássio concomitantemente a estrutura de HDL é reconstruída, isto está fortemente relacionado

com a taxa de liberação mais rápida. Como já apresentado neste documento, estruvita de potássio é uma fonte disponível de nutrientes Mg, K e P, de modo que após liberar os seus componentes até 168 h não há mais estruvita de potássio, restando como material insolúvel, o HDL reconstruído. Aparentemente parte das espécies derivadas do fósforo (H_2PO_4^- e/ou HPO_4^{2-}) pode estar sendo alocada no espaço interlamelar, o que caracteriza a segunda etapa de liberação mais lenta.

A reconstrução dos HDL agrega ainda mais valor ao caráter ecológico destes materiais, sendo que o uso de HDL é relatado como condicionador de solo. Ou seja, o material produzido além de fornecer nutrientes para as culturas agrícolas geraria um subproduto (HDL reconstruído) que participa ativamente do controle de umidade e da concentração de íons dissolvidos na solução do solo.

Figura 56- Difratomogramas de raios X dos resíduos sólidos obtidos dos sistemas MgAl - calcinado/ K_2HPO_4 após 1h (a) e 168h (b) e MgFe – calcinado/ K_2HPO_4 após 30 minutos (a) e 168h (b).



Em comparação com precursores e amostras moídas para ambos os sistemas, as imagens MEV (Figura 57) apresentam fortes alterações morfológicas, as quais estão totalmente de acordo com os dados do DRXP.

Em tempos iniciais de liberação, em 30 minutos em específico (Figura 57A, 57C) existem para ambos os sistemas a presença de cristais semelhantes a bas tões, característicos da estruvita de potássio e também nanopartículas provavelmente compostas por óxidos mistos amorfos provenientes da estrutura de HDL.

Como discutido para os resultados de DRXP, as imagens de MEV para os resíduos após 168 h de liberação (Figura 57B, 57D) já não evidenciaram a presença de cristais de estruvita de potássio. Para o sistema MgAl existem grandes aglomerados compactos provavelmente compostos pela agregação de pequenas partículas de HDL. No caso do sistema MgFe aparentemente existem algumas partículas agregadas com morfologia não definida. Os cristalitos de estruvita de potássio identificados para os dois resíduos após 30 minutos de ensaio de liberação foram analisados por mapas de EDS.

Figura 57- Imagens de MEV dos resíduos resultantes dos sistemas MgAl - calcinado/ K_2HPO_4 após 1h (A) e 168h (B), também de resíduos MgFe - calcinado/ K_2HPO_4 após 30 minutos (C) e 168h (D).

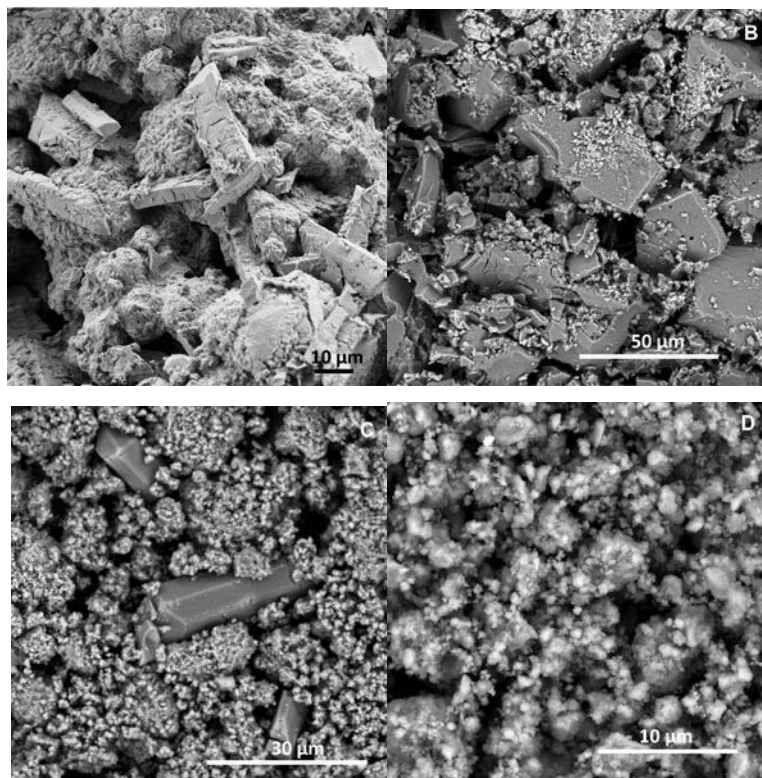
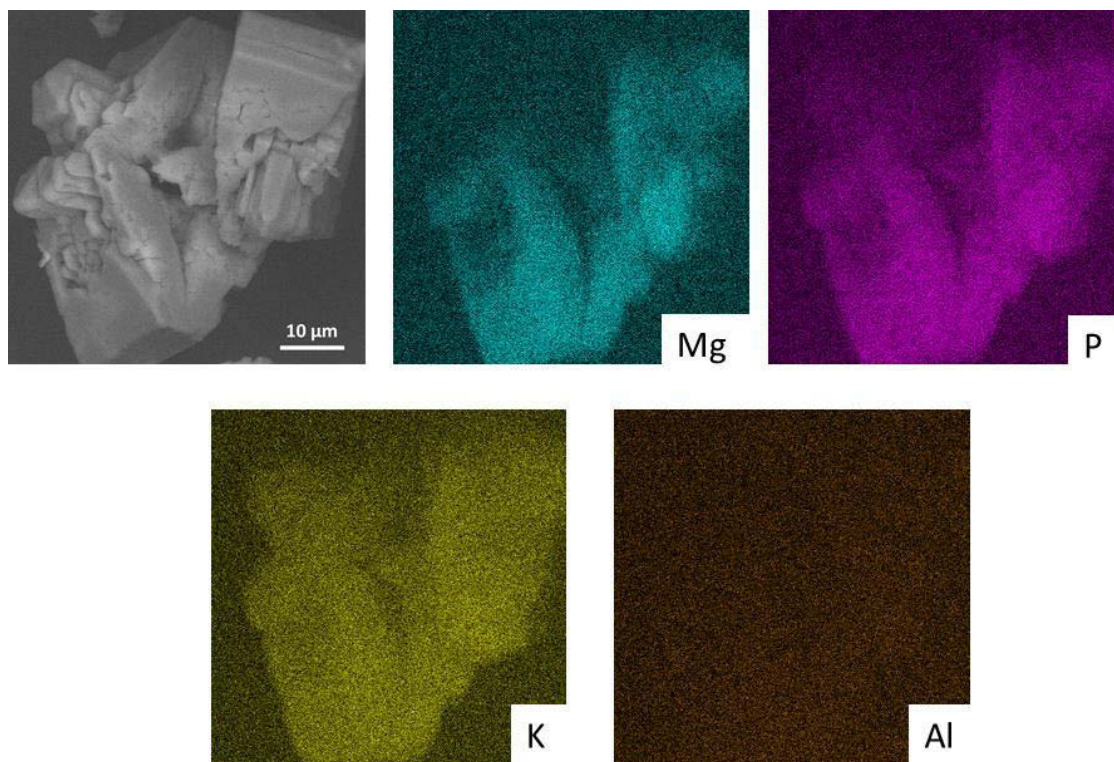
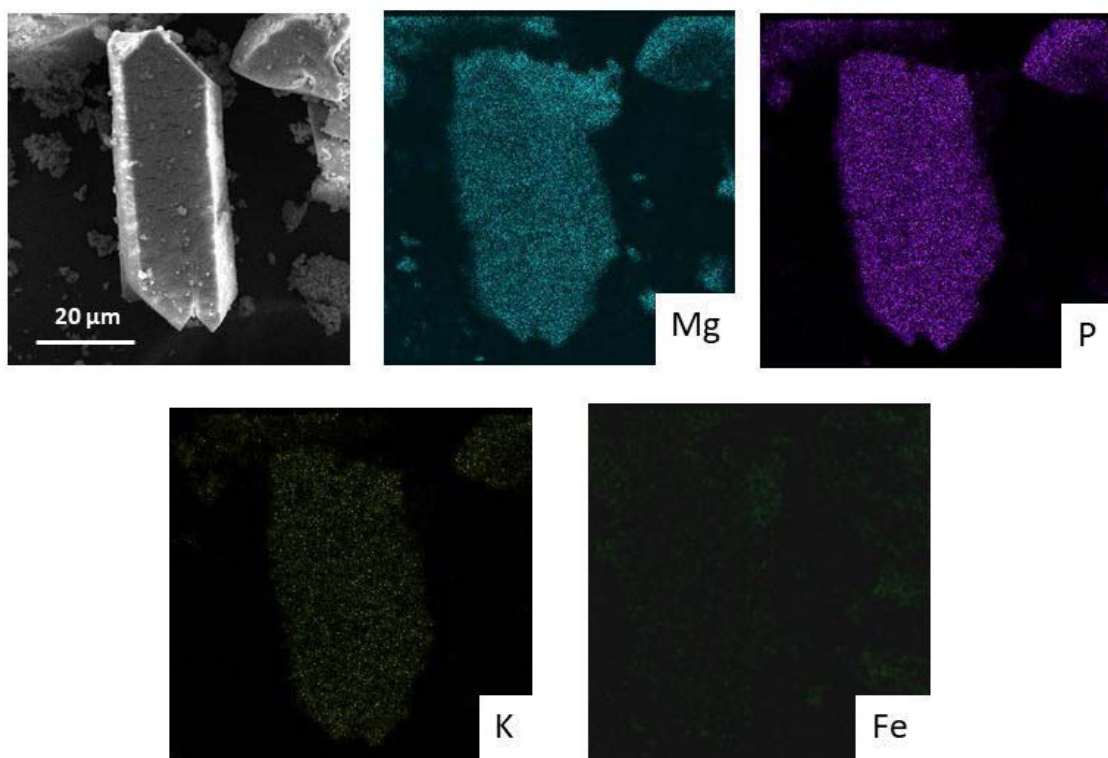


Figura 58- Mapas de EDS do resíduo MgAl - calcinado/ K_2HPO_4 após 30 minutos.



Observa-se nas imagens dos materiais resultantes de ambos os sistemas que os elementos esperados Mg, P e K estão homegeneamente distribuídos nas imagens, mostrando estar de acordo com a composição da estruvita de potássio. Além disso, os metais Al e Fe não se apresentam concentrados nas regiões de estruvita de potássio e sim de forma homogênea dentro da amostra (Figura 58 e 59).

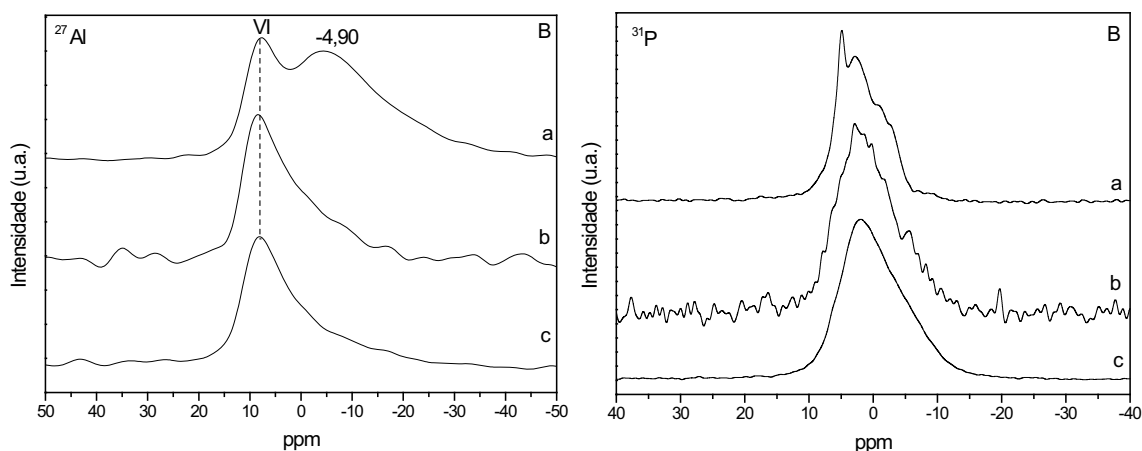
Figura 59- Mapas de EDS do resíduo MgFe - calcinado/ K_2HPO_4 após 30 minutos.



Nos espectros de RMN de ^{27}Al dos resíduos sólidos (Figura 60A), observa-se logo após 30 minutos de liberação o desaparecimento do pico de Al(IV), restando o pico do Al(VI), em concordância com a reconstrução da estrutura de HDL MgAl, como verificado por DRXP. O sinal, que, para amostra moída apareceu em torno de $\delta = -1,95$ ppm aparentemente se deslocou para $\delta = -4,90$ ppm após 30 minutos de liberação. Para tempos de 7 e 31 dias, o mesmo sinal desaparece, isto ocorre pela desestruturação de $Al(OH)_2H_2PO_4$ liberando $H_2PO_4^-$ na solução e formando $Al(OH)_2^+$ para reconstruir a estrutura de HDL.

Nos espectros de RMN de ^{31}P (Figura 60B), os ambientes químicos bem definidos que aparecem no reagente de origem (K_2HPO_4 anidro), aparentemente para o resíduo após 30 minutos, estes ambientes estão mais bem definidos que para amostra moída, no entanto, para 7 e 31 dias é observado o alargamento dos 4 sinais originais, centralizados em ambiente de fosfato mono-substituído.

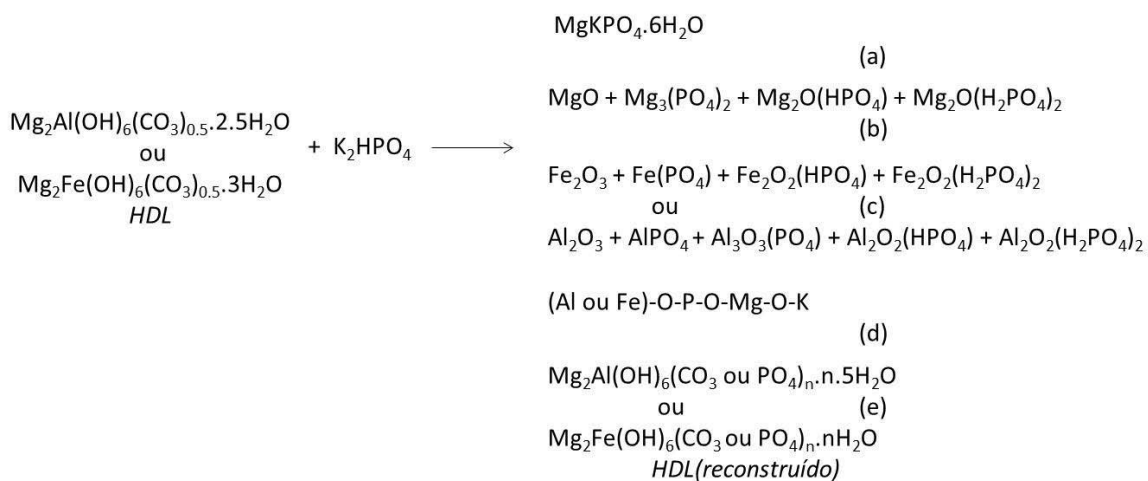
Figura 60- Espectros de RMN de ^{27}Al dos resíduos sólidos resultantes dos sistemas MgAl - calcinado/ K_2HPO_4 após 30 min (Aa), 7 dias (Ab) e após 31 dias (Ac) e espectros de RMN de ^{31}P dos sistemas MgAl - calcinado/ K_2HPO_4 após 30 min (Ba), 7 dias (Bb) e após 31 dias (Bc).



Assim como descrito para os ensaios envolvendo MMT e talco, com os dados obtidos até o momento, foi possível identificar genericamente, além dos reagentes, os possíveis produtos da ativação mecanoquímica. Não descartando a possibilidade de existirem outros produtos ou ainda produtos diferentes dos relatados.

Para os experimentos envolvendo ambos os sistemas de HDL os produtos envolvidos nas etapas do processo são de modo geral semelhantes. Destacando principalmente a formação de estruvita de potássio amorfa a partir da moagem, e dos óxidos dos metais provenientes das estruturas de HDL. Em seguida, com suspensão em água e secagem há melhor cristalização de estruvita de potássio concomitante com a reconstrução das estruturas de HDL (Figura 61).

Figura 61- Possíveis produtos gerados na ativação mecanoquímica dos sistemas HDL/ K_2HPO_4 .



Dos possíveis produtos obtidos, destes, mesmo que em pequenas quantidades, a formação de alumina (Al_2O_3), sílica (SiO_2) e óxido de magnésio (MgO) é uma hipótese

provável, além disso, a formação de compostos metaestáveis do tipo (Al ou Fe)-O-P-O-Mg-O-K descrito na Figura 61(d) é altamente aceitável.

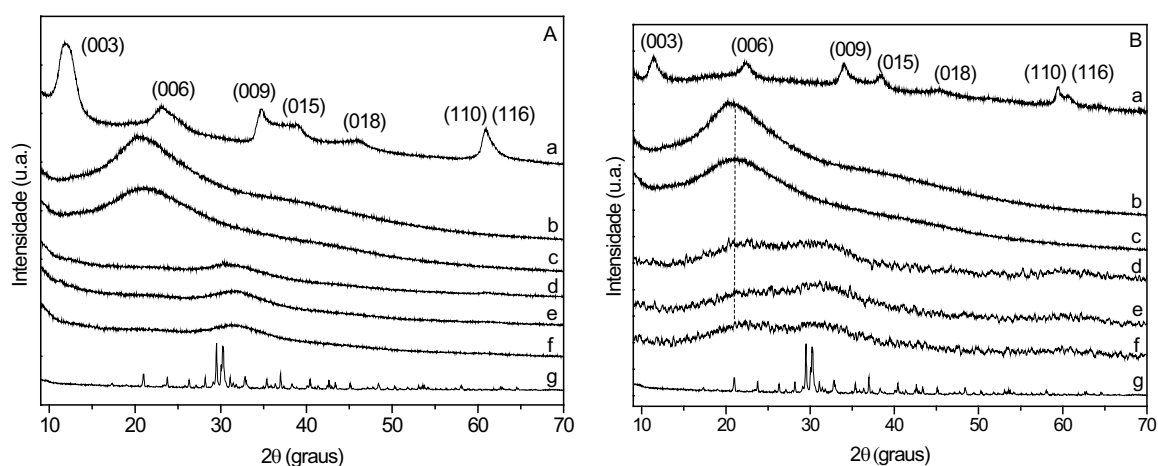
5.5. Resultados de caracterização dos ensaios envolvendo a incorporação de CMC

Após extensa análise com relação à caracterização das amostras obtidas a partir de HDL e K_2HPO_4 , também foi realizado um estudo envolvendo a incorporação de CMC na matriz. Os ensaios foram conduzidos seguindo três diferentes métodos descritos em 'Materiais e métodos'.

Com relação aos dados de DRXP (Figura 62) é importante destacar que a moagem de CMC, unicamente, não mostrou alterações mesmo quando esta é moída por 3h, mantendo seu halo amorfo característico na região em 15 e 30 2θ (graus) (Biswal e Singh, 2004). No entanto, ao ser moída conjuntamente com MgAl - calcinado e K_2HPO_4 o halo amorfo característico de CMC não é mais observado, indicando que o polímero possa ter passado por modificações em sua estrutura a partir da ativação mecanoquímica com os outros componentes da mistura.

No entanto, para os ensaios envolvendo a incorporação de CMC na mistura de MgFe - calcinado e K_2HPO_4 o halo amorfo da CMC se mantém, todavia com intensidade relativa menor. Outra observação importante de se destacar é que mesmo com a adição do polímero, tanto os picos de HDL quanto do K_2HPO_4 desapareceram, obtendo então amostras com estado amorfo predominantes.

Figura 62- Difratogramas de raios x dos materiais resultantes dos experimentos envolvendo CMC.

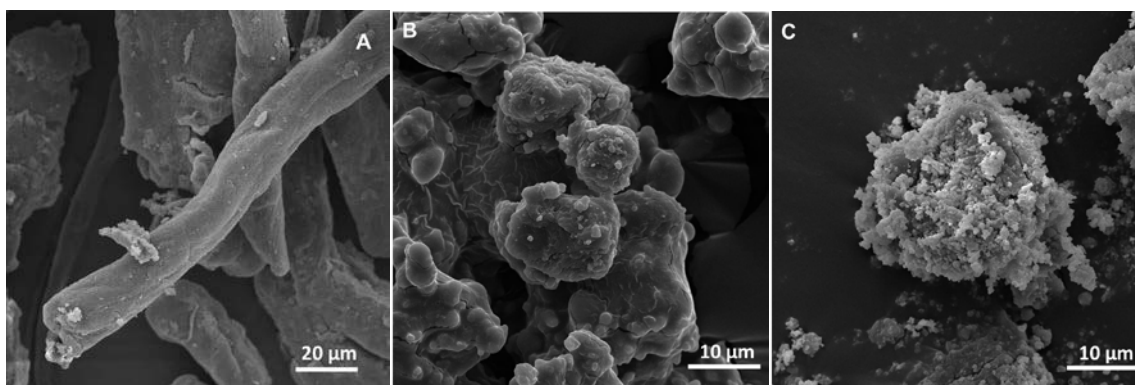


Com relação às imagens de M EV (Figura 63) foram observadas drásticas modificações morfológicas com relação à carboxymethylcellulose (CMC), sua morfologia na forma de bastões irregulares com dimensões micrométricas não é observada para ambas as amostras moídas (Biswal e Singh, 2004). Estas verificações corroboram com

os dados de DRX, e indicam que o polímero sofreu modificações morfológicas mediante a ativação mecanoquímica com as misturas de HDL e K_2HPO_4 .

As amostras moídas apresentam algumas diferenças entre elas, quando envolvendo a moagem com MgAl – calcinado a amostra apresenta-se na forma de grandes agregados de aspecto fundido, esta característica já foi observada para a amostra envolvendo a moagem de MgAl - calcinado e K_2HPO_4 unicamente e consistem provavelmente de um compósito em que a CMC atua como matriz nos quais os cristalitos do HDL estão embebidos. Já para a amostra envolvendo a moagem com MgFe – calcinado, são observados aglomerados menores de pequenas partículas sem aspecto fundido.

Figura 63- Imagens de MEV da CMC in natura (A), amostra HFC2 (B) e amostra HFC4



5.6 Resultados dos ensaios de liberação / desorção dos nutrientes e estudo cinético envolvendo a incorporação de CMC

Analisando os três métodos utilizados para incorporação de CMC no sistema de moagem contendo MgAl - calcinado, observou-se que a amostra HFC2 quando comparada com os resultados dos ensaios de liberação do sistema otimizado sem adição de CMC o comportamento de liberação é mais lento na primeira etapa de liberação (1 h). Vale lembrar que a amostra HFC2 foi obtida após moagem por 3 h a partir da CMC previamente moída por 3h e da mistura de MgAl – calcinado com K_2HPO_4 previamente moída por 9h (RM 1:2, todas as moagens a 450 rpm). No entanto, para 168 h de liberação (representando a segunda etapa de liberação) não há mudanças significativas no comportamento de liberação. Os demais métodos utilizados não mostraram alterações positivas para este sistema (Tabela 26).

Tabela 26- Porcentagem de liberação dos elementos para amostras envolvendo MgAl – calcinado, K₂HPO₄ e CMC.

Tempo de liberação	Código da amostra	Al	Mg	P	K
1 h	HFC1	ND	ND	6,60	16,3
	HFC2	4,46	ND	8,05	22,99
	HFC3	ND	ND	11,11	21,72
168 h	HFC1	5,03	ND	73,26	100,0
	HFC2	9,59	ND	62,28	92,57
	HFC3	6,01	ND	69,45	92,40

ND = não detectado (% < 0,0001 mg/L)

Como foi observado anteriormente em estudo utilizando MgFe – calcinado moído com K₂HPO₄ o comportamento de liberação de P é extremamente lento. Já com adição de CMC no sistema de moagem a partir do método utilizado na amostra HFC4, a quantidade de liberação de P observado em 168 h aumenta (sem CMC 9,92%⁽¹⁾ e com CMC 33,38%), melhorando a viabilidade de uso deste material como fertilizante, visto que, embora de maneira lenta os elementos nutritivos devam ser liberados na solução, para então serem utilizados pelas plantas.

E, além disso, ainda comparando com os ensaios de liberação sem adição de CMC, na etapa inicial de liberação (1 h) para P e K houve diminuição na quantidade liberada, e a quantidade de K liberada em 168 h apresentou-se ligeiramente menor (sem CMC 99,40%⁽¹⁾ e com CMC 82,72%), o que corrobora para acentuar o caráter de liberação lenta deste fertilizante. Os demais métodos utilizados não mostraram alterações positivas para este sistema (Tabela 27).

Como descrito em 'Materiais e métodos', a amostra HFC4 identificada como mais promissora na influência positiva no comportamento de liberação, foi preparada a partir da: mistura de MgFe – calcinado com K₂HPO₄ previamente moída por 9h (RM 1:2, 450 rpm) posteriormente moída por 3 h com CMC sem tratamento prévio.

Em estudo cinético mais completo, para K e P, foi possível observar com mais clareza as influências da presença de CMC na matriz, quanto ao comportamento de liberação quando comparado com os estudos realizados a 25 ° C sem adição de CMC (Figura 64).

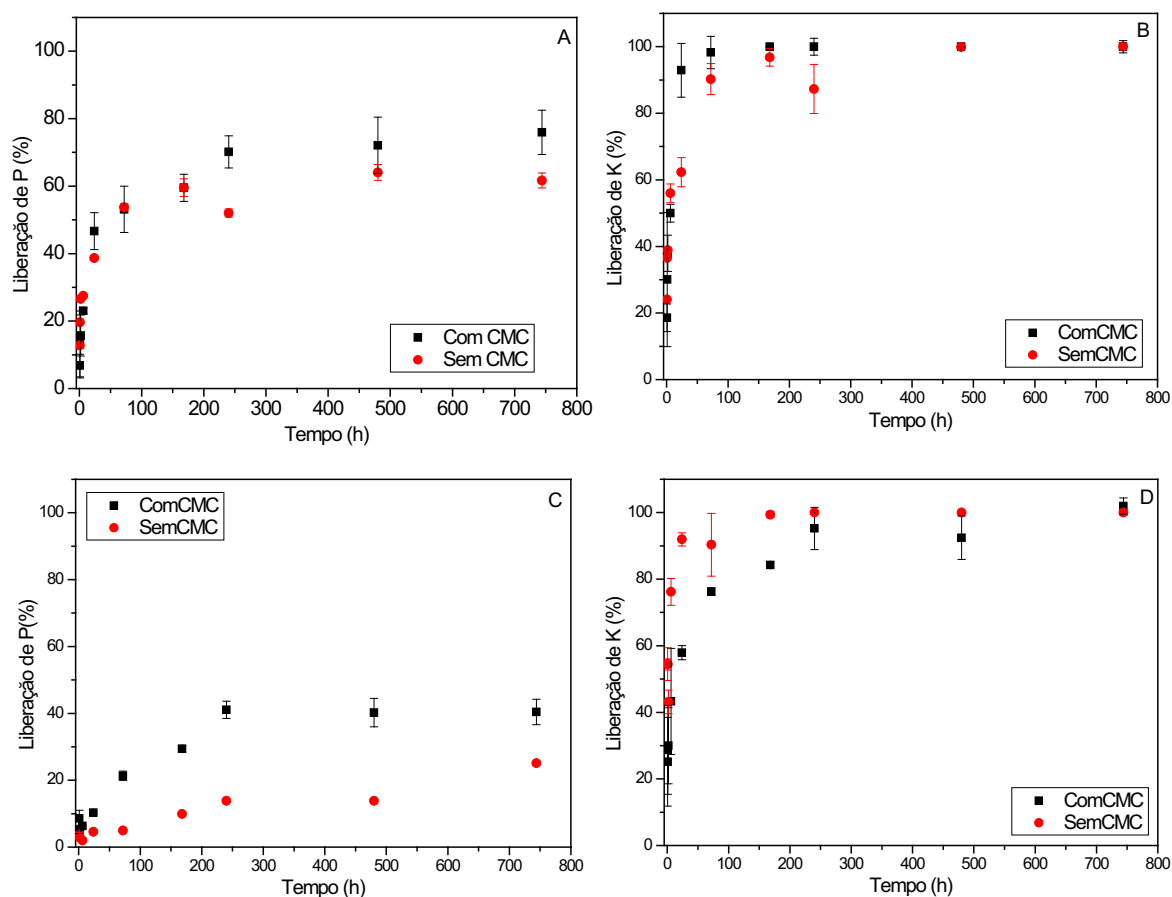
¹ Valores obtidos a partir da Figura 64.

Tabela 9- Porcentagem de liberação dos elementos para amostras envolvendo MgFe – calcinado, K₂HPO₄ e CMC.

Tempo de liberação	Código da amostra	Fe	Mg	P	K
1 h	HFC4	ND	ND	2,39	12,9
	HFC5	ND	2,30	6,22	25,36
	HFC6	ND	ND	5,86	17,11
168 h	HFC4	ND	ND	33,38	82,72
	HFC5	ND	ND	28,19	80,56
	HFC6	ND	ND	31,99	76,41

ND = não detectado (% < 0,0001 mg/L)

Figura 64 – Curvas de liberação para P e K da amostra HFC2 (a,b) e da amostra HFC4 (c,d).



Nota-se que, para amostra HFC2, seguindo o que já foi observado para os dados pontuais (1 h e 168 h), com adição de CMC a primeira etapa inicia-se com percentuais de liberação menores, e, considerando o desvio padrão dos ensaios, observou-se que para etapa mais lenta (a partir de 168 h até 744 h) houve percentuais de liberação maiores

para P, sem mudanças significativas para K. Estes são fortes indícios que a porção polimérica incorporada ao material é potencialmente influente no comportamento de liberação dos nutrientes.

Isto se verifica ainda mais expressivamente com relação às curvas de liberação para a amostra HFC4. Em tempos iniciais de liberação o percentual de P liberado é ligeiramente menor comparado com amostra sem CMC. O que chama mais atenção é que ao longo da curva de liberação, há o aumento do percentual de liberação quando comparado com a matriz sem CMC (em 744 h, sem CMC 25,12 % e com CMC 40,42 %), ressaltando que para o P nesta matriz a intenção é torna-lo mais disponível i.e. aumentar o percentual de liberação ao longo do tempo.

O caso do K, como se apresenta altamente disponível, o objetivo principal é tornar a disponibilidade mais lenta i.e. diminuir o percentual liberado ao longo do tempo. E isso se verifica claramente para a etapa inicial de liberação de K, e também para os pontos de liberação intermediários (entre 72 h e 240 h).

O fato da adição de CMC na matriz manter e melhorar o comportamento de liberação dos nutrientes K e P é uma importante verificação para tornar os produtos cada vez mais controlados de acordo com a demanda. E, além disso, é um ponto positivo para produção versátil, visto que, cabendo os devidos testes, possam ser utilizados outros biopolímeros na forma de pó ou plastificados.

5.7 Conclusões parciais

Neste estudo, utilizando-se de HDL calcinados e a partir da ativação mecanoquímica com K_2HPO_4 para preparação de fertilizantes de liberação lenta foram observados resultados promissores principalmente com relação ao comportamento lento de liberação de P e K. Os estudos envolvendo o efeito da calcinação dos HDL mostraram que o tratamento térmico a 200 °C é suficiente para produzir um material adequado para o processo de moagem, proporcionando bons resultados de liberação, em temperaturas de calcinação superiores a esta é observada possível precipitação de fosfato para tempos de liberação a partir de 168 h, inviabilizando o uso como fertilizantes de liberação lenta.

Com relação às condições de moagem, de acordo com a região estudada para cada variável, para ambos os sistemas é necessário pelo menos 9 h de moagem, no entanto, para a razão molar (RM) o sistema MgAl - calcinado/ K_2HPO_4 apresentou melhores resultados utilizando RM de 1:2, já para o sistema MgFe - calcinado/ K_2HPO_4 foi a RM de 2:1.

O comportamento de liberação para ambos os sistemas estudados mostraram-se fortemente dependentes da temperatura do meio, para MgAl - calcinado / K_2HPO_4 o efeito da mudança de temperatura está inserido principalmente na variação da constante cinética de reação.

De modo geral, o estudo envolvendo HDL possibilita o total controle do processo de produção dos materiais de interesse, uma vez que parte de precursores possíveis de serem sintetizados. Além disso, a natureza aniônica dos precursores HDL de partida possibilita um estudo diferenciado dos precursores naturais, como são os casos dos sistemas envolvendo argilominerais.

6. Conclusão geral

Considerando todos os problemas socioambientais causados pelos fertilizantes de alta solubilidade, que são altamente utilizados atualmente em agricultura para garantir o fornecimento de alimento para a população do globo, logo, o desenvolvimento de novos produtos ecologicamente corretos, tais como apresentados neste estudo, são de extrema importância no melhoramento do gerenciamento de nutrientes essenciais para a vida, e em paralelo reduzindo ou eliminando problemas citados.

O estudo contou com a utilização de uma metodologia relativamente simples, inclusive de caráter ambientalmente correto, uma vez que, para síntese dos produtos é totalmente livre de solventes, e não apresentando qualquer tipo de resíduo tóxico. Foram utilizados dois tipos principais de matrizes, que, a partir de ativação mecanoquímica formassem compostos metaestáveis, cristalinos ou não. O primeiro refere-se à utilização de argilominerais trocadores catiônicos ou não, especificamente montmorilonita, talco e crisotila, esta última, como relatado, é um material tóxico para saúde humana, surge então o grande interesse em desenvolver um método adequado para seu tratamento e ainda agregação de valor ao material formado.

O segundo, na utilização de hidróxidos duplos lamelares, uma possível aplicação industrial possibilita o controle total das etapas de preparação dos produtos, pois, são facilmente sintetizados com uma vasta possibilidade de composição química, além de apresentarem natureza aniônica, o que pode apresentar-se como um diferencial com relação aos argilominerais.

A caracterização dos materiais tanto após serem moídos quanto a análise dos resíduos sólidos, mostrou observações interessantes com a possibilidade de formação de diversos materiais que podem ser utilizados como fontes de elementos fertilizantes, principalmente estruvita de potássio. O comportamento cinético para todos os materiais formados mostrou-se característico para fertilizantes de comportamento lento de

liberação, com isso, a cinética de liberação envolvida em cada sistema é variável, mas de modo geral, todas as matrizes estudadas apresentaram-se eficazes para com o objetivo principal do projeto desta tese.

Referências bibliográficas

- ARIZAGA, G.G.C.; SATYANARAYANA, K.G.; WYPYCH, F. Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications, **Solid State Ionics**, 178, 1143-1162, 2007.
- BALES, R.C.; MORGAN, J.J. Surface charge and adsorption properties of chrysotile asbestos in natural waters, **Environ. Sci. Technol.** 19, 1213-1219, 1985.
- BALSAN, R. Impactos decorrentes da modernização da agricultura brasileira. **CAMPO-TERRITÓRIO: revista de geografia agrária**, 1(2), 123-151, 2006.
- BEAVERS, K. **A crystal chemical study on layered double hydroxide (LDHs): an approach to develop a ni trate specific anion exchanger**. Tese de doutorado. Institute of mineralogy University Hannover, Alemanha, 1999.
- BERNSTEIN, D.M.; ROGERS, R.A.; SEPULVEDA, R.; KUNZENDORF, P.; BELLMANN, B.; ERNST, H.; CREUTZENBERG, O.; PHILLIPS, J.I. Evaluation of the fate and pathological response in the lung and pleura of brake dust alone and in combination with added chrysotile compared to crocidolite asbestos following short-term inhalation exposure, **Toxicol. Appl. Pharmacol.** 283, 20-34, 2015.
- BERTOL, O.J.; LANA, M. C.; FEY, E.; RIZZI, N.E. Mobilidade de íons em solo sob sistema de Semeadura direta submetido às adubações mineral e orgânica. **R. Bras. Ci. Solo**, 35, 1311-1321, 2011.
- BINA, B. **Fatores ambientais e dinâmica de populações de cianobactérias em um reservatório tropical no sudest e brasileiro**. 218f. Tese (Doutorado em Ecologia) Instituto de Ciências Biológicas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – MG, 2008.
- BISWAL, D.R.; SINGH, R.P. Characterisation of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer. **Carbohydrate Polymers**, 57, 379–387, 2004.
- BORGES, R.; DUTRA, L.M.; BARISON, A.; WYPYCH, F. MAS NMR and EPR study of structural changes in talc and montmorillonite induced by grinding. **Clay Minerals**, 51, 1-12, 2016.
- BRIGHENTI, I.; ALMEIDA, J.A.; HOFER, A. Mineralogia e gênese de argissolos das serras do tabuleiro/itajaí, estado de Santa Catarina, **R. Bras. Ci. Solo**, 36:1057-1071, 2012.
- BUSATO, J.G. **Química do húmus e fertilidade do solo após adição de adubos orgânicos**. 152f. Tese (Doutorado em Produção Vegetal) Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes – RJ, 2008.
- CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hidrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, 11, 173-301, 1991.
- CELIK, M.; ÖNAL, M.; Polythiophene/Na-montmorillonite composites via intercalative polymerization. **Journal of Thermoplastic Composite**, 27(2), 145–159, 2014.
- CHANDRA, P.K.; GHOSH, K.; VARADACHARI, C.A. new slow-releasing iron fertilizer. **Chemical Engineering Journal**, 155, 451–456, 2009.
- CHITRAKAR, R.; SONODA, A.; MAKITA, Y.; HIROTSU T. Calcined MgAl layered double hydroxides for uptake of trace levels of bromate from aqueous solution, **Ind. Eng. Chem. Res.** 50, 9280–9285, 2011a.
- CHITRAKAR, R.; SONODA, A.; MAKITA, Y.; HIROTSU T. Fe–Al layered double hydroxides in bromate reduction: Synthesis and reactivity, **Journal of Colloid and Interface Science**, 354, 798-803, 2011b.
- COELHO, A.C.V.; SANTOS, P. S.; SANTOS H.S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Quim. Nova**, 30(1), 146-152, 2007.
- COELHO, C.; AZAIS, T.; BONHOMME, C.; COURY, L.B.; BOISSIÈRE, C.; LAURENT, G.; MASSIOT, D. Efficiency of dipolar and J-derived solid-state NMR techniques for a new pair of nuclei {³¹P, ²⁹Si}. Towards the characterization of Si-O-P mesoporous materials, **C. R. Chim.** 11, 387-397, 2008.

- CRUZ, A.B.; GONZÁLEZ, R.C.; VIÑAS, M.R.A.; ROBLES, C.; GONZÁLEZ, F.L. Soil fertility properties on *Agave angustifolia* Haw. plantations. **Soil & Tillage Research**. 96, 342–349, 2007.
- DONALDSON, K.; TRAN, C.L. An introduction to the short-term toxicology of respirable industrial fibres, **Mutation Res.** 553, 5-9, 2004.
- DU, C.; YANG, H. Simple synthesis and characterization of nanoporous materials from talc. **Clays and Clay Minerals**, 57(3), 290–301, 2009.
- FERNANDEZ, R.; MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K.L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite, **Cem. Concr.Res.** 41, 113-122, 2011.
- FORANO, C. **Clay Surfaces – Fundamentals and Applications**, ed. by F. Wypych and K.G. Satyanarayana, Academic Press, Amsterdam, cap.14, 2004.
- FROST, R. L.; MAKO, E.; KRISTÓF, J.; HORVÁTH, E. A DRIFT spectroscopic study of potassium acetate intercalated mechanochemically activated kaolinite. **Spectrochimica Acta Part A**. 59, 1183-1194, 2003.
- FROST, R.L.; MAKO, E.; KRISTÓF, J.; HORVÁTH, E.; KLOPROGGE, J.T. Modification of Kaolinite Surfaces by Mechanochemical Treatment. **Langmuir**. 17(16), 4731-4738, 2001.
- FUKAMACHI, C.R.B. **Fertilizantes de liberação lenta de nitrogênio por nitração de turfa e xisto e por intercalação de ureia em argilominerais do grupo do caulim**. 133f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) Setor de Ciências Exatas. Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, 2007.
- FUKAMI, T. Refinement of the crystal structure of KH_2PO_4 in the ferroelectric phase, **Phys. Stat. Sol.** 117, K93–K96, 1990.
- GILLMAN, G.P. ; NOBLE, M.A. ; RAVEN, M.D. Anion substitution of nitrate-saturated layered double hydroxide of Mg and Al, **Applied Clay Science**, 38, 179-186, 2008.
- GRAESER, S.; POSTL, W.; BOJAR, H.P.; BERLEPSCH, P.; ARMBRUSTER, T.; RABER, T.; ETTINGER, K.; WALTER, F. Struvite-(K), $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, the potassium equivalent of struvite – a new mineral. **Eur. J. Mineral.**, 20, 629-633, 2008.
- GRAESER, S.; POSTL, W.; BOJAR, H.P.; BERLEPSCH, P.; ARMBRUSTER, T.; RABER, T.; ETTINGER, K.; WALTER, F. Struvite-(K), $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, the potassium equivalent of struvite – a new mineral, **Eur. J. Mineral.** 20, 629-633, 2008.
- GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements**. 2 ed. Elsevier Butterworth-Heinemann, 1305 p., 1997.
- GRIM, E.R. **Applied Clay Mineralogy**. 1 ed, New York: McGraw Book Company, 1962.
- GUPTA, U.C.; KENING, W.; SIYUAN, L. Micronutrients in Soils, Crops, and Livestock. **Earth Science Frontiers**, 15(5), 110–125, 2008.
- HALAJNIA, A.; OUSTAN, S.; NAJAFI, N.; KHATAEE, A.R.; LAKZIAN, A. Adsorption–desorption characteristics of nitrate, phosphate and sulfate on Mg–Al layered double hydroxide, **Appl. Clay Sci.** 80–81, 305-312, 2013.
- HALMA, M. ; WYPYCH, F. ; DRECHSEL, S.M. ; NAKAGAKI, S. Synthesis, characterization and catalytic behavior of iron porphyrins immobilized in layered double hydroxides, **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, 06(08), 502-513, 2002.
- HE, H.; DUCHET, J.; GALY, J.; GERARD, J. Grafting of swelling clay materials with 3-aminopropyltriethoxysilane, **J. Colloid Interface Sci.** 288, 171-176, 2005.
- HE, J.; WEI, M.; LI, B.; KANG, Y.; EVANS, D.G.; DUAN, X. Preparation of Layered Double Hydroxides. **Struct Bond**, 119, 89-119, 2006.
- HO, Y.S. ; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Wat. Res.** 34, 735-742, 2000.
- ISAIA, G.C. **Estudo da microestrutura do concreto com adição de cinza de casca de arroz residual sem beneficiamento**. 134f., Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria – RS, Brasil, 2008.

- ITOH, K.; MATSUBAYASHI, T.; NAKAMURA, E.; MOTEGI, H. X-Ray Study of High-Temperature Phase Transitions in KH_2PO_4 , **J. Phys. Soc. Jpn.** 39, 843-844, 1975.
- KANNAN, K.; SUNDARAM, M. M. Kinetics and Mechanism of Removal of Methylene Blue by Adsorption on Various Carbons—a Comparative Study, **Dyes Pig.** 51, 25-40, 2001.
- KINNINMONTH, M.A.; Liauw, C.M.; VERRAN, J.; TAYLOR, R.; EDWARDS-JONES, V.; SHAW, D.; WEBB, M. Investigation into the suitability of layered silicates as adsorption media for essential oils using FTIR and GC-MS. **Applied Clay Science**, 83–84, 415–425, 2013.
- KOLEVA, V.; STOYANOVA, R.; ZHECHEVA, E. Dittmarite precursors for structure and morphology directed synthesis of lithium manganese phospho-olivine nanostructures. **Cryst. Eng. Comm.** 16, 7515-7524, 2014.
- KOLEVA, V.; ZHECHEVA, E.; STOYANOVA, R. Facile synthesis of LiMnPO_4 olivines with a plate-like morphology from a dittmarite-type $\text{KMnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ precursor. **Dalton Transactions**. 40, 7385-7394, 2011.
- KOMARNENI, S.; NEWALKAR, B.L.; LI, D.; GHEYI, T.; LOPANO, C.L.; HEANEY, P.J.; POST, J.E. Anionic clays as potential slow-release fertilizers: nitrate ion exchange, **Journal of Porous Materials**, 10, 243-248, 2003.
- KONGSHAUG, K.O.; FJELLVAG, H.; LILLERUD, K.P. Synthesis and ab-initio structure determination of organically templated magnesium phosphates from powder diffraction data. **Journal of Materials Chemistry**. 10, 1915-1930, 2000.
- KORYTKOVA, E.N.; MASLOV, A.V.; PIVOVAROVA, L.N.; DROZDOVA, I. A.; GUSAROV, V.V. Formation of $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ nanotubes under hydrothermal conditions, **Glass Phys. Chem.** 30, 51-55, 2004.
- LAFAYA, R.; MONTES-HERNANDEZ, G.; JANOTS, E.; CHIRIAC, R.; FINDLING, N.; TOCHE, F. Mineral replacement rate of olivine by chrysotile and brucite under high alkaline conditions, **J. Cryst. Growth** 347, 62-72, 2012.
- LEE, J. Effect of application methods of organic fertilizer on growth, soil chemical properties and microbial densities in organic bulb onion production. **Scientia Horticulturae**, 124, 299–305, 2010.
- LEMES, M.J.L.; FILHO, P.M. F.; PIRES, M.A.F. Influência da mineralogia dos sedimentos das bacias hidrográficas dos rios mogi-guaçu e pardo na composição química das águas de abastecimento público. **Química Nova**, 26(1), 13-20, 2003.
- LEWIŃSKI, J.; DUTKIEWICZ, M.; LESIUK, M.; ŚLIWIŃSKI, W.; ZELGA, K.; JUSTYŃIAK, I.; LIPKOWSKI, J. Solid-State Conversion of the Solvated Dimer $[\text{tBuZn}(\mu\text{-OtBu})(\text{thf})_2]_2$ into a Long Overlooked Trimeric $[\text{tBuZnOtBu}]_3$ Species. **Angewandte Chemie International Edition**. 49(44), 8266-8269, 2010.
- LI, B. Y.; ZHOU, D. M.; CANG, L.; ZHANG, H. L.; FAN, X. N.; QUIN, S. W. Soil micronutrient availability to crops as affected by long-term inorganic and organic fertilizer applications. **Soil & Tillage Research**, 96, 166–173, 2007.
- LI, F.; XIE, C.; CHENG, Z.; XIA, H. Ultrasound responsive block copolymer micelle of poly(ethylene glycol)–poly(propylene glycol) obtained through click reaction, **Ultrasonics Sonochemistry**, 30, 9-17, 2016.
- LI, M.; MAZZEI, P.; COZZOLINO, V.; MONDA, H.; HU, Z.; PICCOLO, A. Optimized procedure for the determination of P species in soil by liquid-state ^{31}P -NMR spectroscopy, **Chem. Biol. Technol. Agric.** 2-7, 2015.
- LIANG, R.; LIU, M. Preparation and properties of a double coated slow release and water retention urea fertilizer. **J. Agric. Food Chem.** 54(4), 1392-1398, 2006.
- LOOKMAN, R.; GROBET, P.; MERCKX, R.; RIEMSDIJK, W.H.V. Application of ^{31}P and ^{27}Al MAS NMR for phosphate speciation studies in soil and aluminum hydroxides: promises and constraints, **Geoderma** 80, 369-388, 1997.
- LUNA, F.J.; SCHUCHARDT, U., Argilas pilarizadas - uma introdução. **Química Nova**, 22, 104-109, 1999.

- MACHADO, V. J.; SOUZA, C. H. E. Disponibilidade de fósforo em solos com diferentes texturas após aplicação de doses crescentes de fosfatomonoamônio de liberação lenta. **Biosci.J.**28(1), 1-7, 2012.
- MARANGONI, R. ; BOUHENT, M. ; TAVIOT-GHÉHO, C. ; WYPYCH, F. ; LEROUX, F. Zn₂Al layered double hydroxides intercalated and adsorbed with anionic blue dyes: A physico-chemical characterization, **Journal of Colloid and Interface Science**, 333, 120–127, 2009.
- MARIA, S.; RIVELLI, A. R.; KUFFNER, M.; SESSITSCH, A.; WENZEL, W. W.; GORFER, M.; STRAUSS, J.; PUSCHENREITER, M. Interactions between accumulation of trace elements and macronutrients in *Salix caprea* after inoculation with rhizosphere microorganisms. **Chemosphere**, 84, 1256–1261, 2011.
- MARTIN, F.; FERRAGE, E.; PETIT, S.; PARSEVAL, P.; DELMOTTE, L.; FERRET, J.; ARSEGUEL, D.; SALVI, S. Fine-probing the crystal-chemistry of talc by MAS-NMR spectroscopy, **Eur. J. Mineral.**18, 641-651, 2006.
- MASSE, S.; PISERA, A.; LAURENT, G.; CORADIN, T. A solid state NMR investigation of recent marine siliceous sponge spicules, **Miner.** 6, 1-10, 2016.
- MIYATA, S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds, **Clays and Clay Minerals** 31, 305-311, 1983.
- MODICA, G.; GIUFFRÈ, L.; MONTONERI, E.; WENDT, H.; HOFMANN, H. Polyvinyl pyridine-divinylbenzene and asbestos composites. **Polymer.** 25(10) 1513-1522, 1984.
- MOGHTADA, A. ; ASHIRI, R. Superiority of sonochemical processing method for the synthesis of barium titanate nanocrystals in contrast to the mechanochemical approach, **Ultrasonics Sonochemistry**, 41, 127-133, 2018.
- NASCIMENTO, C.A.C. **Ureia recoberta com S, Cu e B em soca de cana-de-açúcar colhida sem queima**. 72 f. Dissertação (Mestrado em Ciências do Solo Nutrição de Plantas) Setor de Ciências da Terra. Universidade de São Paulo – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba-SP, 2012.
- NEUPANE, G. DONAHOE, R.J. ARAI, Y. Kinetics of competitive adsorption/desorption of arsenate and phosphate at the ferrihydrite–water interface, **Chem. Geol.** 368, 31-38, 2014.
- OCNISKI, D.; SOBALA, I.J.; MAZUR, P.; RACZYK, J.; BALAJEJDER, E.K. Water treatment residuals containing iron and manganese oxides for arsenic removal from water – Characterization of physicochemical properties and adsorption studies. **Chemical Engineering Journal**, 294, 210-221, 2016.
- OLANREWaju, J. ; NEWALKAR, B.L. ; MANCINO, C. ; KOMARNENI, S. Simplified synthesis of nitrate form of layered double hydroxide, **Materials Letters**, 45, 307-310, 2000.
- OLFS, H.W. ; TORRES-DORANTE, L.O.;ECKELT, R. ; KOSSLICK, H. Comparison of different synthesis routes for Mg–Al layered double hydroxides (LDH): Characterization of the structural phases and anion exchange properties, **Applied Clay Science**, 43, 459-464, 2009.
- ONO, Y. ; HIKITA, T. ; IKEDA, T. Phase transitions in mixed crystal system $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$, **J. Phys. Soc. Jpn.** 56, 577-588, 1987.
- PADLYAK, B. V.; WOJTOWICZ, W.; ADAMIV, V. T.; BURAK, Y. V.; TESLYUK, I. M. EPR Spectroscopy of the Mn²⁺ and Cu²⁺ Centres in Lithium and Potassium–Lithium Tetraborate Glasses. **Acta Physica Polonica A**, 117(1), 122-125, 2010.
- PEDRO, F.A. **Mineralogia, morfologia e classificação de saprolitos e neossolos derivados de rochas vulcânicas no Rio Grande do Sul**. 160f. Tese (Doutorado em Ciências do Solo) Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria –RS, 2007.
- PEREIRA, J.A.M. **Estudo da cinética de dissolução de gibbsita e da caulinita presentes em bauxitas**. 268f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia Química) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 2008.

- REDDY, S.L.; FROST, R.L.; SOWJANYA, G.; REDDY, N.C.G.; REDDY, G.S.; REDDY, B.J. EPR, UV-Visible, and Near-Infrared Spectroscopic Characterization of Dolomite. **Advances in Condensed Matter Physics**, 1-8, 2008.
- RIAHI, K.; CHAABANE, S.; THAYER, B.B. A kinetic modeling study of phosphate adsorption onto Phoenix dactylifera L. date palm fibers in batch mode, **J. Saudi Chem. Soc.** 1-10, 2013.
- RIBEIRO, D.V.; AGNELLI, J.A.M.; MORELLI, M.R. Estudo da Durabilidade do Cimento de Fosfato de Magnésio Contendo Pó de Retífica. **Cerâmica Industrial**. 12(4), 34-43, 2007.
- ROUT, P.R.; BHUNIA, P.; DASH, R.R. Effective utilization of a sponge iron industry by-product for phosphate removal from aqueous solution: A statistical and kinetic modeling approach, **J. Taiwan Inst. Chem. Eng.** 46, 98-108, 2015.
- ROUT, P.R.; BHUNIA, P.; DASH, R.R. Modeling isotherms, kinetics and understanding the mechanism of phosphate adsorption onto a solid waste: Ground burnt patties, **J. Environ. Chem. Eng.** 2, 1331-1342, 2014.
- SÁNCHEZ, S.; HERNÁNDEZ, M.; RUZ, F. Alternativas de manejo de L a fertilidad del suelo en ecosistemas agropecuarios. **Pastos y Forrajes**. 34(4), 375-392, 2011.
- SANTOS, A. C.; SALCEDO, I. H.; GALVÃO, S. R. S. Relações entre uso do solo, relevo e fertilidade do solo em escala de microbacia. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. 12(5), 458-464, 2008.
- SARKAR, A.K. Hydration/dehydration characteristics of struvite and dittmarite pertaining to magnesium ammonium phosphate cement systems. **Journal of Materials Science**. 26, 2514-2518, 1991.
- SILVA, R. F. **Estratégias de Bioestímulo de Sedimento de Manguezal Contaminado com Hidrocarbonetos empregando Fertilizantes de Liberação Lenta**. 116f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro –RJ, Brasil, 2008.
- SILVA, V. **Potenciais fertilizantes de liberação lenta de nitrato baseados em hidróxidos duplos lamelares: síntese, caracterização e propriedades**. 108 f. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba –PR, Brasil, 2012.
- SOLIHIN; ZHANG, Q.; TONGAMP, W.; SAITO, F. Mechanochemical synthesis of kaolin– KH_2PO_4 and kaolin– $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ complexes for application as slow release fertilizer. **Powder Technology**, 212, 354-358, 2011.
- SPRYNSKY, M.; KOWALKOWSKI, T.; TUTU, H.; CUKROWSKA, E.M.; BUSZEWSKI, B. Adsorption performance of talc for uranium removal from aqueous solution, **Chem. Eng. J.** 171, 1185-1193, 2011.
- STEFOV, V.; SOPTRAJANOV, B.; SPIROVSKI, F.; KUZMANOVSKI, I.; LUTZ, H.D.; ENGELEN, B. Infrared and Raman spectra of magnesium ammonium phosphate hexahydrate (struvite) and its isomorphous analogues. I. Spectra of protiated and partially deuterated magnesium potassium phosphate hexahydrate, **J. Mol. Struct.** 689, 1-10, 2004.
- SYDORCHUK, V.V.; ZAZHIGALOV, V.A.; KHALAMEIDA, S.V.; WIECZOREK-CIUROWA, K.; SKUBISZEWSKA-ZIEBA, J.; LEBODA, R. Investigation of physicochemical transformation at mechanochemical, hydrothermal and microwave treatment of barium titanate, **Journal of Alloys and Compounds**, 482, 229-234, 2009.
- SZABADOS, M.; MÉSZÁROS, R.; ERDEI, S.; KÓNYA, Z.; KUKOVECZ, A.; SIPOS, P.; PÁLINKÓ, I. Ultrasonically-enhanced mechanochemical synthesis of CaAl-layered double hydroxides intercalated by a variety of inorganic anions, **Ultrasonics Sonochemistry**, 31, 409-416, 2016.
- TKAC; I.; KOMADEL, P.; MÜLLER, D. Acid-treated montmorillonites--a study by ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR, **Clay Miner.** 29, 11-19, 1994.
- TONGAMP, W.; ZHANG, Q.; SAITO, F. Mechanochemical route for synthesizing nitrate form of layered double hydroxide, **Powder Technology**, 185, 43-48, 2008.

- 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**, 315, 257-272, 2009.
- TRIJULLANO, R.; NIETO, D.; RIVES, V.; Microwave-assisted synthesis of Ni, Zn layered double hydroxysalts, **Microporous and Mesoporous Materials**, 253, 129-136, 2017.
- VEISKARAMI, M.; SARVI, M.N.; MOKHTARI, A.R. Influence of the purity of montmorillonite on its surface modification with an alkyl-ammonium salt, **Appl. Clay Sci.** 120, 111–120, 2016.
- VITI, C.; MELLINI, M. Contrasting chemical compositions in associated lizardite and chrysotile in veins from Elba, Italy. **Eur. J. Minerals**, 9, 585-569, 1997.
- WANG, P.; YANG, D.; HU, J.; XU, J.; LU, G. Synthesis of SAPO-34 with small and tunable crystallite size by two-step hydrothermal crystallization and its catalytic performance for MTO reaction, **Catal. Today** 212, 62.e1-62.e8, 2013.
- WILDFIRE, C.; SABOLSKY, E.M.; SPENCER, M.J.; SHEKHAWAT, D. Solid-state synthesis of YAG powders through microwave coupling of oxide/carbon particulate mixtures, **Ceramics International**, 43, 11455-11462, 2017.
- WOO, M.A.; KIM, T.W.; PAEK, M.J.; HA, H.W.; CHOY, J.H.; HWANG, S.J. Phosphate-intercalated Ca-Fe-layered double hydroxides: Crystal structure, bonding character, and release kinetics of phosphate, **Journal of Solid State Chemistry**, 184, 171-176, 2011.
- WU, K.; JU, T.; DENG, Y.; XI, J. Mechanochemical assisted extraction: A novel, efficient, eco-friendly technology, **Trends in Food Science & Technology**, 66, 166-175, 2017.
- WU, L., LIU, M., RUI, L. Preparation and properties of a double coated slow release NPK compound fertilizer with superabsorbent and water retention. **Bioresour. Technol.** 99 (3), 547-554, 2008.
- WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G. **Clay Surfaces: Fundamentals and Applications**. 1 ed., Amsterdam: Elsevier, 2004.
- XU, K.; WANG, C.; LIU, H.; QIAN, Y. Simultaneous removal of phosphorus and potassium from synthetic urine through the precipitation of magnesium potassium phosphate hexahydrate, **Chemosph.** 84, 207-212, 2011.
- XU, R., LAU, N. L., NG, K. L., OBBARD, J. P. Application of a slow release fertilizer for oil bioremediation in beach sediment. **J. Environ. Qual.** 33 (4), 1210-1216, 2004.
- XU, R., YONG, L. C., LIM, Y. G., OBBARD, J. P. Use of slow release fertilizer and biopolymers for stimulating hydrocarbon biodegradation in oil contaminated beach sediments. **Mar Pollut. Bull.** 51(8-12), 1101-1110, 2005.
- YANG, Y.; TONG, Z.; GENG, Y.; LI, Y.; ZHANG, M. Biobased Polymer Composites Derived from Corn Stover and Feather Meals as Double-Coating Materials for Controlled-Release and Water-Retention Urea Fertilizers. **J. Agric. Food Chem.** 61, 8166–8174, 2013.
- YAO, Y.; GAO, B.; CHEN, J.; YANG, L. Engineered Biochar Reclaiming Phosphate from Aqueous Solutions: Mechanisms and Potential Application as a Slow-Release Fertilizer. **Environ. Sci. Technol.**, 47, 8700–8708, 2013.
- YOON, S.Y.; LEE, C.G.; PARK, J.A.; KIM, J.H.; KIM, S.B.; LEE, S.H.; CHOI, J.W. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phosphate adsorption to magnetic iron oxide nanoparticles, **Chem. Eng. J.** 236, 341-347, 2014.
- YUAN, W.; SOLIHIN, ZHANG, Q.; KANO, J.; SAITO, F.; Mechanochemical formation of K-Si-Ca-O compound as a slow-release fertilizer, **Powder Technology**, 260, 22-26, 2014.
- ZHAOHUI, L.; YINGPENG, Z.; YAN, L. Zeolite as slow release fertilizer on spinach yields and quality in a greenhouse test. **Journal of plant nutrition**, 36(10), 1496-1505, 2013.
- ZHENYU, L.; JUESHI, Q.; ZHONGYUAN, L.; QIAN, L.; QIULIN, Z. Rapid Synthesis of Dittmarite by Microwave-Assisted Hydrothermal Method. **Advances in Materials Science and Engineering**. 1-4, 2012.

ZHOU, D.; XU, J.; YU, J.; CHEIN, L.; DENG, F.; XU, R. Solid-state NMR spectroscopy of anionic framework aluminophosphates: A new method to determine the Al/P ratio, **J. Phys. Chem. B** 110, 2131-2137, 2006.

Anexo I (Disciplinas)

Disciplina	Conceito (ou situação)
CQU7020 – MÉTODOS ELETROQUÍMICOS DE ANÁLISE	A
CQU7002 – CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA EM QUÍMICA ANALÍTICA	A
CQU7047 – TÓPICOS ESPECIAIS EM QUÍMICA II Transferência Eletrônica	A
Quelques applications concrètes de la théorie du contrôle (Université Clermont Auvergne)	Validado na instituição do exterior
Français langue étrangère (Université Clermont Auvergne)	Validado na instituição do exterior
CQU7039 – SEMINÁRIOS D1	A
CQU7040 – SEMINÁRIOS D2	C
CQU7024 – NANOQUÍMICA E NANOMATERIAIS	A
CQU7025 – PRÁTICA DE DOCÊNCIA EM QUÍMICA	Matriculado

Anexo II (Produção científica)

Congressos e conferência

- 1 - BORGES, R.; WYPYCH, F. **Mechanochemical amorphization of talc and montmorillonite: potential matrices for slow release fertilizers.** *In: XVII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2014, Araxá-MG, 2014.* (Painel)
- 2 - WYPYCH, F.; BORGES, .R.; GRASSI, M.T.; SILVA, S.B. **Fertilizantes de liberação lenta/sustentável obtidos por ativação mecanoquímica de misturas de argilominerais do grupo 2:1 e fosfato de potássio dibásico.** *In: XXXV Congresso Brasileiro de Ciências do Solo, 2015, Natal-RN, 2015.* (Paine)
- 3 – BORGES, R.; PREVOT, V.; FORANO, C.; WYPYCH, F. **Potential sustainable slow release fertilizers obtained by mechanochemical activation of layered double hydroxides and K₂HPO₄.** *In XV Brazil MRS Meeting, 2016, Campinas –SP, 2016.* (Painel)
- 4 - BORGES, R.; PREVOT, V.; FORANO, C.; WYPYCH, F. **Design and kinetic study of sustainable potential slow-release fertilizer obtained by mechanochemical activation of clay minerals and pot assium monohydrogen phosphate.** *16th ICC (International Clay Conference), 2017. Granada – Spain, 2017.* (Painel).
- 5 - BORGES, R.; WYPYCH, F.; PREVOT, V.; FORANO, C.; **Potential sustainable slow release fertilizers obtained by mechanochemical activation of layered double**

hydroxides and K_2HPO_4 . *16th ICC (International Clay Conference)*, 2017. Granada – Spain, **2017**. (Oral).

Patentes

- 1 – Processo de inativação mecanoquímica de artefatos de fibrocimento, BR 10 2016 029110 0 (Patente).
- 2 – Processo de destruição de amianto crisotila por ação mecanoquímica e agregação de valor aos seus derivados, BR 10 2016 015832 0 (Patente).

Artigos em revistas científicas

- 1 - BORGES, R.; BRUNATTO, S.; LEITAO, A. A.; CARVALHO, G.S.G.; WYPYCH, F. Solid-state mechanochemical activation of clay minerals and soluble phosphate mixtures to obtain slow-release fertilizers. *Clay Minerals*. v. 50 no. 2 p. 153-162, **2015** (Artigo).
- 2 - BORGES, R.; DUTRA, L.M.; BARISON, A.; WYPYCH, F. MAS NMR and EPR study of structural changes in talc and montmorillonite induced by grinding. *Clay Minerals*, v. 51, p. 1-12, **2016** (Artigo).
- 3 - BORGES, R.; PREVOT, V.; FORANO, C.; WYPYCH, F. Design and Kinetic Study of Sustainable Potential Slow-Release Fertilizer Obtained by Mechanochemical Activation of Clay Minerals and Potassium Monohydrogen Phosphate. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.56 (3), p. 708–716. **2017**. (Artigo).
- 4 - FRANÇA A.A; SCHULTZ, J.; BORGES, R.; WYPYCH, F.; MANGRICH, A.S. Rice Husk Ash as Raw Material for the Synthesis of Silicon and Potassium Slow-Release Fertilizer. *J. Braz. Chem. Soc.* **2017** (Artigo).
- 5 - Dois novos artigos estão em preparação e deverão ser submetidos antes da defesa.

Anexo III (Descrição técnicas das caracterizações)

Difração de raios X, método do pó (DRXP)

As medidas de difração de raios X (DRX) das amostras e reagentes foram obtidas depositando-se os materiais em porta-amostra de vidro plano, utilizando-se de um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000. Foi utilizada uma fonte de radiação da lâmpada de cobre $\text{Cu}_{K\alpha}$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), corrente de 30 mA e tensão de 40 kV e uma velocidade de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ e passo de $0,02$ graus.

Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos pelo modo transmissão em um equipamento Bio-Rad, Modelo FTS 3500GX, mediante o uso de pastilhas de KBr de concentração de amostra de aproximadamente 1%, com acumulação de 32 varreduras na faixa dos 400 aos 4000 cm^{-1} e resolução de 2 cm^{-1} .

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As medidas de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas utilizando um microscópio JEOL (JSM-6360LV), com uma tensão de 15 kV. As amostras em pó foram depositadas em porta-amostra, utilizando-se uma cola adesiva. Depois de submetidas às análises de EDS, para evitar eletrização, as amostras foram metalizadas para obtenção das imagens.

Análise térmica (termogravimétrica – TGA e análise térmica diferencial - DTA)

As medidas simultâneas de TG/DTA foram realizadas em um equipamento Mettler Toledo TG/s-DTA 851 E. As amostras foram alocadas em cadinhos de platina com capacidade para $150 \mu\text{L}$ e submetidas a um programa de aquecimento de $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, sob fluxo de oxigênio de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, no intervalo de temperatura de $25^\circ \text{C} - 1000^\circ \text{C}$.

Ressonância Magnética Nuclear de sólido (RMN-sólido)

Os espectros de RMN foram obtidos em um espectrômetro Bruker Advance III 400 operado a um campo de 9,4 T, usando uma sonda Bruker CPMAS, rotor de 4 mm, e com a amostra girando numa frequência de 12 kHz.

Medidas de Área Superficial (BET)

Isotermas de adsorção de nitrogênio foram obtidas em um analisador de sorção de gás QUANTACHROME, modelo NOVA 2000e. As amostras foram pré-tratadas com aquecimento à 300 °C sob vácuo durante duas horas. As análises correram sob temperatura de nitrogênio líquido. As áreas superficiais específicas das amostras foram calculadas utilizando o método com pontos-múltiplos Brunauer-Emmet-Teller (BET).

ICP OES

As concentrações dos elementos de interesse foram obtidas utilizando-se de um equipamento ICP OES marca Varian, modelo 720-ES, fluxo de gás de aproximadamente 1,5L/min, taxa de absorção de amostras de ~1,5 mL/min.

UNIVERSITÉ CLERMONT AUVERGNE (UCA)
INSTITUT DE CHIMIE DE CLERMONT-FERRAND (ICCF)
GROUPE HDL

ROGER BORGES

**Development of potential slow release sustainable fertilizers from natural and
synthetic lamellar matrices and soluble phosphates**

CURITIBA

2018

ROGER BORGES

Development of potential slow release sustainable fertilizers from natural and synthetic lamellar matrices and soluble phosphates

PhD thesis, in cotutela, submitted to the Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química and l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, of Universidade Federal do Paraná (UFPR) and Université Clermont Auvergne, respectively.

Advisor (Brazil): Prof. Dr. Fernando Wypych

Advisor (France): Dr.^a Vanessa Prévot

CURITIBA

2018

ABSTRACT:

The present work describes the development of slow release fertilizers from the mechanochemical activation of mixtures of natural (montmorillonite, talc, chrysotile) and synthetic (Lamellar Double Hydroxides (LDH) MgAl and MgFe) lamellar matrix mixtures with potassium monohydrogen phosphate. This salt is used in agriculture as a conventional fertilizer and is highly soluble in aqueous solution, which implies large losses due to leaching processes, volatilization or even fixation in the soil, limiting the efficiency of the nutrients for the plants. Due to these characteristics, there is a need to apply large quantities of these products in agriculture. Therefore, the main idea is to control the supply of both the elements coming from the soluble salt as well as the constituting elements of the lamellar matrices. Such approach could reduce costs with exacerbated fertilization, potentiating the use of the products and decreasing the solubility of the ions involved. The methodology used basically consists of the milling of the reagents varying the processing conditions. This process is described as a mechanochemical reaction, and in the present thesis friction forces were used as a source of mechanical energy. According to the intrinsic characteristics of the mills used as reactors, it is possible to study in a systematic manner the grinding in various situations. In the present study, three different mills were used: zirconia mill, high energy ball mill, and Herzog mill. For all three mills, there is a strong influence of the grinding time and molar ratio of the reactants submitted to milling. In addition, for the high energy ball mill, it is known that the rotation can greatly influence the formed product. For the characterization of the samples, several techniques were used according to the nature of the compounds used. Particularly, PXRD, SEM / EDX and Solid State NMR techniques proved to be highly efficient for the monitoring and verification of the mechano-chemical reaction, and to highlight the amorphization of the precursors and/or the formation of a distinct crystalline phase. SEM/EDX showed after the mechanochemical activation the changes in particle size, the disappearance of precursor morphologies, and the formation of particles with distinct morphologies and different chemical composition. Using NMR measurements significant changes in the chemical environments involved were evidenced, suggesting the formation of metastable compounds between metal cations from the lamellar matrices, phosphorus and oxygen, as well as other possible compounds as products. After the mechanochemical reaction, in the nutrient release assays, the slow release behavior was observed for all the matrices analyzed. The release rate can be influenced by the chemical composition of the starting matrices, since each matrix can produce similar and distinct products, for example, SiO₂ from natural clays which is not possible in the LDH products. In addition, the grinding conditions strongly influence not only the formation of different products but also the percentage of release. Finally, the industrial potential of all the materials produced is highlighted, since the methodology can be adapted to larger mills, such as the Herzog mill and also requires low milling times, and generally the use of low cost precursors.

KEY-WORDS:

Slow release fertilizers, primary macronutrients, montmorillonite, talc, chrysotile, LDH, soluble phosphates, mechanochemical activation.

LIST OF ABBREVIATIONS

BET – Isotherms of Brunauer, Emmett and Workshop

CMC - Carboxymethylcellulose

DRIFT - Diffuse Reflectance Infrared

DRXP - Powder X-ray Diffraction method

EDX - Energy Dispersion X-ray Spectroscopy

EPR - Electronic Paramagnetic Resonance

FTIR - Infrared with Transform of Fourier

LDH - Layered Double Hydroxide

LDHSL - Lamellar Double Hydroxysalt

ICP EOS - Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

TEM - Transmission Electron Microscopy

SEM - Scanning Electron Microscopy

MMT - Montmorillonite

NMR MAS - Nuclear Magnetic Resonance, Magic-Angle Spinning

SAED - Electron Diffraction in Selected Area

TGA - Thermogravimetric Analysis.

Sumay

1

I- Introduction	5
II- Generalities on fertilizers	6
III- Theoretical model to analyse slow-release kinetics	8
IV Inorganic layered matrices	10
IV-1 Clay minerals	10
IV-2 Layered Double Hydroxides (LDH).....	13
V Slow-release fertilizers involving inorganic lamellar matrices	16
General Objective	19
Specific objectives	19
Part 1, studies involving montmorillonite, talc and chrysotile.	21
MAS NMR and EPR study of structural changes in talc and montmorillonite induced by grinding.....	21
Design and kinetic study of new sustainable slow-release fertilizers obtained by mechanochemical activation of clay minerals and potassium monohydrogen phosphate.	37
Mechanochemical conversion of chrysotile/ K_2HPO_4 mixtures into potential sustainable and environmentally friendly slow-release fertilizers.	59
Part 2, studies involving Layered Double Hydroxides (LDH)	Erreur ! Signet non défini.
Potential sustainable slow-release fertilizers obtained by mechanochemical activation of layered double hydroxides and K_2HPO_4	Erreur ! Signet non défini.
General conclusion.....	Erreur ! Signet non défini.
Courses	107
Scientific production	107

I- Introduction

Concerning plant nutrition, new products or methods to improve nutrient management have become increasingly important for environmental resilience. Nowadays attention has been focused on the development of eco-friendly fertilizers, products that guarantee efficiency as a nutrient without harming the environment. To this purpose, the main objective is the development of fertilizers of slow and / or controlled release, avoiding pollution of water and river sources by the accumulation of leached nutrients from agricultural crops, as well as potential atmospheric emissions. These products are developed in a way to delay the release of species or ions in the soil, which often occurs immediately using ordinary fertilizers due to their high solubility. So the main idea is longer residence time of the nutrients in layers available to plants, which guarantees the good development of the plants.

There is a diversity of studies related to the production or analysis of this type of fertilizers, however, in the present project it is intended to obtain this kind of product from the mechanochemical reaction between lamellar matrices; (cation exchangers or not) or synthetic lamellar compounds such as layered double hydroxides (LDH); with soluble phosphates (specifically K_2HPO_4). It is worth noting that in the initial design the use of LDH was not foreseen, however, due to the establishment of the project in collaboration with the Université Clermont Auvergne in France, LDH were included.

The mechanochemical process used consists basically of grinding the lamellar (insoluble) materials, which have in their structure essential elements for plants (such as Mg, Fe, Mn and Si) with dibasic potassium phosphate (high soluble source of K and P). The milling process promotes chemical and structural alterations of the lamellar materials, which can make these nutrients available, and, in addition, form metastable compounds with phosphates which end up modifying the high solubility of the salt. In a simplified form, the idea is to transform insoluble lamellar materials and dibasic potassium phosphate, which is highly soluble, into mixtures of materials in which all components have low and controlled solubility.

Thus, this study aims to systematically investigate the mechanochemical activation process to obtain sustainable slow release fertilizers. The study involves a number of essential nutrients, mainly the macronutrients P, K and Mg.

This study basically involves studies with: clay minerals (Part 1), in which the results of characterization tests and release are reported conjointly with the optimization of the milling conditions and the physico-chemical conditions of the release medium, for montmorillonite and talc systems. Then a study involving a clay mineral of great interest in terms of public health, chrysotile asbestos was carried out. For the last part that involving LDH (Part 2), special attention has been devoted to the influence of the thermal treatment of

the LDH leading to nanostructured mixed oxides and to the grinding conditions. The nutrient release behavior and the characterization of the samples and residues, as well as kinetic study were also studied.

II- Generalities on fertilizers

Considering the many factors that influence and in many cases limit the growth of plants such as oxygen and carbon dioxide, sunlight (crucial in photosynthesis) and water, certain nutrients play also a key role. They are subdivided into macronutrients: N, P, K, Ca, Mg and S (elements in which plants need more) and micronutrients, used in smaller quantities but not less important. For this second group there are a number of elements such as B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo, Co, Ni, Zn, Si, among others (Li et al., 2007; Gupta; Kening; Siyuan, 2008; et al., 2011). These elements are also called essential nutrients to life.

In the soil there are three basic variable parts in percentage according to the intrinsic characteristics of each soil. They are:

- The solid part that is the greater percentage of the soil composed of organic materials from vegetal and animal residues and inorganic materials. The organic portion can appear in the soil in the most varied compositions such as humic acids which play a fundamental role in the fertility of a soil. The other portion of the solid part of the soil is attributed to inorganic compounds, in which the size of the particles occurs in a wide range (2 mm to less than 0.002 mm). Mineral matter is subdivided into primary minerals (quartz, apatites, micas, limestone, biotite, plagioclase) and secondary minerals (kaolinite, halosite, montmorillonite, vermiculite, illite)
- The gaseous part consists principally of CO₂, H₂O, O₂, N₂ vapor. These gases may be present in varied compositions according to soil depth and porosity, normally the soil relative humidity is 100% and this is the main vehicle for gas exchange.
- Finally, the liquid part, also called soil solution that plays fundamental functions in this environment, such as, thermal regulator, in the performance in the metabolic functions of photosynthesis, but mainly in relation to the subject of this thesis, in the transport of species. It is in the soil solution that the essential nutrients are usually found in their available forms and can be used by the plants, i.e. water acting as solvent is also the transport vehicle of the nutrients to the plant by capillarity (Busato, 2008).

The problem is that, usually, these nutrients are not in sufficient and adequate quantity in soils. In the case of Brazil, for example, the vast majority of arable soils have low or very low fertility, emphasizing that, the level of each essential element in soil strongly affects the soil fertility.

In addition, intense agricultural cultivation further reduces the concentration of these elements in the soil, which makes soil fertility even lower, since most of the elements and ions taken by the plants do not return to the soil in a sustainable way, generating a nutrient extraction in a non-renewable way (Balsan, 2006; Santos, Salcedo and Galvão, 2008; Cruz et al., 2007). In these processes, the nutrients migrate from the soil to the plants and in many cases from the plants to the animals, so after the death and decomposition of the plants and animals the nutrients return to the soil for a new cycle, and this cycle does not occur in a balanced and sustainable way, in many cases it is geological periods.

Therefore, it is essential to use efficient and capable products to restore essential nutrients to plants, but in a sustainable way (Sánchez; Hernández; Ruz, 2011; Machado; Souza, 2012). The nutritional replacement in the soil can be done directly, where it is added to the soil leading to greater availability of the nutrients; and indirectly, exerting a beneficial influence on the different soil characteristics, in having a corrective character. However, the use of fertilizers and/or correctives depends closely on agroclimatic factors and type of crop, taking into account a series of factors intrinsic to the use of both.

Mineral fertilizers are thus classified as essentially composed of inorganic compounds. They are called simple if formed by only one chemical compound, with the possibility of providing more than one nutrient. There are also mixed fertilizers that are based on simple fertilizer blends.

Regarding the economic environment, the use of mineral fertilization has advantages over organic fertilization, since mineral fertilizers imply lower costs of storage, transport and application as a function of the amount of nutrient / mass of material. In general, the conversion of a nutrient present from the organic matter to the available form can be slow and ineffective (Lee, 2010).

In addition, organic fertilizers are much more effective as soil conditioners than as fertilizers. Mineral fertilizers satisfy the fertilizer function correctly and efficiently. As a way to correct soil deficiencies, mineral fertilization provides soil material that can improve the relation between fertility versus yield in agricultural terms.

However, there are some problems related with nutrient delivery, many of the compounds that are synthesized to provide N, P and K, for example, are generally highly soluble (Bertol et al., 2011) and in some cases volatile, or still unavailable. These properties cause problems such as leaching, immobilization and evaporation of nutrients. These problems can even lead to problems of pollution of aquatic bodies, which includes eutrophication caused by the over-accumulation of fertilizers in the water.

Eutrophication is specifically related to excessive amount of phosphates, in addition to other mineral salts, which causes the increase of microorganism's population in the superficial part of the water. Consequently, a microbiological layer is formed on the surface,

blocking the light penetration, limiting photosynthesis in the deeper layers of water. This consequently causes oxygen deficit compromising the respiratory demand of aquatic fish and mammals, which end up dying accumulating organic matter in the environment. In this context, decomposing agents (facultative anaerobic bacteria) acting on the degradation of organic matter in high concentrations release toxins that end up worsening the situation, in altering the quality of the water, which becomes unfit for human consumption (Bina, 2008).

In addition, when nutrients are leached, the roots of the plants do not reach them and, when the nutrients reach the aquatic bodies, due to the high amount used these end up by contaminating the environment.

For these reasons, it is extremely important to develop new materials or even modify structures already used as fertilizers that contain nutrients in order to design their characteristics to reduce or eliminate the socio-environmental problems mentioned previously. The main characteristic for an ideal product is the slow or controlled supply of the nutrients present in the matrix, which characterizes slow release fertilizers.

Slow-release fertilizers are characterized by delaying the availability of nutrients for absorption and use of the plants after application, or by extending their availability in the soil, and therefore to the plant, for a longer period than conventional fertilizers, and ideally no need for reapplication (Nascimento, 2012). That is, even in moderate sun and rain conditions the nutrients are not volatilized or leached to lower soil layers.

III- Theoretical model to analyse slow-release kinetics

The release behavior in a qualitative way is quite simple to evaluate, but it can be analyzed in more detail by using detailed kinetic models. In the case of the present study, for some parts that composed the thesis kinetic models known in the literature were used. These kinetic models are related to adsorption kinetics of species: pseudo-first order, pseudo-second order and intraparticle diffusion.

As the literature mainly reports these models in adsorption processes, by analogy we can use these same models for desorption phenomenon. The study of desorption equilibrium is useful to better understand the mechanism involved.

The Lagergren model, also called pseudo-first order, was one of the first models established for the kinetic study of adsorption of a solid / liquid system. It can be represented as follows:

$$\frac{dx}{dt} = k(X - x)$$

It can be expressed by its linear form:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k}{2.303}t$$

At where:

X: Adsorption capacity at equilibrium (mg.g⁻¹)

x: Adsorption capacity at time t (mg.g⁻¹)

k: Pseudo-first order adsorption rate constant (min⁻¹)

t: reaction time (min)

q_e: Adsorption capacity at equilibrium (mg.g⁻¹)

q_t: Adsorption capacity at time t (mg.g⁻¹)

However, for the pseudo-first-order model times less than 20 to 30 min of contact time do not fit very well. Another important detail is that in many cases 'q_e' is unknown, in very slow or long processes, and therefore 'q_e' is obtained by extrapolation of the experimental data (Ho and Mckay, 2000).

Another model used was the pseudo-second order. It is also based on the solid / liquid system in relation with the adsorption capacity of the solid phase. In this case there are no limitations on the contact time (Ho and Mckay, 2000). It can be described by the following equation:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2$$

Or, by its linear form:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t$$

At where:

k: adsorption rate constant of pseudo-second order (g.mg⁻¹.min⁻¹)

q_e: Adsorption capacity at equilibrium (mg.g⁻¹)

q_t: Adsorption capacity at time t (mg.g⁻¹)

t: reaction time (min)

And finally, when the species to be adsorbed follows an intraparticle diffusion model; i.e. diffuses from the solution to the solid phase; the models of pseudo-first order and pseudo-second order are not applicable (Kannan and Sundaram, 2001). In this case the equation representing this model can be described as follows:

$$q_t = k_i t^{1/2} + C$$

At where:

k_i: intraparticle diffusion rate constant

C: intersection of the line with the y-axis (q_t)

q_t : Adsorption capacity at time t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)

The kinetic models, known in the literature, may be applicable to the release curves of the developed fertilizers and also provide approximate kinetic constants which can attest the reliability of the adjustment when evaluated at different temperatures and applied to the Arrhenius activation energy (E_a) equation. In other words, if the equations used represent the release, curves are actually close to reality.

However, evaluation of the more detailed kinetic behavior is not discussed deeply in the literature with regard to slow release fertilizers. There are several studies that work with the production and evaluation of slow-release fertilizers, which is often enough to identify the potential for slow release behavior (Xu et al., 2004; Liu & Liu, 2006; (1998), Chen, Ghosh and Varadachari, 2009, Yao et al., 2013, Zhaohui, Yingpeng, Yan, 2013, Yang et al., 2013 and Fukamachi, 2007).

Many of the developed materials involve the encapsulation of conventional fertilizers by polymers, which are not always the best alternative, since after "capsule rupture" the material can be released quickly and, in addition, some polymers may have a negative effect on the soil if they are not highly biodegradable. Other promising studies for the development of this class of fertilizers include the use of lamellar inorganic materials. In the following part, the main characteristic of layered compounds used in this work, are introduced focusing on clay minerals, which are found in nature and some layered double hydroxides (LDH) that can be easily synthesized in laboratory.

IV Inorganic layered matrices

IV-1 Clay minerals

Concerning clay minerals (Bergaya and Lagaly, 2013), there are two different basic types in nature, which are classified according to similarities in chemical composition and crystalline structure: the 1: 1 structures and the 2: 1 structures. The 1: 1 structures include kaolinite, serpentines, and ferriferous clay minerals while the 2: 1 structures the groups correspond to talc-pyrophyllite, micas, smectites (Montmorillonite), vermiculites, chlorites and palygorskite (attapulgitite) - sepiolite (Figure 1).

The four dozen clay minerals are distributed in these groups. Industrially very few clay minerals are used: kaolinite (kaolinite, refractory clay, building clay), montmorillonite (bentonite, fuller earth), talc, vermiculite and chrysotile asbestos (Coelho et al. 2007). The clay minerals are classified as lamellar compounds because they have their structural units

(lamellae), usually organized continuously in the crystallographic axes "a" and "b" (Grim, 1962) stacked along the "c" direction (basal direction), (Arizaga, 2003). The lamellar stacking occurs due to the interaction of the aluminos groups (Al-OH), present in the octahedral sheet, with the surface having siloxanic bonds (Si-O) of the tetrahedral sheet of an adjacent lamella, by means of hydrogen bonds (Wypych; Satyanarayana, 2004).

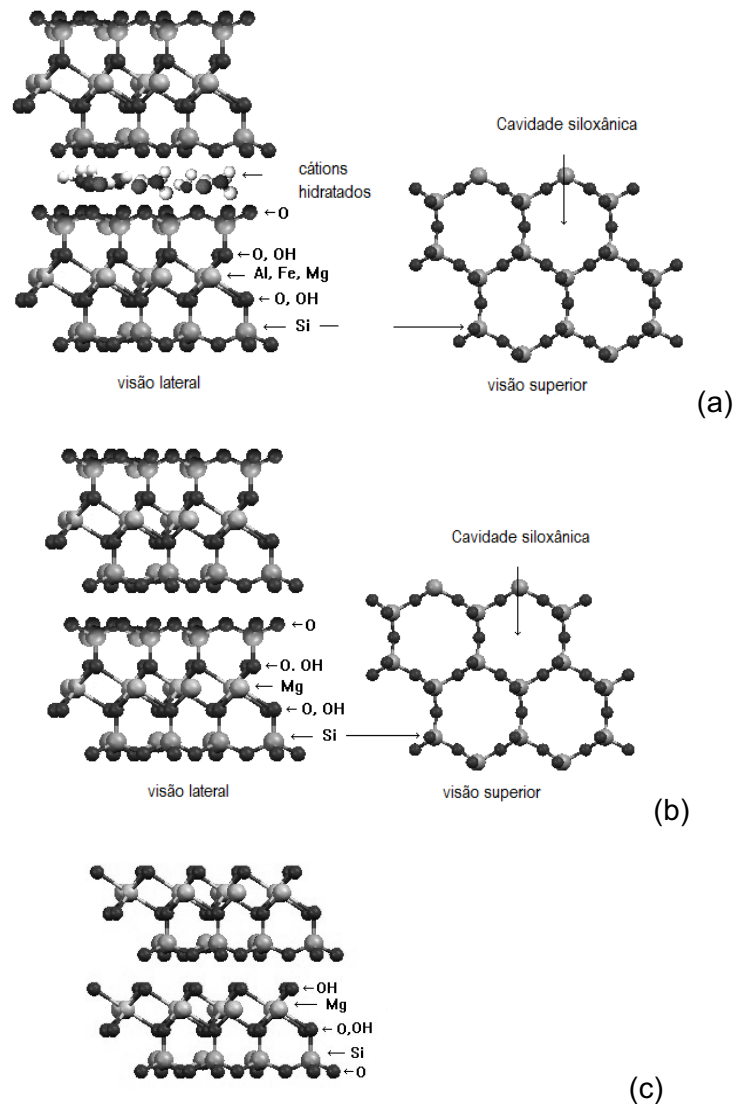


Figure 1 - Schematic representation of the structure of Montmorillonite (a), talc (b) and chrysotile (c).

In this study, we particularly worked with 1: 1 and 2: 1 c lay minerals (rich in magnesium and silicon): a di octahedral cation exchanger which is the montmorillonite (Figure 1a), whose general chemical formula is $(Ca, Na)_{0.3}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2nH_2O$, and a non-trivalent ion exchanger, the talc $(Mg_3Si_4O_{10}OH)_2$ (Figure 1b), in addition to a 1: 1 trioctahedral non-exchanger clay, the chrysotile $(Mg_3Si_2O_5(OH)_4)$ (Figure 1c).

In nature, the transformation from 2: 1 type clay to type 1:1 occurs spontaneously. This process of removal of the silicon from the chemical composition of the materials starts

from the weathering action under the primary minerals in the material of origin, having continuity in the pedogenesis (soil formation) causing the soil evolution and acting also in primary and secondary minerals.

Silicate desilication can occur in several stages or degrees of Si removal. The transformation from one type to another occurs under more advanced desilication (Figure 2), in which case the primary silicates and 2: 1 clay minerals are transformed into 1: 1 clay minerals, as for example, the pyrophyllite, an aluminosilicate of the type 2: 1 ($\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}_2(\text{OH})_4$) by the advanced desilication loses one of the tetrahedral Si layers, and thus kaolinite an aluminosilicate of the type 1: 1 ($\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$), is formed, which consequently if intense desilication is prolonged leads to gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

For all these steps, most of the Si released during the weathering of clay minerals remains in place in the form of amorphous aggregates of silica, in the dimensions of silt and sand. It is important to emphasize that the process described, can also occur by the use of a strong base that allows the removal of Si (Pereira, 2008; Pedron, 2007; Brighenti et al., 2012).

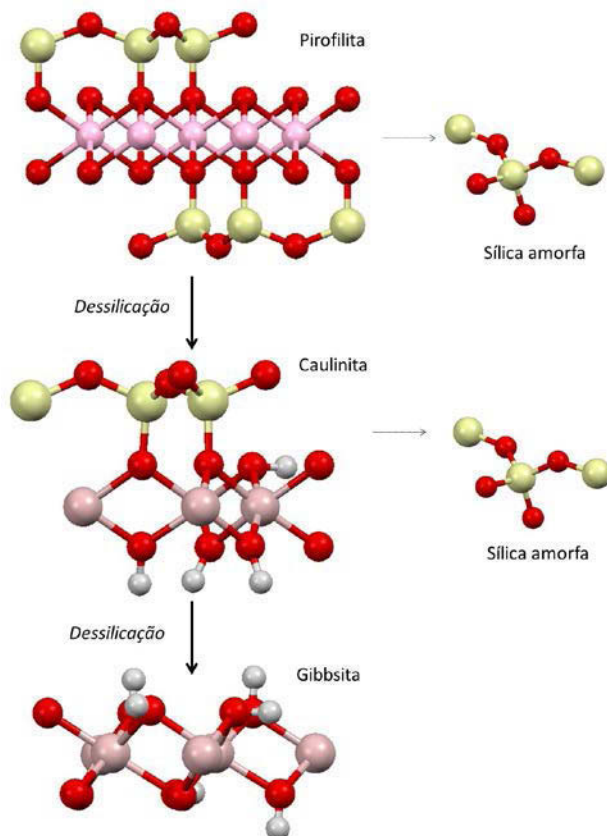


Figure 2 - Exemplary description of the desilication process.

Another important characteristic for natural clay minerals concern their properties as cation exchanger. From isomorphous substitutions in the octahedral and tetrahedral sheets, there is the accumulation of residual charge in the structure. This happens, for example, when in an octahedral neutral chemical environment composed of divalent metals there is

substitution of part of these metals by trivalent metals. Note that, while maintaining the same morphology, this structure will no longer be neutral, there was an excess of a charge (for this generic example), which would therefore need to be counterbalanced by another species (usually a cation).

In this work, Chrysotile takes special attention as it is associated with respiratory problems including lung cancer. Because of its fibrous characteristics, this clay-like material, when manipulated, releases micro- and nanometric fibrils into the air, which can later be inhaled, and then lodged in the pulmonary alveoli, which can lead to the development of tumor cells (Lafaya et al., 2012; Korytkova et al., 2004, Bales and Morgan 1985, Donaldson and Tran 2004, Bernstein et al., 2015).

In addition, there are a number of materials produced from asbestos cement, which in their composition contain cement and chrysotile fibers in the approximate proportion of 92% cement and 8% chrysotile. For this reason, it is important to give a correct destination to these after used. Brazilian law, through Conama Resolution 348/2004, Article 3 and Section IV, states that: "Class" D ": hazardous waste arising from the construction process, such as paints, solvents, oils and other contaminated or harmful materials health care from demolitions, repairs and repairs to radiological clinics, industrial and other facilities, as well as tiles and other objects and materials containing asbestos or other products harmful to health. Based on this premise, asbestos-based tile waste or other asbestos-containing artifacts need to be disposed of with hazardous waste in specialized landfills, which entails high costs.

Therefore, the interest in the use of chrysotile or asbestos cement is beyond the availability of potential slow release fertilizers. This specific part of the work is linked to the mechanochemical treatment of these materials, eliminating potential harmful to human health and still producing value added materials.

IV-2 Layered Double Hydroxides (LDH)

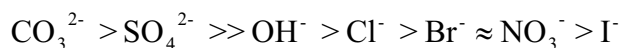
LDH are the second class of layered materials that has been studied. LDH structures are considered to be derived from brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) structure, which belongs to a group of simple hydroxides common to calcium hydroxides, manganese (II), iron (II), cobalt (II) and nickel (II) (Cursino, 2010). The structure of the brucite displays slightly distorted octahedra lamellae, whose center is occupied by Mg^{2+} cations, coordinated by six hydroxyl groups located at the vertices, and each hydroxyl is coordinated to three magnesium cations, generating a tri-octahedral structure, where all the octahedral sites of the structure are occupied.

According to postulate of the Pauling electrostatic valence principle, the charges involved in the brucite structure cancel out generating an electronically neutral structure. In LDH structure, the isomorphous substitutions of M^{2+} by M^{3+} ($M = \text{metal}$), promotes differences of the amount of charge in the material and the presence of positively charged layers. In order to compensate the excess charge generated, anions are intercalated in between the LDH layers. This behavior is of interest in terms of anionic exchange capacity and object of studies in several areas like photophysics, heterogeneous catalysis, drug delivery, polymer science, etc. (Olanrewaju et al., 2000; Komarneni et al., 2003; Halma et al. (2003), and Gillman et al., 2008, Marangoni, 2009, Olf et al., 2009, and Torres-Dorante et al., Chitrakar et al., 2011b; Woo et al., 2011; Taviot-Guého et al., 2017).

LDH have a generic formulation described as $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$, where M^{3+} and M^{2+} are the metal cations and “A” is an anion with n- charge (Cursino, 2010; Marangoni, 2009). In detailed studies regarding LDH formation, there is a strong influence of the ionic radius of the involved cations, with the divalent cations being in the region between 0.65-0.80 Å and for the trivalent cations between 0.62- 0.74 Å, except for Al^{3+} (ionic radius 0.50 Å) (Forano, 2004; Forano et al., 2013).

As already described, this type of structure has residual charge, and varied anionic species can be housed between the lamella structure (called interlamellar or interlayer space) (Figure 3). Simpler species, such as common inorganic anions (carbonate, sulfate, phosphates e.g.), are more easily allocated in this region of the structure, and consequently they compensate the residual charge formed. However, the possibilities are of much more diverse, including organic anions (dyes and carboxyls e.g.); anionic polymers and etc (Taviot-Guého et al., 2017). The versatility is so great that in this space one can even insert DNA strands (Marangoni, 2009).

In the present study, carbonate intercalated LDH materials were prepared, that is, the intercalated inorganic anion used for the study was carbonate, which ranks first with respect to the order of the stabilizing capacity of the simple inorganic anions in the LDH layers (Miyata, 1983).



In the application of these materials in standardized solutions, it was observed that the nitrate present in the interlamellar region is gradually removed to the solution, whereas the bicarbonate ion is allocated in the interlamellar region, which characterizes the slow behavior and the potential as fertilizers of this class of materials (Silva, 2012). This substitution occurs according to the preference of stabilization of the LDH structure by the counter ion. Similar behaviour was also reported starting from phosphate intercalated LDH as described later (Everaert et al., 2016; Benicio et al., 2016).

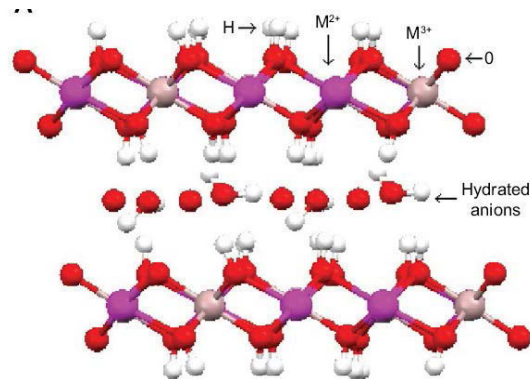


Figure 3- Schematic representation of LDH structure

LDH are simple and inexpensive to synthesize on laboratory and industrial scales (Rives 2001; Duan et al. 2006, Forano et al. 2013). The preparation of LDH materials can be carried out using several methods allowing to tailored physical and chemical properties. Usually, specific precautions must be taken to obtain pure LDH phase relative to pH to ensure a pure LDH phase formation avoiding impurities and to limit contamination with carbonate anions.

Direct coprecipitation at variable or constant method is the most commonly used synthetic approach based on the mixture of a mixed M(II)/ M(III) salt solution with a basic solution (NaOH, KOH, and NH₃). To promote the LDH chemical homogeneity and purity, it is necessary to work at fixed pH, The value of pH during the coprecipitation reaction has a crucial effect on the chemical, structural, and textural properties of the phases. Interestingly, this method appears well-adapted to tune the chemical compositions of LDH in terms of M^{II}/M^{III} ratio and to prepare ternary and quaternary LDH composition. Moreover, a large variety of organically modified LDH matrices can be merely prepared in performing the coprecipitation in presence of anionic organic species in the reaction medium during the coprecipitation. This method is usually performed at room temperature, but it is also possible to use higher temperatures (up to 55 °C). Other factors may also affect the quality and general characteristics of the material, such as the concentration of the solutions and the speed of addition. Lower the addition rate, better the crystallinity. The nature of the solvent involved during the coprecipitation and particularly the use of organic solvent (ethanol, ethylene glycol...) strongly modifies LDH textural properties (Prévoit and Tokudome, 2017).

There are also other methods for obtaining LDH which will be described below:

- the urea method : urea (or hexamethylamine...) is used as a base retardant to promote the precipitation. In this case, the nucleation step can be separated from particle growth, and ageing is prevented from the beginning. The hydrolysis rate of urea can be controlled by temperature increase induced either by conventional heating, hydrothermal treatment or microwave hydrothermal method. As for direct coprecipitation, parameters such

as the concentration of reactants, the urea/metal salt ratio, the reaction temperature and the aging time influence the particle size.

- the salt-oxide method also called induced hydrolysis. Typically, a suspension of an insoluble divalent metal oxide is used to react with a solution of the trivalent metal salt, the latter including the anion to be intercalated. The principle of this method is based on the slow hydrolysis of divalent cation oxide (using slightly acid medium). Therefore, the salt-oxide method has limitations link to the need for the divalent part to undergo slow hydrolysis and and even though the anion to be intercalated forms a soluble salt with the trivalent cation and stable in acid medium.

- the hydrothermal synthesis, wherein both cations of di and t rivalent oxides are suspended in water; whereafter is added the acid of which the conjugate base is intended to be intercalated. For this method, there is a need f or high pressures and t emperature. However, as an advantage it is possible to avoid the presence of residual salts.

- the mechanochemical synthesis. Starting from insoluble MII/ MII presucrors such as metal hydroxides, oxides or metal carbonate hydroxides, LDH syntheses were described as an eco-friendly porcess limiting the impurities formation and subsequent cleaning step (Qu et al., 2016; Qu et al., 2017). Various LDH chemical compositions were reported such as ZnAl, MgAl, CaAl and LiAl.

- finally, the sol-gel method. The reaction takes place under refluxing, forming the gel from an alcoholic solution of magnesium ethoxide (in HCl) with a solution of aluminum tri-sec-butoxide. With the sol-gel method it is possible to obtain highly pure compounds with controlled pore size and hi gh surface area (Marangoni, 2009). Note that polyol method involving metal acetate precursor hydrolysis in polyol medium under reflux was also reported to prepare acetate intercalated LDH displaying also higher surface area (Prévot et al. 2005).

To modify the LDH structural and textural properties, different in situ or post-synthesis treatments can also be applied to the 'as-prepared' samples such as microwave, ultrasound and hydrothermal treatments.

V Slow-release fertilizers involving inorganic lamellar matrices

One approach to developp innovative slow-release fertilizers consists on the use of the interlamellar domain of layered inorganic matrices such as clay minerals or LDH as a nutrient reservoir. In this way, the intercalation of urea in kaolinite and its subsequent release was described (Figure 4) (Fukamachi, 2007). In the study of Fukamachi 2007 t he intercalation was carried out by mechanochemical reaction, which will be det ailed in the following.

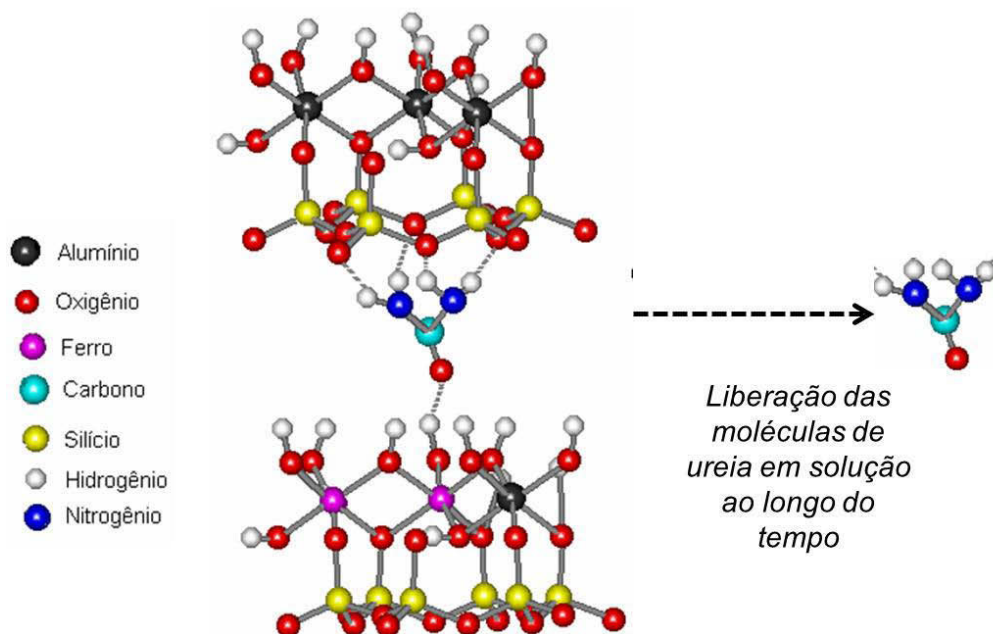


Figure 4 - Illustration of kaolinite structure interspersed with urea in side view. (adapted from Fukamachi, 2007).

In a similar strategy, LDH intercalated by nitrate or phosphate were prepared and used as slow release fertilizers of these ions. E veraert et al (2016) reported that hydrogenophosphate intercalated MgAl was up to 4.5 times more efficient than a soluble phosphate based fertilizer in acidic soils.

There are also some reports of studies that use lamellar matrices and conventional fertilizers as precursors, but in a complete different strategy, compared to the intercalation one. In these cases, mechano-chemical reactions are involved promoting drastic chemical-structural changes (Solihin et al, 2011). The importance of mechanochemical reactions, or even crushing, has been known for a long time, but only with regard to changes in the surface area and volume ratio of the crushed material. It is only from the twentieth century that the grinding was evidenced to cause changes in the structure of compounds (Dubinskaya, 1999).

The fundamental concept in a mechano-chemical reaction is to promote chemical reactions from some mechanical energy (Lewiński et al., 2010; Frost et al., 2003; Frost et al., 2001). For this purpose, in solid-state milling, specific equipment known as mills are used, which can present a multitude of different models that allow the variation of milling conditions, e.g. speed, and, in addition, intrinsic characteristics to the equipment itself, e.g. reactor volume, using spheres or disks, etc. In the Figure 5 is presented an illustrative scheme of the main parts involved in grinding in a ball mill.

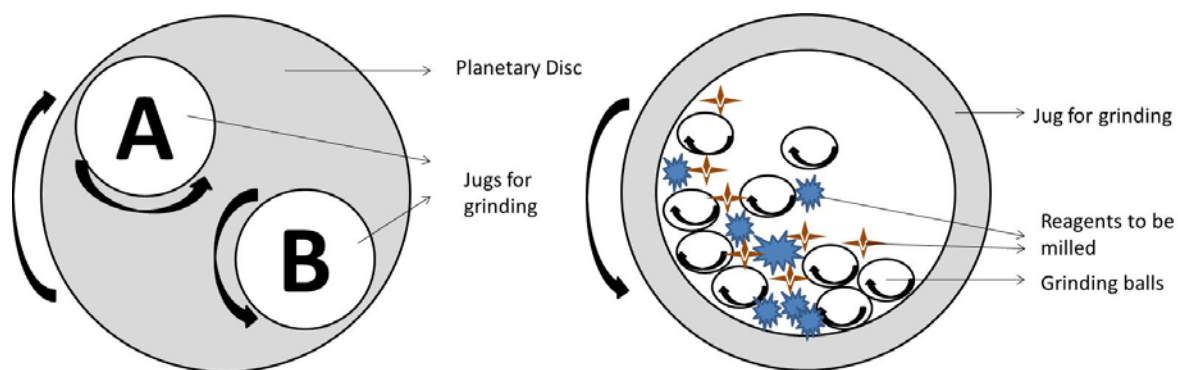


Figure 5- General layout of the inner part of the mill (a) and horizontal section of a milling jug (b).

The efficacy of the mechano-chemical reaction reflects in obtaining one or more products distinct from the original reactants. In order to facilitate this, it is necessary to know the characteristics of reagents to be ground, since in many cases there would only be a decrease in the particle size of a given reagent which would fit into a purely physical reaction and not its chemical transformation.

Frost et al. 2001 reported the structural and chemical modification of kaolinite from grinding performed up to 4 h. In this study it was proved by several techniques, such as PXRD that there was the concomitant delamination with amorphization of this clay. Indeed, the peak $d(001)$ loses intensity with the increase the grinding time, and, finally, disappears after 4h of grinding. Similarly, the FTIR measurements showed that the hydroxyl bands characteristics of these clay minerals lost intensity and disappeared. Finally the authors concluded that a new crystallized silicate material was formed.

Belskaya et al (2015) reported a mechanochemical synthesis of LiAl-LDH using solid nitrate lithium and aluminum trihydroxide (atomic relation of Li:Al 1:2, respectively). In the synthesis, milling speed and time milling were varried, and the products were sucessful used as heterogeneous basic catalyts.

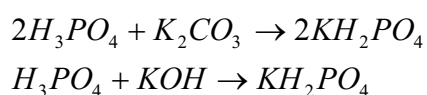
Another study involving the mechanochemical synthesis of slow-release fertilizers is reported by Yuan et al., 2014. In this study, KOH, CaO and SiO₂ were used to produce amorphous structures based on K-Si-Ca-O formation. According to the authors, K⁺ and Ca²⁺ were incorporated into the SiO₂ structure; the release results were more promising for the potassium nutrient.

In their work, Solihin et al., 2011 studied the properties of materials obtained from kaolinite and a conventional fertilizer (KH₂PO₄ and (NH₄)H₂PO₄) by mechanochemical reaction in using a Pulverisette 7 (Fritsch) mill and in varying the milling rotation of the experiments, which were conducted between 100 and 700 rpm and the time set in 120 minutes. The authors observed the amorphization of the reactants after the milling process,

highlighting that this amorphous material showed slow release behavior of constituents K, P and N.

In the developed study of this thesis a similar strategy was used based on mechanochemical reaction. The present study was carried out using lamellar structures and a conventional fertilizer.

Potassium dihydrogen phosphate (KH_2PO_4) was used as an ordinary fertilizer, for the systematic studies by mechanochemical reaction in presence of lamellar matrices. As well as potassium monohydrogen phosphate (K_2HPO_4), both phosphates are compounds widely used as fertilizers in their pure forms, or associated with other fertilizers such as urea or ammonium phosphates. But, however, they are highly soluble in water, which is part of the environmental and socioeconomic problems mentioned in previous paragraphs. In addition to the use as fertilizers, their use is also included in the food and fungicide industries, and the main way to obtain potassium phosphates is from phosphoric acid reacting with a potassium source, such as in the form of carbonate or hydroxide (Ono et al., 1987; Fukami, 1990; Itoh et al., 1975).



In this work, Montmorillonite, talc and chrysotile three different clay minerals were studied as well as carbonate intercalated $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ and $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ LDH which were synthesized using the co-precipitation method at constant pH from nitrate metal salts.

General Objective

To produce from mechanochemical reactions of mixtures of clay minerals or layered double hydroxides with dibasic potassium phosphate (K_2HPO_4), potential slow release fertilizers, mainly as possible sources of P and K, and potentially of Mg, Fe and Si according to the inorganic lamellar matrices involved.

Specific objectives

To synthesize structures of layered double hydroxides (LDH).

To carry out systematic studies of the grinding conditions for each system involving lamellar matrix and K_2HPO_4 , including factorial planning.

To carry out systematic studies of the physicochemical conditions of the release medium, restricted to MMT: K_2HPO_4 and Talc: K_2HPO_4 systems.

To evaluate the kinetic behavior of complete or punctual release of the nutrients of the systems.

To compare kinetic models known in the literature with kinetic data obtained.

To check the influence of temperature under the kinetic constant and calculate activation energy, restricted to LDH: K_2HPO_4 systems.

To evaluate the influence of carboxymethylcellulose (CMC) on the LDH: K_2HPO_4 systems for slow release behavior.

To characterize by XRD, FTIR, SEM / EDX, TGA and CP-MAS NMR the original reagents, ground samples and solid residues obtained after nutrient release step.

Part 1, studies involving montmorillonite, talc and chrysotile.

MAS NMR and EPR study of structural changes in talc and montmorillonite induced by grinding

Roger Borges¹, Livia Macedo Dutra², Andersson Barison², Fernando Wypych^{1*}

¹ CEPESQ – Research Center for Applied Chemistry; ² NMR Center. Department of Chemistry, Federal University of Paraná - PO Box 19032, Curitiba, PR, 81530-980, Brazil.

* Corresponding author: +55 41 33613473; fax: 55-41-33613186; wypych@ufpr.br

Published in Clay Minerals, v. 51, p. 1-12, 2016

Highlights

- Montmorillonite and talc were submitted to solid state mechanochemical activation
- Both clay minerals were dehydroxylated and transformed into amorphous materials
- Redox reactions of substitutional Fe⁺³ and Mn⁺² were detected by EPR
- Mechanochemical treatment induces not only physical changes but also chemical reactions

Abstract

Mechanochemical activation is a simple and efficient procedure for changing the chemical and physical properties of single materials or mixtures thereof. Besides promoting the reduction of particle size, amorphization and formation of metastable materials, the process promotes chemical reactions and defects and generates free radicals, which can cause redox processes in the solid-state. This paper reports the milling process in the solid-state of 2:1 clay minerals, montmorillonite and talc, that differ by their cation exchange capacity, and systematic monitoring of the formation of products, emphasizing the redox reactions in the constituent metals of these clay minerals.

Keywords: Mechanochemical activation, 2:1 clay minerals, redox reactions.

Introduction

Solid-state mechanochemical activation consists of milling materials to increase their reactivity, allow reactions in the solid-state and decrease the decomposition temperature, causing structural defects and structural transformation, the formation of metastable amorphous or hybrid materials, etc. (Garcia et al., 1991; Mingelgrin et al., 1978; Vizcayno et al., 2010; Mendelovici, 2001; Petra et al., 2015; Ramadan et al., 2010; Sanchez-Soto et al., 1997; Galimberti et al., 2014). One of the applications of this process is to obtain material for sustainable slow release fertilizers (Solihin et al., 2011; Solihin et al., 2010; Zhang et al., 2009), by combining an insoluble clay mineral and a soluble phosphate, yielding phases with low solubility. The effectiveness mainly depends on stoichiometric proportions, time and speed of milling.

The mechanisms of this process and the chemical composition of the low solubility materials obtained mainly began to be elucidated with the use of solid-state NMR spectra (Borges et al., 2015). However, redox reactions and formation of free radicals still require elucidation. Electron paramagnetic resonance (EPR) enables investigation of these phenomena as well as identifying inorganic radicals, since it is highly sensitive to paramagnetic species such as Fe^{3+} and Mn^{2+} (Siqueira et al., 2011; Kudynska, et al., 1989). These species often occur as substitutional elements at low concentrations in the structures of clay minerals.

This paper reports the effects of milling on structural changes of raw montmorillonite and talc as potential matrices to obtain sustainable slow release fertilizer. Both raw materials belong to 2:1 clay minerals (their structures are composed of a central flat octahedral sheet sandwiched by two flat tetrahedral sheets). The main objective is to investigate the redox reactions and structural changes. In addition to having different chemical compositions, montmorillonite is a cation exchanger while talc has a neutral structure, but both have isomorphic paramagnetic species as substituents, mainly in the octahedral sheet, which can be monitored by EPR. This technique was used to monitor the changes of these paramagnetic species in the milling process.

Materials and methods

Montmorillonite (SWy-2 - $(\text{Ca}_{0,12}\text{Na}_{0,32}\text{K}_{0,05})[\text{Al}_{3,01}\text{Fe}^{(\text{III})}_{0,41}\text{Mn}_{0,01}\text{Mg}_{0,54}\text{Ti}_{0,02}][\text{Si}_{7,98}\text{Al}_{0,02}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$) was supplied by the Clay Minerals Society, while the commercial talc (idealized formula - $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) was supplied by the company Magnesita - Brazil.

Experimental

The solid-state mechanochemical reactions were performed at 70 rpm (0.2876 g force) for 3, 6 and 9 hours for montmorillonite and 6, 9 and 12 hours for talc. All reactions

were performed in a planetary Fritsch Pulverisette 2 mill, consisting of a zirconium vessel with 10.5 cm diameter and zirconium disk attached to the mill by a fixing rod.

The samples were previously placed in a closed chamber for a week, under controlled humidity of 40%, and then the hygroscopic moisture content was measured in a Shimadzu MOC63u moisture balance, with straight type halogen heater.

Fourier-transform infrared (FTIR) spectra were obtained in a Bio-Rad FTS 3500GX spectrometer with accumulation of 32 scans, resolution of 4 cm^{-1} , employing KBr tablets at a mass ratio of 1:100 (sample:KBr).

Thermal analysis curves (thermogravimetry -TGA and differential thermal analysis - DTA) were obtained for the samples and reagents, using a Mettler Toledo TG/s DTA 851 E analyzer, using 150 μL alumina crucibles and a temperature ramp of $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, under oxygen flow of 50 mL min^{-1} .

The EPR spectra were obtained at ambient temperature ($\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$) in a Bruker EMX spectrometer operating at X-band (9.5 GHz \sim) employing 100 kHz modulation frequency and 5000 G of amplitude modulation.

NMR spectra in solid form were acquired with a Bruker AVANCE 400 spectrometer operating at 9.4 Tesla, to observe ^{27}Al and ^{29}Si nuclei at 104.2 and 79.5 MHz, respectively, equipped with a 4 mm multinuclear solids probe and spinning at the magic angle at 5000 Hz. The MAS NMR spectra of ^{27}Al were acquired from 32K points, 1K scans, by applying 90° excitation pulses and relaxation time of 1 s. On the other hand, the spectra of ^{29}Si MAS NMR were acquired from 32K points, 2K scans, by applying a 15° excitation pulse and a relaxation time of 5 s. The spectra were processed by applying an exponential multiplication in FIDs by factors of 200 and 100 Hz respectively, followed by Fourier-transform for completion to 64K points. To observe the percentage of individual species, the ^{29}Si NMR spectra were deconvoluted, whereas ^{27}Al spectra were integrated.

Nitrogen adsorption isotherms were obtained in a Quantachrome NOVA 2000e gas sorption analyzer. The samples were preheated to $100\text{ }^\circ\text{C}$ under vacuum for two hours and subjected to analysis at 77K. The specific surface areas of the samples were calculated using the multi-point Brunauer-Emmet-Teller (BET) method.

Results and discussion

The X-ray diffraction patterns showed that the amorphization of the montmorillonite and talc structures occurred within 3 and 6 hours of milling, respectively. After that time, we only observed characteristic peaks of quartz (Q), a natural mineral contaminant in clays (Boulingui et al., 2015), which resists the milling process (Figure 1A-B).

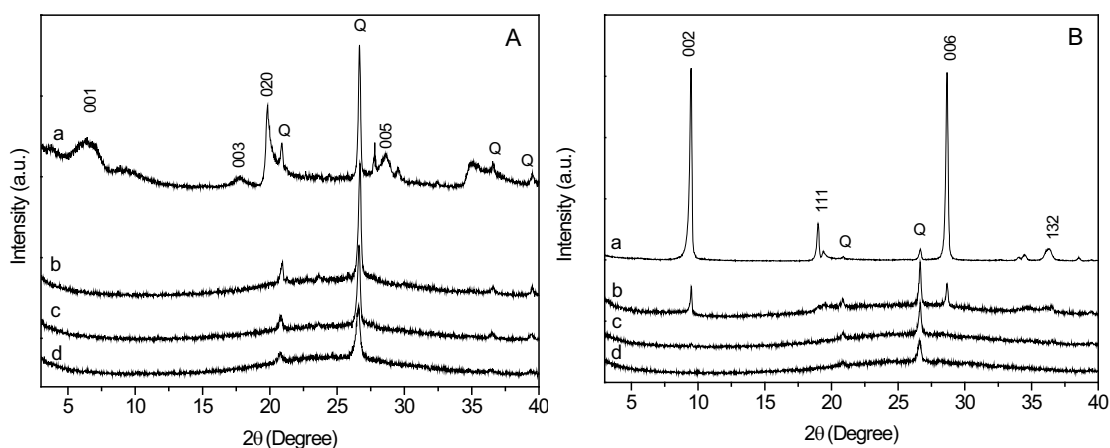


Figure 3 - X-ray diffraction patterns of raw montmorillonite (Aa) and samples after milling for 3 h (Ab); 6 h (Ac); 9 h (Ad); raw talc (Ba) and samples after milling for 6 h (Bb); 9 h (Bc); 12 h (Bd)

The main interest in obtaining amorphous metastable structures from clay minerals is that they tend to be more reactive than in crystalline state, allowing them to establish bonds with other reagents, i.e. phosphates. When layered hydroxides structures are ground, they collapse, mainly by friction forces where dehydroxylation reactions occur and mixtures of nanostructured oxides are obtained, with highly structural defects. Although X-ray diffraction patterns provide important information about the nature of structural modifications, the mechanochemical dehydroxylation process can only be confirmed by FTIR.

In the FTIR spectra of the montmorillonite milled for 3 hours, a broad band was observed in the range of $3700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ (Figure 2Ab), replacing the sharp and well-defined bands in the raw clay mineral spectra (3635 , 3400 and 3160 cm^{-1}), which are characteristics of O-H bonds, connected to metal centers (Figure 2Aa) (Kinninmonth et al., 2013; Çelik & Önal, 2014).

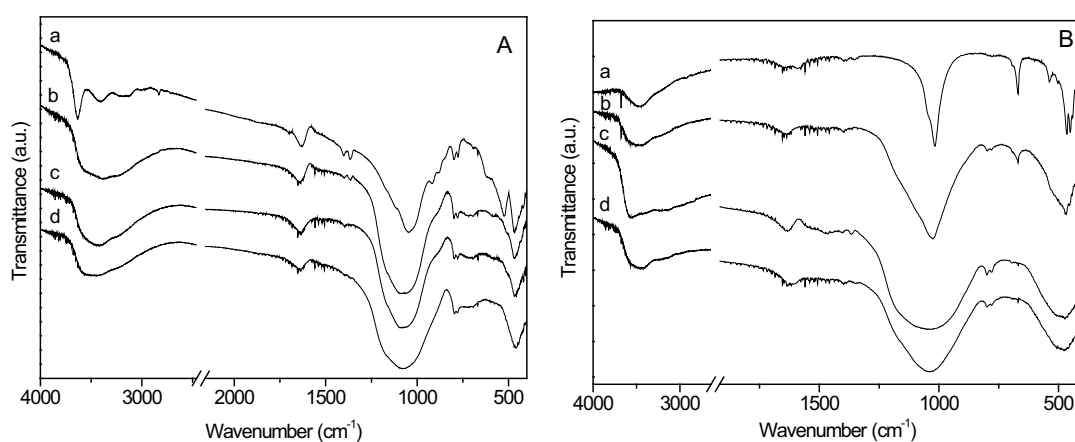


Figure 4 – FTIR spectra of raw montmorillonite (Aa) and samples after milling for 3 h (Ab); 6 h (Ac); 9 h (Ad); raw talc (Ba) and samples after milling for 6 h (Bb); 9 h (Bc); 12 h (Bd).

In the FTIR spectra of talc changes were noted after 6 h of milling (Figure 2Bb), as was already the case for X-Ray diffraction data (Figure 1B), changes were noted after 6 h of milling. The bands at 3676 and 670 cm^{-1} , characteristic of Mg-OH bonds, vanished completely, attesting to the process of dehydroxylation (Du & Yang, 2009; Ptáček et al., 2013). For both samples, the bands around 1000 cm^{-1} , characteristic of the Si-O stretching, became broader due to a higher degree of chemical heterogeneity caused by the amorphization process. Likewise, the bands around 520 cm^{-1} and 465 cm^{-1} for montmorillonite and 465 cm^{-1} and 470 cm^{-1} for talc, related to Al-Si-O and Si-O-Si bonds, respectively, became broader as the milling time increased.

In general, changes in the profile of spectra of samples, both involving montmorillonite and talc, were observed after the milling process, which suggests a tendency for amorphization of montmorillonite and talc phases as already observed by XRD.

The TGA curve for raw montmorillonite showed two mass loss events, the first up to 100 °C, associated with the removal of physisorbed water and water coordinated to the intercalated cations (7% moisture up to 400 °C), and the other in the region of 600-700 °C, associated with the structural dehydroxylation process (11.53% at 1000 °C) (Figure 3Aa).

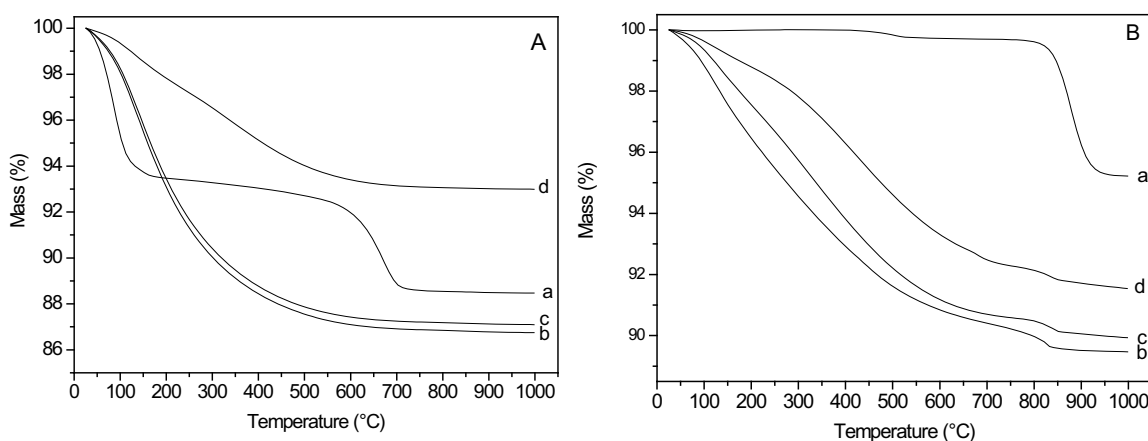


Figure 5 – TGA curves of raw montmorillonite (Aa) and samples after milling for 3 h (Ab); 6 h (Ac); 9 h (Ad); raw talc (Ba) and samples after milling for 6 h (Bb); 9 h (Bc); 12 h (Bd).

In the TGA curves of the milled samples involving montmorillonite, a single weight loss step was observed beginning at about room temperature up to about 700 °C. This mass loss event indicated that mechanochemical dehydroxylation processes occurred, as also evidenced by FTIR measurements (Figure 2Ab). When the milling time increased, the mass loss decreased, which indicates the formation of more hydrophobic amorphous materials.

As expected, talc was substantially anhydrous (0.3 mass loss up to 600 °C) and a mass loss event of 4.78% occurred at 1000 °C (Figure 3Ba). This agrees with the value predicted from the ideal formula (4.75%), which demonstrates that the talc used had high purity. Although the milled samples showed a similar profile to montmorillonite, even after

milling for 9 hours (Figure 2Bd), talc had a small sharp mass loss in the region of 800 °C, characteristic of thermal dehydroxylation or formation of a new phase as orthorhombic Enstatite (MgSiO_3) (Sanchez-Soto et al., 1997).

Mass loss events are best described by DTG curves. For montmorillonite, the maxima of the DTG peaks occurred at temperatures of 82.7 °C and 673.3 °C, where the first peak was shifted to higher temperatures in the ground material, while the second peak relating to dehydroxylation was not observed. The displacement of the first peak to higher temperatures can perhaps be attributed to the formation and adsorption of water molecules in the amorphous structures making it difficult to release. In the DTG curve (Figure 4A) of the sample ground for 9 h, an event was observed at 378.7 °C, probably related to the mass loss of some amorphous material susceptible to decomposition, perhaps carbonate.

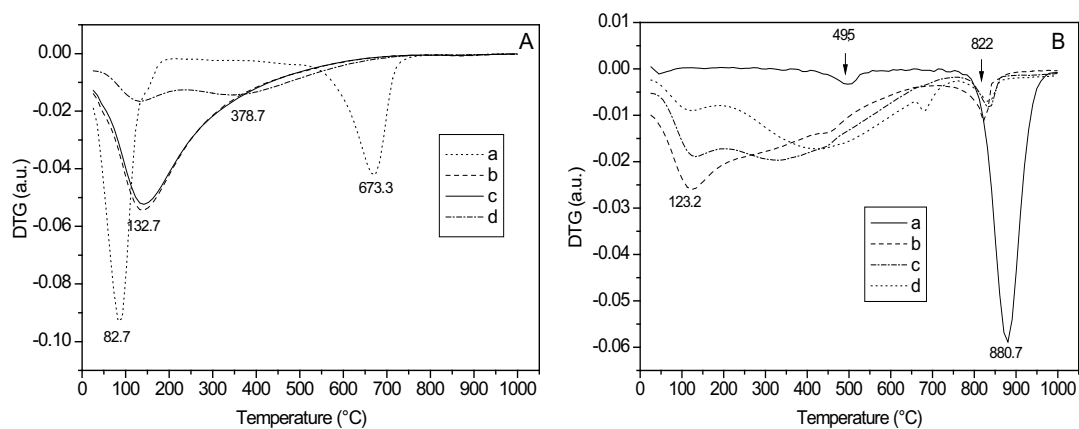


Figure 6 - DTG curves of raw montmorillonite (Aa) and samples after milling for 3 h (Ab); 6 h (Ac); 9 h (Ad); raw talc (Ba) and samples after milling for 6 h (Bb); 9 h (Bc); 12 h (Bd).

For talc, the DTG curves showed peaks at 495 and 880.7 °C (Figure 4Ba), since the milled samples exhibited a more complex superposition of mass loss events. These events are consistent with those observed for the samples of montmorillonite.

The BET curves of montmorillonite (Figure 5A) can be classified according to the IUPAC as of the IV type, indicating mesoporous materials associated with capillary condensation in the pores.

The milled samples presented type III isotherms related to nonporous or macroporous solids, having adsorbate-adsorbate interactions. However, despite the differences in N_2 adsorption and desorption isotherms, all samples showed the H4 type hysteresis according to IUPAC classification, which can be related to the narrow slit pore type.

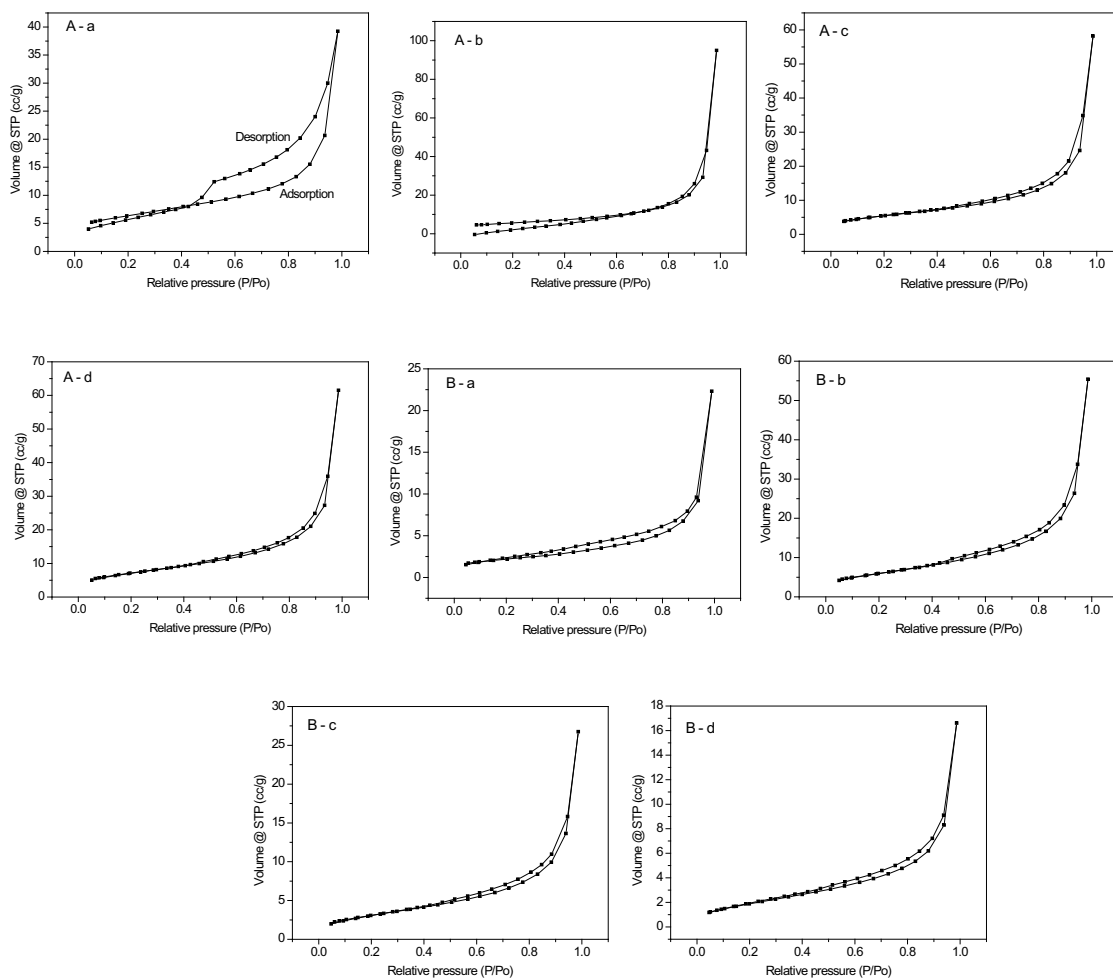


Figure 7 - Adsorption and desorption nitrogen isotherms of raw montmorillonite (Aa) and samples after milling for 3 h (Ab); 6 h (Ac); 9 h (Ad); raw talc (Ba) and samples after milling for 6 h (Bb); 9 h (Bc); 12 h (Bd).

The increase in surface area of the samples compared to raw montmorillonite maybe can be explained by the reduction in the particle size in the milled material (Table 1). In addition, the values of volume and average pore radius for montmorillonite milled for 3 h approximately doubled in comparison to the raw mineral. It believes that this change, concerning pore size, may be influenced by the formation of amorphous species, and it also includes increasing the matrix disorder.

Unlike the experiments with montmorillonite, the isotherms of talc and the milled samples (Figure 5B) had the same type III with the type H4 hysteresis. As described for the montmorillonite sample, this indicates the existence of nonporous or macroporous materials with relevant adsorbate-adsorbate interactions and pores of the narrow slit type.

TABLE 10 – TEXTURAL PROPERTIES TO MONTMORILLONITE, TALC AND TREATED SAMPLES.

Sample	Milling Time (h)	surface area ^a (m ² .g ⁻¹)	Pore volume (cm ³ .g ⁻¹)	Average pore radius (Å)
Montmorillonite	<i>In natura</i>	11.03	0.05443	15.41
	3	17.05	0.14500	29.43
	6	14.88	0.08701	15.30
	9	16.75	0.08994	15.40
Talc	<i>In natura</i>	5.711	0.03331	17.31
	6	17.25	0.08264	15.38
	9	7.606	0.03896	19.30
	12	4.958	0.02420	17.11

The sample milled for 3 h had values about three times higher than that of talc, but these values decreased with increased milling time thereafter (Table 1). The sample milled for 9 h showed lower values than for the raw clay mineral. This behavior has the same explanation as for variations in pore volume of montmorillonite.

In the study involving montmorillonite, to intent to examine the effect of milling to the clays ability to absorb water as a qualitative evidence of hydroxyls groups, the hygroscopic moisture content decreased when milling time increased (Table 2).

This behavior can be associated with the mechanochemical dehydroxylation process of the mineral matrix. It believes that through this process the bound hydroxyls of the clay can react, forming water molecules, consequently reducing the amount of hydroxyls functional groups, which in turn reduces the water absorption capacity by hydrogen bonding.

With the same intent, for talc, after the mechanochemical treatment, the hygroscopic moisture content increased, and in addition the sample milled for 3 h reached a maximum, after which the values decreased and stabilized at about 9 h of milling (Table 2). This behavior suggests that for talc, the mechanochemical dehydroxylation does not occur directly, but possibly (as discussed in the BET results) there are intermediate structures still populated by hydroxyl groups. We believe that after the initial milling, the layered crystals delaminate or break perpendicularly, which ultimately exposes a much larger amount of hydroxyl, increasing the interaction of the sample with water molecules. Then a second step occurs with increasing milling time, where dehydroxylation predominates although not completed.

TABLE 2 – MOISTURE CONTENT TO MONTMORILLONITE, TALC AND TREATED SAMPLES.

Sample	Milling time (h)	% hygroscopic moisture (average \pm standard deviation)
Montmorillonite	<i>In natura</i>	3.30 \pm 0.19
	3	2.09 \pm 0.23
	6	1.77 \pm 0.19
	9	1.31 \pm 0.28
Talc	<i>In natura</i>	0.62 \pm 0.14
	6	1.47 \pm 0.23
	9	1.13 \pm 0.23
	12	1.13 \pm 0.21

As already shown, the literature reports isomorphous substituents in clay minerals such as Fe^{3+} and Mn^{2+} (Reddy et al., 2008). These structural paramagnetic species can provide further relevant information about the intermediary species formed during the mechanochemical treatment and EPR is a very sensitive technique to study this aspect, which could be used to trace the evolution of mechanochemical reaction.

For raw montmorillonite (Figure 6A), signals are observed at about $g \sim 9$, $g = 4.5$, characteristic of Fe^{3+} in distorted rhombic sites, and also 6 lines between $g = 2.2$ and 1.9 , assigned to structural Mn^{2+} (Padlyak et al., 2010; Reddy et al., 2008).

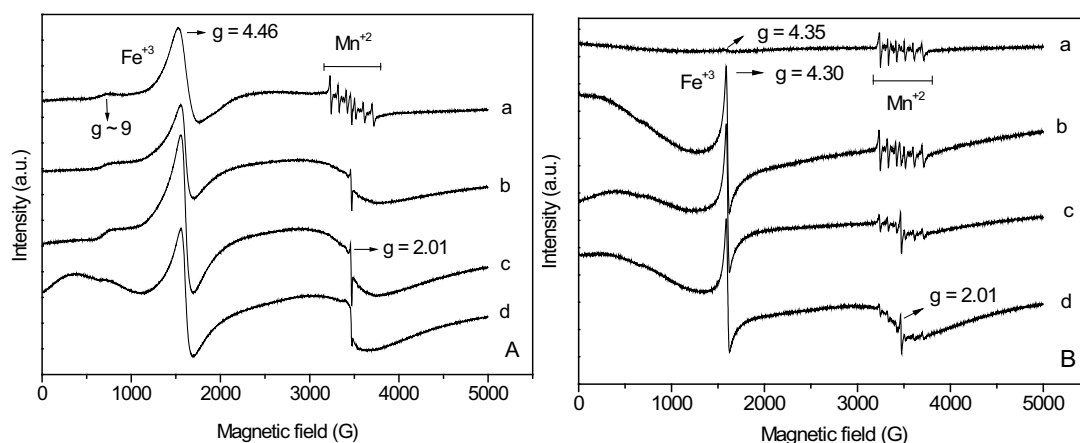


Figure 8 – EPR spectra of raw montmorillonite (Aa) and samples after milling for 3 h (Ab); 6 h (Ac); 9 h (Ad); raw talc (Ba) and samples after milling for 6 h (Bb); 9 h (Bc); 12 h (Bd).

After 3 hours of milling, only the signals of Fe^{3+} remained. Moreover, there was no evidence of Mn^{2+} . It is believed that manganese undergoes a mechanochemical oxidation reaction (Fuentes & Takacs, 2013), which can be explained by the occurrence of micro high

temperature spots in the oxidation process (Lefebvre et al., 2012). The probable product is γ - Mn_2O_3 , formed by the oxidation and dehydration of $Mn(OH)_2$ (Greenwood & Earnshaw, 1997). The signal at $g = 2.01$, which was also present in the raw clay mineral, refers to the structure of oxygen based free radicals.

However, the EPR spectra of the talc samples showed different behavior than those observed for montmorillonite. The signal of Fe^{3+} was not as obvious at about $g = 4.4$ in the spectrum (Figure 6B). It believes that although the Fe^{3+} concentration is very low and positioned on the edge of the crystal, there is a predominance of Fe^{2+} , which is EPR silent. After the mechanochemical treatment, Fe^{2+} oxidizes to Fe^{3+} , evidenced by the EPR signal. The Mn^{2+} oxidation process was not observed as it was for samples of montmorillonite. This means that the species of Mn^{2+} are preserved in their original structure even after milling, which supports the TGA results, indicating the partial preservation of the crystalline structure. The signal at $g = 2.01$ was not apparent in the raw clay mineral, i.e., there were no signals relating to defects of the structure entering in the magnetic resonance. However, from 3 h milling, the spectra evidenced this signal, indicating the strong influence of mechanochemical activation in generating free radicals.

In the NMR spectra, the chemical shift is depended mainly on the electron density of the nucleus being observed, therefore directly related to donor or withdrawing group like oxygen bonded or coordinated to these groups (Guarino et al., 1997).

In figure 7A, montmorillonite sample showed signals in the ^{29}Si MAS NMR spectra at around -96 ppm and -110 ppm, where silicon atoms are bonded to oxygen atoms, characteristic of 2:1 aluminosilicates (Q^3) ($Si(OSi)_3OM$; M = metal) or three-dimensional structure (Q^4) ($[Si(OSi)_4]$), characteristic of quartz present as impurity (He et al., 2005).

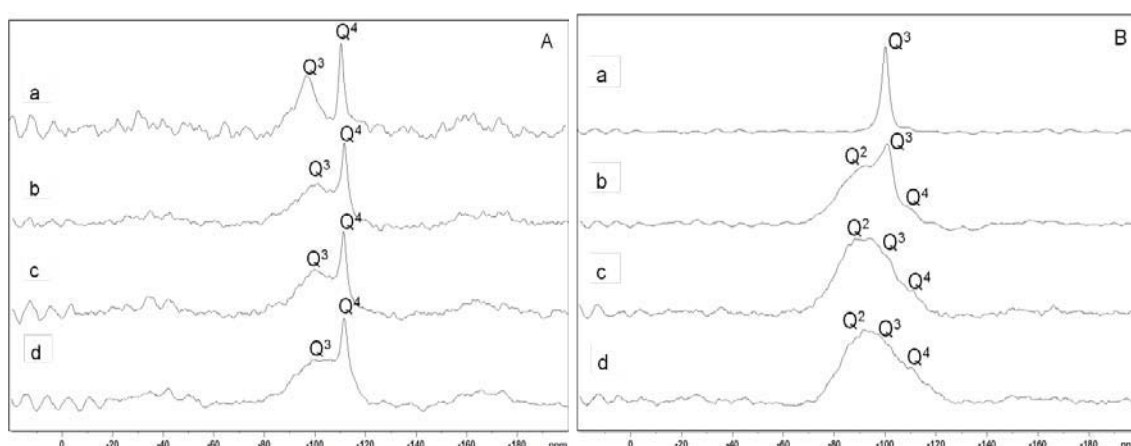


Figure 7 – ^{29}Si MAS NMR spectra of raw montmorillonite (Aa) and samples after milling for 3 h (Ab); 6 h (Ac); 9 h (Ad); raw talc (Ba) and samples after milling for 6 h (Bb); 9 h (Bc); 12 h (Bd).

After milling the montmorillonite sample all the signals were maintained, indicating the same sites were still present. However, the signal observed at the site Q^3 became enlarged, probably due to amorphization of the clay mineral structure and obtaining of a mix of silicon species (Figure 7A). Moreover, the same level of organization was maintained for the signal attributed to quartz, regardless of the milling time, as already attested by the X-ray diffraction (Figure 1A).

In contrast, in the ^{29}Si MAS NMR for talc spectrum only had a signal at - 96 ppm, related to the Q^3 sites (Figure 7B) (Martin et al., 2006). In the NMR spectra of the samples when subjected to milling showed a gradual disruption of the structure and the formation of new silicon sites. Due to the lower concentration of quartz in the sample before milling, the signal at -110 ppm was not detected and the new signals were detected at around -91.0 and -110 ppm, related to Q^2 ($\text{Si}(\text{SiO})_2(\text{OH})_2$) and Q^4 sites, respectively (Coelho et al., 2008).

The deconvoluted ^{29}Si MAS NMR spectra of montmorillonite milled for 3 hours and talc milled for 6 hours can be seen in Figure 8.

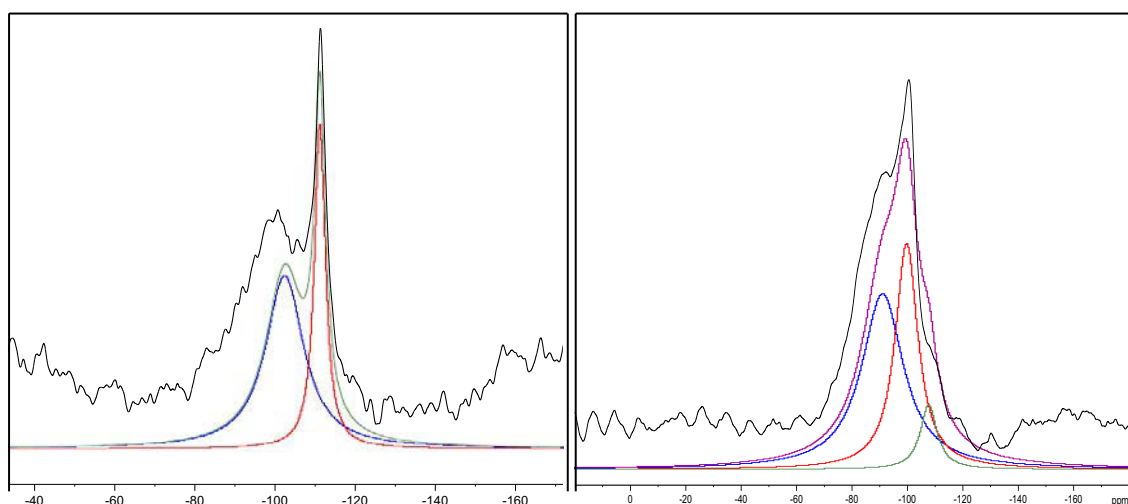


Figure 8 – ^{29}Si MAS NMR deconvoluted spectra of samples after milling montmorillonite for 3 h (left) and talc for 6 h (right).

It can be observed in the quantitative data (Table 3) that in the milled montmorillonite the signal attributed to the Q^3 sites is reduced from 65.09 % to 59.29%, given place to the Q^4 sites (increase from 34.91 to 40.71%). In the case of talc, the percentage of the Q^3 of raw sample is reduced from 100 to 57.12% (Table 3) while the Q^2 sites increase from zero to 54.07% for sample milled for 6 h and then progressively is reduced for the sample milled for more time, reaching the value of 29.45% in the sample milled for 12 hours.

TABLE 3 – SILICON PERCENTAGE IN DIFFERENT SITES OF RAW AND MILLED SAMPLES.

Samples	Mill time(h)	%Q ²	%Q ³	%Q ⁴
Montmorillonite	<i>In natura</i>	0	65.09	34.91
	3	0	64.78	35.22
	6	0	63.17	36.83
	9	0	59.29	40.71
Talc	<i>In natura</i>	0	100.00	0
	6	54.07	38.04	7.89
	9	32.73	62.05	5.22
	12	29.45	57.12	13.43

The disorganization of the Q³ site of the montmorillonite caused by milling as indicated in the ²⁹Si MAS NMR spectra (Figure 7 and 8) may implying a change in the coordinated AlO₆ octahedral arrangement, since the Q³ site is coordinated with aluminum. This change is confirmed by the signal appearance at 54.1 ppm for the tetrahedral arrangement of AlO₄ (Figure 9) in ground samples and the concomitantly lower signal intensity at -1.70 ppm due to the octahedral arrangement of AlO₆ (O'Dell et al., 2007; Vyalikh et al., 2009; Isobe et al., 2003). Thus, these data indicate a greater number of amorphous silicon sites and changes in the chemical environment of aluminum sites after milling process, including some of them similar to amorphous quartz in the case of silicon sites, so this could improve the reactivity of these clay minerals. Table 4 shows the percentage of aluminum percentage in different sites of raw montmorillonite and milled samples. The aluminum site are transformed from pentacoordinated (reduced from 100 to 35.4%) into tetraordinated (increased from zero to 64.60%) being these data consistent with the ²⁹Si MAS NMR spectra.

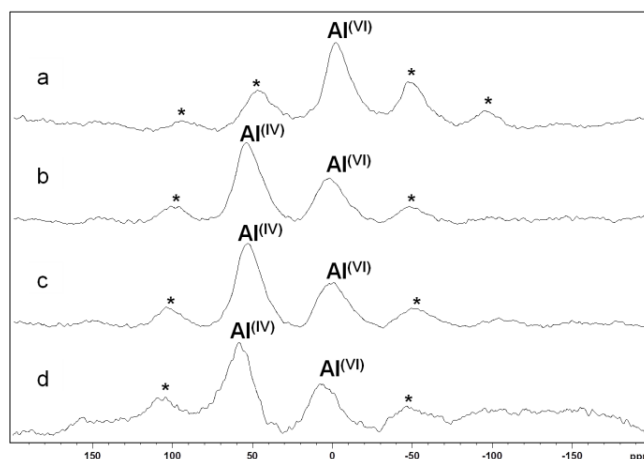


Figure 9 - ^{27}Al MAS NMR spectra of raw montmorillonite (a), and samples after milling for 3 h (b); 6 h (c); 9 h (d). * Side rotating bands.

TABLE 4 – ALUMINUM PERCENTAGES IN MONTMORILLONITE SAMPLES.

Samples	Milling time (h)	% Al ^(IV)	% Al ^(VI)
	<i>In natura</i>	0	100.00
Montmorillonite	3	64.65	35.35
	6	64.60	35.40
	9	70.08	29.92

Conclusions

The investigation of mechanochemical processes by the usual techniques (i.e. XRD, FTIR and TGA/DTA), although very important to understand the chemical and physical changes in samples, do not provide by themselves evidences of how the reaction occurs and what kind of chemical environments are involved. This type of data is extremely important for the synthesis of new structures, or even to detect potential interactions with other ions, i.e. phosphates, so only characterization by NMR MAS can provide details about the original species and those formed by the milling process. Additionally, the EPR results indicated that, in this case, the mechanochemical process has an oxidative nature, as a consequence of physical and also chemical solid-state reactions. Finally, the EPR technique also allowed identifying defects and behavior of paramagnetic species in the samples.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge the Brazilian research agencies CNPq, CAPES, and FINEP, project Nennan (Fundação Araucária/CNPq) for financial support of this work. RB thanks Ciências sem Fronteiras/CNPq and CNPq for the doctoral grant and LMD thanks CAPES for the doctoral grant.

References

- Borges R., Brunatto S.F., Leitão A.A., Carvalho G.S.G., Wypych F. (2015) Solid-state mechanochemical activation of clay minerals and soluble phosphate mixtures to obtain slow-release fertilizers. *Clay Minerals*, **50**, 153-162.
- Boulingui J.E., Nkoumbou C., Njoya D., Thomas F., Yvon J. (2015) Characterization of clays from Mezafe and Mengono (Ne-Libreville, Gabon) for potential uses in fired products. *Applied Clay Science*, **115**, 132-144.
- Çelik M. & Önal M. (2014) Polythiophene/Na-montmorillonite composites via intercalative polymerization. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, **27**, 145–159.
- Coelho C., Azais T., Bonhomme C., Coury L.B., Boissière C., Laurent G., Massiot D. (2008) Efficiency of dipolar and J-derived solid-state NMR techniques for a new pair of nuclei $\{^{31}\text{P}, ^{29}\text{Si}\}$. Towards the characterization of Si-O-P mesoporous materials. *Comptes Rendus Chimie*, **11**, 387-397.
- Du C. & Yang H. (2009) Simple synthesis and characterization of nanoporous materials from talc. *Clays and Clay Minerals*, **57**, 290–301.
- Fuentes A.F. & Takacs L. (2013) Preparation of multicomponent oxides by mechanochemical methods. *Journal of Materials Science*, **48**, 598–611.
- Galimberti M., Coombs M., Cipolletti V., Spatola A., Guerra G., Lostritto A., Giannini L., Pandini S., Riccò T. (2014) Delaminated and intercalated organically modified montmorillonite in poly(1,4-cis-isoprene) matrix. Indications of counterintuitive dynamic-mechanical behavior. *Applied Clay Science*, **97-98**, 8-16.
- Garcia F.G., Abrio M.T.R., Rodriguez M.G. (1991) Effects of dry milling on two kaolins of different degrees of crystallinity. *Clay Minerals*, **26**, 549-565.
- Greenwood N.N. & Earnshaw A. (1997) Chemistry of the Elements. Elsevier, Butterworth-Heinemann.
- Guarino A.W.S, Gil R.A.S., Polivanov H., Menezes S.M.C. (1977) Characterization of a Brazilian Smectite by Solid State NMR and X-Ray Diffraction Techniques. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **8**, 581-586.
- He H., Duchet J., Galy J., Gerard J. (2005) Grafting of swelling clay materials with 3-aminopropyltriethoxysilane. *Journal of Colloid and Interface Science*, **288**, 171-176.
- Isobe T., Watanabe T., Cailliere J.B.E., Legrand A.P., Massiot D. (2003) Solid-state ^1H and ^{27}Al NMR studies of amorphous aluminum hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, **261**, 320–324.
- Kinninmonth M.A., Liauw C.M., Verran J., Taylor R., Edwards-Jones V., Shaw D., Webb M. (2013) Investigation into the suitability of layered silicates as adsorption media for essential oils using FTIR and GC–MS. *Applied Clay Science*, **83–84**, 415–425.

- Kudynska J., Duczmal T., Buckmaster H.A. (1989) Temperature-and time-stability study of the dehydration mechanisms in Ca-Montmorillonite – and EPR study. *Applied Clay Science*, **4**, 225-233.
- Lefebvre A., Lanzetta F., Lipinski P., Torrance A.A. (2012) Measurement of grinding temperatures using a foil/workpiece thermocouple. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, **58**, 1-10.
- Martin F., Ferrage E., Petit S., Parseval P., Delmotte L., Ferret J., Arseguet D., Salv S. (2006) Fine-probing the crystal-chemistry of talc by MAS-NMR spectroscopy. *European Journal of Mineralogy*, **18**, 641-651.
- Mendelovici E. (2001) Selective mechanochemical reactions on dry milling structurally different silicates. *Journal of Materials Science Letters*, **20**, 81-83.
- Mingelgrin U., Kliger L., Gal M., Saltzman S. (1978) The effect of milling on the structure and behavior of bentonites. *Clays and Clay Minerals*, **26**, 299-307.
- O'Dell L.A., Savin S.L.P., Chadwick A.V., Smith M.E. (2007) A ^{27}Al MAS NMR study of a sol-gel produced alumina: Identification of the NMR parameters of the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ transition alumina phase. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, **31**, 169–173.
- Padlyak B.V., Wojtowicz W., Adamiv V.T., Burak Y.V., Teslyuk I.M. (2010) EPR Spectroscopy of the Mn^{2+} and Cu^{2+} Centres in Lithium and Potassium–Lithium Tetraborate Glasses. *Acta Physica Polonica A*, **117**, 122-125.
- Petra L., Billik P., Komadel P. (2015) Preparation and characterization of hybrid materials consisting of high-energy ground montmorillonite and α -amino acids. *Applied Clay Science*, **115**, 174-178.
- Ptáček P., Opravil T., Šoukal F., Havlica J., Másilko J., Wasserbauer J. (2013) Preparation of dehydroxylated and delaminated talc: Meta-talc. *Ceramics International*, **39**, 9055-9061.
- Ramadan A.R., Esawi A.M.K., Gawad A.A. (2010) Effect of ball milling on the structure of Na^+ -montmorillonite and organo-montmorillonite (Cloisite 30B). *Applied Clay Science*, **47**, 196-202.
- Reddy S.L., Frost R.L., Sowjanya G., Reddy N.C.G., Reddy G.S., Reddy B.J. (2008) EPR, UV-Visible, and Near-Infrared Spectroscopic Characterization of Dolomite. *Advances in Condensed Matter Physics*, 1-8.
- Sanchez-Soto P.J., Wiewiora A., Avilés M.A., Justo A., Pérez-Maqueda L.A., Pérez-Rodríguez J.L., Bylina P. (1997) Talc from Puebla de Lillo, Spain. II. Effect of dry grinding on particle size and shape. *Applied Clay Science*, **12**, 297-312.
- Siqueira R.E., Andrade M.M., Valezi D.F., Carneiro C.E.A., Pinese J.P.P., Costa A.C.S., Zaia D.A.M., Ralisch R., Pontuschka W.M., Guedes C.L.B., Mauro E. (2011) EPR, FT-IR and XRD investigation of soils from Paraná, Brazil. *Applied Clay Science*, **53**, 42-47.

- Solihin, Zhang Q.W., Tongamp W., Saito F. (2010) Mechanochemical route for synthesizing KMgPO_4 and NH_4MgPO_4 for application as slow release fertilizers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **49**, 2213-2216.
- Solihin, Zhang Q.W., Tongamp W., Saito F. (2011) Mechanochemical synthesis of kaolin– KH_2PO_4 and kaolin– $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ complexes for application as slow release fertilizer. *Powder Technology*, **212**, 354-358.
- Vizcayno C., Gutiérrez R.M., Castello R., Rodriguez E., Guerrero C.E. (2010) Pozzolan obtained by mechanochemical and thermal treatments of kaolin. *Applied Clay Science*, **49**, 405-413.
- Vyalikh A., Massiot D., Scheler U. (2009) Structural characterisation of aluminium layered double hydroxides by ^{27}Al solid-state NMR. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, **36**, 19–23.
- Zhang Q.W., Solihin, Saito F. (2009) Mechanochemical synthesis of slow-release fertilizers through incorporation of alumina composition into potassium/ammonium phosphates. *Journal of the American Ceramic Society*, **92**, 3070-3073.

Design and kinetic study of new sustainable slow-release fertilizers obtained by mechanochemical activation of clay minerals and potassium monohydrogen phosphate.

Roger Borges^{1,2,3}, Vanessa Prevot^{2,3}, Claude Forano^{2,3} and Fernando Wypych^{1*}

¹ Department of Chemistry, Universidade Federal do Paraná, PO Box 19032, 81531-980 Curitiba - PR, Brazil. ² Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, Université Clermont Auvergne, Université Blaise Pascal, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France. ³ CNRS, UMR 6296, F-63178 Aubière, France

* e-mail: wypych@ufpr.br

Published in Ind. Eng. Chem. Res., v.56 (3), p. 708–716. 2017

Highlights

- Montmorillonite and talc were mechanochemically activated with K_2HPO_4 .
- Clay minerals: K_2HPO_4 molar ratios and times of milling were evaluated.
- The mixture obtained with talc produces, a struvite analogue, $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$, a slow-release fertilizer.
- Talc based material displays a slower release behavior compared to montmorillonite.

1. Introduction

Currently, most inorganic fertilizers containing N, P and K have high solubility or are volatile. Thus they can be easily lost through the action of wind and water, and as a consequence pollute the atmosphere and water bodies, in the latter case by accumulation of nutritive elements, causing eutrophication [1]. These characteristics lead to the use of huge amounts of fertilizers to ensure food production and the negative effects became worse. Moreover, the increasing scarcity of phosphate resources threatens food security and requires changing the approach to fertilizer management. In this context, the study of environmentally friendly methods and products is important.

One possibility is based on the development of sustainable slow-release fertilizers (SSRF). According to the literature reports they can be synthesized by many methods [2-7]. The main one consists to mix the soluble fertilizer with different substances, mainly polymers to limit the diffusion. A few years ago, the mechanochemical activation method was also reported as an interesting approach to produce SSRF [8-10], being a simple method that does not require solvents. For instance, Zhang et al. [8] described the synthesis of KMgPO_4 and NH_4MgPO_4 by milling $\text{Mg}(\text{OH})_2$ with KH_2PO_4 and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, respectively, and found slow-release behavior, with only 20% of HPO_4^{2-} being release after 500 h. Many variables in the formulations and/or production processes can affect the slow-release behavior of the product [11]. Interestingly, the use of different clay minerals in the mechanochemical process was also described as producing efficient SSRFs. Clay minerals are of particular interest since they are abundant and environmentally friendly. Kaolinite, for instance, when milled with KH_2PO_4 or $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ produces amorphous phases that can release K, N and P slowly [9, 11].

To better understand the behavior of the SSRFs, the study of the release kinetics and mechanisms is of great interest. Even if solubilization and release/delivery of chemical species are common physico-chemical processes involved in many applications most of the studies have been reported on the mechanisms and kinetics involved for drug formulation and delivery [12]. The release of plant nutrients from natural or formulated compounds involves similar processes; however the mechanisms have been less investigated than for drugs. Controlled release of fertilizers involves similar processes, such as dissolution, erosion, diffusion, adsorption/desorption, ion exchange and swelling, which depend on many physico-chemical parameters such as the solubility and surface properties of the solid compounds, the permeation characteristics of the medium (pore size and connectivity) and other physico-chemical parameters of the surrounding environment (pH, temperature and ionic strength). However, chemical fertilizer systems are in many respects quite different, since they do not involve encapsulation of organic molecules (namely drugs) in polymeric matrices or hydrogels.

Mathematical models that describe the kinetics of the overall release (dissolution and diffusion) have been widely discussed in the literature for drug delivery. [13] Some of these models have also been used to evaluate the performance of SSRFs, such as natural phosphate rocks or synthetic compounds loaded with phosphate. [14]

Briefly, two main competitive phenomena must be considered: i) the release is controlled by the dissolution process (zero-order kinetics), through either the erosion of the whole matrix (homogeneous erosion) or surface erosion [14]; or ii) the release is controlled by

the diffusion process, so Fick's second law or the Higuchi equation can be applied, depending on the solubility of the shell or the core active species. The first-order model depends only on the initial concentration (C_0). It often better reflects osmotic processes or chemical elimination with no change in the morphology of the solid during dissolution. The pseudo first-order model introduces in the equation a release coefficient that attenuates the change of C_t/C_0 over time. The Higuchi model is widely used to fit drug delivery phenomena due to its realistic description of the release conditions ($C_0 \gg C_{sat}$, unidirectional diffusion, low impact swelling, constant diffusivity, $C_{eq} < 1/3 C_{sat}$).

In this study, two clay minerals (montmorillonite – MMT, a 2:1 dioctahedral cationic exchanger, and talc, a 2:1 trioctahedral nonionic exchanger) were milled with K_2HPO_4 , an ordinary soluble potassium and phosphorus source. The main objective was to form metastable partially soluble materials by milling K_2HPO_4 with clay minerals under various milling conditions and then to monitor the structural, chemical and morphological changes using PXRD, FTIR, TGA, SEM, EDX and solid-state NMR. In a preliminary step, the milling conditions and physico-chemical conditions of the K and P release were systematically studied and then the release behaviors were investigated, when the kinetic parameters were calculated.

2. Materials and methods

K_2HPO_4 was purchased from Aldrich, montmorillonite (SWy-2 – $(Ca_{0.12}Na_{0.32}K_{0.05})[Al_{3.01}Fe^{(III)}_{0.41}Mn_{0.01}Mg_{0.54}Ti_{0.02}][Si_{7.98}Al_{0.02}]O_{20}(OH)_4$) from the source clay collection of the Clay Minerals Society, while the commercial talc (idealized formula – $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) was kindly donated by the Brazilian company Magnesita.

A planetary Fritsch Pulverisette 2 mill, consisting of a zirconium vessel with diameter of 10.5 cm and zirconium disk attached to the mill by a fixing rod, with working speed of 70 rpm (0.2876 g force), was used for mechanochemical activation. Fertilizers were systematically prepared at three clay mineral/ K_2HPO_4 molar ratios (MR - 1:2; 1:1; 2:1) and the solid mixtures were milled for 3, 6 and 9 hours for the samples containing MMT, and for 6, 9 and 12 hours for the talc, according to our previous results describing the milling and amorphization of pure clay minerals [15]. The experiments were designed using a 2^2 experimental design and central point in triplicate, to fix the milling conditions (not shown). Based on the obtained results in terms of HPO_4^{2-} loading, MR = 1:2 was further used in this study for both clay minerals, with a milling times of 9 h and 12 h for MMT and talc, respectively. Only these last samples were fully characterized.

In order to evaluate the ability of MMT and talc mechanically activated with K_2HPO_4 to release nutrients, mainly K, Mg and P, the milled solids were suspended in aqueous solutions (25 mg/10 mL) for a period of time in the range of 30 min until 31 days. The pH conditions were fixed at 6.5 and 7.5, and temperature at 30 °C, close to normal soil conditions in Brazil. These release conditions were fixed using a 2^3 experimental design (not shown). The solids were then separated by filtration and concentrations of the released elements were evaluated using an ULTIMA C inductively coupled plasma optical emission spectrometer from HORIBA-Jobin-Yvon. The analyses were conducted in duplicate.

Powder X-ray diffraction (PXRD) data were obtained using a Panalytical X'pert diffractometer with a $CuK\alpha$ radiation ($\lambda = 1.54155 \text{ \AA}$). Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) measurements were carried out on solid products using a Thermo Nicolet 5700 spectrometer, employing KBr tablets at a mass ratio of 1:100 (sample:KBr) with a resolution of 4 cm^{-1} and accumulation of 64 scans.

The solid state ^{27}Al , ^{31}P and ^{29}Si NMR spectra were acquired using a Bruker AVANCE 400 spectrometer operating at 9.4 Tesla, equipped with a 4 mm zirconia multinuclear solids probe and magic angle spinning at 5000 Hz.

Thermal analysis curves (thermogravimetry (TGA) and differential thermal analysis (DTA)) were obtained with a TG-DTA SETSYS Evolution analyzer from SETARAM using 150 mL alumina crucibles and a temperature ramp of 5 °C/min under a air flow of 50 mL/min.

The scanning electron microscopic (SEM) images were obtained using a Cambridge Scan 360 SEM operating at 1 kV and a Zeiss supra 55 FEG-VP operating at 3 keV. To be imaged the samples were mounted on conductive carbon adhesive tabs.

3. Results and discussion

3.1. Solid state characterizations of MMT/ K_2HPO_4 and Talc/ K_2HPO_4 milled samples

Figure 1 shows the powder X-ray diffraction (PXRD) patterns of the precursors before and after different conditions of milling. MMT (Fig. 1b) displays, as expected, all the characteristic reflections of this clay mineral as reported in the JCPDS 02-0008 card, along with quartz as impurity (indicated by Q). Talc (Fig. 1d) presents well-defined characteristic diffraction lines, evidencing high crystallinity level (JCPDS 73-0147). K_2HPO_4 also presents high crystallinity and absence of any impurities (Fig. 1a).

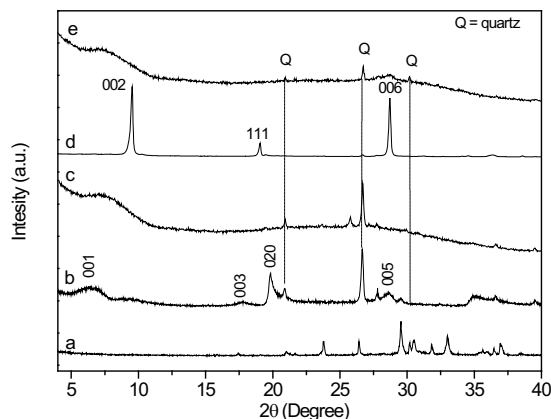


Figure 1 - XRD patterns of K_2HPO_4 (a), MMT (b), milled MMT/ K_2HPO_4 (c), talc (d) and milled talc/ K_2HPO_4 (e). MR = 1:2 and milling times of 9 h and 12 h for MMT and talc, respectively.

After the milling step, the PXRD patterns showed complete disappearance of the diffraction lines for both clay mineral and K_2HPO_4 precursor. Obviously milling MMT or Talc with K_2HPO_4 leads to a strong amorphization with the loss of the structural signature of the precursors. Such amorphization under milling was previously described for raw clay minerals. [15]. However, milling of pure K_2HPO_4 (not shown) does not lead to any structural modification. The loss of crystal order can then be attributed to surface reactivity between K_2HPO_4 and the clay mineral particles. One must notice that quartz (Q) diffraction lines remained unchanged (Fig. 1c and e) after milling.

The mechanochemical treatment of clay minerals with KH_2PO_4 leads to the dihydroxylation of the silicate layers as shown by the FTIR spectra (Fig. 2). Indeed, for both systems, the structural hydroxyl bands of the clay minerals (band at 3625 and doublet at 662, 670 cm^{-1} for talc and band at 3675 cm^{-1} for montmorillonite) [16] disappear and are replaced by broad bands in the region of 3700 cm^{-1} to 3000 cm^{-1} , typical of OH vibrations of hydrogen bonded OH and adsorbed water molecules, formed during mechanochemical surface activation.

For both systems, the region around 1000 cm^{-1} , characteristic of the Si-O stretching, became broader and shifted for the milled samples at higher energy. This could be explained by the formation of amorphous silica formed during the reaction of the material.

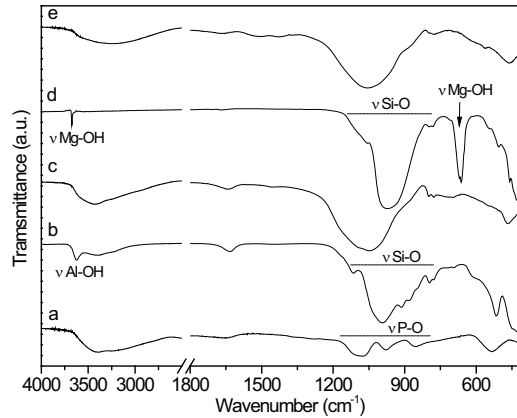


Figure 2 – FTIR spectra of K_2HPO_4 (a), MMT (b), milled MMT/ K_2HPO_4 (c), talc (d) and milled Talc/ K_2HPO_4 (e). MR = 1:2 and milling times of 9 h and 12 h for MMT and talc, respectively.

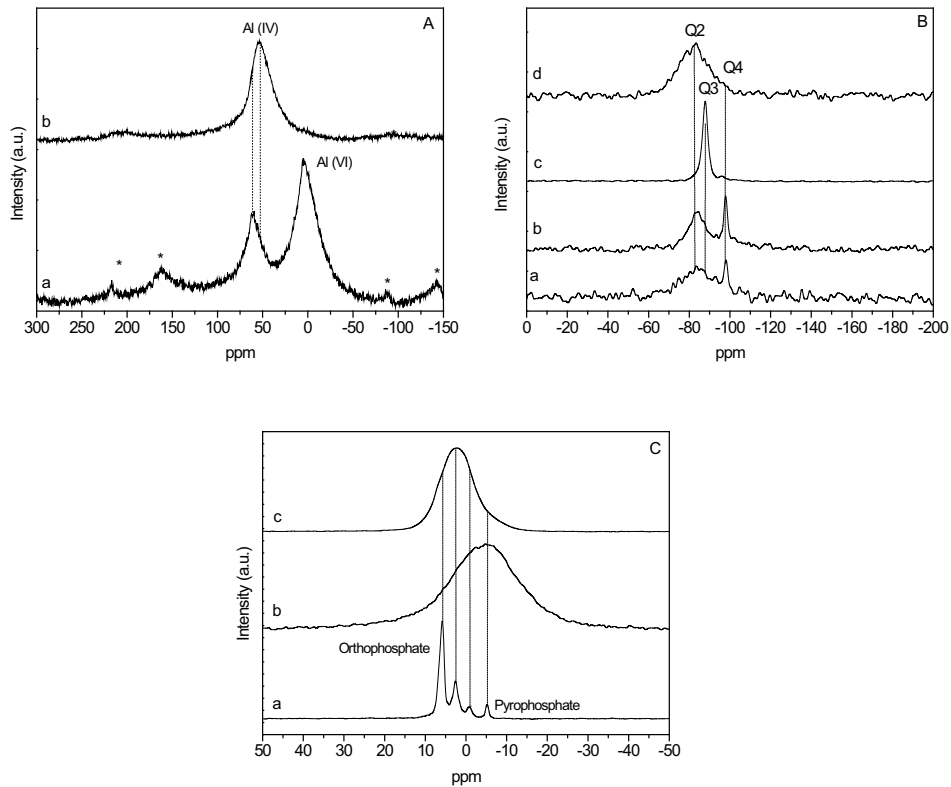


Figure 3 - ^{27}Al MAS NMR spectra of MMT (Aa) and milled MMT/ K_2HPO_4 (Ab); ^{29}Si MAS NMR spectra of MMT (Ba), milled MMT/ K_2HPO_4 (Bb), talc (Bc) and milled talc/ K_2HPO_4 (Bd); ^{31}P MAS NMR spectra of K_2HPO_4 (Ca), milled MMT/ K_2HPO_4 (Cb) and milled talc/ K_2HPO_4 (Cc). MR = 1:2 and milling times of 9 h and 12 h for MMT and talc, respectively.

In the ^{27}Al MAS NMR spectra of raw MMT, (Fig. 3Aa), both an octahedral site at $\delta = 5.15$ ppm and a tetrahedral site at $\delta = 62.3$ ppm sites were present, as expected. After the milling step involving MMT/ K_2HPO_4 , the sign of octahedral ^{27}Al disappeared [17] while the

tetrahedral signal was enlarged and displaced to around $\delta = 52$ ppm. This can be attributed to the presence of aluminophosphate (AlPO_4) sites [18-21], showing that the mechanochemical treatment strongly affects the local structure of the dioctahedral layer.

In the ^{29}Si MAS NMR (Fig. 3B), no significant changes were observed before and after the milling step. Q2, Q3 sites at around $\delta = 84$ ppm ($\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OM}$; M = metal) and Q4 site at $\delta = 98$ ppm ($[\text{Si}(\text{OSi})_4]$) were still present. After milling, the Q2, Q3 spectral region was further broadened. Q4 related to quartz structure was present in all samples, even the raw clay minerals, as a contaminant.

In the ^{31}P MAS NMR spectra (Fig. 3C), the four typical sharp signals of anhydrous K_2HPO_4 , located specifically at $\delta = 5.8, 2.5, -0.9$ and -5.4 ppm, were replaced by a broad signal in the region of $\delta = 10$ to -20 ppm, with a maximum located in the pyrophosphate environment at $\delta = -5.4$ ppm. This behavior evidences the disruption of the anhydrous K_2HPO_4 structure and formation of amorphous materials.

For the milled talc/ K_2HPO_4 , solid state NMR experiments also evidence the structural modifications. The ^{29}Si MAS NMR spectrum, shows a net change of the well-defined signal located at $\delta = -87.6$ ppm observed for pure talc, corresponding to the Q3 site, replaced by a large band located at $\delta = -83$ ppm, corresponding also to Q2 and Q4 sites ($\text{Si}(\text{SiO})_2(\text{OH})_2$ and $[\text{Si}(\text{OSi})_4]$ respectively).

In the ^{31}P MAS NMR spectra, similar modifications as previously described for MMT based SSRF were observed, with the replacement of the well-defined signals by a broad chemical environment, shifted to the orthophosphate region ($\delta = 2.5$ ppm) (Fig. 3Cc) [22], probably involving Mg-O-P bonds. Obviously, the solid state NMR results were in good agreement with the results obtained by PXRD and further evidenced the formation of amorphous materials due to mechanochemical activation by milling [23-26].

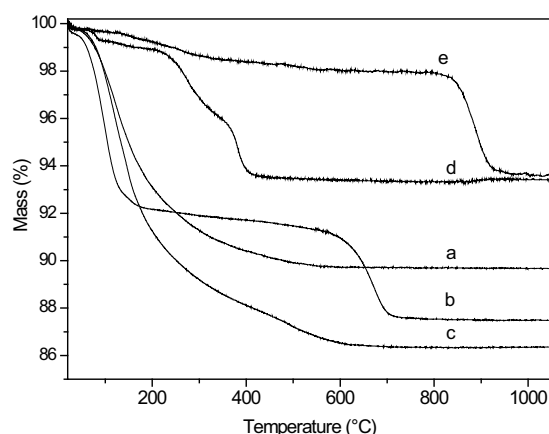


Figure 4 - TGA curves of the milled MMT/ K_2HPO_4 (a), raw MMT (b), milled talc/ K_2HPO_4 (c), K_2HPO_4 (d) and raw talc (e). MR = 1:2 and milling times of 9 h and 12 h for MMT and talc, respectively.

Thermogravimetric analyses (Fig. 4) were performed for all precursors and milled samples in order to investigate the effect of mechanochemical treatment on composition.

Thermal decomposition of raw MMT (Fig. 4b) showed two mass loss events, the first with a maximum weight loss at 100 °C, associated with the removal of sorbed water and hydration of intercalated cations (8.3 % moisture weight loss at 400 °C). A second loss occurred, centered at 668 °C, corresponding to the dehydroxylation of the layers (4.2%), leading to a total loss of 12.5%.

The TGA curve of K_2HPO_4 displayed a multistep decomposition which was completed at 500 °C (Fig. 4d) with a first step of removal of sorbed water (1.1% at 200 °C) and then two other steps related to thermal dehydroxylation and $K_4P_2O_7$ formation (6.6 % at 1000 °C).

Since the MMT/ K_2HPO_4 molar ratio was fixed at 0.5 for preparation of the composites, if mixture was a simple physical mixture, then the thermal decomposition should correspond to the sum of individual events for each material, that is a theoretical total loss of 8.6% for the MMT/ K_2HPO_4 compound. The experimental data indicated a higher total weight loss (10.3 %) for the milled sample, despite the MMT dehydroxylation during milling evidenced by FTIR analysis and further confirmed by the absence of the decomposition step at 668°C. These results evidence that mechanochemical treatment led to a higher sorption of water probably due to crystals size reduction (Fig. 4a). It should also be under lined that the thermal decomposition of MMT/ K_2HPO_4 did not show a multi-step decomposition as for the precursors, but instead a slow continuous process that ended around 650 °C. This evidences that nanostructured materials were obtained displaying high surface area and open internal spaces containing high amounts of water, which are released in a broad range of temperatures. Weakly bonded water molecules usually start to be removed at room temperature, progressing to higher temperature as the interactions with the solid increase.

For a physical mixture of talc and K_2HPO_4 , the total expected is be 6.5%, while experimentally we obtained 13.7% (Fig. 4c). Mechanochemical treatment of talc/ K_2HPO_4 led to a substantial change in the chemistry of the composite inducing a higher weight loss.

Individual decomposition of talc (Fig. 4e) (2.0% continuous loss up to 680 °C, followed by 4.4% loss up to 1000 °C) and K_2HPO_4 is not seen anymore. The maximum weight loss per degree was measured at 129 °C (4.7 %; i.e., 34.1 % of the total loss), attributed to the loss of sorbed water molecules. Clearly, TGA analysis evidenced that the milling step strongly modified the thermal behavior of the components, with modified sorbed water content and dehydroxylation events.

The morphological modifications under milling were investigated using SEM. The MMT images (Fig. 5A) indicated the presence of ill-defined small crystals forming a compact structure, as already reported in the literature [27]. In turn, raw talc (Fig. 5B) displayed thin and large platelet like particles in the range of 3-20 nm, characteristic of the layered structure of the clay mineral [28]. The SEM image of K_2HPO_4 (Fig. 5C) showed huge crystals with a molten surface.

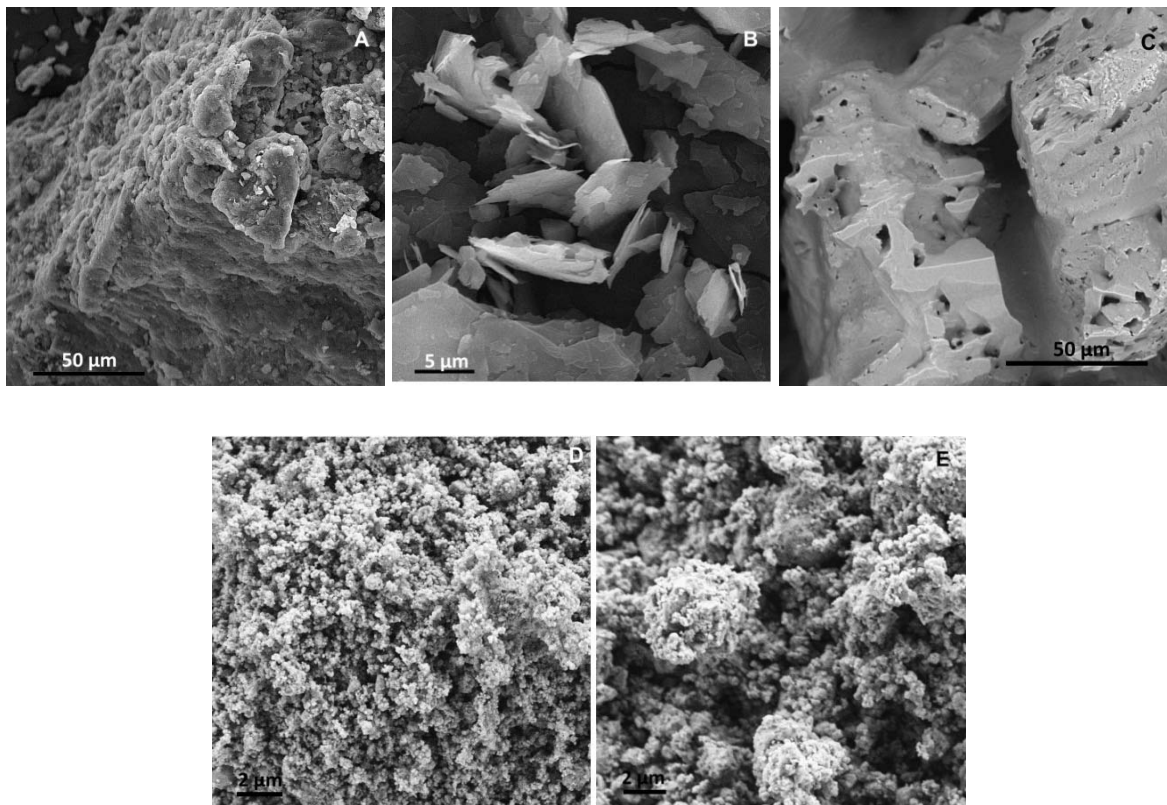


Figure 5 - SEM images of MMT (A), talc (B), K_2HPO_4 (C), milled MMT/ K_2HPO_4 (D) and milled talc/ K_2HPO_4 (E). MR = 1:2 and milling times of 9 h and 12 h for MMT and talc, respectively.

After the milling step (Fig. D and E), SEM images evidenced for all the precursors i.e., clay minerals and K_2HPO_4 , substantial morphological modification in terms of particle size and aggregation state. Indeed, for both clay minerals used, the milling step led to similar morphologies based on the aggregation of small particles in an open network.

The precursor particle shapes were strongly modified, with a net decrease in the particle size in the range of few hundred nm. Such morphological modification strongly supports the precursor amorphization previously evidenced by the other techniques.

3.2. Kinetics study

In this study, the kinetics of nutrient release were ascertained by quantitative analysis of the concentration of K, Mg and P in solution versus time (Fig. 6). Since K_2HPO_4 was used for P loading, the K/P molar ratio was 2 for all milled precursors. Because Mg is part of the composition of talc, the presence of Mg in solution could evidence decomposition of the mineral structure. Similarly, MMT can leach some Mg^{2+} cations from the dioctahedral brucite-like under hydrolysis. However, the results of Mg analysis showed dispersion of data points too high to be fitted using one of the applied models, indicating strongly heterogeneous behavior of the materials and will not be discussed here. However, measured Mg^{2+} concentrations were rather low to be effective on the mechanism of phase transformations.

For the MMT/ K_2HPO_4 system, the percentages of K and P released are shown in Figure 6. The results show two release patterns: a fast release at the earlier stage of the reaction, followed by a slow-release process. Indeed, half the total released amount of K^+ was delivered in solution in the first 24 hours (44%), while it took 336 hours more (total 360 hours) to reach the end of the dissolution process (75% of the initial concentration). The variation of P concentration with time followed nearly the same tendency. During the first 24 hours of contact time, 24% of phosphorus was released quasi instantaneously. At this stage, the K/P molar ratio was nearly equal to 2, as for the loaded K_2HPO_4 fertilizer.

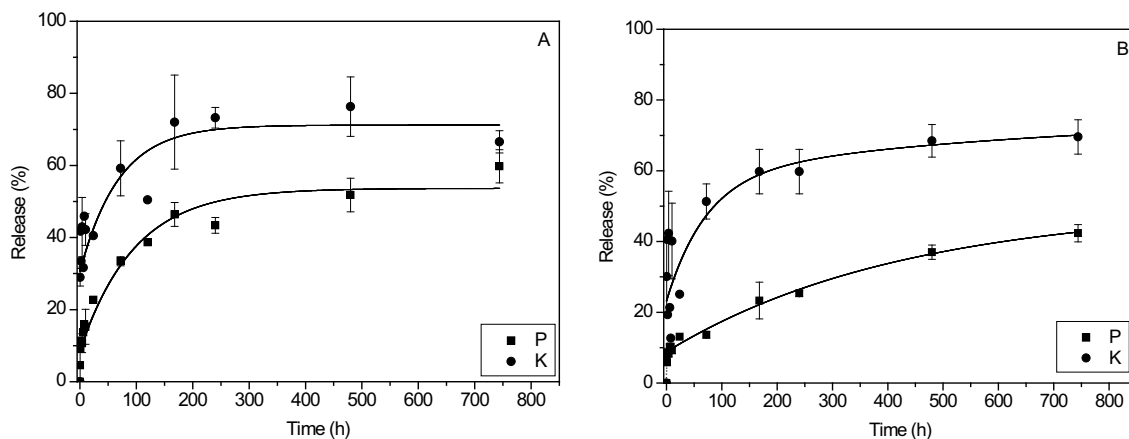


Figure 6 – Release assays of MMT/ K_2HPO_4 system (A) and talc/ K_2HPO_4 system (B). MR = 1:2 and milling times of 9 h and 12 h for MMT and talc, respectively.

However, the phosphate release was much slower in the second time interval. Interestingly, phosphate delivery followed linear behavior versus time with very small variation of P concentration over time. After 60% of release (744 hours, end of experiment), the release of phosphate was still occurring. In this second period of the experiment (after the initial 24 hours), the K/P molar ratio was no longer stoichiometric, and the phosphorus

concentration in solution exceeded that expected for a pure K_2HPO_4 delivery. These two different phenomena apparently arise from two distinct dissolution/diffusion processes.

Like for the MMT/ K_2HPO_4 system, for the talc/ K_2HPO_4 system, results for the release of P and K (Fig. 6B) showed two release steps: a fast release in the first 4 hours, reaching 42.3% and 10.3% of K and P total amount loaded, followed by slower release in the remaining period, reaching total release of 60.3% for K and 24.3% for P. Here again, while the K release curve reached a plateau after 500 hours (69.6% of release), the P concentration still increased over the remaining experimental period (744 hours, or 31 days), although the rate was clearly slower.

The comparison of both SSRF efficiencies evidenced that nearly the same amount of K was released after 31 days of contact time with water for both systems while the talc/ K_2HPO_4 retained most of the P. Obviously, both SSRFs continuously released P over time. The absence of a clear relation between K and P concentrations indicates that both species, K^+ and HPO_4^{2-} have different diffusion and retention properties through the inorganic matrices.

The kinetic constant (k) for the release behavior and the release concentration at equilibrium time (mmol/L) of potassium and phosphorus were fitted using the linear form of pseudo-first order, pseudo-second order and intraparticle diffusion models (Table 1) according models used in the literature [29-34].

The intraparticle diffusion kinetic model, the so-called Higuchi model, better described the phosphorus (P) release for both systems (Table 2).

TABLE 1 – MATHEMATIC FORMS OF KINETIC MODELS USED.

Kinetic model	Linear form of model
Pseudo-first order	$\log (q_e - q_t) = \log (q_e) - k_1(t/2.303)$
Pseudo-second order	$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e$
Intraparticle diffusion	$q_t = k_3 \cdot t^{0.5}$

Note: t = time (min), q_e = ion desorbed at equilibrium time, q_t = ion desorbed at time t, k = desorbed rate constant.

The curves were systematically analyzed according the release range points, and the main difference between these two systems was that for the MMT/K₂HPO₄ system the kinetic behavior, according R² and K_d values, was separated into two steps, the first one faster than the second one.

TABLE 2 - KINETIC INTRAPARTICLE DIFFUSION MODEL FOR P NUTRIENT RELEASE.

Milled system	Kinetic parameters	Release curve range		
		All	1° step	2°step
MMT/ K ₂ HPO ₄	Intercept	0.0323	0.0009	0.0921
	K _d (mg/(g min ^{0.5}))	0.0091	0.0241	0.0062
	R ²	0.9735	0.9965	0.9979
talc/ K ₂ HPO ₄	Intercept	0.0452	0.0037	0.0373
	K _d (mg/(g min ^{0.5}))	0.0091	0.0111	0.0094
	R ²	0.9980	0.9823	0.9934

For the talc/K₂HPO₄ system, the fits of the data points taken either over the entire range of time or both steps taken individually, gave satisfactory results. The calculated rate constants, K_d, had the same value (0.0091 – 0.0111 mg/(g.min^{0.5})).

As expected from the experimental data, potassium release presented different kinetic behavior, fitted by a pseudo-second order equation (Table 3). In the case of the MMT/K₂HPO₄ system, modeling over the total, first and second release steps gave satisfactory fits. In this case, when compared, in the first step the K_{II} value was on the order of a hundred times larger than the second step, which is in full agreement with experimental assays. On the other hand, according to the R² value, the kinetic parameters of the talc/K₂HPO₄ system must be considered from the entire release curve range. The experimental value for K release was in total agreement with the calculated values obtained with the overall fit.

TABLE 3 - KINETIC PSEUDO-SECOND ORDER MODEL FOR K NUTRIENT RELEASE.

Milled system	Kinetic parameters	Release curve range		
		All	1° step	2° step
MMT/ K ₂ HPO ₄	K _{II} (min ⁻¹)	0.1589	5.4034	0.0532
	q _e (mg/g)	0.7396	0.5230	0.7615
	R ²	0.9967	0.9911	0.9979
	Experimental q _e (mg/g)		0.7400	
talc/ K ₂ HPO ₄	K _{II} (min ⁻¹)	0.06670	0.7414	0.0168
	q _e (mg/g)	0.7375	0.5437	0.7850
	R ²	0.9965	0.9871	0.9814
	Experimental q _e (mg/g)		0.7200	

3.3. Structural and textural characterizations of residues upon release.

To better understand the release behaviors of both SSRFs and relate them to their chemical, structural and textural properties, solid-state characterization techniques were applied for residue samples after some release assays. The XRD data for the MMT/K₂HPO₄ solid residues (Fig. 7a and b), isolated after release assays at different times, did not display significant structural changes compared to the starting milled product (Fig. 1).

On the contrary, for the talc/K₂HPO₄ mixture, important structural changes were observed after 30 minutes in solution (Fig. 7c). Thin and well-defined diffraction lines appeared, indicating the crystallization of a new phase. These diffraction lines (indicated by *) correspond to K-struvite mineral (MgKPO₄·6H₂O) [35,36]. From 7 days of release (Fig. 7d), the relative intensity ratio in the crystalline phase was affected. Indeed, in the 30° - 35° range the diffraction patterns were very different. The chemical composition of the precipitated phase could be nearly the same, while structural defects or different hydration states could explain these slightly different structural properties. After 31 days (Fig. 7e), the peak intensities were greatly reduced which is attributed to the partial solubilization of the MgKPO₄·6H₂O, evidenced by the K and P release in solution. When talc/K₂HPO₄ was milled,

the amorphous compound produced was able during hydration to form well-crystallized K-struvite which upon solubilization allows the slow release of K, P and Mg, the amount of K^+ released being then dependent on the presence of Mg^{2+} , which counterbalances PO_4^{3-} .

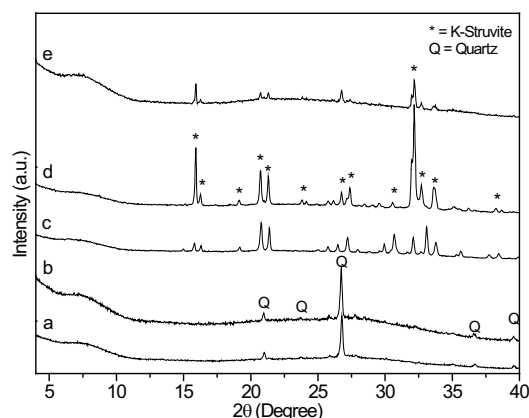


Figure 7 - XRD patterns of MMT/ K_2HPO_4 residues after 30 min (a), MMT/ K_2HPO_4 residues after 31 days (b), talc/ K_2HPO_4 residues after 30 min (c), talc/ K_2HPO_4 residues after 7 days (d) and talc/ K_2HPO_4 residues after 31 days (e). MR = 1:2 and milling times of 9 h and 12 h for MMT and talc, respectively.

On the infrared spectra for both systems' residues after release (Fig. 8), a large band was present centered at 1000 cm^{-1} , similar to the one observed for the precursor clay minerals, characteristic of the Si-O bonds. The shift of this band observed after milling was no longer present, probably due to compound rehydration.

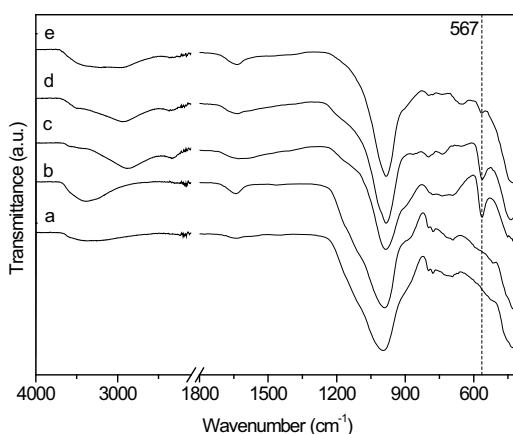


Figure 8 - FTIR spectra of MMT/ K_2HPO_4 residues after 30 min (a), MMT/ K_2HPO_4 residues after 31 days (b), talc/ K_2HPO_4 residues after 30 min (c), talc/ K_2HPO_4 residues after 7 days (d) and talc/ K_2HPO_4 residues after 31 days (e). MR = 1:2 and milling times of 9 h and 12 h for MMT and talc, respectively.

For experiments involving MMT/K₂HPO₄ residues, as shown in the XRD patterns (Fig. 7), no further modification occurred, while for talc/K₂HPO₄ residues (Fig. 8c,d,e), a well-defined band centered at 567 cm⁻¹ appeared, characteristic of phosphate groups, suggesting there were changes in phosphate vibrational modes due to the K-struvite crystallization, as evidenced in the PXRD patterns. After 31 days, the band's relative intensity tended to decrease [37], in good agreement with the element release and K-struvite solubilization.

In order to verify modifications in the chemical environment after release, solid-state NMR experiments were also carried out on different residues. For MMT-based residues, the structural changes observed after milling were retained in the ²⁷Al spectra and ²⁹Si MAS NMR (Fig. 9).

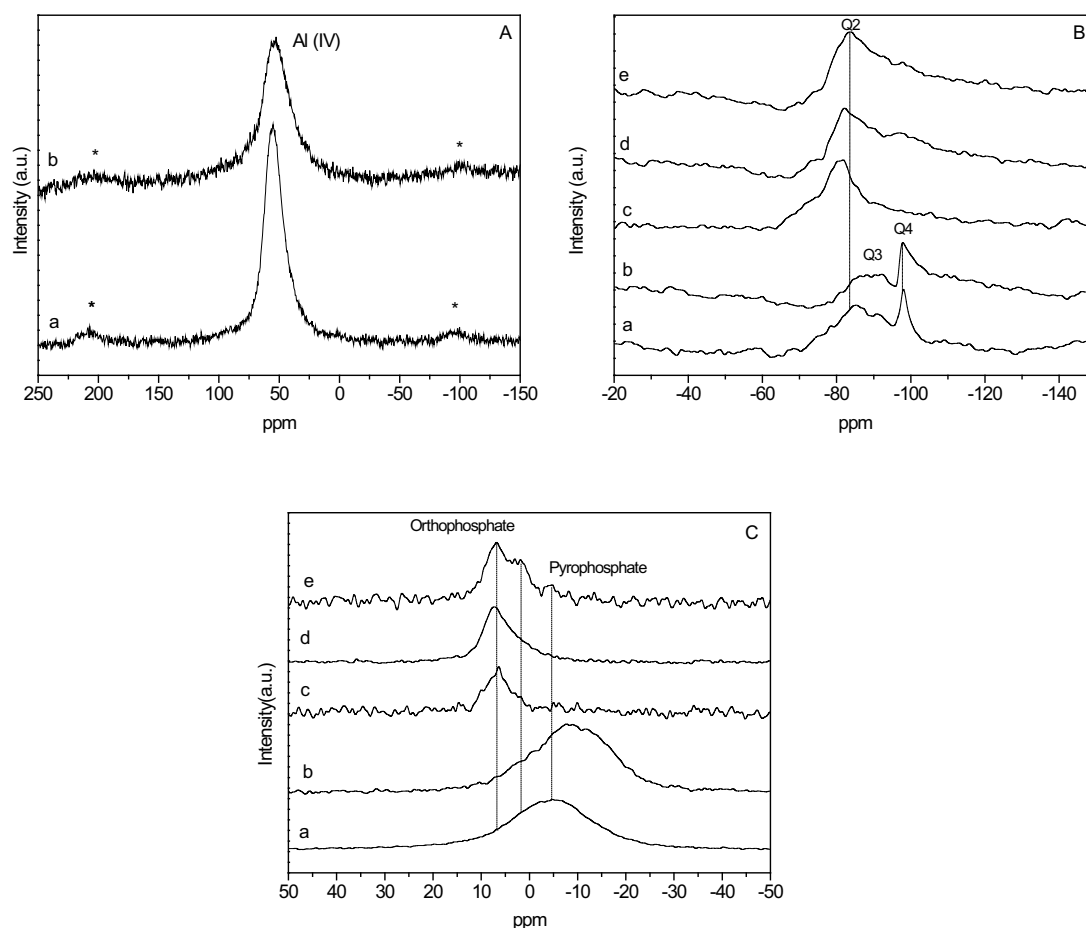


Figure 9 - ²⁷Al MAS NMR (A) and ²⁹Si MAS NMR (B) and ³¹P MAS NMR spectra (C) of MMT/K₂HPO₄ residues after 30 min (a) and after 31 days (b), talc/K₂HPO₄ residues after 30 min (Bc, Cc), after 7 days (Bd, Cd) and after 31 days (Be, Ce).

In particular, the large ^{31}P signal was more displaced, to around $\delta = -10.4$ ppm, after 31 days of release (Fig. 9Cb). On the other hand, for talc-based residues after release assays, the ^{31}P signal is displaced to the orthophosphate-like environment ($\delta = 5.6$ ppm) (Fig. 9Cc and Cd) according to K-struvite formation. Interestingly, at longer times (Fig. 9Ce), the signals between $\delta = 10$ ppm and $\delta = -10$ ppm increased in relative intensity, highlighting the orthophosphate-like environment modification toward monodentate, bidentate and pyrophosphate species [22]. The ^{29}Si signal was unmodified compared to milled SSRF.

Morphological changes after release assays were also investigated by SEM analysis of residues (Fig. 10). As expected based on previous structural analyses, the residues involving MMT/ K_2HPO_4 samples after release assays, even after 31 days, displayed no significant morphologic changes (Fig. 10B).

On the contrary, for the talc/ K_2HPO_4 residues, huge morphological changes were observed compared to the starting milled sample, showing small aggregated particles (Fig. 5E). Indeed, systematically after the release experiments (Fig. 10C), large rod-like crystals with length in the range of tens of micrometers were observed together with much smaller particles, comparable to the starting materials.

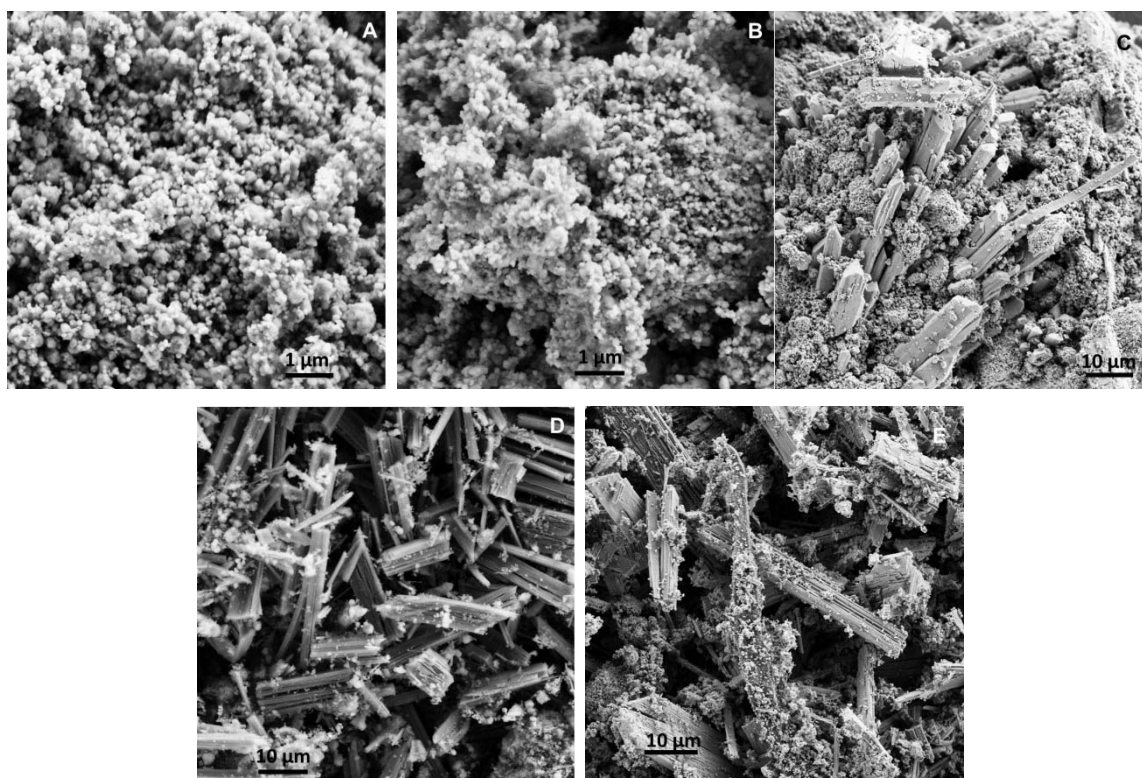


Figure 10 - SEM images of MMT/ K_2HPO_4 residues after 30 minutes (A), 31 days (B) and talc/ K_2HPO_4 residues after 30 minutes (C), 7 days (D) and 31 days (E).

After 7 days (Fig. 10D), these large compact rods started to delaminate, leading to larger rods. After 31 days, the rod like crystals were even more degraded (Fig. 10E).

To get insight into the chemical composition of the different morphologies observed, EDX mapping experiments were performed (Fig. 11), evidencing that the rod-like crystals were mainly composed of K, Mg and P, in good agreement with a K-struvite structure [35].

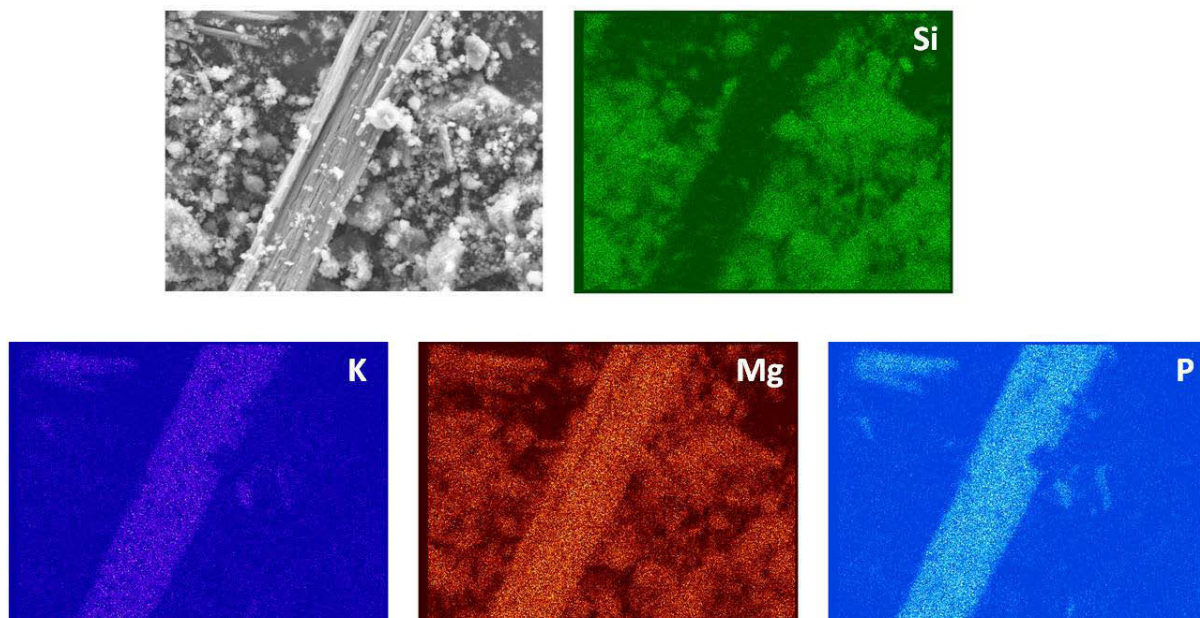


Figure 11- EDX mapping analyses of talc/ K_2HPO_4 residues after 7 days.

Such rod-like crystals are typical of this mineral and further supported by PXRD patterns. Besides this, the content of amorphous nanoparticles, mainly Si and Mg, were associated with talc amorphization. Such difference between the two clay mineral systems' behavior upon release can be correlated with the chemical composition of the starting clay minerals used. Since MMT does not contain as much Mg as talc, K-struvite formation is not favored, leading to a different release mechanism.

4. Conclusions

Considering all the socio-environmental problems caused by the highly soluble fertilizers that are used nowadays in the agriculture, the development of new environmentally friendly product is extremely important to improve the nutrient management. In this study, the design of novel SSRF was investigated by mechanochemical process involving clay minerals (MMT and talc) and K_2HPO_4 as precursor. Based on various characterization data, it was

possible to conclude that each clay mineral has different behavior and reaction mechanism under milling. For both milled systems, the amorphous state is predominant. The kinetics study, mainly for phosphorous and potassium, evidenced a slow-release characteristic behavior, as reported in the literature, i.e., based on two release steps, the first one faster than the second one, which tended to equilibrium. The kinetic modeling showed different models for each element studied. Overall, the talc based systems released K and P slower and in smaller final percentages. Such behavior can be explained by the K-struvite formation in milled talc/K₂HPO₄, as evidenced by the structural characterization of residues after release and promoted by the important amount of Mg into talc precursor. These residues further act as an inorganic reservoir. Fertilizers with slow-release behavior were successfully obtained from both clay mineral systems by this approach, leading to different release mechanisms and kinetic behaviors.

Acknowledgement

This work was supported by CNPq, CAPES and FINEP. The authors also thank CAPES PDSE for the PhD grant and Blaise Pascal University for its financial support.

5. References

- [1] J.A. Camargo, A. Alonso, Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: A global assessment, *Environ. Int.* 32 (2006) 831-849.
- [2] D. Qiao, H. Liu, L. Yu, X. Bao, G.P. Simon, E. Petinakis, L. Chen, Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by starch-based superabsorbent polymer, *Carbohydr. Polym.* 147 (2016) 146-154.
- [3] A. Lateef, R. Nazir, N. Jamil, S. Alam, R. Shah, M.N. Khan, M. Saleem, Synthesis and characterization of zeolite based nano composite: An environment friendly slow release fertilizer, *Microporous Mesoporous Mater.* 232 (2016) 174-183.
- [4] C.F. Yamamoto, E.I. Pereira, L.H.C. Mattoso, T. Matsunaka, C. Ribeiro, Slow release fertilizers based on urea/urea-formaldehyde polymer nanocomposites, *Chem. Eng. J.* 287 (2016) 390-397.

- [5] M. Zhang, B. Gao, J. Chen, Y. Li, A.E. Creamer, H. Chen, Slow-release fertilizer encapsulated by graphene oxide films, *Chem. Eng. J.* 255 (2014) 107-113.
- [6] X. Wang, S. Lü, C. Gao, X. Xu, X. Zhang, X. Bai, M. Liu, L. Wu, Highly efficient adsorption of ammonium onto palygorskite nanocomposite and evaluation of its recovery as a multifunctional slow-release fertilizer, *Chem. Eng. J.* 252 (2014) 404-414.
- [7] L. Xie, M. Liu, B. Ni, X. Zhang, Y. Wang, Slow-release nitrogen and boron fertilizer from a functional superabsorbent formulation based on wheat straw and attapulgite, *Chem. Eng. J.* 167 (2011) 342-348.
- [8] Solihin, Q. Zhang, W. Tongamp, F. Saito, Mechanochemical route for synthesizing KMgPO_4 and NH_4MgPO_4 for application as slow release fertilizers, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49(2010) 2213-2216.
- [9] Solihin, Q. Zhang, W. Tongamp, F. Saito, Mechanochemical synthesis of kaolin- KH_2PO_4 and kaolin- $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ complexes for application as slow release fertilizer, *Powder Technol.* 212(2011) 354-358.
- [10] Q. Zhang, Solihin, F. Saito, Mechanochemical synthesis of slow-release fertilizers through incorporation of alumina composition into potassium/ammonium phosphates, *J. Am. Ceram. Soc.* 92(2009) 3070-3073.
- [11] R. Borges, S. Brunatto, A.A. Leitao, G.S.G. Carvalho, F. Wypych, Solid-state mechanochemical activation of clay minerals and soluble phosphate mixtures to obtain slow-release fertilizers, *Clay Miner.* 50 (2015) 153-162.
- [12] W. Mark Saltzman, *Drug Delivery – Engineering principles for drug therapy*, first ed., Oxford University Press, Oxford, 2001.
- [13] H.K. Shaikh, R.V. Kshirsagar, S.G. Patil, Mathematical models for drug release characterization: a review, *World J. Pharm. Pharm. Sci.* 4 (2015) 324-338.
- [14] S. Minisini, L. Formaggia, Mathematical models and numerical simulation of controlled drug release, in: E. Bernardis, R. Spigler, V. Valente (Eds.), *Series on Advances in Mathematics for Applied Sciences (Applied and Industrial Mathematics in Italy III)*, Rome, 2010, pp. 425-436.
- [15] R. Borges, L.M. Dutra, A. Barison, F. Wypych, MAS NMR and EPR study of structural changes in talc and montmorillonite induced by grinding, *Clay Miner.* 51 (2016) 69-80.

- [16] J. Liao, M. Senna, Thermal behavior of mechanically amorphized talc, *Thermochim. Acta*, 197 (1992) 295-306.
- [17] I. Tkac, P. Komadel, D. Müller, Acid-treated montmorillonites--a study by ^{29}Si AND ^{27}Al MAS NMR, *Clay Miner.* (1994) 29, 11-19.
- [18] R. Lookman, P. Grobet, R. Merckx, W.H.V. Riemsdijk, Application of ^{31}P and ^{27}Al MAS NMR for phosphate speciation studies in soil and aluminium hydroxides: promises and constraints, *Geoderma* 80 (1977) 369-388.
- [19] D. Zhou, J. Xu, J. Yu, L. Chein, F. Deng, R. Xu, Solid-state NMR spectroscopy of anionic framework aluminophosphates: A new method to determine the Al/P ratio, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 2131-2137.
- [20] R. Fernandez, F. Martirena, K.L. Scrivener, The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 113-122.
- [21] P. Wang, D. Yang, J. Hu, J. Xu, G. Lu, Synthesis of SAPO-34 with small and tunable crystallite size by two-step hydrothermal crystallization and its catalytic performance for MTO reaction, *Catal. Today* 212 (2013) 62.e1-62.e8.
- [22] M. Li, P. Mazzei, V. Cozzolino, H. Monda, Z. Hu, A. Piccolo, Optimized procedure for the determination of P species in soil by liquid-state ^{31}P -NMR spectroscopy, *Chem. Biol. Technol. Agric.* (2015) 2-7.
- [23] H. He, J. Duchet, J. Galy, J. Gerard, Grafting of swelling clay materials with 3-aminopropyltriethoxysilane, *J. Colloid Interface Sci.* 288 (2005) 171-176.
- [24] C. Coelho, T. Azais, C. Bonhomme, L.B. Coury, C. Boissière, G. Laurent, D. Massiot, Efficiency of dipolar and J-derived solid-state NMR techniques for a new pair of nuclei $\{^{31}\text{P}, ^{29}\text{Si}\}$. Towards the characterization of Si-O-P mesoporous materials, *C. R. Chim.* 11 (2008) 387-397.
- [25] F. Martin, E. Ferrage, S. Petit, P. Parseval, L. Delmotte, J. Ferret, D. Arseguel, S. Salvi, Fine-probing the crystal-chemistry of talc by MAS-NMR spectroscopy, *Eur. J. Mineral.* 18 (2006) 641-651.
- [26] S. Masse, A. Pisera, G. Laurent, T. Coradin, A solid state NMR investigation of recent marine siliceous sponge spicules, *Miner.* 6 (2016) 1-10.

- [27] M. Veiskarami, M.N. Sarvi, A.R. Mokhtari, Influence of the purity of montmorillonite on its surface modification with an alkyl-ammonium salt, *Appl. Clay Sci.* 120 (2016) 111–120.
- [28] M. Sprynskyy, T. Kowalkowski, H. Tutu, E.M. Cukrowska, B. Buszewski, Adsorption performance of talc for uranium removal from aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 1185-1193.
- [29] K. Riahi, S. Chaabane, B.B Thayer, A kinetic modeling study of phosphate adsorption onto *Phoenix dactylifera* L. date palm fibers in batch mode, *J. Saudi Chem. Soc.* (2013) 1-10.
- [30] S.Y. Yoon, C.G. Lee, J.A. Park, J.H. Kim, S.B. Kim, S.H. Lee, J.W. Choi, Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phosphate adsorption to magnetic iron oxide nanoparticles, *Chem. Eng. J.* 236 (2014) 341-347.
- [31] G. Neupane, R.J. Donahoe, Y. Arai, Kinetics of competitive adsorption/desorption of arsenate and phosphate at the ferrihydrite–water interface, *Chem. Geol.* 368 (2014) 31-38.
- [32] A. Halajnia, S. Oustan, N. Najafi, A.R. Khataee, A. Lakzian, Adsorption–desorption characteristics of nitrate, phosphate and sulfate on Mg–Al layered double hydroxide, *Appl. Clay Sci.* 80–81 (2013) 305-312.
- [33] P.R. Rout, P. Bhunia, R.R. Dash, Effective utilization of a sponge iron industry by-product for phosphate removal from aqueous solution: A statistical and kinetic modeling approach, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 46 (2015) 98-108.
- [34] P.R. Rout, P. Bhunia, R.R. Dash, Modeling isotherms, kinetics and understanding the mechanism of phosphate adsorption onto a solid waste: Ground burnt patties, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 1331-1342.
- [35] S. Graeser, W. Postl, H.P. Bojar, P. Berlepsch, T. Armbruster, T. Raber, K. Ettinger, F. Walter, Struvite-(K), $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, the potassium equivalent of struvite – a new mineral, *Eur. J. Mineral.* 20 (2008) 629-633.
- [36] K. Xu, C. Wang, H. Liu, Y. Qian, Simultaneous removal of phosphorus and potassium from synthetic urine through the precipitation of magnesium potassium phosphate hexahydrate, *Chemosph.* 84 (2011) 207-212.

[37] V. Stefov, B. Soptrajanov, F. Spirovski, I. Kuzmanovski, H.D. Lutz, B. Engelen, Infrared and Raman spectra of magnesium ammonium phosphate hexahydrate (struvite) and its isomorphous analogues. I. Spectra of protiated and partially deuterated magnesium potassium phosphate hexahydrate, J. Mol. Struct. 689 (2004) 1-10.

Mechanochemical conversion of chrysotile/K₂HPO₄ mixtures into potential sustainable and environmentally friendly slow-release fertilizers.

Roger Borges, Marco Tadeu Grassi, Loana Mara Baika, Fernando Wypych*

Department of Chemistry, Federal University of Paraná, Caixa Postal 19032, 81531-980, Curitiba, PR, Brazil.

* Corresponding author: e-mail address: wypych@ufpr.br, fax: +55-41-33613473

Published in Journal of Environmental Management, v 206, 962–970, 2018.

Abstract

Chrysotile fibers pose a threat to public health due to their association relation to respiratory malignant lung disease such as cancer. For this reason, they must be stored and discarded appropriately, including after treatment, which raises costs. In the present study, insoluble chrysotile fibers were milled in solid state with highly soluble K₂HPO₄, destroying both structures, making the chrysotile nontoxic and generating a new material with potential for use as sustainable slow-release fertilizer (SSRF) containing mainly K and P. Based on the mills, milling conditions and chrysotile/K₂HPO₄ molar ratios used, Mg originating from chrysotile fibers reacted with K and P from dibasic potassium phosphate and were transformed into MgKPO₄·H₂O, MgKPO₄·6H₂O and probably a mixture of amorphous SiO₂/MgO. In this study, a zirconia planetary mill and high-energy ball mill were used, both of them produced SSRF. In conclusion, it was possible to synthesize high-value and extremely useful materials for agriculture using a harmful waste. The release rate can be tailored by controlling chrysotile/K₂HPO₄ molar ratios, grinding speed and time, which makes the process even more promising for farming applications.

Key-words: slow-release; solid-state mechanochemical activation; macronutrients; chrysotile; fertilizer.

1. Introduction

Chrysotile, or white asbestos, is a fibrous hydrated magnesium silicate with the ideal formulation Mg₃Si₂O₅(OH)₄, a mineral of the serpentine group whose structure is formed by octahedral brucite-like (Mg(OH)₂) sheets covalently bonded with tetrahedral tridymite-like (SiO₂) sheets, forming nanotubes, which are packed in bundles in the macroscopic fibers (Lafaya et al., 2012; Korytkova et al., 2004; Bales and Morgan, 2004). Chrysotile's use has

been banned in many countries due to the risk to health, since it is linked with lung diseases such as cancer (Korytkova et al., 2004; Donaldson and Tran, 2004; Bernstein et al., 2015; Gualtieri et al., 2009). Products containing chrysotile can release their fibers into the environment when being handled or just by weathering, contaminating the soil, watercourses, animals and the human beings. Considering that chrysotile is used in thousands of different products, including roofing tiles and containers to store drinking water, which need to be replaced periodically, there is a consensus that these materials need to be discarded properly or destroyed.

The literature reports many different methods to destroy or detoxify chrysotile (Spasiano and Pirozzi, 2017). The method combining hydrated oxalic acid and silicates such as tetraethoxysilane (SiH_2O_2), although efficient, takes at least 30 days to complete the reaction (Turci et al., 2007; Valouma et al., 2017). Thermal and hydrothermal treatments are the most efficient and commonly applied methods, but since high temperatures and/or strong acids are used, it is costly and in the last case, the excess acid needs to be neutralized before disposal in the environment (Kusiorowski et al., 2013; Nam et al., 2014; Anastasiadou et al., 2010; Belardi and Piga, 2013). Artificial carbonatization can produce useful nontoxic materials from chrysotile such as hydromagnesite ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2$) and magnesite ($\text{Mg}(\text{CO}_3)$), but, once more, this process requires high temperatures and long treatment times (Radvanec et al., 2013). Mechanochemical activation has also been successfully used to treat some wastes (Li et al., 2017), including chrysotile articles, leading to amorphous inert materials that can be used for other purposes like construction (Plescia et al., 2003; Guo et al., 2010).

Based on this brief description, and concerning about the development of methodologies and products which respect the state of socio-ecological resilience (Farley and Voinov, 2016), the present study aimed to obtain inactive chrysotile fibers to eliminate their toxicity, and also to produce value-added products, specifically a sustainable slow-release fertilizer (SSRF). The mechanochemical method used consists basically of milling chrysotile and K_2HPO_4 mixtures in the solid state, with the objective of producing amorphous and/or crystalline materials, which can slowly release nutrients from insoluble chrysotile (Mg and Si) and from soluble K_2HPO_4 (K and P). Expected products were potassium struvite ($\text{MgKPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) and Dittmarite ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), reported to be possible products from magnesium-containing matrices (Graeser et al., 2008; Borges et al., 2017), as well as being a source of P, K and Mg, essential nutrients for plants in general. To investigate the effects of milling conditions such as chrysotile: K_2HPO_4 molar ratio (MR), milling time and speed and pretreatment processes, the release behavior was systematically studied by an experimental design and the residual materials were analyzed after contact with water, using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-OES).

The samples were also characterized by several instrumental techniques, like X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), selected area electron diffraction (SAED) and thermogravimetric analysis (TGA).

2. Materials and methods.

K_2HPO_4 was purchased from Neon Química – Brazil (99%) and chrysotile fiber with length below 2.0 mm (SAMA7ML) (idealized formula – $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$) was donated by SAMA S/A – Minerações Associadas (Minaçu - GO, Brazil). As already described (Wypych et al., 2005), the chrysotile used presents some contamination as talc ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) and iron oxides (goethite, hematite) mainly magnetite (Fe_3O_4).

Two types of mills were used, the first one (Z mill) (Table 1) a planetary Fritsch Pulverisette 2, consisting of a zirconium vessel with 10.5 cm diameter and zirconium disk attached to the mill by an attachment rod, working at a fixed speed of 70 rpm.

TABLE 1 - 2^3 EXPERIMENTAL DESIGN FOR THE Z MILL.

Sample code	Levels			Conditions		
				Pretreatment (h)*	Milling time (h)	MR**
ZC1	-	-	-	6	6	1:2
ZC2	+	-	-	12	6	1:2
ZC3	-	+	-	6	12	1:2
ZC4	+	+	-	12	12	1:2
ZC5	-	-	+	6	6	2:1
ZC6	+	-	+	12	6	2:1
ZC7	-	+	+	6	12	2:1
ZC8	+	+	+	12	12	2:1
ZCCP	0	0	0	9	9	1:1

* Chrysotile grinding in 10 mL of double distilled water; ** Chrysotile: K_2HPO_4 molar ratio; ZCCP - Central point.

The second investigated mill, (HE Mill) (Table 2) was a Fritsch Pulverisette high-energy ball mill, with a 250 ml agate bowl containing 15 agate balls with 10 mm diameter. In the Z mill, the pretreatment time (6, 9 or 12 h), milling time (6, 9 or 12 h) and molar ratios (MR) (chrysotile: K_2HPO_4 - 1:2, 1:1 or 2:1) were investigated according to a 2^3 experimental design with central point (ZCCP), evaluated in triplicate. The pretreatment consisted of previous chrysotile milling in 10 ml of double distilled water and then drying. This process facilitates the disaggregation the chrysotile bundles into fibers or occasionally single fibrils (nanotubes).

TABLE 2 - 2³ EXPERIMENTAL DESIGN FOR THE HE MILL.

Sample code	Levels			Conditions		
				Milling time (h)	Rotation (rpm)	MR*
HEC1	-	-	-	6	200	1:2
HEC2	+	-	-	12	200	1:2
HEC3	-	+	-	6	600	1:2
HEC4	+	+	-	12	600	1:2
HEC5	-	-	+	6	200	2:1
HEC6	+	-	+	12	200	2:1
HEC7	-	+	+	6	600	2:1
HEC8	+	+	+	12	600	2:1
HECCP	0	0	0	9	400	1:1

* Chrysotile:K₂HPO₄ molar ratio; HECCP - Central point.

In the HE mill, the milling time (6, 9 or 12 h), rotation (200, 400 or 600 rpm) and molar ratio (chrysotile:K₂HPO₄ - 1:2, 1:1 or 2:1) were also investigated according to a 2³ experimental design with the central point, evaluated in triplicate (HECCP).

Subsequent to the milling process, some samples, free of chrysotile fibers (ZC2 and HEC4), were treated in solid state at 100 °C for 6 h in a laboratory oven to investigate the possibility of maximizing the crystalline phases to help the characterization.

The X-ray diffraction (XRD) measurements were performed using a Shimadzu XRD-6000 diffractometer, with CuK α radiation source of $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, current of 30 mA and tension of 40 kV. The samples were placed in silica glass sample holders. The diffraction patterns were acquired using 2 theta degrees, with a dwell time of 2° min⁻¹ and step of 0.02 degrees. The scanning electron microscopic (SEM) images were obtained using a Cambridge Scan 360 SEM operating at 1 kV and a Zeiss supra 55 FEG-VP operating at 3keV. For these observations, the samples were mounted on conductive carbon adhesive tabs and submitted to gold sputtering. Thermogravimetric analysis (TGA) was performed with a 4000 TGA Perkin Elmer equipment, using 150 μ L alumina crucibles and a temperature ramp of 10°C/min at a synthetic air flow of 35 mL/min, in the temperature range of 25° C-1000 °C. Transmission electron microscopy (TEM) and selected area electron diffraction were performed by depositing the sample material on a 3mm Formvar coated copper grid in a JEOL JEM EX-II microscope, at 80 kV. Gold was used as internal standard for indexation of the samples.

The release studies were performed to verify the influence of the grinding conditions using 25 mg of each sample in 10 ml of deionized water, where initial tests were performed

at 1 and 168 h release and the percentage release between these two assays was also considered. As already mentioned, to quantify the nutrient release, the ICP-OES technique was used. The spectrometric determinations were carried out in a Thermo Scientific simultaneous axial view ICP-OES spectrometer (model iCAP 6500) and the Thermo iTeVa Analyst version 1.2.0.30 program was used for data treatment. The operating conditions are shown in Table 3. Gas argon was supplied by White Martins, with purity of 99.998%, and was previously purified in an appropriate filter system.

A stock reference solution containing 1000 mg L⁻¹ of P (Specsol®) and also stock reference solution containing 1000 mg L⁻¹ of the analytes K and Mg (AccuStandard) were used to compose the multi-elemental standard solutions used for calibration, in the concentration range from 0.01 to 2.0 mg L⁻¹ of the analytes in 1.0% v/v HNO₃.

TABLE 3 - CHARACTERISTICS AND OPERATING CONDITIONS USED FOR ANALYSIS BY ICP-OES.

Parameter	Characteristics
Radiofrequency	40 MHz
Radiofrequency power	1150 W
Plasma gas flow	12.0 L min ⁻¹
Auxiliary gas flow	1.0 L min ⁻¹
Gas flow in the nebulizer	0.7 L min ⁻¹
Torch	Quartz for axial view
Nebulizer	Concentric
Replicates	3
Analytical lines	K (I): 766,490 nm; Mg (II): 280,270 nm P (I): 213,618 nm

(I) Atomic line, (II) Ionic line.

3.1 Results and discussion of precursors and samples characterization.

For the Z mill, most of the samples (Fig. 1A) showed an amorphous profile after milling, but in some of them (especially samples ZC5 to ZC7, with lower chrysotile:K₂HPO₄ MR), basal diffraction peaks of residual chrysotile were still present, indexed as (002) and (004). None of the samples indicated the presence of crystalline K₂HPO₄, suggesting structural collapse.

For the Z mill, the chrysotile pretreatment did not have a direct influence on the amorphization of the ground mixtures. However, it is worth noting that this is a fundamental

instrumental step, since it allows the previous disaggregation of the chrysotile bundles into fibrils. The absence of chrysotile diffraction peaks was observed only for the samples ZC2, ZC3, ZC4 and ZC8. Except for ZC8, all these samples had high chrysotile: K_2HPO_4 MR (1:2). Also for the Z mill and the samples with molar ratio of 1:2 (ZC1 to ZC4), an emergent series of broad diffraction peaks in the region of 20 to 35 ° (in 2 θ) was observed, indicating the presence of other compounds, probably goethite (Gt) (Maneck et al., 2006), hematite (Ht) (Pradhan et al., 2012) or even complex structures of hornblende (Hr). As in all samples, the K_2HPO_4 structure was destroyed only in the presence of chrysotile. We believed that potassium salt acts as an abrasive agent, facilitating amorphization of the matrix. Using low milling or activation times, apparently there is not enough energy to destroy the crystalline structure of chrysotile, as indicated by comparing samples ZC1 and ZC5 with ZC7.

In the X-ray diffraction patterns obtained for the HE mill (Fig. 1B), it was possible to verify in samples HEC 6 to 8 (i.e., without pretreatment in water) the formation of potassium struvite ($MgKPO_4 \cdot 6H_2O$) (Graeser et al., 2008; Xu et al., 2011). On the other hand, the chrysotile structure was partially retained due to the lower MR. Potassium struvite is used as fertilizer, as a source of Mg, K and P, and has no toxicity to human beings, making this treatment a sustainable and ecologically correct alternative for recycling chrysotile.

Therefore, amorphization of chrysotile and K_2HPO_4 is strongly influenced first by the MR, favored by the excess of K_2HPO_4 , and then by the milling speed, as observed by comparing samples HEC1 and HEC2 (200 rpm) with HEC3 and HEC4 (600 rpm) and HEC5 and HEC6 (200 rpm) with HEC7 and HEC8 (600 rpm).

The last two samples, including the obtained in the central point (HECCP) showed crystalline material (just by mechanochemical activation), which can be attributed to formation of a dittmarite (D) type structure - $MgKPO_4 \cdot H_2O$. This structure is often associated with potassium struvite type structures ($MgKPO_4 \cdot 6H_2O$) and also newberyite ($Mg(PO_3OH) \cdot 3H_2O$). The formation of dittmarite is preferred for rapid reactions, but in the presence of excess water and at room temperature it can be converted to struvite (Zhenyu et al., 2012; Koleva, 2005; Sarkar, 1991; Koleva et al., 2011; Koleva et al., 2014; Zhao et al., 2016).

For ZC2 sample submitted to thermal treatment at 100 °C, improvement of the potassium struvite crystallinity was observed (Fig. 1C). The Gt, Ht and Hr phases present in the milled sample (at 27 - 29 ° (in 2 θ)), they are probably masked by the potassium struvite crystalline formation after the thermal treatment. HEC4 did not show any effect, having a very similar XRD pattern (Fig. 1C).

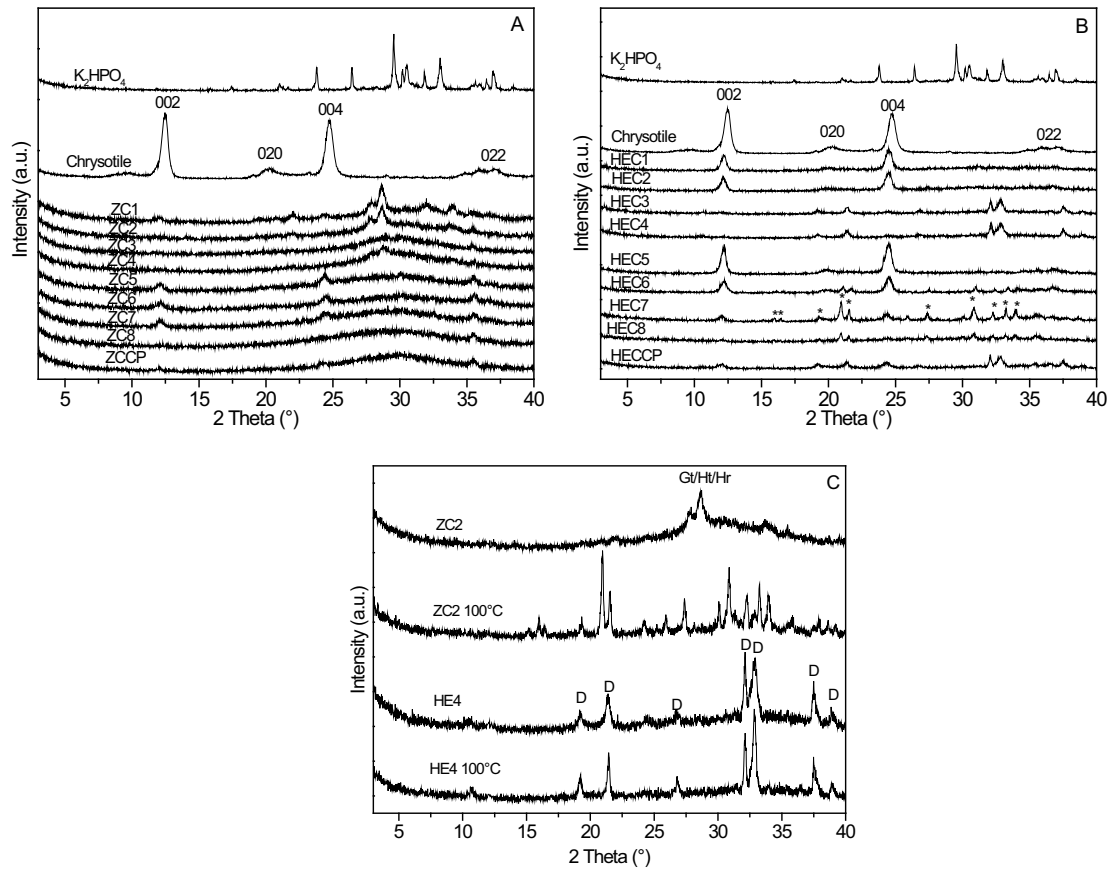


Figure 1 - X-ray diffraction patterns of chrysotile/ K_2HPO_4 system milled in the Z mill (A), HE mill (B) and ZC2 or HEC4 samples treated at 100 °C (C). * - K struvite; Gt – Goethite; Ht – Hematite; Hr – Hornblende; D – Dittmarite.

The SEM image of chrysotile (Fig. 2A) shows the characteristic fibrous structures (Zhao et al., 2016; Modica et al., 1984), where the micrometric bundles are composed of nanometric fibers.

The SEM image of K_2HPO_4 (Fig. 2B) shows compact crystals. In ZC1, 2 and 3 (Fig. 2C-E), the characteristic fibers of the chrysotile structure are absent and the structures consist of an aggregation of small particles in an open network with some aggregated particles, which can indicate the formation of Hr structures, or even Gt, Ht and poorly crystallized potassium struvite. These structures originate from the magnetite, present as impurity.

These results are consistent with the XRD results (Fig. 1A). As also attested by EDX (not shown), the submicrometric particles forming white areas around the agglomerates consist basically of amorphous silica, which is understandable since the other elements (Mg, P and K) were consumed to form potassium struvite and/or dittmarite.

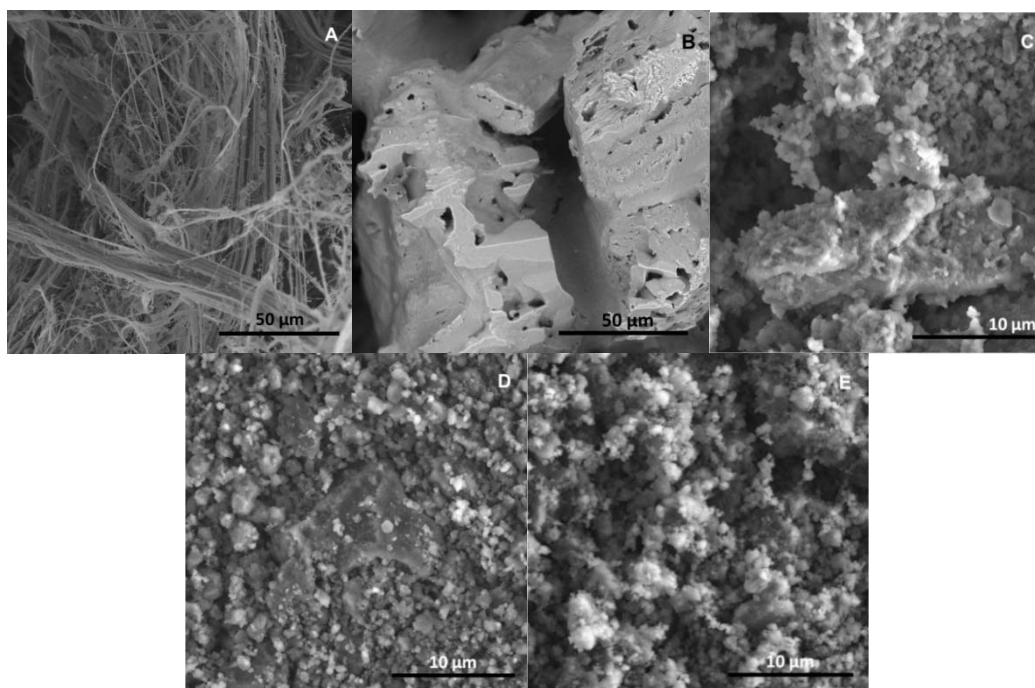


Figure 2 - SEM images of chrysotile (A), K₂HPO₄ (B), samples ZC1 (C), ZC2 (D), ZC3 (E), respectively.

In the SEM images obtained from the sampled from the HE mill, different behavior is observed (Fig. 3). HEC4 (Fig. 3A,A') shows plate-like morphology, not characteristic of chrysotile or K₂HPO₄. This morphology can be attributed to the formation of dittmarite (Zhenyu et al., 2012; Koleva et al., 2011; Koleva et al., 2014; Zhao et al., 2016). For all other samples analyzed by SEM, the presence of chrysotile fibers is evident, although in low concentrations. In addition, the images of HEC7 reveal large crystals, which can be attributed to potassium struvite (indicated by an *), and to a lesser extent, to the same small plates described for HEC4, characteristic of dittmarite, besides some isolated chrysotile fibers (Fig. 3C'), the same as for HEC8 (Fig. 3D).

In the thermogravimetric curves (Fig. 4), the most noteworthy observation is that the samples processed in the Z mill (Fig. 4A), underwent smaller mass loss (around 20%) than those ground in the HE mill (Fig. 4B) (around 30-35%), indicating that the former samples' structure was more thoroughly destroyed. This was also observed in the XRD (Fig. 1) and SEM results (Fig. 2 and 3). The chrysotile TGA trace shows three major mass loss events, the first at 100 °C (1.5%), associated with the removal of physically adsorbed water, then an event attributed to chrysotile impurities, such as talc (Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂) (4.46% at 450 °C), and the thermal dehydroxylation event in the region of 600-700 °C (21.03% at 1000 °C) (Fig. 4). The theoretical mass loss value of 13% (leading to the formation of Mg₂SiO₄ and SiO₂) is different from the experimentally observed value for the dried base at 500 °C (17.4%),

probably due to the presence of talc as a natural contaminant (Wypych, et al., 2003). The amount of talc in chrysotile is variable due to regional metamorphism, contact metamorphism or hydrothermal processes.

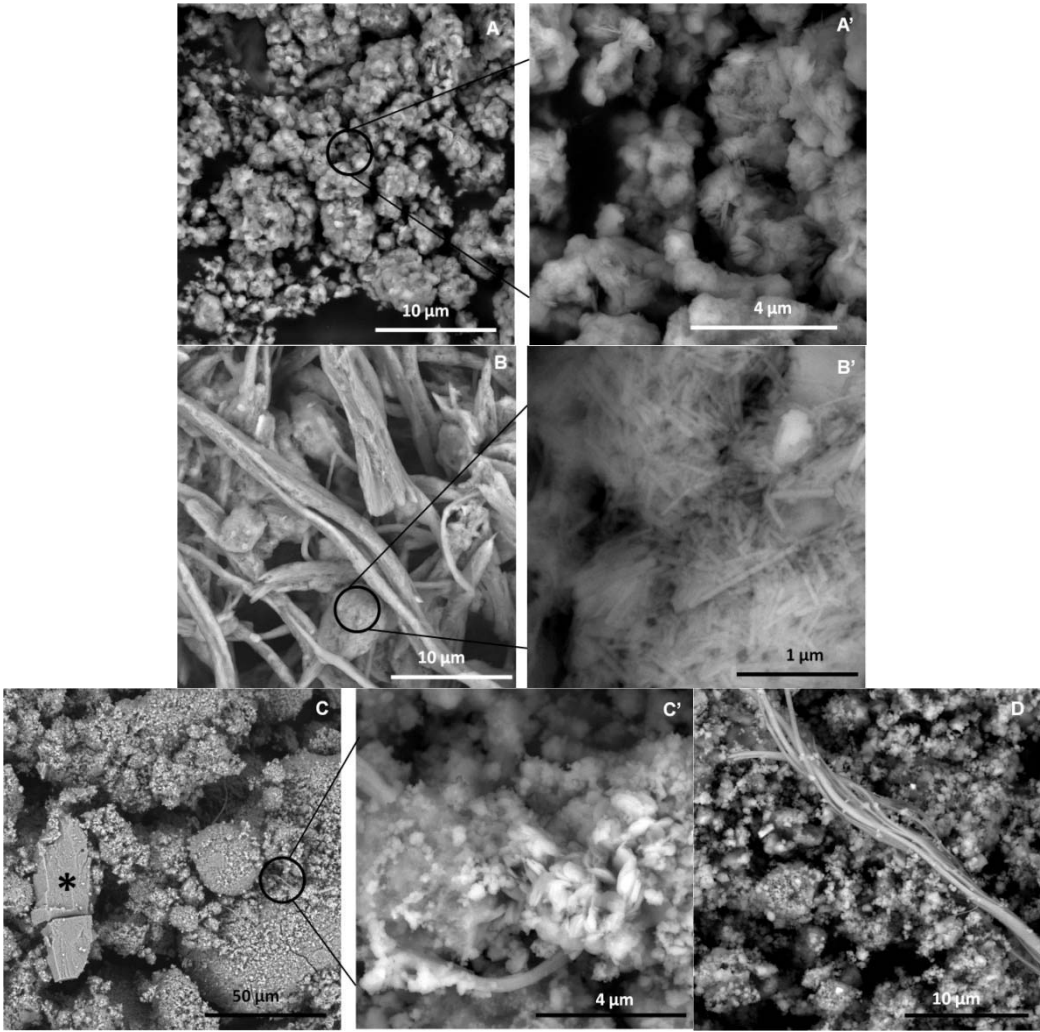


Figure 3 - SEM images of HEC4 (A,A'), HEC6 (B,B'), HEC7 (C,C') and HEC8 (D), respectively. K-Struvite indicated by an *.

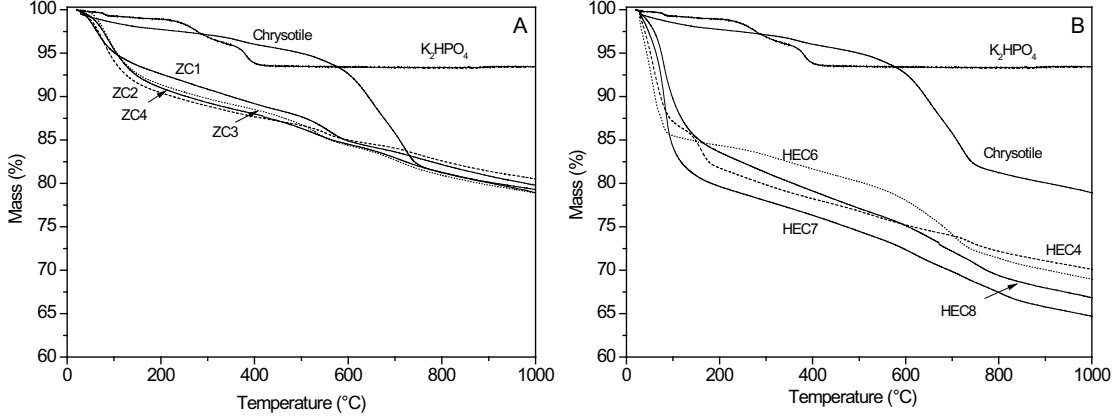


Figure 4 - Thermogravimetric (TGA) curves of samples ground in Z mill (A) and HE mill (B).

K_2HPO_4 also shows a first water removal step and then two other steps related to thermal dehydroxylation. The theoretical value for the decomposition of anhydrous K_2HPO_4 into $K_4P_2O_7$ is 3.79%, relatively far from the value found for the dried at 180 °C (5.7%), possibly due to the presence of contaminants like $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$. The samples from the Z mill (Fig. 4A) did not show thermal decomposition behavior characteristic of reagents, indicating the structure was destroyed. Two or three main steps are observed, the first one refers to the elimination of physically adsorbed water (around 150 °C), with the other step(s) possibly involving the decomposition of potassium struvite (~ 20% for all samples at 1000 °C).

Most of the samples ground using the HE mill (Fig.4B) presented the chrysotile thermal dehydroxylation event, as well the chrysotile structure identified by XRD and the fibers identified by SEM. The characteristic moisture of the milled samples varied between 14.7% and 19.1% (at 150 °C). Interestingly, HEC4 does not present a pronounced thermal dehydroxylation event of chrysotile, but does present an event at 180 °C (17.7%), which is not observed for any other samples. Since this was observed by XRD and SEM, we assume that the different thermal decomposition behavior is attributed to the dehydration of dittmarite formed during the mechanochemical reaction ($MgKPO_4$) (Koleva et al., 2014; Kongshaug et al., 2000).

3.2 Results and discussion of kinetic study

In the kinetic study involving the samples produced in both mills, the samples from the Z mill show slower release behavior than those from the HE mill, but all samples have characteristic slow release behavior. For the Z mill samples, no clear influence can be observed on slow release behavior by the destruction of the chrysotile fibers, but for HE mill the samples free of chrysotile (HC3 and HC4, dittmarite formation) or others with low concentration of chrysotile (HEC7 and HEC8, K-struvite formation) present slower release behavior too.

In the samples from both mills, as expected, the amount of nutrients released increased with longer contact with the solution, from 1 to 168 h (Fig. 5A,B and Fig. 6 A,B). The release of potassium from ZC3 and ZC4 after 1 h was 24.6% (ZC3) and 17.0% (ZC4), while after 168 h it was 55.2% (ZC3) and 55.1% (ZC4). The same occurred for phosphorus: 10.2% (ZC3) and 7.2% (ZC4) after 1 h and 26.8% (ZC3) and 27.5% (ZC4) after 168 h, respectively.

In all cases, the slow release of phosphorus and potassium is clearly observed. On the other hand, magnesium has different behavior, where the release is very slow and did not behave like a SRF.

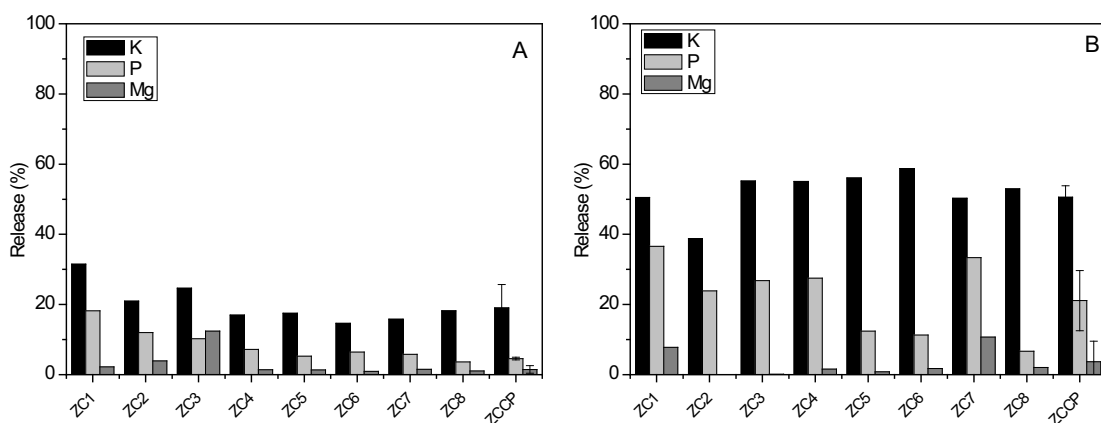


Figure 5 - Release of nutrients after 1 h (A) and 168 h (B) for Z mill.

In the case of the HE mill (Fig. 6A,B), the slow release behavior of K and P was also observed, even though the percentages of nutrient release after in 1 h and 168 h were higher than for the Z mill. With increasing speed of the HE mill grinding, the amounts of nutrients released decreased (accentuating the slow release character), considering the release of K and P, the molar ratio 1:2 presented the best results (samples HEC3 and HEC4), except for HEC8, which presented much slower P release, probably due to the formation of compounds with extremely low solubility.

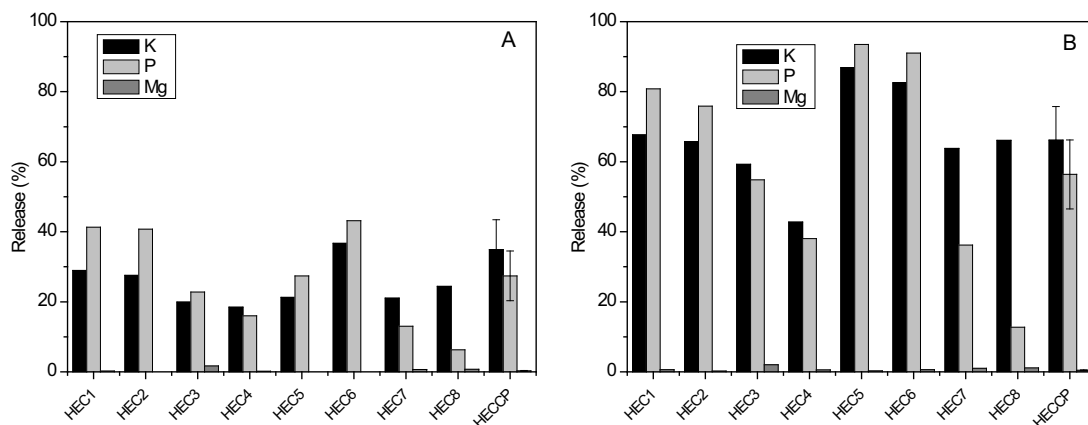


Figure 6 - Release of nutrients after 1 h (A) and 168 h (B) for HE mill.

As discussed, some samples (HEC 6-8) showed formation of potassium struvite using MR of 2:1, but the lower phosphate ratio in these systems did not lead to total amorphization of chrysotile structure. HEC3 and HEC4 should be viewed as having commercial potential, since just by mechanochemical activation it was possible to produce dittmarite ($\text{MgKPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), a nontoxic source of K, P and Mg, which in these samples exhibited characteristic slow release behavior. Additionally, they did not present chrysotile fibers.

The potassium release for HEC3 and HEC4 after 1 h was 19.9% (HEC3) and 18.5% (HEC4), respectively and after 168 h it was 59.3% (HEC3) and 42.8% (HEC4). The same pattern was observed for phosphorus: 22.8% (HEC3) and 16.0% (HEC4) after 1 h and 54.8% (HEC3) and 38.0% (HEC4) after 168 h, respectively.

The silicon concentration in the solution was also evaluated, but as expected, the release in water was close to zero. Nevertheless, there was some evidence that the residual SiO₂ nanoparticles delay the solubilization of the evaluated elements, accentuating the slow-release character. It should be considered that under acidic conditions, silicon can also be released, which is an important nutrient for many plants in the form of H₄SiO₄. It is designated by the Association of American Plant Food Control Officials as a “beneficial substance” (Tubana et al., 2016). It can be seen that by this method, different fertilizers with programmed release actions (important to farmers) can be formulated, adaptable to crops with different growing season lengths.

3.3 Results and discussion of solid residues after release essays

After the release assays, some residues were dried and characterized by XRD, SEM and TEM, especially for milled samples that did not present chrysotile fibers or show K-struvite and dittmarite formation. For the solid residues of ZC1 and ZC2 (Fig. 7A), an increase of crystallinity with increasing release time was observed. The longer contact with water allows the formation of well crystallized potassium struvite, as does the thermal treatment described (Fig. 1C). In the case of solid residues produced in the HE mill, HEC4 (Fig.7B) after 1 h of release testing presented the same X-ray diffraction profile (dittmarite) as observed for the milled sample, but after 7 days potassium struvite was formed.

The conversion of dittmarite into potassium struvite and vice versa has been reported in the literature to be dependent on reactive environmental variables, such as reaction rate, pressure, reagent concentration, amount of water in the medium, temperature, etc. For HEC7 and HEC8, as expected, the chrysotile structure remained unchanged and the intensities of the potassium struvite peaks decreased markedly, a consequence of the solubilization of this material in water.

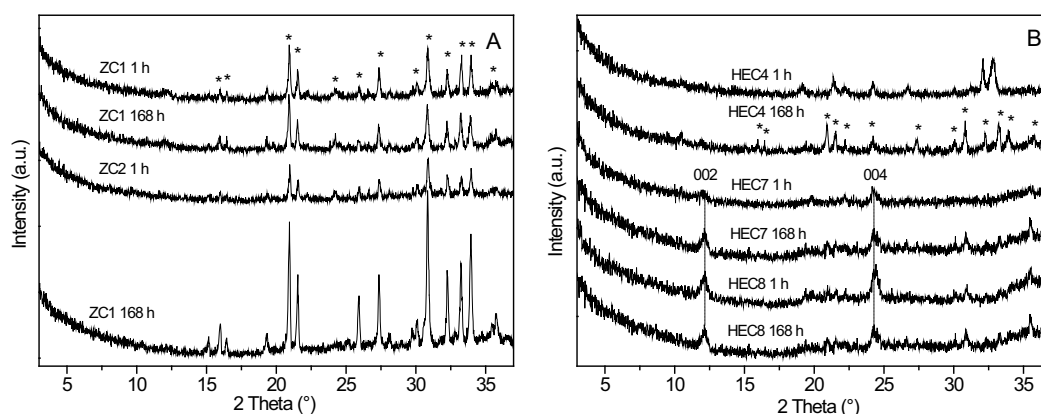


Figure 7 - XRD patterns of solid residues for Z mill (A) and for HE mill (B).* - K-Struvite; 002 and 004 indicate the basal peaks of chrysotile.

In the SEM images of the ZC2 residues (Fig. 8A,A'), two distinct morphologies were found: large crystals, attributed to potassium struvite (*), as shown in the XRD data, and another morphology, similar to a predominantly amorphous kneaded paper sheet, composed basically of silicon and magnesium.

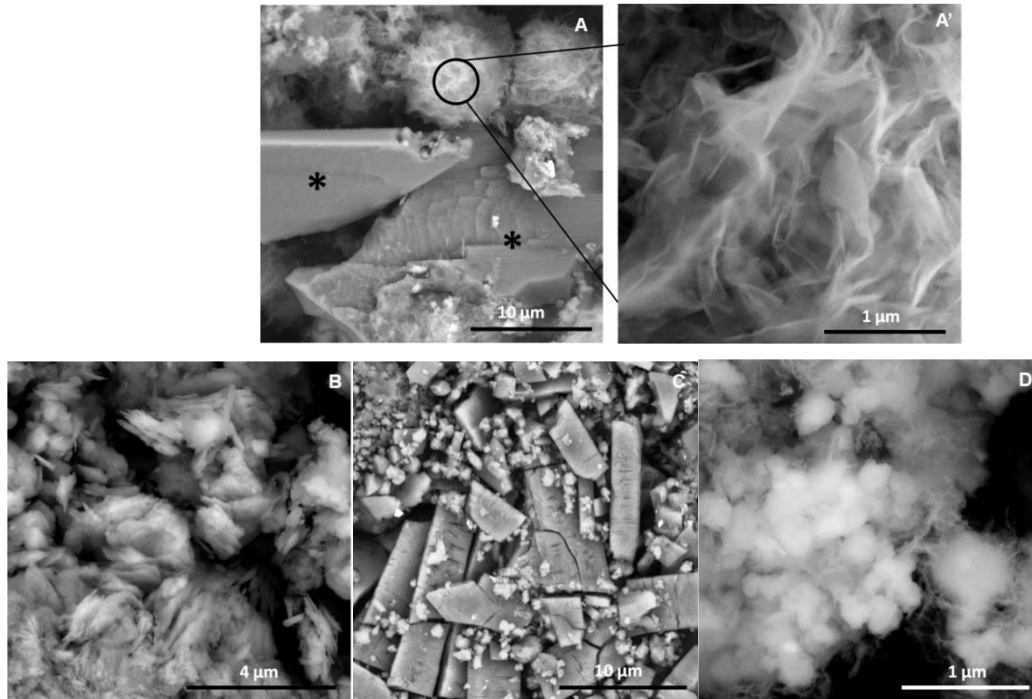


Figure 8 - SEM images of solid residues of ZC2 after 168 h of release (A, A'); HEC4 after 1 h (B) and after 168 h of release (C); HEC8 after 168 h of release (D). K-Struvite indicated by an *.

In the HEC4 images (Fig. 8B,C), the maintenance of small dittmarite plates after 1 h of release and then formation of potassium struvite after 7 days of release is clearly observed. Residues of HEC8 (Fig. 8D) after 7 days of release were also characterized by SEM, showing the chrysotile fibrils, as also indicated by XRD. Chrysotile fibers were observed in samples using a MR of 2:1 since there was not enough phosphate salt to convert chrysotile to $MgKPO_4 \cdot H_2O$, $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ and SiO_2/MgO from the mechanochemical activation. But using a MR of 1:2, the formation of the described products was preferential.

As a complement to what was already observed, HEC4 residue at 1 h (Dittmarite) was also characterized by MET and selected area electron diffraction (SAED) (Fig. 9). The results were strongly correlated with the XRD data (Fig. 1 and Table 4).

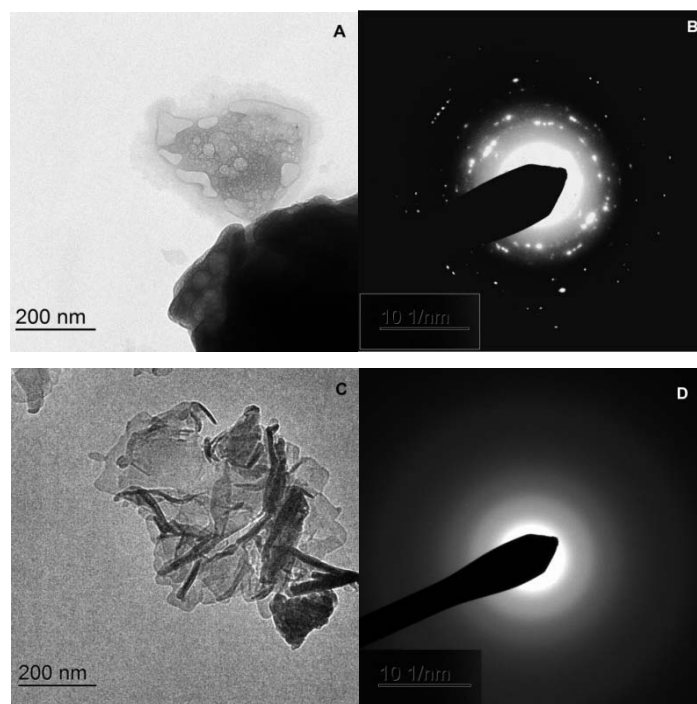


Figure 9 - TEM images (A,C) and SAED spectra (B,D) for the sample HEC4 after 1 h of release.

The material observed in the Z-mill residues, identified mainly as SiO₂ and to a lesser extent as MgO, was also investigated by MET/SAED (Fig. 9C,D). The results showed an amorphous profile, in accordance with the XRD data. Amorphous silica can also be obtained by selective long-term acid leaching of octahedral magnesium sheets from chrysotile structures (Wypych et al., 2005).

TABLE 4 – INTERPLANAR DISTANCES OF DITTMARITE OBTAINED BY DRXP AND SAED (*).

d (Å) XRD	2θ (XRD)	d (Å) SAED
2.32	38.9	2.32
2.79	32.1	2.76
3.33	26.8	3.03
4.62	19.2	4.51

* Data obtained from Figure 9B.

4. Conclusion

This study demonstrated the destruction of the chrysotile structure and consequently reduction and/or elimination its hazardous substances, aggregating value to the resulting residues when the milling activation is performed in the presence of K₂HPO₄. Several

parameters, using two different mills, were investigated (milling times, activation times, mill speed and chrysotile:K₂HPO₄ molar ratios).

We observed that different products were obtained (dittmarite and potassium struvite, magnesium phosphates with different amounts of water) from the same precursors (insoluble chrysotile and soluble K₂HPO₄) just by changing the mechanochemical activation parameters.

The release tests conducted in water showed that even in the presence of residual chrysotile from the milling process, it is possible to observe a slow release behavior of potassium, phosphorus and magnesium and absence of silicon release, at least not in double distilled water. This feature enables the use of the products formed as slow and sustainable release fertilizers (SSRF).

Consequently, considering these data, it is possible to synthesize nontoxic and extremely useful materials for agriculture using a relatively cheap mechanochemical process from mixtures of chrysotile and potassium mono-hydrogen phosphate. The process can form amorphous and/or crystalline slow-release fertilizers, both products with great added-value from the economic and environmental standpoints. Furthermore, the release rate can be easily tailored to suit the growing cycles of many crops.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge the Brazilian research agencies CNPq, CAPES, FINEP and the project Nennan (Fundação Araucária/CNPq) for financial support of this work, and UFPR/Chemical Engineering Department for the TGA measurements. RB also thanks CAPES PDSE for the PhD grant.

References

- Anastasiadou, K., Axiotis, D., Gidaracos, E., 2010. Hydrothermal conversion of chrysotile asbestos using near supercritical conditions. *J. Hazard. Mater.* 179, 926-932.
- Bales, R.C., Morgan, J.J., 1985. Surface charge and adsorption properties of chrysotile asbestos in natural waters. *Environ. Sci. Technol.* 19, 1213-1219.
- Belardi, G., Piga, L., 2013. Influence of calcium carbonate on the decomposition of asbestos contained in end-of-life products. *Thermochim. Acta* 573, 220–228.
- Bernstein, D.M., Rogers, R.A., Sepulveda, R., Kunzendorf, P., Bellmann, B., Ernst, H., Creutzenberg, O., Phillips, J.I., 2015. Evaluation of the fate and pathological response in the lung and pleura of brake dust alone and in combination with added chrysotile compared to crocidolite asbestos following short-term inhalation exposure. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 283, 20-34.

- Borges, R., Prévot, V., Forano, C., Wypych, F., 2017. Design and kinetic study of sustainable potential slow-release fertilizer obtained by mechanochemical activation of clay minerals and potassium monohydrogen phosphate. *Ind. Eng. Chem. Res.* 56, 708-716.
- Donaldson, K., Tran, C.L., 2004. An introduction to the short-term toxicology of respirable industrial fibres. *Mutation Res.* 553, 5-9.
- Farley, J., Voinov, A., 2016. Economics, socio-ecological resilience and ecosystem services. *J. Environ. Manag.* 183, 389-398.
- Graeser, S., Postl, W., Bojar, H.P., Berlepsch, P., Armbruster, T., Raber, T., Ettinger, K., Walter, F., 2008. Struvite-(K), $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, the potassium equivalent of struvite – a new mineral. *Eur. J. Mineral.* 20, 629-633.
- Gualtieri, A.F., Mangano, D., Gualtieri, M.L., Ricchi, A., Foresti, E., Lesci, G., Roveri, N., Mariotti, M., Pecchini, G., 2009. Ambient monitoring of asbestos in selected Italian living areas. *J. Environ. Manag.* 90, 3540-3552.
- Guo, X., Xiang, D., Duan, G., Mou, P., 2010. A review of mechanochemistry applications in waste management. *Waste Manag.* 30, 4-10.
- Koleva, V., Stoyanova, R., Zhecheva, E., 2014. Dittmarite precursors for structure and morphology directed synthesis of lithium manganese phospho-olivine nanostructures. *Cryst. Eng. Comm.* 16, 7515-7524.
- Koleva, V., Zhecheva, E., Stoyanova, R., 2011. Facile synthesis of LiMnPO_4 olivines with a plate-like morphology from a dittmarite-type $\text{KMnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ precursor. *Dalton Trans.* 40, 7385-7394.
- Koleva, V.G., 2005. Metal–water interactions and hydrogen bonding in dittmarite-type compounds $\text{M}'\text{M}''\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}' = \text{K}^+, \text{NH}_4^+$; $\text{M}'' = \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$): Correlations of IR spectroscopic and structural data. *Spectrochim. Acta Part A* 62, 1196-1202.
- Kongshaug, K.O., Fjellvag, H., Lillerud, K.P., 2000. Synthesis and ab-initio structure determination of organically templated magnesium phosphates from powder diffraction data. *J. Mater. Chem.* 10, 1915-1930.
- Korytkova, E.N., Maslov, A.V., Pivovarova, L.N., Drozdova, I.A., Gusarov, V.V., 2004. Formation of $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ nanotubes under hydrothermal conditions. *Glass Phys. Chem.* 30, 51-55.
- Kusiorowski, R., Zaremba, T., Piotrowski, J., Gerle, A., 2013. Thermal decomposition of asbestos-containing materials. *J. Therm. Anal. Calorim.* 113, 179-188.
- Lafaya, R., Montes-Hernandez, G., Janots, E., Chiriac, R., Findling, N., Toche, F., 2012. Mineral replacement rate of olivine by chrysotile and brucite under high alkaline conditions. *J. Cryst. Growth* 347, 62-72.

- Li, X., Lei, Z., Qu, J., Li, Z., Zhou, X., Zhang, Q., 2017. Synthesizing slow-release fertilizers via mechanochemical processing for potential recycling the waste ferrous sulfate from titanium dioxide production. *J. Environ. Manag.* 186, 120-126.
- Manecki, M., Bogucka, A., Bajda, T., Borkiewicz, O., 2006. Decrease of Pb bioavailability in soils by addition of phosphate ions, *Environ. Chem. Lett.* 3, 178–181.
- Modica, G., Giuffrè, L., Montoneri, E., Wendt, H., Hofmann, H., 1984. Polyvinylpyridine-divinylbenzene and asbestos composites. *Polym.* 25, 1513-1522.
- Nam, S.N., Jeong, S., Lim, H., 2014. Thermochemical destruction of asbestos-containing roofing slate and the feasibility of using recycled waste sulfuric acid. *J. Hazard. Mater.* 265, 151-157.
- Plescia, P., Gizzi, D., Benedetti, S., Camilucci, L., Fanizza, C., De Simone, P., Paglietti, F., 2003. Mechanochemical treatment to recycle asbestos-containing waste. *Waste Manag.* 23, 209-218.
- Pradhan, N., Nayak, R.R., Mishra, D.K., Priyadarshini, E., Sukla, L.B., Mishra, B.K., 2012. Microbial treatment of lateritic ni-ore for iron beneficiation and their characterization. *World Environ.* 2, 110-115.
- Radvanec, M., Tuček, L., Derco, J., Čechovská, K., Németh, Z., 2013. Change of carcinogenic chrysotile fibers in the asbestos cement (eternit) to harmless waste by artificial carbonatization: petrological and technological results. *J. Hazard. Mater.* 252-253, 390-400.
- Sarkar, A.K., 1991. Hydration/dehydration characteristics of struvite and dittmarite pertaining to magnesium ammonium phosphate cement systems. *J. Mater. Sci.* 26, 2514-2518.
- Spasiano, D., Pirozzi, F. 2017. Treatments of asbestos containing wastes. *J. Environ. Manag.* 204, 82-91.
- Tubana, B., Babu, T., Datnoff, L.E., 2016. A review of silicon in soils and plants and its role in US agriculture: History and future perspectives. *Soil Sci.* 181, 393-411.
- Turci, F., Tomatis, M., Mantegna, S., Cravotto, G., Fubini, B., 2007. The combination of oxalic acid with power ultrasound fully degrades chrysotile asbestos fibres. *J. Environ. Monit.* 9, 1064-1066.
- Valouma, A., Verganelaki, A., Tectoros, I., Maravelaki-Kalaitzaki, P., Gidarakos, E., 2017. Magnesium oxide production from chrysotile asbestos detoxification with oxalic acid treatment. *J. Hazard. Mater.* 336, 93-100.
- Wypych, F., Adad, L.B., Mattoso, N., Marangon, A.A., Schreiner, W.H., 2005. Synthesis and characterization of disordered layered silica obtained by selective leaching of octahedral sheets from chrysotile and phlogopite structures. *J. Colloid Interface Sci.* 283, 107-112.

- Wypych, F., Schreiner, W.H., Mattoso, N., Mosca, D.H., Marangoni, R., Bento, C.A.S., 2003. Covalent grafting of phenylphosphonate groups onto layered silicaderived from in situ-leached chrysotile fibers. *J. Mater. Chem.* 13, 304–307.
- Xu, K., Wang, C., Liu, H., Qian, Y., 2011. Simultaneous removal of phosphorus and potassium from synthetic urine through the precipitation of magnesium potassium phosphate hexahydrate. *Chemosph.* 84, 207-212.
- Zhao, Q., Mahmood, W., Zhu, Y., 2016. Synthesis of dittmarite/Mg(OH)₂ composite coating on AZ31 using hydrothermal treatment. *Appl. Surf. Sci.* 367, 249–258.
- Zhenyu, L., Jueshi, Q., Zhongyuan, L., Qian, L., Qiulin, Z., 2012. Rapid synthesis of dittmarite by microwave-assisted hydrothermal method. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 1-4.

Potential sustainable slow-release fertilizers obtained by mechanochemical activation of MgAl and MgFe layered double hydroxides and K₂HPO₄.

R. Borges^{1,2}, F. Wypych¹, C. Forano², V. Prevot²

¹Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química, Curitiba, PR, Brazil

²Université Clermont Auvergne, ICCF CNRS UMR 6296, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France

To be submitted

Abstract: This study describes the behavior of potential sustainable slow-release fertilizer (SSRF), obtained by mechanochemical activation of mixtures of layered double hydroxides (LDH) Mg₂Al-CO₃ and Mg₂Fe-CO₃ and soluble K₂HPO₄. The effect of LDH thermal treatment before milling, the milling time (using a high-energy balls mill) and LDH: K₂HPO₄ molar ratio (MR) were investigated. The samples were characterized by XRD, FTIR, solid-state NMR, SEM and EDX. Phosphate release essays shown that the phosphate solubility is reduced (60% release at 168 h for MgAl/K₂HPO₄ composite and 5.4% released at 168 h for MgFe/K₂HPO₄ composite), while the solubility of amorphous structures from LDH can be increased, which characterize the expected slow release behavior of a SSRF. The influence of the presence of carboxymethylcellulose on the release properties was also investigated showing that the slow release behavior was improved constituting an important verification to improve the control production according to the demand.

Key-words: Slow-release; fertilizers; mechanochemical activation; phosphates; LDH.

1- Introduction

Concerning plant nutrition, new products or methods to improve the nutrients management have become more and more important for environmental resilience. Most inorganic fertilizers currently used in agricultural have high-solubility or are volatiles, which can pollute the environment and water resources through nutrients accumulation causing e.g. eutrophication of water resources. Such properties induce the use of excessive amounts of fertilizers to ensure the food production, which make more pronounced the negative effects. In the same scenario economic losses are generated with these non-sustainable nutrient supplies.

Based on these statements and considering that food production is an essential activity for human life, the development of new methods and products are of great importance. The

literature reports different strategies to produce SSRF by coating (An et al., 2017; Muhammad and Sulaiman, 2016); encapsulation in polymeric matrices (Qiao et al., 2016; Zhang et al., 2014); intercalation into layered structure (Bernardo et al., 2016; Woo et al., 2011) etc. In the present study, the mechanochemical method (Solihin et al., 2011) was investigated. Few years ago, the mechanochemical activation method was described as an efficient way to produce SSRF, involving mixtures of neutral (Borges et al., 2015; Solihin et al., 2011) or cationic insoluble clay minerals in the presence of soluble phosphates (potassium and phosphorus sources) (Borges et al., 2016).

Clay minerals, as a natural component in the environment, present great varieties of structures, chemical compositions and electronic characters that provide huge options to obtain different SSRF. But, to improve the automation of SSRF production increasing the potential for industrial application, this study extends the research area in an other kind of inorganic matrices: the layered double hydroxides (LDH) which are easily synthesized, on contrary for the clay mineral analogous, providing the production control of the precursors. There are many methods to syntheses LDH e.g.: coprecipitation, induced hydrolysis, mechanochemical (Qu et al., 2016a; 2016b), sol-gel (Saikia et al., 2017; Ahmed et al., 2017), etc.

LDH structure occurs naturally as hydrotalcite mineral, the ideal generic formula, is described as $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n}\cdot yH_2O$, M^{II} and M^{III} corresponding metal cations, A being anions. Presenting the brucite-like structure, LDH is built of $M(OH)_6$ octahedra, where M^{II} to M^{III} isomorphous substitution in different ratios provide residual positive charge, that is stabilized by anionic species e.g. PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , NO_3^- located in the interlayer space (Marangoni et al., 2008). In one hand, the use of LDH was investigated for environmental remediation and phosphate adsorption. For instance, Luengo et al (2017) studied LDH matrix synthesized by co-precipitation method for phosphate adsorption and the results showed promising environmentally friendly material to be used in aquatic systems. In another hand, it was reported that it is possible to take advantages of the LDH anionic exchange properties to develop SSRF. For instance, Everaert et al (2016) reported that hydrogenophosphate intercalated MgAl was up to 4.5 times more efficient than a soluble phosphate based fertilizer in acidic soils. Hatami et al (2018) also reported some important essays on adsorption and desorption of phosphate using Zn-Al LDH matrix, in simulated soil solution. The results evidenced that the pH strongly affects the phosphate adsorption that decrease by increasing pH.

In this work, LDH prepared by co-precipitation method (Frederick et al., 2016), and calcined at various temperatures (LDH: $Mg_2Al(OH)_6(CO_3)\cdot 3H_2O$ and $Mg_2Fe(OH)_6(CO_3)\cdot 2.5H_2O$) were milled with soluble fertilizer and applied as Mg^{2+} sources. K_2HPO_4 was used as K^+ and PO_4^{3-} / HPO_4^{2-} source, which is an ordinary high-soluble fertilizer. Firstly, the release essays were

performed to verify the effect of the thermal treatment on LDH precursors before milling with soluble phosphate. Secondly, the influence of the milling conditions on the release behaviour was investigated to define the best ones and to perform the complete kinetic and thermodynamic studies. The effect of the addition of a polymer the carboxymethylcellulose (CMC) in the process and on the release profil was also carried out.

2- Experimental Procedure

In the first step, $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{0.5}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (MgAl) and $\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{0.5}\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (MgFe) LDH were synthesized by co-precipitation as reported in the litterature. (Forano et al., 2013) Briefly, the metal solution was prepared from nitrate salts with a molar ratio of 2:1 (0.66:0.33 mol/L) and added at a constant rate simultaneously with a solution containing NaCO_3 (0.5 mol/L) and NaOH (2 mol/L). The rate of basic solution addition was controlled automatically to maintain the pH at 10.5 for both matrices. At the end of the addition the precipitates were collected by centrifugation cycle, washed three times with deionized water before to be dried at room temperature. After synthesized, the samples were calcined at different temperatures (200, 300°C, 400°C and 500°C) during 4 hours under air. Then each material was milled for 9h with molar ratio (MR) of 1:2 with K_2HPO_4 (LDH: K_2HPO_4) to verify the effect of the thermal treatment on the performances of SSRF after grinding. In the second stage, the influence of the grinding conditions was investigated in varying time (3, 6, 9 h) and molar ratios (MR) of LDH: K_2HPO_4 (1:2, 1:1, 2:1), according to an experimental design 2^2 (table 1). The release experiments were performed under isothermal conditions at 10, 25 and 50 °C using concentration of 25 mg / 10 ml SSRF in deionized water. The molybdenum blue method was used to quantify the phosphorus percentage in the residual solution after 1 h and 168 h for the first and second step, while in the complete release experiments ICP-AES was used to determine Mg, K and P concentrations in the residual solution after several times (range 30 minutes-31days).

From the optimized grinding conditions between each LDH: K_2HPO_4 system, carboxymethylcellulose (CMC) was then incorporated at 20% in weight to the grinding system. The addition was performed by three different methods (Table 2).

The first involved the addition of CMC with the previously milled LDH: K_2HPO_4 mixture and then further grinding for 3 h. The second method involves adding pre-ground CMC for 3 h in the previously ground LDH: K_2HPO_4 mixture and then grinding again for 3 h. Finally, the latter method involved milling the CMC: LDH: K_2HPO_4 mixture for 9 h without previous milling.

Table 1 - Experimental design 2² using LDH matrices calcined at 200°C

Code	Levels		Time (h)	Molar ratio (MR)
Mg/Al1 and Mg/Fe1	-	-	3	1:2
Mg/Al2 and Mg/Fe2	+	-	9	1:2
Mg/Al3 and Mg/Fe3	-	+	3	2:1
Mg/Al4 and Mg/Fe4	+	+	9	2:1
Mg/AlCP* and Mg/FeCP*	0	0	6	1:1

*CP (Central Point)

Table 2 – Description of the three methods used to incorporate CMC into the systems LDH matrices calcined at 200°C.

System	Method	Time milling (h)	Weight ratio (LDH: K ₂ HPO ₄):CMC	Code
MgAl:	Method 1	3	1.793:2.964:0.9506	HFC1
K ₂ HPO ₄ :CMC	Method 2	3	1.793:2.964:0.9506	HFC2
	Method 3	9	1.793:2.964:0.9506	HFC3
MgFe:	Method 1	3	1.798:1.483:0.7201	HFC4
K ₂ HPO ₄ :CMC	Method 2	3	1.798:1.483:0.7201	HFC5
	Method 3	9	1.798:1.483:0.7201	HFC6

Powder X-ray diffraction (PXRD) data were obtained using a Panalytical X'pert diffractometer with a CuK α radiation ($\lambda = 1.54155 \text{ \AA}$). Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) measurements were carried out on solid products using a Thermo Nicolet 5700 spectrometer, employing KBr tablets at a mass ratio of 1:100 (sample:KBr) with a resolution of 4 cm^{-1} and accumulation of 64 scans.

The solid state ²⁷Al, ³¹P and ²⁹Si NMR spectra were acquired using a Bruker AVANCE 400 spectrometer operating at 9.4 Tesla, equipped with a 4 mm zirconia multinuclear solids probe and magic angle spinning at 5000 Hz.

Thermal analysis curves (thermogravimetry (TGA) and differential thermal analysis (DTA)) used to calculate the water content into LDH precursors, were obtained with a TG-DTA SETSYS Evolution analyzer from SETARAM using 150 mL alumina crucibles and a temperature ramp of 5 °C/min under air flow of 50 mL/min.

The scanning electron microscopic (SEM) images were obtained using a Cambridge Scan 360 SEM operating at 1 kV and a Zeiss supra 55 FEG-VP operating at 3 keV. To be imaged the samples were mounted on conductive carbon adhesive tabs.

3- Results and Discussion

3.1. Influence of LDH thermal treatment

As confirmed by the figure 1, pure carbonate LDH were obtained by coprecipitation for both LDH compositions with an interlayer distance of 0.76 nm and 0.78 nm for MgAl-CO₃ and MgFe-CO₃ respectively, which is in agreement with the literature value of 0.78 nm (Donato et al, 2012). The presence of carbonate was further confirmed on the FTIR spectra by the presence of the intense band at 1354 cm⁻¹. (Figure 2)

In a first attempt, the mechanochemical reaction was carried out in using these as – prepared LDH materials, demonstrating that the LDH hydration level strongly limits the efficiency of the milling process and does not allow to produce new potential SSRF. Consequently, an LDH dehydration step was performed by thermal treatment at different temperatures before the milling step. As it was already reported in the litterature (Rives, 2001), the MgAl-CO₃ structure is partially maintained after calcination at 200 °C (Figure 1) with a net decrease of the intensity of the diffraction lines. At 300 °C, the diffraction lines characteristic of the basal spacing disappeared while the other characteristic hkl lines of LDH partially remain. For both matrices, calcinations at 400 and 500 °C (and even at 300 °C for MgFe-CO₃) lead to the mixed oxides formation evidenced by the presence of the characteristic diffraction lines located at 35.4, 43.4 and 63.0 2θ(degree). On the FTIR spectra (Figure 2), the increase of calcination temperature lead to the decrease of the characteristic carbonate band traducing the CO₃²⁻ decomposition conjointly with the net decrease of the amount of water. The region characteristic of M-O-M bonds also changes because of the structure dehydroxylation and t he oxides and mixed oxides formation as evidenced by PXRD.

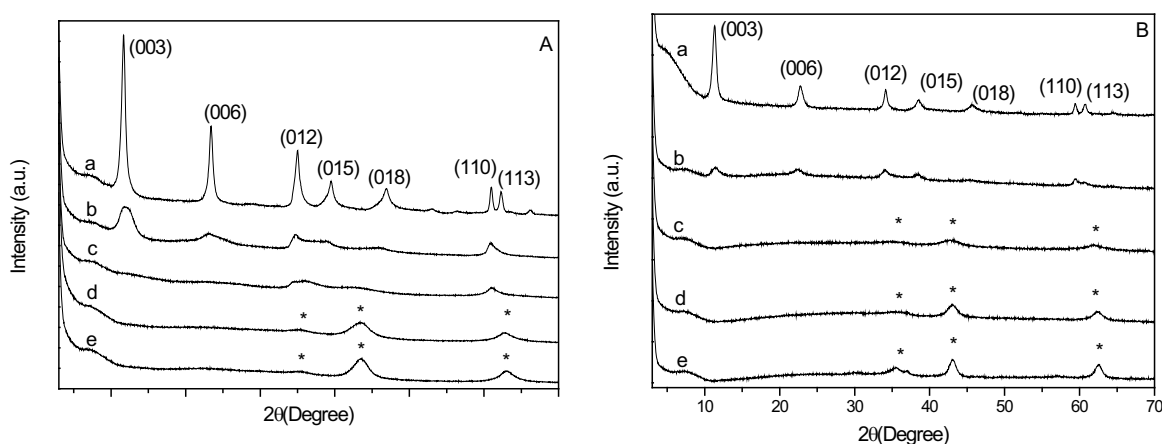


Figure 1– PXRD data of Mg₂Al(OH)₆(CO₃).3H₂O (Aa); Mg₂Fe(OH)₆(CO₃).2.5H₂O (Ba) and LDH calcined at: 200°C (Ab; Bb); 300°C (Ac; Bc); 400°C (Ad; Bd); 500°C (Ae; Be) respectively.

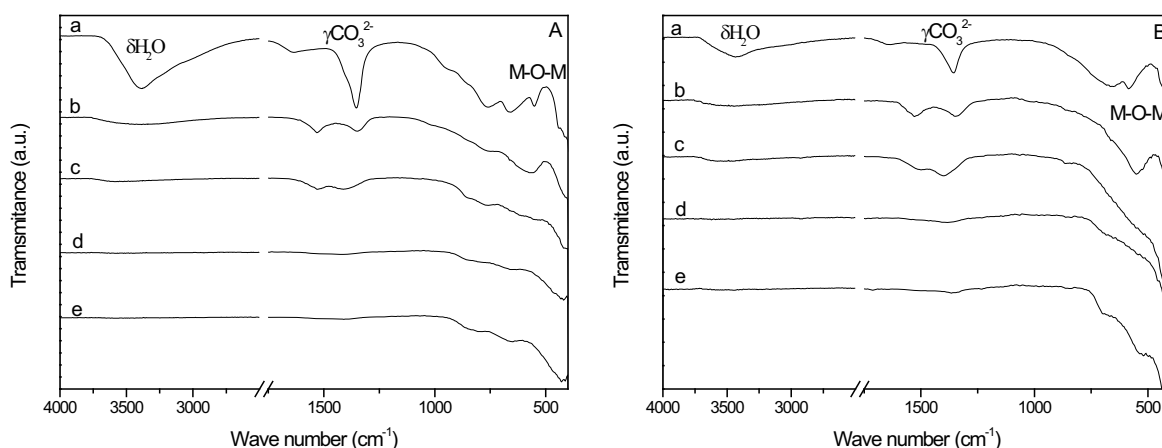


Figure 2 – FTIR data of $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Aa); $\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (Ba) and calcined samples at: 200°C (Ab; Bb); 300°C (Ac; Bc); 400°C (Ad; Bd); 500°C (Ae; Be) respectively.

Then to define the best calcinations temperature for the development of SSRF based on calcined LDH precursors, a first screening was performed by milling the calcined materials with K_2HPO_4 . After milling (9 hours, 450 rpm and 1:2 RM, all samples involving both LDH composition (Mg/Al and Mg/Fe) became amorphous (Figure 3 and 4). That is also important to highlight there is no evidence of K_2HPO_4 diffraction peaks in the milling samples. When milled isolated K_2HPO_4 does not become amorphous, so in the presence of thermally treated LDH it can be amorphized forming conjointly with calcined LDH materials new amorphous species.

In the FTIR measurements of ground samples an overlap of starting materials was observed (Figure 5 and 6), presenting the characteristic band of carbonate present in LDH calcined at 200°C and at 300°C , which remained in the structure even after the mechanochemical reaction and the phosphate characteristic bands. For milled samples from LDH calcined at 400°C and at 500°C carbonate bands are no longer present in the spectra, but characteristic PO_4^{3-} bands are mainly observed.

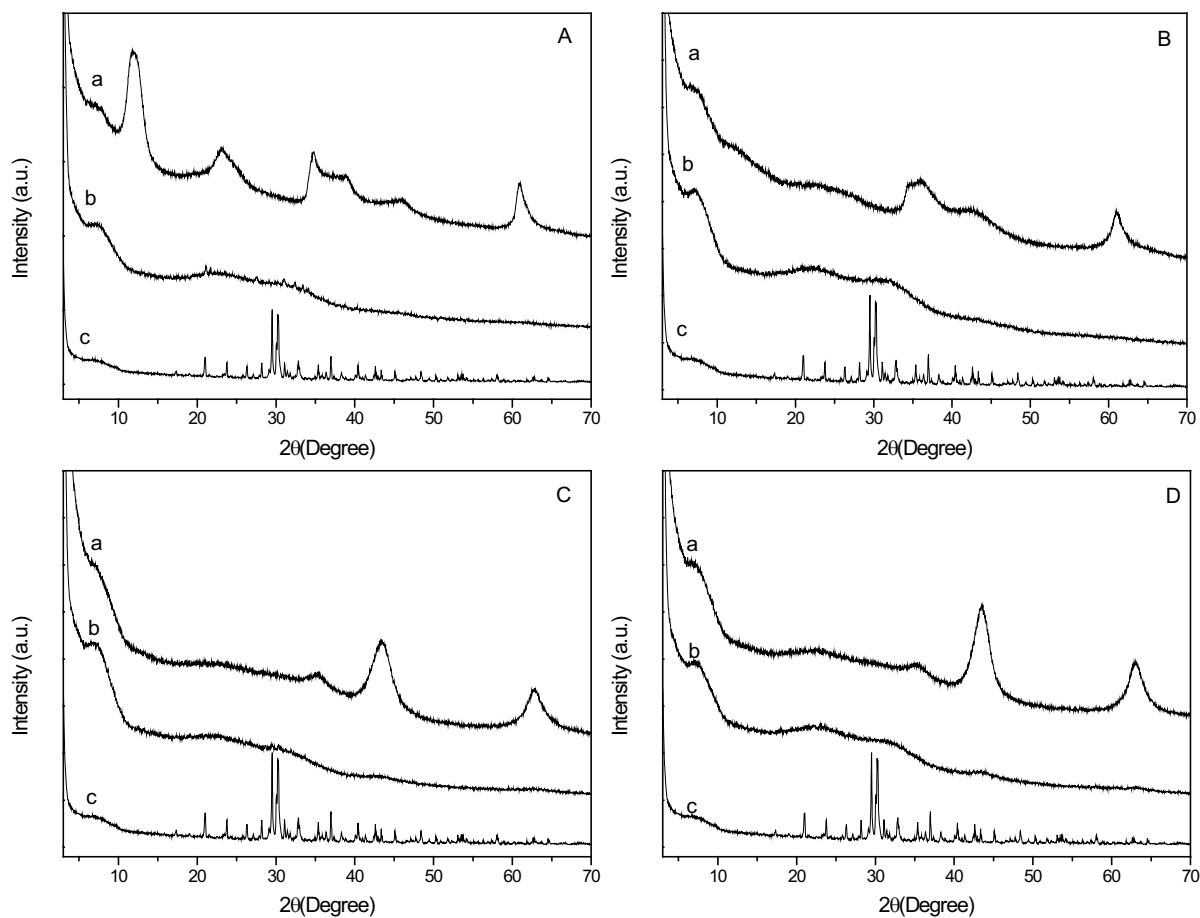


Figure 3– XRD data of $Mg_2Al(OH)_6(CO_3) \cdot 3H_2O$ calcined at: 200°C (Aa); 300°C (Ba); 400°C (Ca); 500°C (Da). Milled samples (Ab; Bb; Cb; Db) and K_2HPO_4 (Ac; Bc; Cc; Dc) respectively.

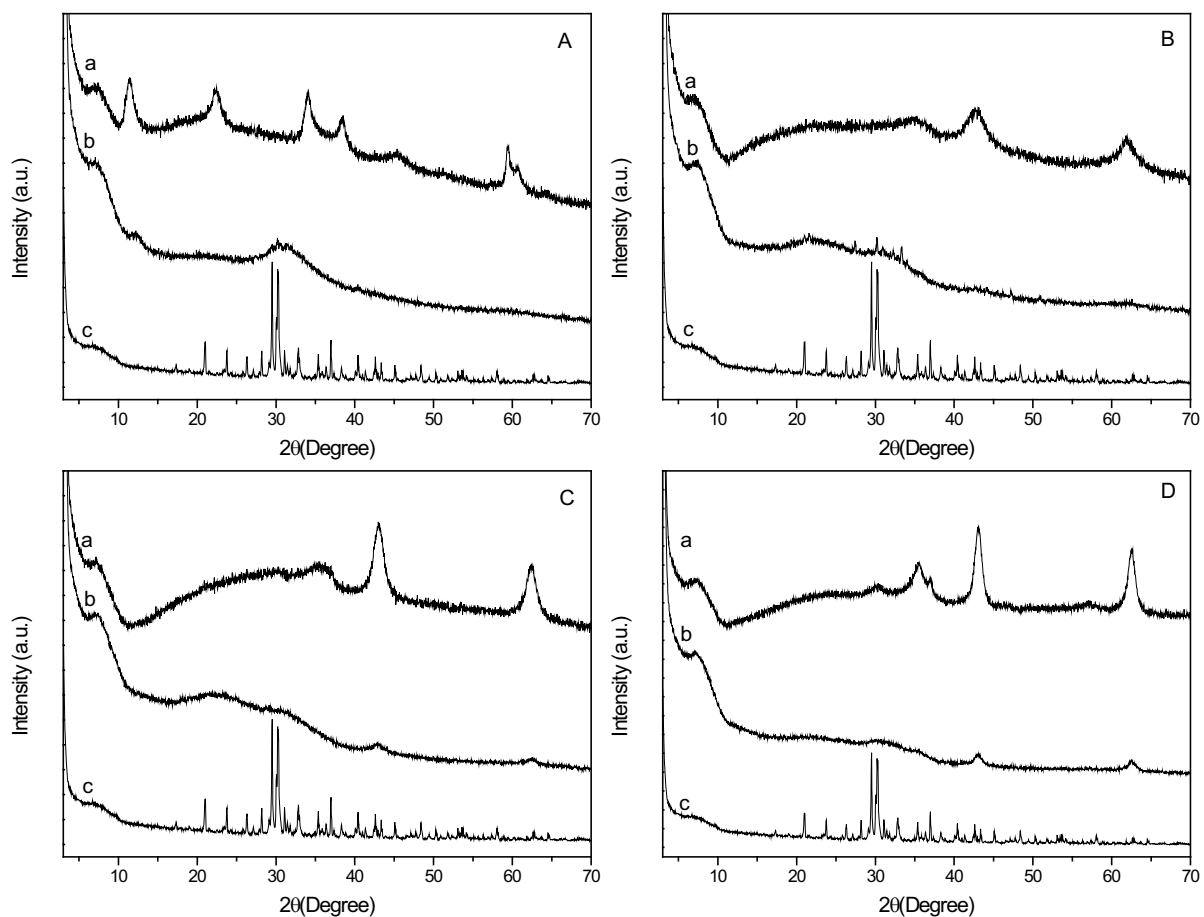


Figure 4 – XRD data of $\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{OH})_6(\text{CO}_3) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ calcined at: 200°C (Aa); 300°C (Ba); 400°C (Ca); 500°C (Da). Milled samples (Ab; Bb; Cb; Db) and K_2HPO_4 (Ac; Bc; Cc; Dc) respectively.

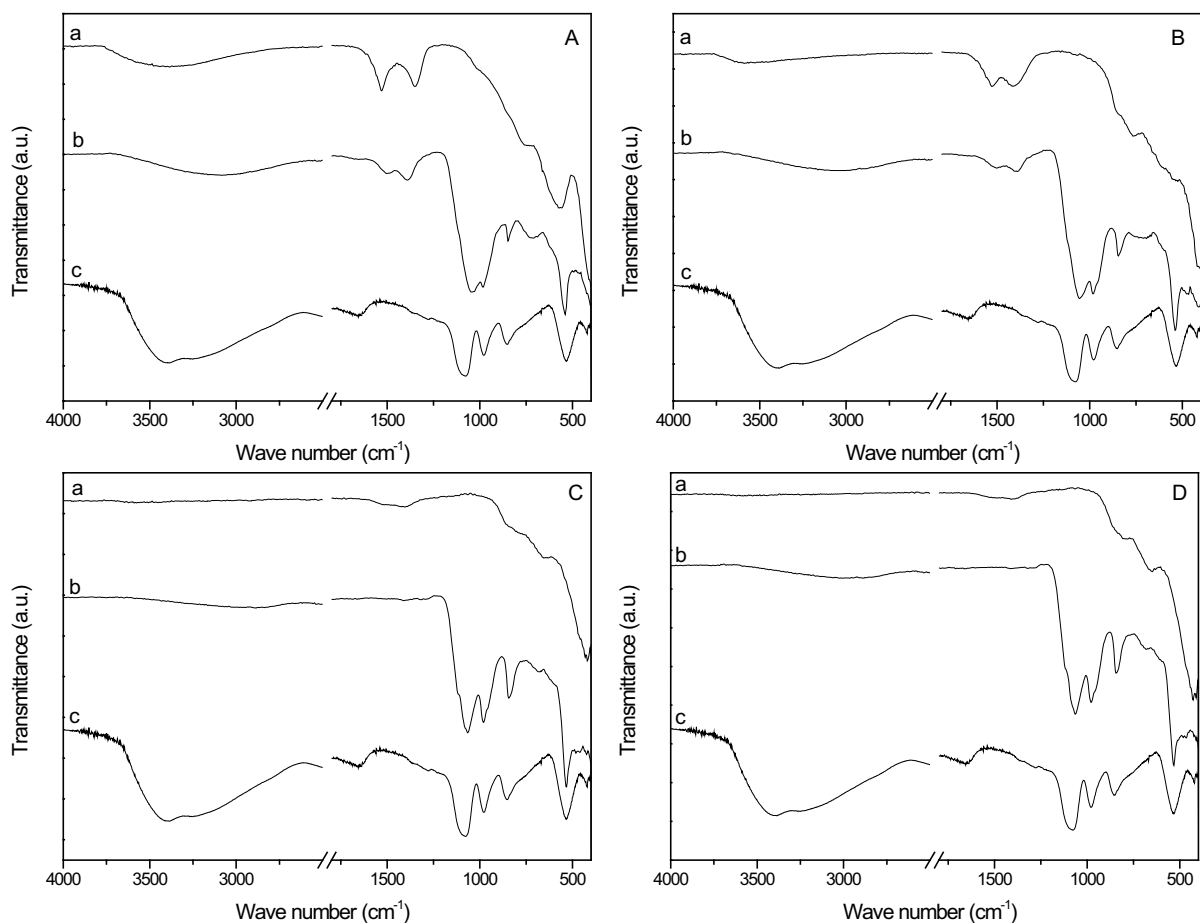


Figure 5 – FTIR data of $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ calcined at: 200°C(Aa); 300°C (Ba); 400°C (Ca); 500°C (Da). Milled samples (Ab; Bb; Cb; Db) and K_2HPO_4 (Ac; Bc; Cc; Dc) respectively.

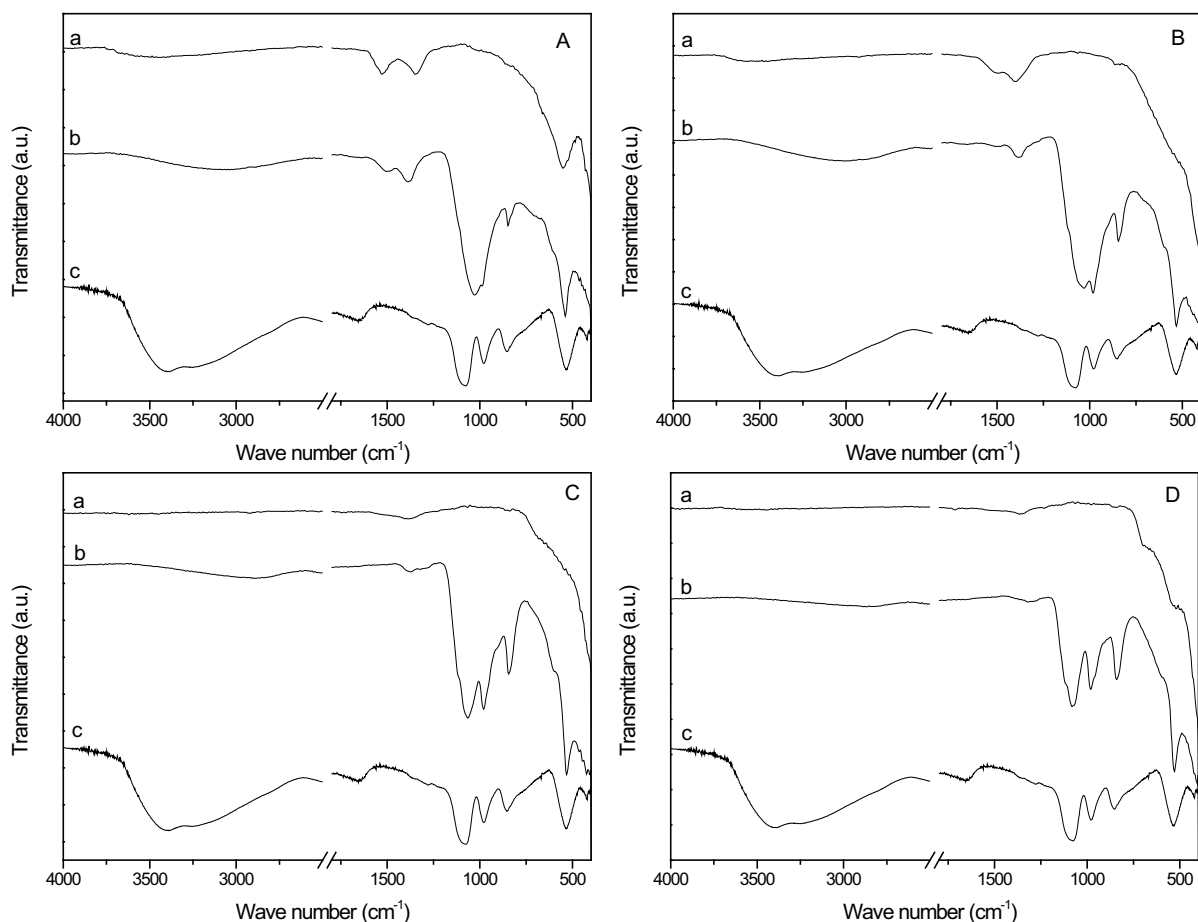


Figure 6 – FTIR data of $\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ calcined at: 200°C (Aa); 300°C (Ba); 400°C (Ca); 500°C (Da). Milled samples (Ab; Bb; Cb; Db) and K_2HPO_4 (Ac; Bc; Cc; Dc) respectively.

Figure 7 shows the phosphate release behavior performed in the first stage of the kinetic study (9h of milling and 1:2 MR). It is important to remind that LDH are insoluble materials while K_2HPO_4 is completely soluble in water. For the Mg/Al system the LDH precursor calcinations above 400 °C has a negative effect, inducing further phosphate ion precipitation after 168 h. Consequently, the release rate variation is negative (62.2% at 168h against 68.4% at 1h), whereas the behavior of systems involving LDH Mg/Al calcined at 200 to 300 °C is in agreement with a slow-release behavior (49.2% to 68.2% when LDH is calcined at 200°C). For the MgFe LDH system, less P release is observed in any cases, the maximum (56%) being obtained for MgFe calcined at 500°C after 1 h in contact with water (68% P release is obtained with MgAl/ KH_2PO_4). For all conditions, P release decrease when materials are contacted with water from 1 h to 168 h. Apparently, insoluble materials generated from the reaction of mixed oxides and phosphate ions are formed.

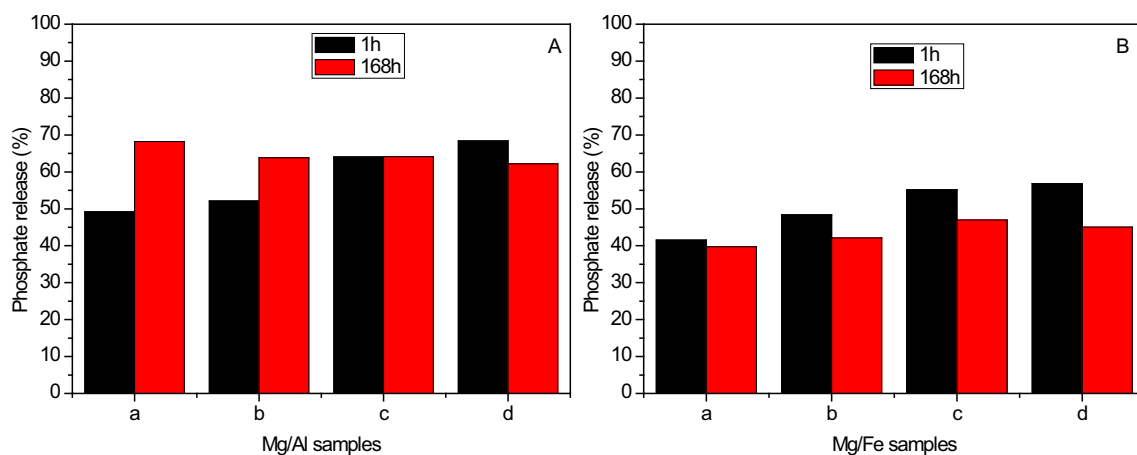


Figure 7 – Phosphate release essays at 1 hour and 168 hours for $Mg_2Al(OH)_6(CO_3) \cdot 3H_2O/K_2HPO_4$ system (A) and $Mg_2Fe(OH)_6(CO_3) \cdot 2.5H_2O/K_2HPO_4$ system (B) LDH calcined at 200 °C (a), 300 °C (b), 400 °C (c) and 500 °C (d).

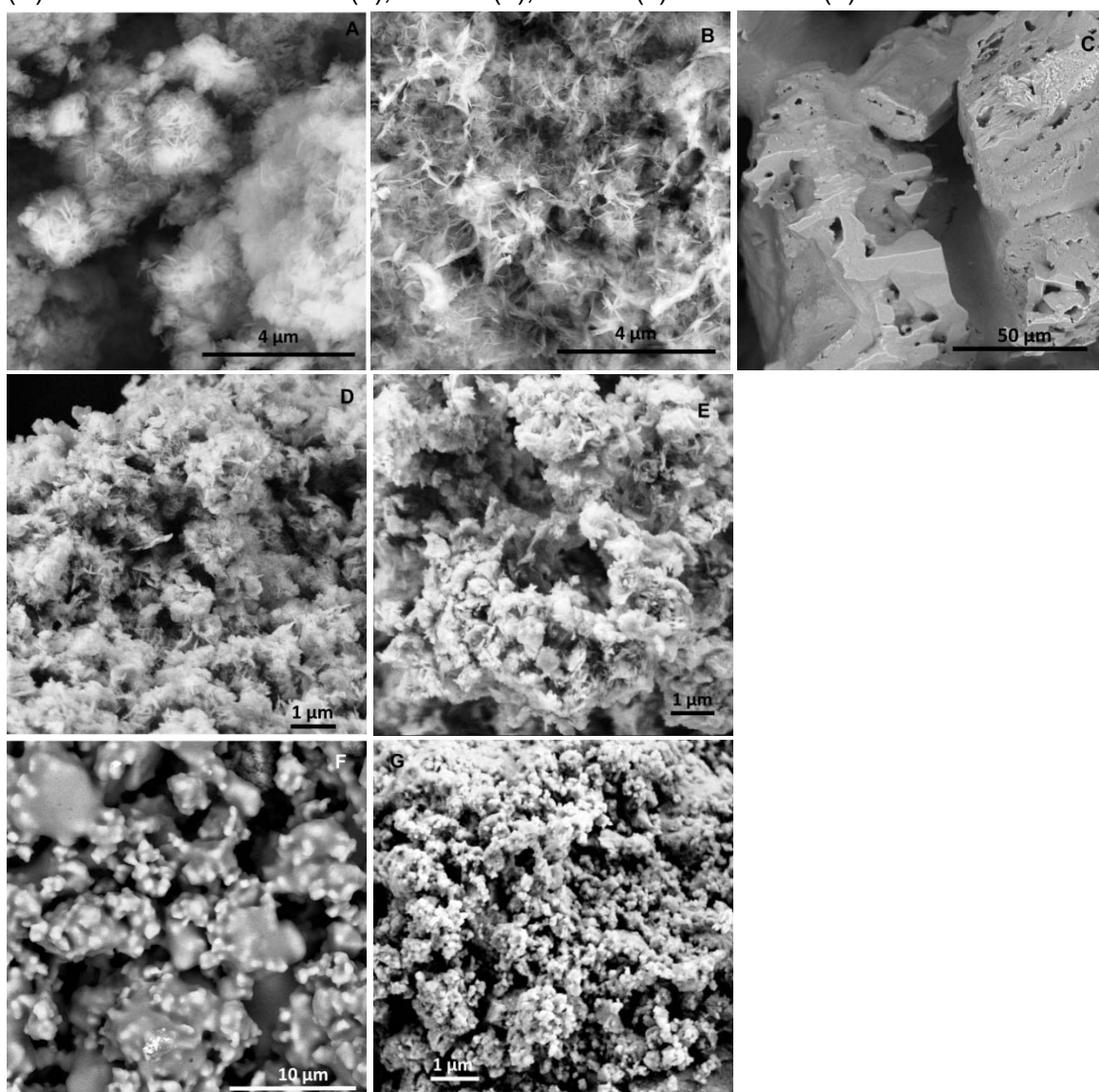


Figure 8 – SEM images of $Mg_2Al(OH)_6(CO_3) \cdot 3H_2O$ (A), $Mg_2Fe(OH)_6(CO_3) \cdot 2.5H_2O$ (B), K_2HPO_4 (C), MgAl calcined at 200 °C (D), MgFe calcined at 200 °C (E), $MgAl_{200}/K_2HPO_4$ (F), $MgFe_{200}/K_2HPO_4$ (G).

According to these results, it was performed a deeper characterization of the LDH $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sample calcined at 200°C and subsequently milled with K_2HPO_4 for 9 h using 1:2 molar ratio, ($\text{MgAl}_{200}/\text{K}_2\text{HPO}_4$), and of the LDH $\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ sample calcined at 200°C and milled with K_2HPO_4 by 9h using 2:1 molar ratio ($\text{MgFe}_{200}/\text{K}_2\text{HPO}_4$).

The main ^{27}Al NMR signals (74,4%) of MgAl (Figure 9Aa) pointed at 8,65 ppm is characteristic of Al^{III} cations in octahedral environment, as expected for aluminum-containing hydroxalite structures (Yu et al., 2015; Vyalikh et al., 2009). The broad but low intense peak (25,6%) centered at 0 ppm may be assigned to amorphous aluminum hydroxide $\text{Al}(\text{OH})_3$. As discussed by Gro Nielsen and coworkers (Pushparaj et al., 2015).

After the milling step between MgAl-calcined and K_2HPO_4 , the octahedral ^{27}Al signal remains present, (Tkac et al., 1994) however, two additive peaks appear at $\delta = 52$ ppm and $\delta = -1.95$ ppm, typical respectively of Al^{3+} tetrahedraly and octahedraly coordinated. These two peaks can be attributed to alumina (Brown et al., 2003). This evidence suggests that the mechanical activation of $\text{MgAl}_{200}/\text{K}_2\text{HPO}_4$ mixture strongly affect these two structures leading to a diffusion of Al^{3+} cation from Oh to Td sites.

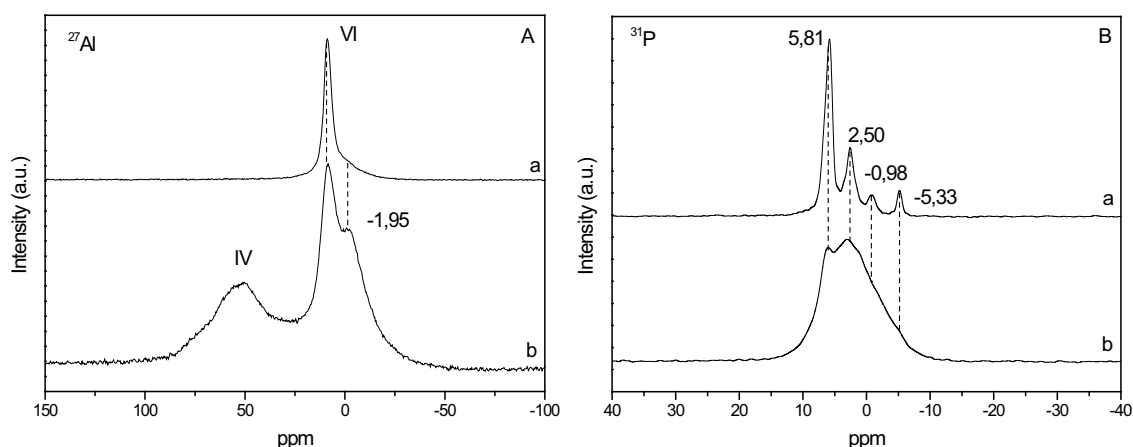


Figure 9 – NMR spectra of ^{27}Al in the samples: $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Aa) $\text{MgAl}_{200}/\text{K}_2\text{HPO}_4$ (Ab) and ^{31}P NMR spectra in samples K_2HPO_4 (Ba), $\text{MgAl}_{200}/\text{K}_2\text{HPO}_4$ (Bb).

In the ^{31}P NMR spectra (Figure 9B), the four defined bands are typical of K_2HPO_4 (anhydrous), specifically located at $\delta = 5.81$; 2.5; - 0.95 and 5.33 ppm (Li et al., 2015). After the mechanochemical reaction between calcined MgAl and K_2HPO_4 , the ^{31}P NMR signal broaden over a large spectral width ($\delta = 10$ to -20 ppm) due to both a strong amorphisation and a change in the P environment. We must notice the orthophosphate environments ($\delta = 5.81$ ppm) and the monosubstituted phosphate ($\delta = 2.5$ ppm) are slightly more defined than the others.

3.2. Study of the release behaviour

In the second stage of the study, the investigation of the grinding conditions from an experimental design 2^2 , was performed in order to further investigate the release behaviour of LDH calcined at 200 °C. In this study the grinding time and the molar ratio of the reactants were varied, while they were kept fixed for the first stage (9 h of milling and 1:2 MR). It was observed from the release assays that for both systems ($\text{MgAl}/\text{K}_2\text{HPO}_4$ and $\text{MgFe}/\text{K}_2\text{HPO}_4$) 9 h grinding showed the largest difference of phosphate release between 1 h and 168 h. In the case of Mg/Fe system an SSRF behavior was obtained for a 2:1 molar ratio, while the Mg/Al system gives good results for both 1:2 and 2:1 molar ratio. Therefore, for the Mg/Al composite, the condition of 9h grinding of a 1:2 molar ratio $\text{MgAl}/\text{K}_2\text{HPO}_4$ composite was chosen to further investigate the SSRF behaviour. This system provides the lowest release value after 1 hour, and an additional 20% release after 168 hours. However it did not reach 100% release even at long times (Figure 10).

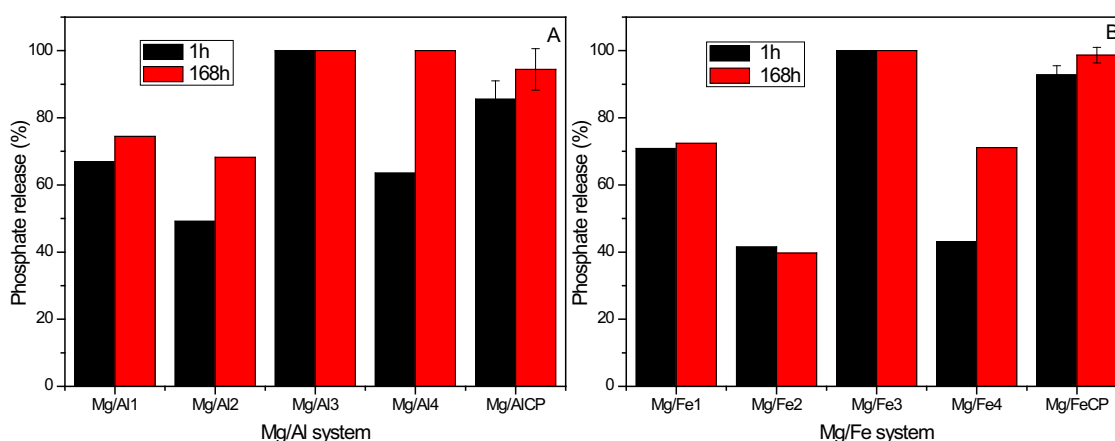


Figure 10 – Milling conditions effect on percentage of phosphate release of $\text{MgAl}_{200}/\text{K}_2\text{HPO}_4$ (A) and $\text{MgFe}_{200}/\text{K}_2\text{HPO}_4$ (B). Sample codes according Table 1.

The complete kinetic release study was performed by monitoring the K and P concentrations versus time. The studies were duplicated at three different temperatures (10, 25 and 50 °C). Figure 11 displays the P and K released concentrations for the different systems. From these data, the plots were fitted with different kinetic models (the pseudo-first order or Lagergren model, the pseudo second order and the intraparticle diffusion models [(Riachi et al., 2013; Yoon et al., 2014; Neupane et al., 2014; Halajnia et al., 2013; Rout et al., 2015; Rout et al., 2014)) that may account for the diffusion pathways of PO_4^{3-} and K^+ ions from the bulk and the surface of the different inorganic phases and the kinetic constants (k) were calculated from the best reliable models.

For both MgAl/K₂HPO₄ and MgFe/K₂HPO₄ systems as for other matrices studied in this work (montmorillonite, talc and chrysotile systems), the results show two dynamics of release: a fast release at the initial stage that occurs over a period of about 24h, followed by a slow release that may evolved till 744 h (last experiment data point) and probably over. Comparison of the R-squared (R²) regression fit factors, calculated from the fit of the linearized forms of the kinetic models and agreements between the experimental and calculated concentration values of the desorbed element at the equilibrium time (Tables 3 and 4) allowed us to assigned the best kinetic models.

The best fits were obtained for a pseudo-second order kinetic diffusion process that accounts for a rate process limited by the rate of diffusion of the ions in the pores of the collapse matrices (Borges et al., 2017). Kinetic values for P and K release of MgAl₂₀₀/K₂HPO₄ experiments set at the three different temperatures are given in Table 3.

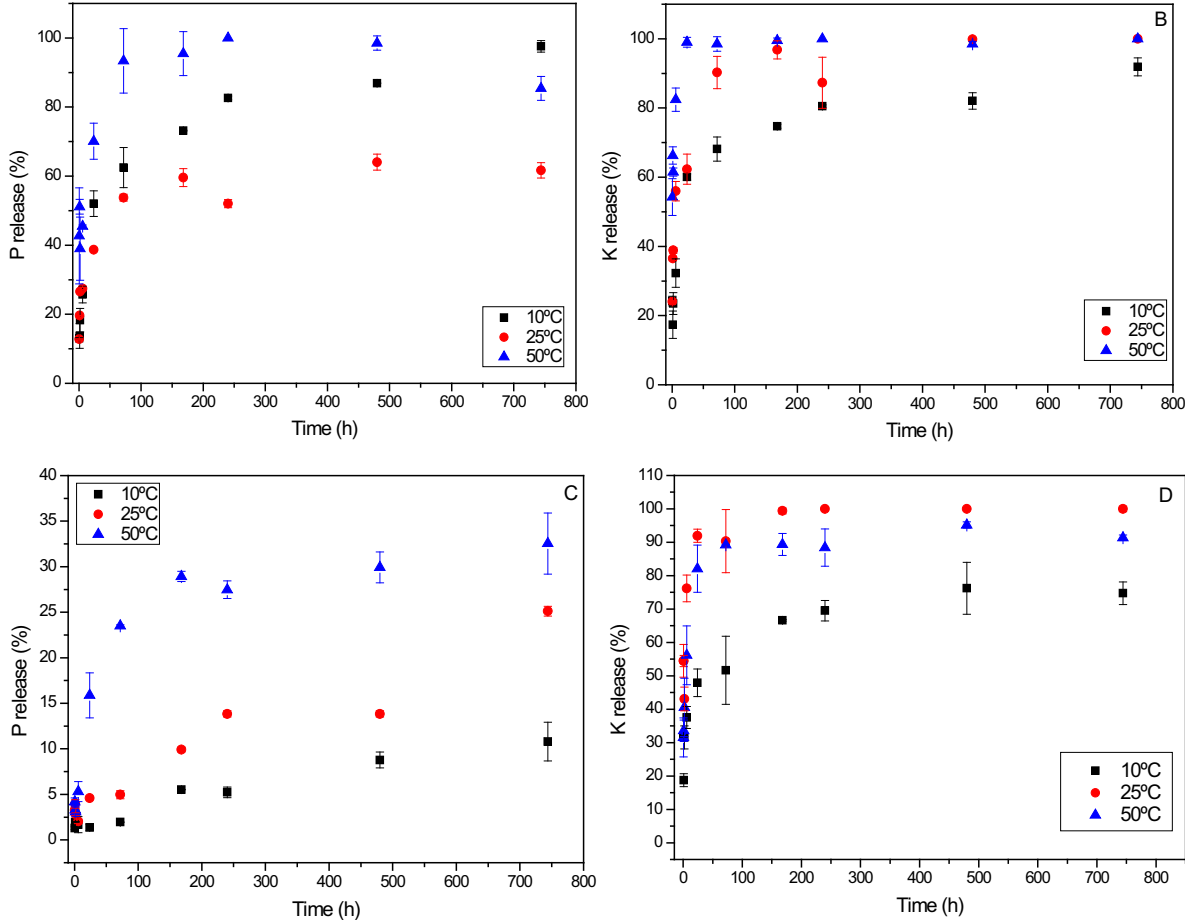


Figure 11 – Release essays for MgAl₂₀₀/K₂HPO₄ (A, B) and MgFe₂₀₀ / K₂HPO₄ (C, D).

Table 3 – Kinetic analysis for MgAl₂₀₀/K₂HPO₄

Nutrient	Temperature (°C)	Kinetic parameters			
		Pseudo-second order			
		k _{II} (min ⁻¹)	q ^e (mg/g)	R ²	Exp. q _e (mg/g)
K	10	0.0702	1.32	0.997	1.31
	25	0.134	1.46	0.999	1.44
	50	0.519	1.43	0.999	1.44
P	10	0.0847	0.722	0.995	0.717
	25	0.342	0.462	0.999	0.453
	50	0.481	0.738	0.999	0.733

Note: t = time (min), q_e = desorbed ion at equilibrium time, q_t = desorbed ion at time t, k = kinetic constant.

Constant rate values of K and P are in the range of 0.0702 min⁻¹ – 0.519 min⁻¹ and do not seem each other correlated. As K₂HPO₄ was strongly reacted with the LDH matrix under milling, both K⁺ and PO₄³⁻ species release from the dissolution and ion exchange reactions of different mineral phases. Moreover they must display different interactions with matrix surfaces. The kinetic is strongly dependent on the temperature of the release medium. There is a clear tendency of kinetic constant (k) increase with temperature from 0.0702 min⁻¹ to 0.519 min⁻¹ at 10°C and 0.0847 min⁻¹ to 0.481 min⁻¹ at 50°C for K and P respectively. As expected dissolution and ion diffusion processes involved in the mechanisms of K and P releases are activated by thermal energy.

Table 4 – Kinetic analysis for MgFe₂₀₀/K₂HPO₄

Nutrient	Temperature (°C)	Kinetic parameters			
		Pseudo-second order			
		k _{II} (min ⁻¹)	q ^e (mg/g)	R ²	Exp. q _e (mg/g)
K	10	0.311	0.447	0.998	0,443
	25	1.06	0.594	0.999	0,592
	50	0.631	0.542	0.999	0,541
Intraparticle diffusion					
		k _d (mg/(g min ^{0.5}))	Intercept	R ²	
P	10	0.001	0.002	0.993	
	25	0.003	0.001	0.995	
	50	0.008	0.00008	0.980	

Note: t = time (min), q_e = desorbed ion at equilibrium time, q_t = desorbed ion at time t, k = kinetic constant.

The MgFe₂₀₀/K₂HPO₄ system (Table 4) displays different release behaviour either between K and P but also in comparison with the MgAl₂₀₀/K₂HPO₄ composite. In any case and similarly to MgAl₂₀₀/K₂HPO₄, 100% of K is released after 744 h. The K release process is fast, well fitted by a pseudo-second order model, and affected by thermal activation. Maximum kinetic rate is obtained at intermediate temperature 25°C (1.06 min⁻¹) suggesting competition between opposite mechanisms.

The release of P by the MgFe₂₀₀/K₂HPO₄ solid is far away different from the other kinetic behaviors. First of all, a small fraction of loaded P is released over the experiment duration 10.8%, 25.1% and 32.5% at 10°C, 25°C and 50°C respectively. At 50°C, equilibrium of release is nearly reached, while for lower thermal activations the process is far to be completed. Modelling these kinetic plots gave best results for an intraparticle diffusion mechanism.

In such case, the overall release process is controlled by one or more diffusion steps (surface, pore, grain boundary, external diffusions) and the release constant rate is limited by the overall diffusion rate given by the fit (Table 4).

Clearly PO₄³⁻ diffusion through MgFe₂₀₀/K₂HPO₄ particles is very slow ($k_{II} < 0.008 \text{ min}^{-1}$ at 50°C). This slow down effect arises from the substitution of Al³⁺ by Fe³⁺ in the LDH. The strong reactivity between Fe³⁺ and PO₄³⁻ leads to the formation of insoluble Fe/PO₄ phases and decreases the mobility of the free PO₄³⁻ anions inside the fertilizer bulk.

To better describe these different kinetic behaviour, the activation energy (Ea) was processed using the Arrhenius equation which relates the kinetic constants to the

temperature according the equation $k = Ae^{-\frac{Ea}{RT}}$ where A is the pre-exponential factor. If an ideal Arrhenius behavior is followed, then $\ln k = f(1/T)$ must be linear. Ea is calculated from the slope (-Ea/R). Arrhenius plots for the four K release experiments are reported in figure 12.

Only two systems follow the ideal Arrhenius model, K release by MgAl₂₀₀/K₂HPO₄ (Figure 12B) and P release by MgFe₂₀₀/K₂HPO₄ (Figure 12C). Corresponding Ea and A are given in Table 5.

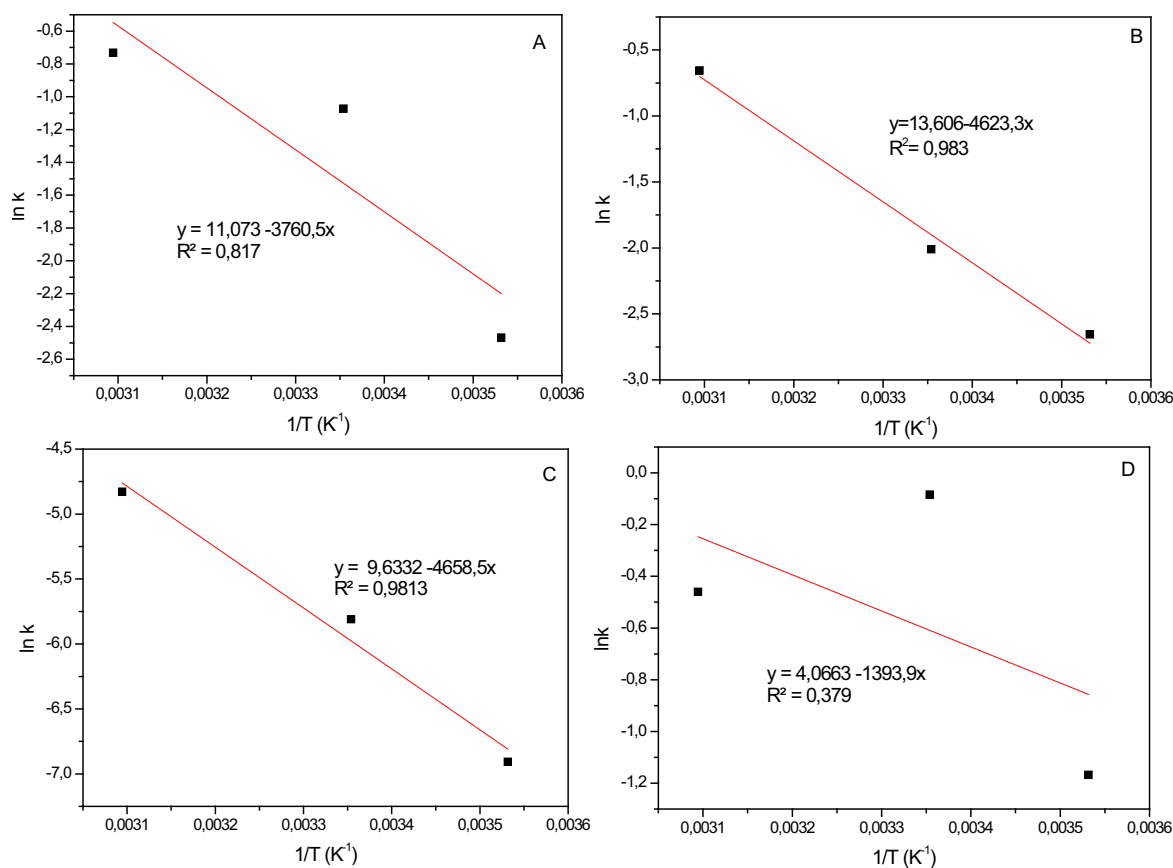


Figure 12 – Linearization of the Arrhenius equation to obtain activation energy and pre-exponential factor for P release from MgAl₂₀₀/K₂HPO₄ (A) and MgFe₂₀₀/K₂HPO₄ (C) and for K release from MgAl₂₀₀/K₂HPO₄ (B) and MgFe₂₀₀/K₂HPO₄ (D).

Table 5– Ea and A values form Arrhenius model.

Solid	Elements	A*	Ea (kJ)
MgAl ₂₀₀ /K ₂ HPO ₄	K	13.606	556.07
MgFe ₂₀₀ /K ₂ HPO ₄	P	9.6332	560.30

* pre-exponential factor.

3.3. Structural and textural characterizations of residues upon release at 25 °C

To get more insight on the process involved during the release, the residues were characterized. The PXRD data for solid residues of both systems under release essays (Figure 8) show major changes between 30 minutes and 168 h (7days). In the first release step, K-struvite is formed concomitantly with the LDH structure rebuilding. This rapid phase transformation promotes the fast K and P release rate. K-struvite (KMgPO₄·6H₂O) is the structural analogue of the NH₄-struvite which is used as a bioavailable source of Mg, K and P nutrients for plant growth.

Solubility of NH_4 -struvite was a subject of many studies (Hanhoun et al., 2011). Data from the literature reports pKs values from 9.41 to 13.15. Kinetic may be quite fast according the cristal morphology (Babic-Ivancic et al., 2002).

We observed that after 168h of release there is no more cristallized K-struvite in the solid residue and then LDH-rebuild rest as an insoube material. Consequently LDH layer composition might undergo noticeable modifications as part of Mg^{2+} must be transferred from the initial MgAl calcined LDH to the struvite phase.

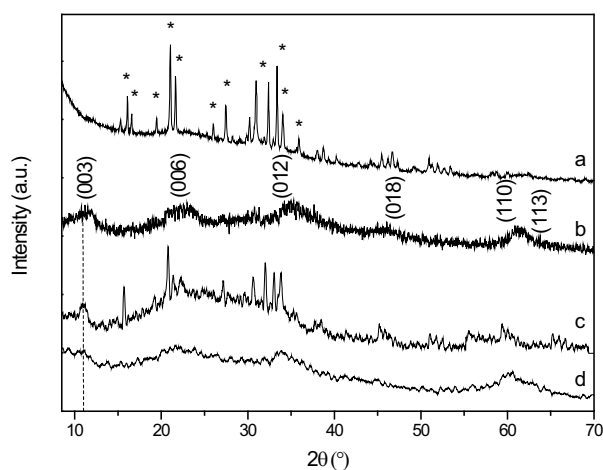


Figure 13 – XRD data for solid residues for: $\text{MgAl}_{200}/\text{K}_2\text{HPO}_4$ after 1 h (a) and 168 h (b) and $\text{MgFe}_{200}/\text{K}_2\text{HPO}_4$ after 30 minutes (c) and 168 h (d)

Comparison of SEM images (Figure 14) of precursors and solid residue for both $\text{MgAl}_{200}/\text{K}_2\text{HPO}_4$ and $\text{MgFe}_{200}/\text{K}_2\text{HPO}_4$ systems show strong morphological changes, in full agreement with XRD data. K-struvite is presented as large rod-like crystals and also nanoparticles probably composed of amorphous mixed oxides from LDH.

As discuss for XRD results, SEM images for the residues after 168h of release (Figure 14B and 14D) no longer present K-struvite crystals. For Mg/Al system there are huge compact crystals probably composed of the aggregation of small LDH particles. In the case of Mg/Fe system apparently there are some aggregated particles with ill-define morphology.

The potassium struvite crystallites, identified for the two residues after 30 minutes of release assay, were analyzed by EDX mapping. In this case, the chemical composition of the formed material, ie, Mg, P and K, was verified. In addition, the metals Al and Fe are not concentrated in the regions of potassium struvite, respectively (Figure 15 and 16).

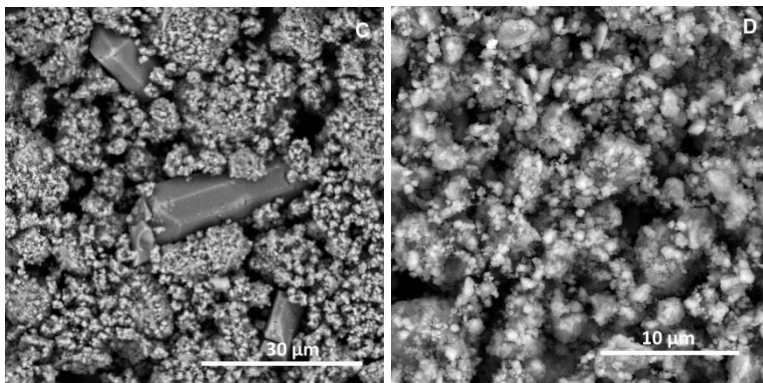
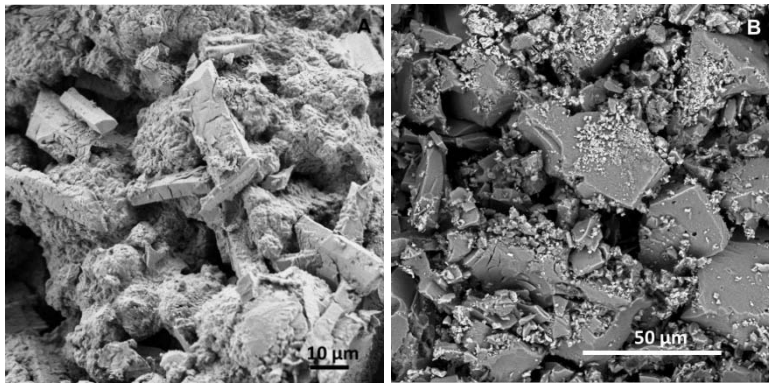


Figure 14 - SEM images of MgAl₂₀₀/K₂HPO₄ residues after 1 h (A) and 168 h (B), also of MgFe₂₀₀/K₂HPO₄ residues after 30 minutes (C) and 168 h (D).

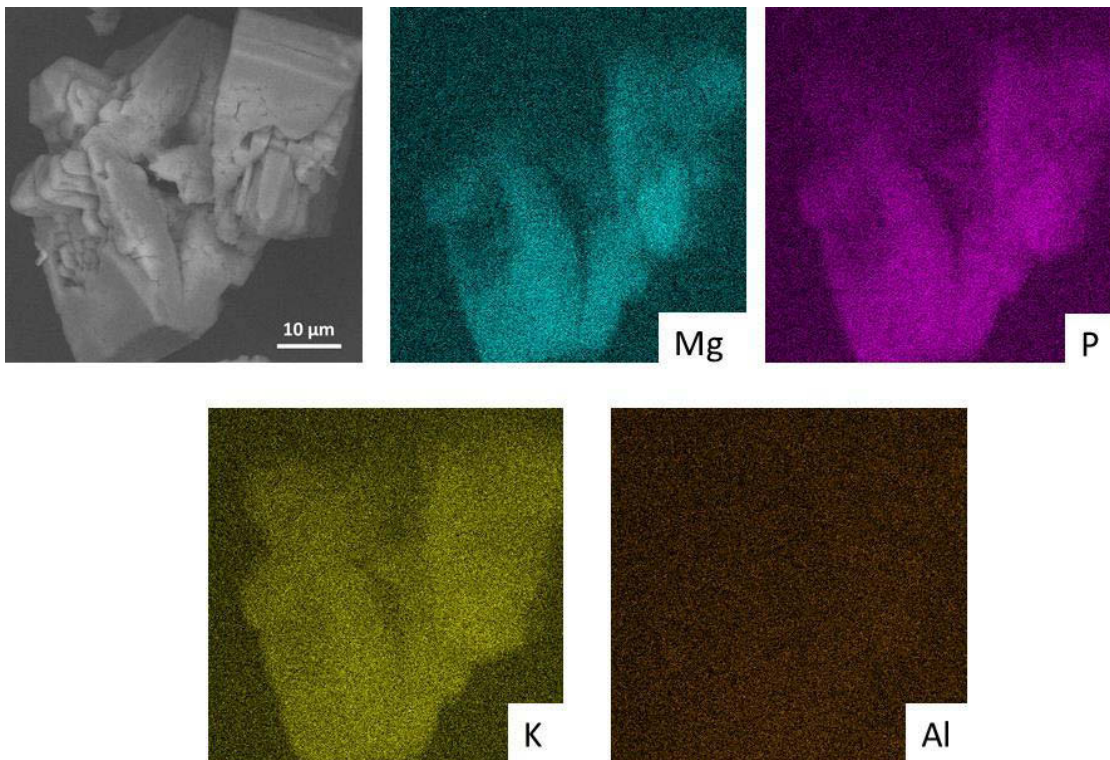


Figure 15 – EDX images of MgAl₂₀₀/K₂HPO₄ residues after 30 minutes.

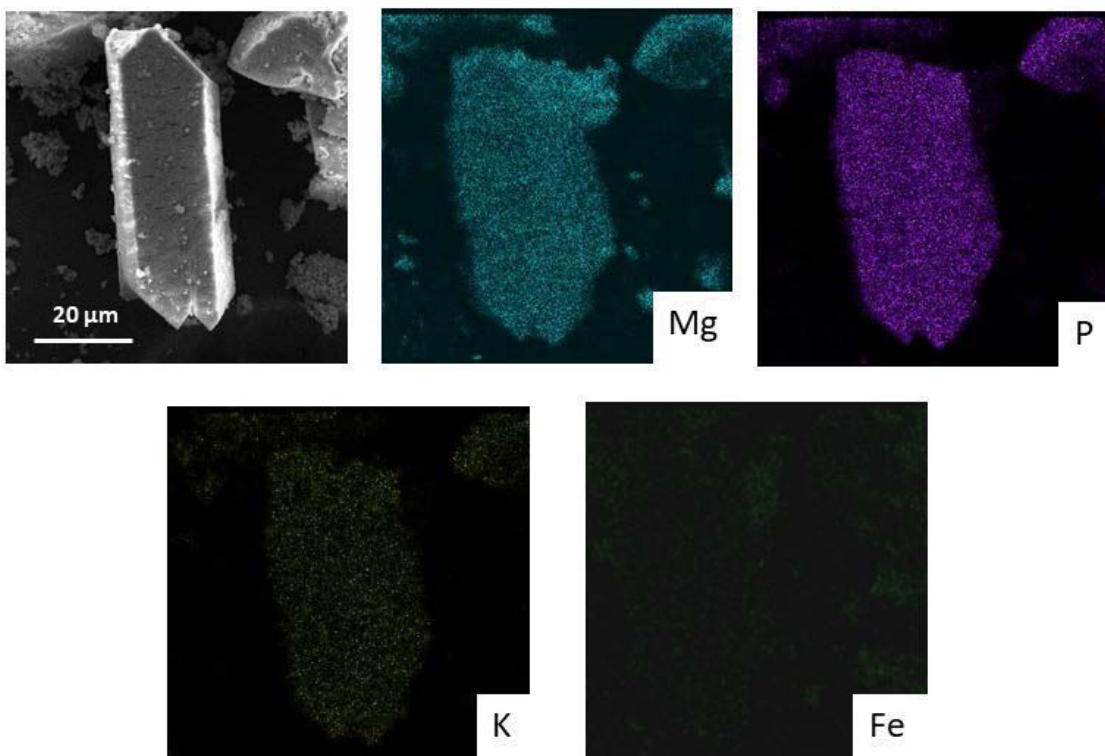


Figure 16 – EDX images of $\text{MgFe}_{200}/\text{K}_2\text{HPO}_4$ residues after 30 minutes.

These structural change are also confirmed by ^{27}Al NMR analysis of the various solid residues. From the ^{27}Al NMR spectra (Figure 17A), the Al(IV) peak at 52 ppm disappears after 30 minute release, remaining the Al(VI) peak, in agreement with the reconstruction of the structure of LDH MgAl. At the same time, a new signal appears at $\delta = -4.90$ ppm after 30 min release and then disappear for a longer period of time (7 and 31 days). Such a upfield signal may be assigned to a amorphous aluminum hydroxide species that forms in parallel to Mg diffusion to struvite and then dissolve and precipitate as an amorphous LDH phase when Mg is release during the Struvite solubilization. These observations are still under investigations.

In the ^{31}P NMR spectra (Figure 17B), well-defined chemical environments appearing in the parent reagent (anhydrous K_2HPO_4), apparently for the residue after 30 minutes these environments are better defined than for ground sample, however, for 7 and 31 days the enlargement of the 4 original signs, centralized in mono-substituted phosphate environment is observed.

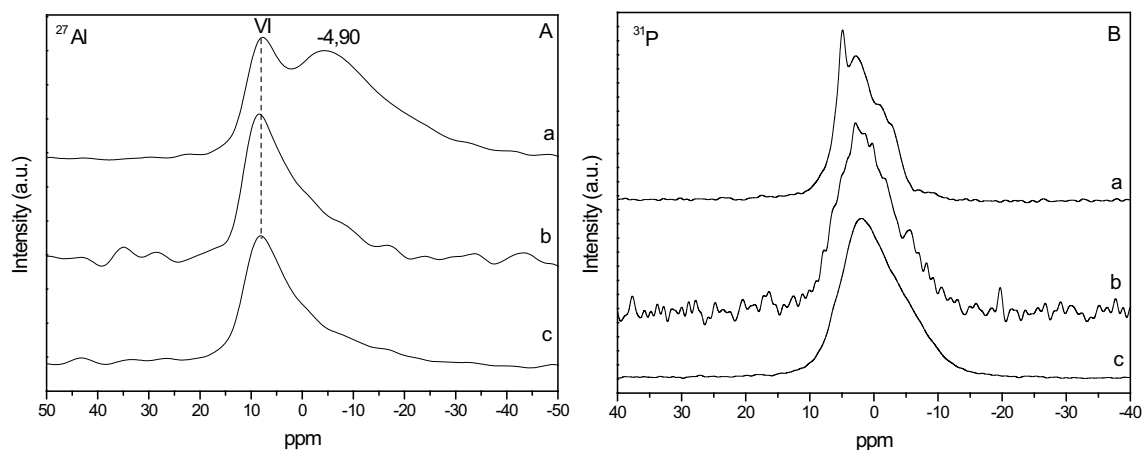


Figure 17 – Solid state NMR spectra of ^{27}Al for the solid residues of the $\text{MgAl}_{200}/\text{K}_2\text{HPO}_4$ systems after 30 min (Aa), 7 days (Ab) and after 31 days (Ac) and ^{31}P NMR spectra of the $\text{MgAl}_{200}/\text{K}_2\text{HPO}_4$ systems after 30 min (Ba), 7 days (Bb) and after 31 days (Bc).

3.4. Characterization results of assays involving the incorporation of CMC

In order to better tune the K and P release kinetic of the four studied composites and particularly to slow down the process at the earlier stage of release carboxymethylcellulose (CMC) was used as a binder to densify the assemblies of LDH and K_2HPO_4 crystallites. New composites made of calcined LDH, K_2HPO_4 and CMC were prepared. The assays were conducted following 3 different methods described in Materials and Methods.

PXRD data of $\text{CMC}/\text{LDH}/\text{K}_2\text{HPO}_4$ composites are shown in Figure 18. As already published by Biswal and Singh(2004), milling does not affect CMC structure whose broad diffraction pattern feature in the region of 15° to 30° (2θ) is characteristic of amorphous biopolymer.

However, when milled together with $\text{MgAl}_{200}/\text{K}_2\text{HPO}_4$ the characteristic CMC diffraction peak is not observed. This indicates that under mechano-chemical reaction with LDH and K_2HPO_4 CMC has undergone strong structural modifications and is probably highly dispersed in the mineral composite matrix.

Differently, incorporation of CMC in the $\text{MgFe}_{200}/\text{K}_2\text{HPO}_4$ mixture is less reactive since the CMC wide peak is maintained, but with lower relative intensity. Another important observation to note is that even with the addition of the polymer, both the LDH and K_2HPO_4 peaks disappeared, obtaining samples with predominant amorphous state.

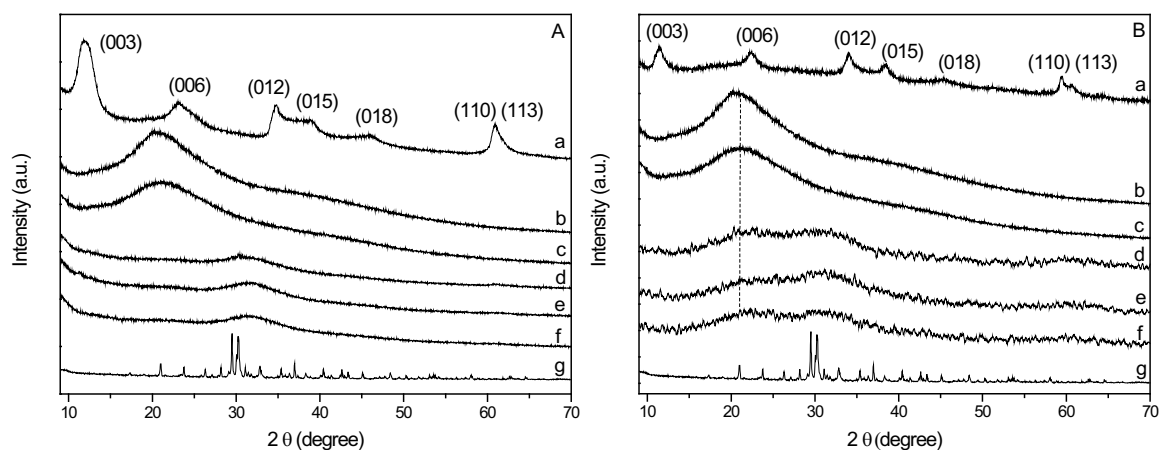


Figure 18 - X-ray diffractograms for K₂HPO₄ (Ag and Bg), Mg₂Al(OH)₆(CO₃).3H₂O (Aa), Mg₂Fe(OH)₆(CO₃).2.5H₂O (Ba), CMC (Ab and Bb), CMC milled for 3 h (Ac and Bc) and samples: HFC1 (Ad), HFC2 (Ae), HFC3 (Af), HFC4 (Bd), HFC5 (Be) and HFC6 (Bf).

The SEM images (Figure 19) evidence drastic morphological changes on carboxymethylcellulose (CMC), its long micrometric morphology is not observed for both ground samples (Biswal and Singh, 2004). These observations corroborate with the XRD data, indicating that the polymer was modified by mechano-chemical reaction with the LDH and K₂HPO₄ mixtures.

The samples analyzed showed some differences between them. When the MgAl - calcined grinding was performed, the sample presented in the form of large aggregates with a molten appearance, this characteristic was already observed for the sample involving the grinding of MgAl - calcined and K₂HPO₄ without CMC. For the sample involving the grinding with calcined MgFe, smaller agglomerates of small particles without molten appearance are observed.

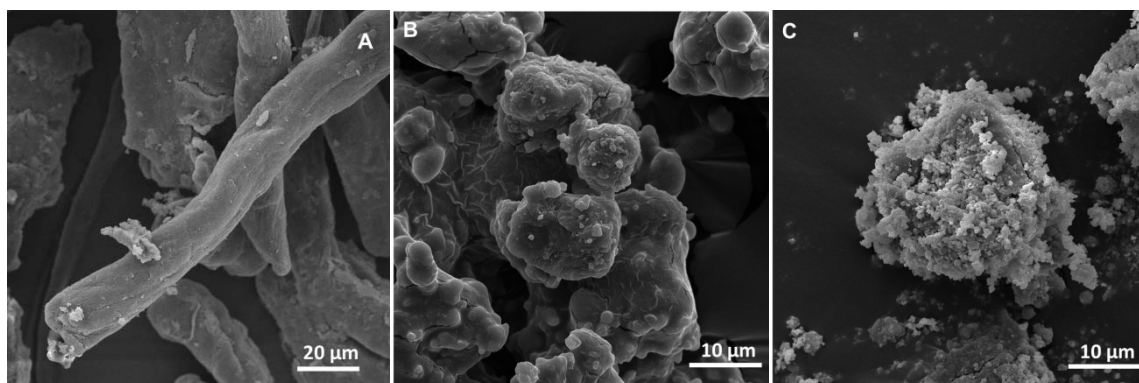


Figure 19 – SEM images of CMC (A), CMC milled with: MgAl₂₀₀/K₂HPO₄ (B), MgFe₂₀₀/K₂HPO₄ (C).

3.5 Results of nutrient release / desorption assays and kinetic study involving the incorporation of CMC

It was observed that all samples with CMC displays a slower release behavior in the first release stage (1 h) compared to the correspondent composite without CMC (Figurue 11). However, for 168 h release (second release step) just the sample HFC2 presents the same release behavior (with and without CMC), the others samples present higher percentages of release (decreasing slow release character), thus only the sample HFC2 was considered to futher studies. The other protocolos used did not show sensible difference (Table 6). It must be noticed that there is a leaching of Al^{3+} but no release of Mg^{2+} . The chemical composition of the rebuilt MgAl LDH is necessarily different from the initial one.

Table 6 - Percentage release of the elements for samples involving CMC/MgAl₂₀₀/K₂HPO₄.

Release time	Code	Al	Mg	P	K
1 h	HFC1	ND	ND	6,60	16.3
	HFC2	4.46	ND	8.05	23.0
	HFC3	ND	ND	11.1	21.7
168 h	HFC1	5.03	ND	73.3	100
	HFC2	9.59	ND	62.3	92.6
	HFC3	6.01	ND	69.5	92.4

ND = not detected (% < 0,0001 mg/L)

For the CMC/MgFe₂₀₀/K₂HPO₄ composite, interestingly when CMC is milled with MgFe₂₀₀/K₂HPO₄ following the HFC4 method (Table 2) the P release % observed at 168 h was increased (without CMC 9.921% and with CMC 33.38%), improving the viability of using this material as SSRF, since the extremely slow release behavior is not feasible on t he agricultural scenario.

In addition, still comparing with the release assays without addition of CMC, there was a decrease in the amount released in the initial stage of release (1 h) for P and K, and t he amount of K released at 168 h presented slightly lower (with CMC 82.72% without CMC 99.40%), which corroborates to emphasize the slow release character of this fertilizer. The other methods used did not show positive changes for this system (Table 7). In conclusion, the HFC4 sample was identified as the most promising SSRF.

Table 7 - percentage release of the elements for samples involving CMC/MgFe₂₀₀/K₂HPO₄ composite.

Release time	Code	Fe	Mg	P	K
1 h	HFC4	ND	ND	2,39	12,9
	HFC5	ND	2,30	6,22	25,36
	HFC6	ND	ND	5,86	17,11
168 h	HFC4	ND	ND	33,38	82,72
	HFC5	ND	ND	28,19	80,56
	HFC6	ND	ND	31,99	76,41

ND = not detected (% < 0,0001 mg/L)

Figure 20 display the kinetic of K and P releases (25°C) by CMC containing milled composites (HFC2 and HFC4) and analogous composites without CMC (MgFe₂₀₀/K₂HPO₄ and MgAl₂₀₀/K₂HPO₄).

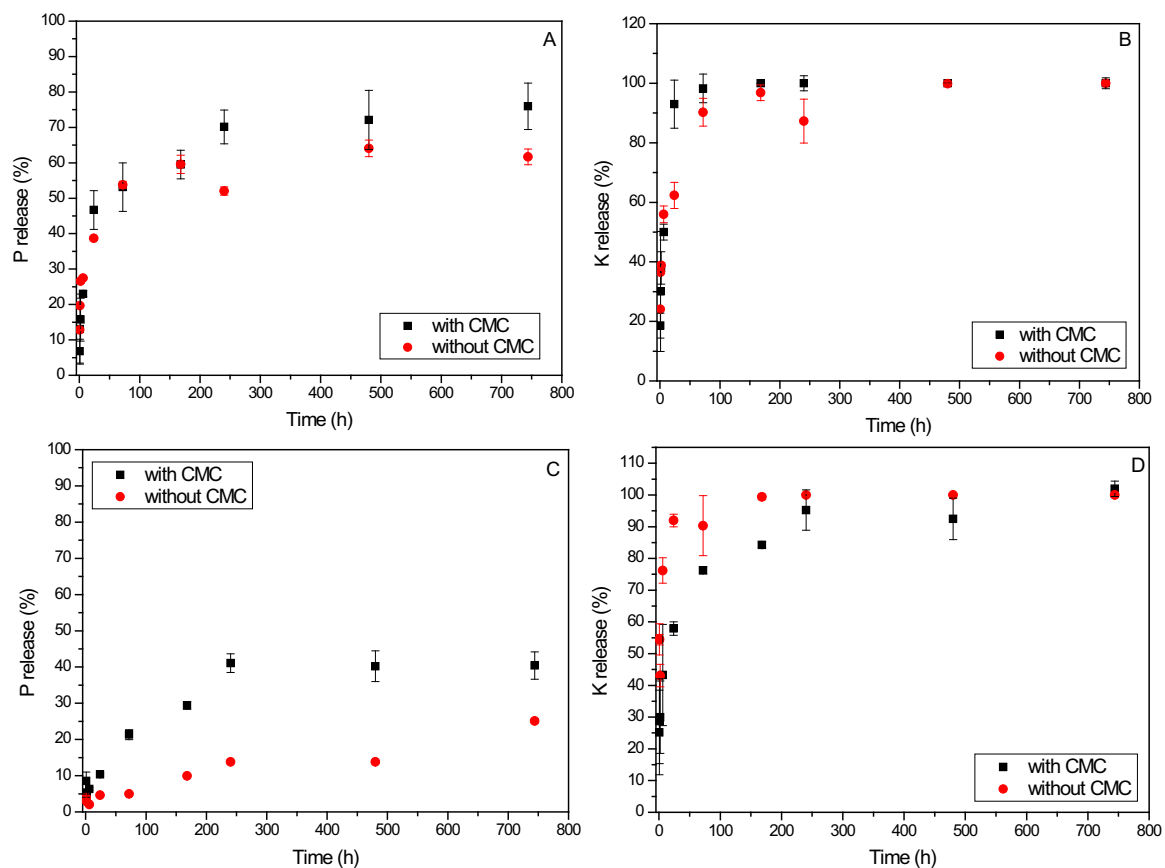


Figure 20– Comparison between release curves with CMC and without CMC: MgAl₂₀₀/K₂HPO₄ system HFC2 (A, B) and MgFe₂₀₀/K₂HPO₄ system HFC4 (C, D).

Note that for the HFC2 sample, following what has already been observed for the punctual data (1 h and 168 h) with addition of CMC the first step starts with smaller release

percentages, considering the standard deviation of the tests. It was observed that for the slower stage (at 744 h) there were higher release percentages for P without significant changes for K. These are strong indications that the polymer portion incorporated into the material is potentially influential in nutrient release behavior.

This is even more significant in relation to the release curves for the HFC4 sample. At initial release times the percentage of released P is slightly higher compared to the sample without CMC, and, along the release curve, this effect becomes even more pronounced (at 744 h, without CMC 25.12% and with CMC 40.42%), emphasizing that in this matrix the presence of CMC allow to make P more available i.e. to increase the percentage of release over time. In the case of K which is highly available, the CMC leads to a slight decrease of the percentage released over time for the initial release phase, and also for the intermediate release points (between 72 h and 240 h).

These results highlight that the addition of CMC in the milling process modifies the release behavior of the nutrients K and P making the products more controlled according to the demand. In addition, it is a good point for versatile production, since other biopolymers in the form of powder or plasticizers may be used, depending on the expected release properties.

Conclusions

In this study, using the mechanochemical reaction between calcined LDH and K_2HPO_4 to prepare SSRF, promising results were observed with respect to the slow release behavior of P and K. The studies scrutinized the effect of the temperature of LDH calcination showing that a thermal treatment at 200 °C is sufficient to produce a suitable material for the grinding process which displayed good release results. Higher calcination temperatures, promote phosphate precipitation for longer release times (168 h), making compounds unsuitable as SSRF.

Regarding the grinding conditions, according to the region studied for each variable, for both systems at least 9 h of milling are necessary while for the molar ratio (RM) the better results are obtained using 1: 2 MR and 2: 1 MR for the MgAl - calcined / K_2HPO_4 system and the MgFe - calcined / K_2HPO_4 RM system respectively.

The release behavior for both studied systems was strongly dependent on the temperature of the medium, for $MgAl_{200}/K_2HPO_4$ the effect of the temperature change is mainly inserted in the variation of the reaction kinetic constant. For $MgFe_{200}/K_2HPO_4$, changes were also observed in the kinetic release model, according to the temperature of the medium. Furthermore, the addition of carboxymethyl cellulose allows tuning the release properties enhancing the release percentage of phosphate.

Finally, this study involving LDH matrices allows the development of the SSRF production process. The nature of the starting synthetic LDH precursors enables a distinct study compared to systems involving natural precursors, such as clay minerals.

Acknowledgement

This work was supported by CNPq, CAPES and FINEP. The authors also thank CAPES PDSE for the PhD grant.

References

- Ahmed, M.A.; brick, A.A.; Mohamed, A.A. An efficient adsorption of indigo carmine dye from aqueous solution on mesoporous Mg/Fe layered double hydroxide nanoparticles prepared by controlled sol-gel route. *Chemosphere*. **2017**, *174* (280).
- An, D.; Liu, B.; Ling, L.; Wang, T.J.; Kan, C. Fabrication of graphene oxide/polymer latex composite film coated on K NO₃ fertilizer to extend its release duration. *Chemical Engineering Journal Volume* **2017**, *311* (318).
- Babic-Ivancic, V.; Kontrec, J.; Kralj, D.; Brecevic, L. Precipitation diagrams of struvite and dissolution kinetics of different struvite morphologies. *Croatica Chemica Acta* **2002**, *75* (89).
- Bernardo, M.P.; Moreira, F.K.V.; Colnago, L.A.; Ribeiro, C. Physico-chemical assessment of [Mg-Al-PO₄]-LDHs obtained by structural reconstruction in high concentration of phosphate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2016**, *497* (53).
- Biswal, D.R.; Singh, R.P. Characterisation of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer. *Carbohydrate Polymers* **2004**, *57* (379).
- Borges, R.; Brunatto, S.F.; Leitão, A.A.; Carvalho, G.S.G.; Wypych, F. Solid-state mechanochemical activation of clay minerals and soluble phosphate mixtures to obtain slow-release fertilizers, *Clay Minerals*. **2015**, *50* (153).
- Borges, R.; Dutra, L.M.; Barison, A.; Wypych, F. MAS NMR and EPR study of structural changes in talc and montmorillonite induced by grinding. *Clay Miner.* **2016**, *51* (1).
- Borges, R.; Prevot, V.; Forano, C.; Wypych, F. Design and Kinetic Study of Sustainable potential slow-release fertilizer obtained by mechanochemical activation of clay minerals and potassium monohydrogen phosphate. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2017**, *56* (708).
- Brown, L.D.; Ray, A.S.; Thomas, P.S. ²⁹Si and ²⁷Al NMR study of amorphous and paracrystalline opals from Australia. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **2003**, *332* (242).
- Donato, R.K.; Luza, L.; Silva, R.F.; Moro, C.C.; Guzzatto, R.; Samios, D.; Matejka, L.; Dimzowski, B.; Amico, S.C.; Schrekker, H.S. The role of oleate-functionalized layered double hydroxide in the melt compounding of polypropylene nanocomposites. *Materials Science and Engineering C* **2012**, *32* (2396).

Everaert, M.; Warrinnier, R.; Baken, S.; Gustafsson, J.P.; Vos, D.; Smolders E. Phosphate-exchanged Mg–Al layered double hydroxides: a new slow release phosphate fertilizer. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, *4* (4280).

Forano, C.; Costatino, U.; Prévot, V.; Taviot Gueho C. Chapter 14.1 – Layered Double Hydroxides (LDH), *Developments in Clay Science.* **2013**, *5* (745).

Halajnia, A.; Oustan, S.; Najafi, N.; Khataee, A.R.; Lakzian, A. Adsorption–desorption characteristics of nitrate, phosphate and sulfate on Mg–Al layered double hydroxide, *Appl. Clay Sci.* **2013**, *80–81* (305).

Hanhoun, M.; Montastruc, L.; Azzaro-Pantel, C.; Biscans, B.; Freche, M.; Pibouleau, L. Temperature impact assessment on struvite solubility product: a thermodynamic modeling approach. *Biochemical Engineering Journal*, **2011**, *167* (50).

Hatami, H.; Fotovat, A.; Halajnia, A. Comparison of adsorption and desorption of phosphate on synthesized Zn–Al LDH by two methods in a simulated soil solution. *Applied Clay Science* **2018**, *152* (333).

Li, M.; Mezzei, P.; Cozzolino, V.; Monda, H.; Hu, Z.; Piccolo, A. Optimized procedure for the determination of P species in soil by liquid-state ³¹P-NMR spectroscopy, *Chem. Biol. Technol. Agric.* **2015** (2).

Luengo, C.V.; Volpe, M.A.; Avena, M.J. High sorption of phosphate on Mg–Al layered double hydroxides: Kinetics and equilibrium. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2017**, *5* (4656).

Marangoni, R.; Taviot-Guého, C.; Illaïk, A.; Wypych, F.; Leroux, F. Organic inorganic dye filler for polymer: Blue-coloured layered double hydroxides into polystyrene. *Journal of Colloid and Interface Science.* **2008**, *326* (366).

Naz, M.Y.; Sulaiman, S.A. Slow release coating remedy for nitrogen loss from conventional urea: a review. *Journal of Controlled Release.* **2016**, *225* (109).

Neupane, G.; Donahoe, R.; Arai, Y. Kinetics of competitive adsorption/desorption of arsenate and phosphate at the ferrihydrite–water interface, *Chem. Geol.* **2014**, *368* (31).

Pushparaj, S.S.C.; Forano, C.; Prevot, V.; Lipton, A.S.; Rees, G.J.; Hanna, J.V.; Nielsen, U.G. How the Method of Synthesis Governs the Local and Global Structure of Zinc Aluminum Layered Double Hydroxides. *J. Phys. Chem. C.* **2015**, *119* (27695).

Qiao, D.; Liu, H.; Yu, L.; Bao, X.; Simon, G.P.; Petinakis, E. Chen. L. Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by starch-based superabsorbent polymer. *Carbohydrate Polymers.* **2016**, *147* (146).

Qu, J.; He, X.; Wang, B.; Zhong, L.; Wan, L.; Li, X.; Song, S.; Zhang, Q. Synthesis of Li–Al layered double hydroxides via a mechanochemical route. *Applied Clay Science.* **2016**, *120*, (24).

Qu, J.; Zhang, Q.; Li, X.; He, X.; Song, S. Mechanochemical approaches to synthesize layered double hydroxides: a review. *Applied Clay Science*. **2016**, 119 (185).

Riahi, K.; Chaabane, S.; Thayer, B.B. A kinetic modeling study of phosphate adsorption onto Phoenix dactylifera L. date palm fibers in batch mode, *J. Saudi Chem. Soc.* **2013**, (1).

Rives, V. *Layered Double Hydroxides: Present and Future*. Nova Science: New York, U.S.A., 2001.

Rout, P.R. Bhunia, P. Dash, R.R. Modeling isotherms, kinetics and understanding the mechanism of phosphate adsorption onto a solid waste: Ground burnt patties, *J. Environ. Chem. Eng.* **2014**, 2 (1331).

Rout, P.R.; Bhunia, P.; Dash, R.R. Effective utilization of a sponge iron industry by-product for phosphate removal from aqueous solution: A statistical and kinetic modeling approach, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2015**, 46, (98).

Saikia, P.; Allou, N.B.; Borah, A.; Goswamee, R.L. Iso-conversional kinetics study on thermal degradation of Ni-Al layered double hydroxide synthesized by 'soft chemical' sol-gel method. *Materials Chemistry and Physics*. **2017**, 186 (52).

Solihin; Zhang, Q.; Tongamp, W.; Saito. F. Mechanochemical synthesis of kaolin–KH₂PO₄ and kaolin–NH₄H₂PO₄ complexes for application as slow release fertilizer. *Powder Technology*. **2011**, 212 (354).

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*. **2016**, 383 (200).

Vyalikh, A.; Massiot, D.; Scheler, U. Structural characterization of aluminium layered double hydroxides by ²⁷Al solid-state NMR. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*. **2009**, 36 (19).

Woo, M.A.; Kim, T.W.; Paek, M.J.; Ha, H.W.; Choy, J.H.; Hwang. S.J. Phosphate-intercalated Ca–Fe-layered double hydroxides: Crystal structure, bonding character, and release kinetics of phosphate. *Journal of Solid State Chemistry*. **2011**, 184 (171).

Yoon, S.Y.; Lee, C.G.; Park, J.A.; Kim, J.H.; Kim, S.B.; Lee, S.H.; Choi, J.W. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phosphate adsorption to magnetic iron oxide nanoparticles, *Chem. Eng. J.* **2014**, 236 (341).

Yu, G.; Zhou, Y.; Yang, R.; Wang, M.; Shen, L.; Li, Y.; Xue, N.; Guo, X.; Ding, W.; Peng, L. Dehydration and Dehydroxylation of Layered Double Hydroxides: New Insights from Solid-State NMR and FT-IR Studies of Deuterated Samples, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119 (12325).

Zhang, M.; Gao, B.; Chen, J.; Li, Y.; Creamer, A.E.; Chen, H. Slow-release fertilizer encapsulated by graphene oxide films. *Chemical Engineering Journal*. **2014**, 255 (107).

General conclusion

Considering all the socioenvironmental problems caused by high solubility fertilizers, which are currently widely used in agriculture to guarantee the supply of food to the population of the globe, the development of new ecologically correct products, as presented in this study, is extremely importance in improving the management of essential nutrients for life, and in parallel reducing or eliminating environment problems reported.

The study relied on the use of a relatively simple methodology, including an environmentally correct one, since for product synthesis it is totally solvent-free and does not contain any toxic residue. Two main types of matrices were used, which, from the mechano-chemical reaction, formed metastable, crystalline or non-crystalline compounds. The first matrices refer to the use of clay minerals or cation exchanger, specifically montmorillonite, talc and chrysotile. In the montmorillonite and talc essays it was used a planetary mill with speed milling of 70 rpm, time milling for montmorillonite (9 h) was lower than for talc (12 h) probably because talc is much more cristalline considering PXRD data. In this part of the study for talc system cristalline potassium struvite formation was identified in the solid residues after release esssays. The absence of this sctructure for montmorillonite system is probably influenced by Mg^{2+} concentration and the presence of others cations as Ca^{2+} and Al^{3+} .

The last clay mineral, as reported, is a toxic material for human health, and then there is great interest in developing a suitable method for its treatment and added value to the formed material with non toxic character. In this part, the results showed the strongly influence of using two different mills, producing in the milling step different cristalline phases (potassium struvite and dittmarite) by destroying asbestos structure and K_2HPO_4 .

The second matrices, include the use of layered double hydroxides (LDH), a pos sible industrial application makes possible the total control of the preparation stages of the products, since they are easily synthesized with a large possibility of chemical composition, besides being anionic in nature, which can be presented as a differential compared to clay minerals. For this part, milling conditions were also crucial for the aimed product, and differently compared to clay minerals a dehydration step was required, but using LDH as lamellar matrices, besides a good SSRF (including potassium struvite formation in the solid residues), the products can be regenerate in LDH structures that represent an important soil conditioner. The studies performed using CMC also provide some promising results leading to a total control on slow release properties.

The characterization of the materials ground and also the analysis of the solid residues, showed interesting observations with the possibility of formation of several materials that can be used as sources of fertilizing elements, mainly potassium struvite. The kinetic behavior for all materials designed showed the characteristic slow-release performance, thus, the release

kinetics involved in each system is variable. In general, potassium is released faster than phosphate that is strongly influenced by lamellar matrix, e.g. phosphate using montmorillonite is released faster than in using $\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{OH})_6(\text{CO}_3) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (at 168 h and 25 °C, 72.0% and 9.92% respectively) .

Developing SSRF represents is a new tendency for ecological materials, in addition mechanochemical processes are usually free of unwanted residues, so further studies are encouraged, considering different matrices, specially industrial waste - such as asbestos cement – or even using others salts (ordinary fertilizers), different polymers matrices, and also different reactors (mills) as it was observed they may strongly influence the final product.

Courses

Course	Concept (or situation)
CQU7020 – MÉTODOS ELETROQUÍMICOS DE ANÁLISE	A
CQU7002 – CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA EM QUÍMICA ANALÍTICA	A
CQU7047 – TÓPICOS ESPECIAIS EM QUÍMICA II Transferência Eletrônica	A
Quelques applications concrètes de la théorie du contrôle (Université Clermont Auvergne)	Validated in the foreign institution
Français langue étrangère (Université Clermont Auvergne)	Validated in the foreign institution
CQU7039 – SEMINÁRIOS D1	A
CQU7040 – SEMINÁRIOS D2	C
CQU7024 – NANOQUÍMICA E NANOMATERIAIS	A
CQU7025 – PRÁTICA DE DOCÊNCIA EM QUÍMICA	A

Scientific production

Conferences and conferences

- 1 - BORGES, R.; WYPYCH, F. **Mechanochemical amorphization of talc and montmorillonite: potential matrices for slow release fertilizers.** *In: XVII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2014, Araxá-MG, 2014.* (Poster)
- 2 - WYPYCH, F.; BORGES, R.; GRASSI, M.T.; SILVA, S.B. **Fertilizantes de liberação lenta/sustentável obtidos por ativação mecanoquímica de misturas de argilominerais do grupo 2:1 e fosfato de potássio dibásico.** *In: XXXV Congresso Brasileiro de Ciências do Solo, 2015, Natal-RN, 2015.* (Poster)
- 3 – BORGES, R.; PREVOT, V.; FORANO, C.; WYPYCH, F. **Potential sustainable slow release fertilizers obtained by mechanochemical activation of layered double hydroxides and K₂HPO₄.** *In XV Brazil MRS Meeting, 2016, Campinas –SP, 2016.* (Poster)
- 4 - BORGES, R.; PREVOT, V.; FORANO, C.; WYPYCH, F. **Design and kinetic study of sustainable potential slow-release fertilizer obtained by mechanochemical activation of clay minerals and potassium monohydrogen phosphate.** *16th ICC (International Clay Conference), 2017. Granada – Spain, 2017.* (Poster).
- 5 - BORGES, R.; WYPYCH, F.; PREVOT, V.; FORANO, C.; **Potential sustainable slow release fertilizers obtained by mechanochemical activation of layered double hydroxides and K₂HPO₄.** *16th ICC (International Clay Conference), 2017. Granada – Spain, 2017.* (Oral).

Patents

1 – Processo de inativação mecanoquímica de artefatos de fibrocimento, BR 10 2016 029110 0 (Patent).

1 – Processo de destruição de amianto crisotila por ação mecanoquímica e agregação de valor aos seus derivados, BR 10 2016 015832 0 (Patent).

Articles in scientific journals

1 - BORGES, R.; BRUNATTO, S.; LEITAO, A. A.; CARVALHO, G.S.G.; WYPYCH, F. Solid-state mechanochemical activation of clay minerals and soluble phosphate mixtures to obtain slow-release fertilizers. *Clay Minerals*. v. 50 no. 2 p. 153-162, **2015** (Article).

2 - BORGES, R.; DUTRA, L.M.; BARISON, A.; WYPYCH, F. MAS NMR and EPR study of structural changes in talc and montmorillonite induced by grinding. *Clay Minerals*, v. 51, p. 1-12, **2016** (Article).

3 - BORGES, R.; PREVOT, V.; FORANO, C.; WYPYCH, F. Design and Kinetic Study of Sustainable Potential Slow-Release Fertilizer Obtained by Mechanochemical Activation of Clay Minerals and Potassium Monohydrogen Phosphate. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.56 (3), p. 708–716. **2017**. (Article).

4 - FRANÇA A.A; SCHULTZ, J.; BORGES, R.; WYPYCH, F.; MANGRICH, A.S. Rice Husk Ash as Raw Material for the Synthesis of Silicon and Potassium Slow-Release Fertilizer. *J. Braz. Chem. Soc.* **2017** (Article).

5 – BORGES R., BAIKA, L.M., TADEU, M., WYPYCH F. Mechanochemical conversion of chrysotile/K₂HPO₄ mixtures into potential sustainable and environmentally friendly slow-release fertilizers *Journal of Environmental Management*, v 206, 962–970 **2018**.

6- BORGES, R.; WYPYCH, F.; FORANO, C.;PREVOT, V. Potential sustainable slow-release fertilizers obtained by mechanochemical activation of layered double hydroxides and K₂HPO₄., **to be submitted**.

References

BABIC-IVANCIC, V.; KONTREC, J.; KRALJ, D.; BRECEVIC, L. Precipitation diagrams of struvite and dissolution kinetics of different struvite morphologies. *Croatica Chemica Acta* 75, 89-106, 2002.

BELSKAYA O.B.; BAKLANOVA O.N.; LEONT'eva N.N.; GULYAEVA T.I.; LIKHOLOBOV V.A. Mechanochemical synthesis of LiAl-layered hydroxides, precursors of oxidic supports and catalysts of the basic type. **Procedia Engineering** 113, 91 – 97, 2015.

BENÍCIO, L.P.F.; CONSTANTINO, V.R.L.; PINTO, F.G.; VERGÜTZ, L.; TRONTO, J.; COSTA, L.M. Layered Double Hydroxides: New Technology in Phosphate Fertilizers Based on Nanostructured Materials. **ACS Sustainable Chem. Eng.**, 5 (1), 399–409, 2017.

BERGAYA, F.; LAGALY G. **Handbook of clay science** Vol.5, Elsevier, 2013.

BISWAL, D.R.; SINGH, R.P. Characterisation of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer. **Carbohydrate Polymers**, 57(4), 379-387, 2004.

BORGES, R.; PREVOT, V.; FORANO, C.; WYPYCH, F. Design and Kinetic Study of Sustainable potential slow-release fertilizer obtained by mechanochemical activation of clay minerals and potassium monohydrogen phosphate. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 56, 708-716, 2017.

BROWN, L.D.; RAY, A.S.; THOMAS, P.S. ²⁹Si and ²⁷Al NMR study of amorphous and paracrystalline opals from Australia. **Journal of Non-Crystalline Solids**. 332(1-3), 242-248, 2003.

DONATO, R.K.; LUZA, L.; SILVA, R.F.; MORO, C.C.; GUZZATTO, R.; SAMIOS, D.; MATEJKA, L.; DIMZOSKI, B.; AMICO, S.C.; SCHREKKER, H.S. The role of oleate-functionalized layered double hydroxide in the melt compounding of polypropylene nanocomposites. **Materials Science and Engineering C**, 32, 2396-2403, 2012.

DUAN, X.; EVANS D.G. AND EDITORS. **Structure and bonding: Layered Double Hydroxides**. Berlin/Heidelberg: Springer, 2006.

DUBINSKAYA, A. M. Transformations of organic compounds under the action of mechanical stress. **Russian Chemical Reviews**, 68, 637-652, 1999.

EVERAERT, M.; WARRINIER, R.; BAKEN, S.; GUSTAFSSON, J.P.; VOS, D.; SMOLDERS E. Phosphate-exchanged Mg-Al layered double hydroxides: a new slow release phosphate fertilizer. **ACS Sustainable Chem. Eng.**, 4 (8), 4280-4287, 2016.

FORANO, C.; COSTANTINO, U.; PREVOT V.; TAVIOT-GUEHO C. in **Handbook of Clays Science** 2nd Edition from F. Bergaya, G. Lagaly. Elsevier, 2013.

FUKAMACHI, C.R.B. **Fertilizantes de liberação lenta de nitrogênio por nitratação de turfa e xisto e por intercalação de ureia em argilominerais do grupo do caulim**. 133f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) Setor de Ciências Exatas. Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, 2007.

HANHOUN, M.; MONTASTRUC, L.; AZZARO-PANTEL, C.; BISCANS, B.; FRECHE, M.; PIBOULEAU, L. Temperature impact assessment on struvite solubility product: a thermodynamic modeling approach. **Biochemical Engineering Journal**, 167, 50-58, 2011.

HATAMI, H.; FOTOVAT, A.; HALAJNIA, A. Comparison of adsorption and desorption of phosphate on synthesized Zn-Al LDH by two methods in a simulated soil solution. **Applied Clay Science** 152, 333-341, 2018.

LI, M.; MEZZEI, P.; COZZOLINO, V.; MONDA, H.; HU, Z.; PICCOLO, A. Optimized procedure for the determination of P species in soil by liquid-state ³¹P-NMR spectroscopy, **Chem. Biol. Technol. Agric.** 2-7, 2015.

LUENGO, C.V.; VOLPE, M.A.; AVENA, M.J. High sorption of phosphate on Mg-Al layered double hydroxides: Kinetics and equilibrium. **Journal of Environmental Chemical Engineering** 5(5), 4656-4662, 2017.

PREVOT, V.; FORANO, C.; BESSE J.P. Hydrolysis in Polyol: New Route for Hybrid-Layered Double Hydroxides Preparation. **Chem. Mater.**, 17 (26), 6695–6701, 2005.

PREVOT, V.; TOKUDOME, Y. 3D hierarchical and porous layered double hydroxide structures: an overview of synthesis methods and applications. **Journal of Materials Science**, 52, 11229–11250, 2017.

PUSHPARAJ, S.S.C.; FORANO, C.; PREVOT, V.; LIPTON, A.S.; REES, G.J.; HANNA, J.V.; NIELSEN, U.G. How the Method of Synthesis Governs the Local and Global Structure of Zinc Aluminum Layered Double Hydroxides. **J. Phys. Chem. C**, 119, 27695–27707, 2015.

QU, J.; HE, X.; CHEN, M.; HUANG, P.; ZHANG, Q.; LIU, X. A facile mechanochemical approach to synthesize Zn-Al layered double hydroxide. **Journal of Solid State Chemistry** 250, 1-5, 2017.

QU, J.; ZHANG, Q.; LI, X.; HE, X.; SONG, S. Mechanochemical approaches to synthesize layered double hydroxides: a review. **Applied Clay Science**, 119, 185-192, 2016.

RIVES, V. **Layered Double Hydroxides: Present and Future**. New York: Nova Science, 2001.

SILVA, V. **Potenciais fertilizantes de liberação lenta de nitrato baseados em hidróxidos duplos lamelares: síntese, caracterização e propriedades**. 108 f. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba –PR, Brasi, 2012.

SOLIHIN; ZHANG, Q.; TONGAMP, W.; SAITO, F. Mechanochemical synthesis of kaolin– KH_2PO_4 and kaolin– $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ complexes for application as slow release fertilizer. **Powder Technology**, 212, 354–358, 2011.

TAVIOT-GUÉHO, C.; PRÉVOT, V.; FORANO, C.; RENAUDIN, G.; MOUSTY, C.; LEROUX, F. Tailoring hybrid layered double hydroxides for the development of innovative applications. **Advanced Functional Materials**, 1703868, 2017.

TKAC; I.; KOMADEL, P.; MÜLLER, D. Acid-treated montmorillonites--a study by ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR, **Clay Miner.** 29, 11-19, 1994.

VYALIKH, A.; MASSIOT, D.; SCHELER, U. Structural characterization of aluminium layered double hydroxides by ^{27}Al solid-state NMR. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, 36, 19–23, 2009.

YU, G.; ZHOU, Y.; YANG, R.; WANG, M.; SHEN, L.; LI, Y.; XUE, N.; GUO, X.; DING, W.; PENG, L. Dehydration and Dehydroxylation of Layered Double Hydroxides: New Insights from Solid-State NMR and FT-IR Studies of Deuterated Samples, **J. Phys. Chem. C**, 119, 12325–12334, 2015.

Résumé

Ces travaux de thèse ont porté sur le développement de nouveaux engrais à relargage contrôlé grâce à la mise en œuvre d'un procédé de mechasynthèse à partir de mélanges contenant des composés lamellaires soit naturels (montmorillonite, talc et chrysotile) soit synthétiques (les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) à base de Mg, d'Al et de Fe) et de monohydrogénophosphate de potassium. Ce sel est déjà utilisé en agriculture en tant que fertilisant conventionnel. Toutefois sa forte solubilité en solution aqueuse induit des pertes importantes lors de l'épandage via des procédés de lixiviation, de volatilisation ou encore de fixation dans les sols, limitant ainsi l'efficacité des nutriments pour les plantes. Il est alors nécessaire d'en utiliser des quantités excessives pour observer une efficacité en agriculture. Aussi la principale alternative est de contrôler l'apport en éléments venant d'une part du sel soluble mais également des constituants chimiques des matrices lamellaires impliquées. Une telle approche pourrait réduire les coûts en permettant une fertilisation accrue tout en diminuant la solubilité des ions impliqués. La méthode utilisée consiste à broyer les réactifs ensemble en modifiant les conditions de broyage utilisées. Afin d'évaluer les modifications structurales induites par le broyage, les échantillons obtenus sont caractérisés à l'aide de différentes techniques de caractérisation du solide, en fonction des éléments chimiques impliqués. La diffraction des rayons X (PXR), la microscopie électronique à balayage couplé avec un analyseur (SEM-EDX) et les méthodes spectroscopiques SSNMR, FTIR, RAMAN, RPE... se sont avérées pertinentes pour réaliser le suivi des réactions de mechasynthèse et mettre en évidence une amorphisation des matrices précurseurs et éventuellement la formation de nouvelles phases cristallisées. La microscopie montre systématiquement une modification importante de la taille des particules avec perte de la morphologie des matériaux précurseurs et parfois apparition de nouveaux cristaux de forme bien définie ayant une composition chimique différente. Grâce à la spectroscopie RMN à l'état solide il est possible de mettre en évidence de fortes modifications de l'environnement chimique après mechasynthèse, suggérant la formation de composés métastables impliquant des cations métalliques issus des phases lamellaires, du phosphore et de l'oxygène. Les composés obtenus ont ensuite été étudiés dans des conditions de relargage mettant en évidence des propriétés de relargage contrôlé quelle que soit la matrice lamellaire précurseur impliquée dans le procédé. La vitesse de relargage des nutriments est influencée par la nature et la composition chimique de la matrices de départ, sachant qu'en fonction de leur composition chimique des produits différents peuvent être formés.

Key-words: Fertilisant à relargage contrôlé, macronutriments primaires, montmorillonite, talc, chrysotile, LDH, phosphates solubles, mechanochimie.

Abstract

The present work describes the development of slow release fertilizers from the mechanochemical activation of natural (montmorillonite, talc, chrysotile) and synthetic (Layered Double Hydroxides (LDH) MgAl and MgFe) lamellar matrix mixtures with potassium monohydrogen phosphate. This salt is used in agriculture as a conventional fertilizer and is highly soluble in aqueous solution, which implies large losses due to leaching processes, volatilization or even fixation in the soil, limiting the efficiency of the nutrients for the plants. Due to these characteristics, there is a need to apply large quantities of these products in agriculture. Therefore, the main idea is to control the supply of both the elements coming from the soluble salt as well as the constituting elements of the lamellar matrices. Such approach could reduce costs with exacerbated fertilization, potentiating the use of the products and decreasing the solubility of the ions involved. The methodology used basically consists of the milling of the reagents varying the processing conditions. For the characterization of the samples, several techniques were used according to the nature of the compounds involved. Particularly, PXR, SEM / EDX and spectroscopic (SSNMR, FTIR, RAMAN, EPR...) techniques proved to be highly efficient for the monitoring of the mechano-chemical reaction, and to highlight the amorphization of the precursors and/or the formation of a distinct crystalline phase. SEM/EDX showed after the mechanochemical activation the changes in particle size, the disappearance of precursor morphologies, and the formation of particles with distinct morphologies and different chemical composition. Using solid state NMR measurements significant changes in the chemical environments involved were evidenced, suggesting the formation of metastable compounds between metal cations from the lamellar matrices, phosphorus and oxygen, as well as other possible compounds as products. After the mechanochemical reaction, in the nutrient release assays, the slow release behavior was observed for all the matrices analyzed. The release rate can be influenced by the chemical composition of the starting matrices, since each matrix can produce similar and distinct products, for example, SiO₂ from natural clays which is not possible in the LDH products.

Key-words: Slow release fertilizers, primary macronutrients, montmorillonite, talc, chrysotile, LDH, soluble phosphates, mechanochemical activation.