Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

***“Estudo da Aplicação de Hidróxidos Duplos Lamelares na
Remoção e Liberação Lenta de Pesticidas”***

LUCELENA PATRICIO CARDOSO

Orientador: Prof. Dr. João Barros Valim

RIBEIRÃO PRETO - SP

Agosto/2006

FICHA CATALOGRÁFICA

Cardoso, Lucelena Patricio

Estudo da Aplicação de Hidróxidos Duplos Lamelares na
Remoção e Liberação Lenta de Pesticidas. Ribeirão Preto, 2006

162 p. : il. ; 30cm

Tese de Doutorado, apresentada à Faculdade de Filosofia Ciências
de Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química.

Orientador: Valim, João Barros.

1. Hidróxidos Duplos Lamelares. 2. Herbicidas Ácidos. 3.
Adsorção. 4. Liberação Lenta.

Este trabalho pôde ser realizado
graças ao apoio financeiro da

Agradeço à Deus,

À minha mãe Maria Elena e meu pai Mário,
pelo amor, dedicação, incentivo e apoio
às minhas iniciativas acadêmicas e profissionais

Ao meu irmão Mário (Melvi)
pela amizade e companheirismo em todos os momentos

À minha Madrinha (Teresa) e minha avó Odila,
pelo carinho.

Ao Professor Valim, meu orientador,
pela paciência, dedicação e apoio na realização de nossos projetos
em todos estes anos.

Aos amigos e colaboradores Jairo, Fabiano, Kátia, Lourivaldo e Marcio,
pela ajuda inestimável nas horas difíceis.

Agradecimentos

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo, Fapesp, pela bolsa de doutorado e auxílios concedidos.

Ao Departamento de Química de FFCLRP – USP, por ter permitido a execução deste trabalho.

Aos professores do Departamento de Química de FFCLRP – USP, pela contribuição na minha formação acadêmica.

Ao Departamento de Física da FFCLRP – USP, em especial ao “Carlão”, pelo auxílio com o difratômetro de raios-X.

Ao Dr. Juan Cornejo, por me aceitar em seu grupo de pesquisa e pela orientação durante o estágio realizado no Instituto de Recursos Naturales de Sevilla, IRNASE, Sevilla, Espanha, no período de abril a julho de 2005. A todo o grupo, pela forma calorosa como fui recebida. Em especial ao Dr. Rafael Celis pela ajuda no desenvolvimento do projeto e nas discussões dos resultados obtidos, e à Maria Jesus Calderón, pelo auxílio durante as análises de HPLC.

Aos funcionários do Departamento, André, Bel, Dias, Emerson, Lâmia, Mércia, Vera, Viginia.

A Profa. Dra. Kátia Jorge Ciuffi, docente da Universidade de Franca, pelas análises termogravimétricas.

Aos funcionários da seção de pós-graduação.

Aos professores que fizeram parte da banca examinadora em meu exame de qualificação, Profa. Dra. Rogéria Rocha Gonçalves e Prof. Dr. Herenilton Paulino Oliveira, pelas discussões e sugestões para a redação desta tese.

Ao professor Beto pela ajuda inestimável na impressão da tese.

Aos amigos do Departamento, pelos momentos de descontração e bate-papos, Glauciane, Pilão, Maria Elisa, Cínara, Stella, Elaine, Josimar, Eliana, Professores Herenilton, Beto, Rogéria, Greg, Fritz.

Aos meus amigos sevilhanos, pelo carinho e paciência que tiveram comigo durante minha estadia em Sevilha: *Chari, Cristina, Gracia, Lucía, María Jesús, Miguel, Pili y Rafa*”

Àqueles que estiveram sempre comigo nos momentos tristes e felizes, a quem dedico um carinho especial, Meus Amigos: Alessandra, Carol, Fabrício, Fernanda “Neuza”, Gabriela, Glauciane, Jairo, Luciana, Rebeca, Reila, Renata, Verônica, Tocha.

E a todas àquelas pessoas que estiveram sempre ao meu lado, e que de alguma maneira participaram deste trabalho durante estes quatro anos.

*“Onde a natureza termina de criar suas espécies, o ser humano
começa a criar uma grande quantidade de novas espécies em
harmonia com a natureza”.*

Leonardo da Vinci

SUMÁRIO

SUMÁRIO	I
ÍNDICE DE FIGURAS	III
ÍNDICE DE TABELAS	V
RESUMO	VI
ABSTRACT	VII
I. INTRODUÇÃO	1
I.1. DESTINO AMBIENTAL E COMPORTAMENTO DOS HERBICIDAS	3
I.1.1 <i>Origem dos Pesticidas no Solo e Processos que Determinam sua Dinâmica</i>	5
I.1.1a. Processos de Transferência	6
I.1.1b. Processos de Transformação	8
I.1.1c. Mobilidade de Pesticidas no Solo	9
I.1.2. <i>Herbicidas Ácidos</i>	11
I.1.2a. Características do Herbicidas Ácidos: 2,4-D, MCPA e Picloram	12
I.1.3. <i>Alternativas para Remediação da Contaminação Causada por Pesticidas</i>	13
I.1.3a. Liberação Controlada de Pesticidas	14
I.1.3b. Tratamentos de Águas Contaminadas com Pesticidas	15
I.2. HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDLs)	17
I.2.1. <i>Estrutura</i>	18
I.2.1a. Natureza dos Cátions Metálicos	19
I.2.1b. Natureza dos Ânions	21
I.2.1c. Estado de Hidratação dos HDLs	23
I.2.2. <i>Propriedades dos Hidróxidos Duplos Lamelares</i>	24
I.2.2a. Propriedades Térmicas	24
I.2.2b. Propriedades Texturais	28
I.2.2c. Troca Iônica	31
I.2.2d. Propriedades da Hidrotalcita Calcinada	32
I.2.2e. “Efeito Memória”	34
I.2.2f. Adsorção/Sorção em HDLs	36
I.2.3. <i>Métodos de Síntese dos HDLs</i>	40
I.2.3a. Método de Coprecipitação ou do Sal-Base	41
I.2.3b. Método do Sal Óxido	42
I.2.3c. Método Sol-Gel	42
I.2.3d. Síntese Hidrotérmica	42
I.2.3e. Troca Iônica em Solução	42
I.2.3f. Troca Iônica em Meio Ácido	44
I.2.3g. Método de Substituição Aniônica por Regeneração do Precursor Calcinado	44
I.2.3h. Substituição em Fase Dupla	45
I.2.4. <i>Aplicações</i>	45
I.2.4a. Aplicações Catalíticas	46
I.2.4b. Aplicações Industriais	46
I.2.4c. Aplicações Medicinais	47
I.2.4d. Aplicações como Adsorventes, Sorventes ou Trocadores Iônicos	48
II. OBJETIVOS.....	52
II.1. OBJETIVO GERAL DO TRABALHO	53
II.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS DO TRABALHO	53
III. PARTE EXPERIMENTAL.....	54
III.1. MATERIAIS	55
III.2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS	55
III.2.1. <i>Síntese Direta dos HDLs por Coprecipitação</i>	55
III.2.1a. Hidróxido Duplo Lamelar do Sistema Mg-Al Contendo Carbonato (Mg-Al-CO ₃)	55
III.2.1b. Hidróxido Duplo Lamelar do Sistema Mg-Al Contendo Cloreto (Mg-Al-Cl)	56
III.2.1c. Hidróxido Duplo Lamelar do Sistema Mg-Al Contendo Ânion Orgânico (Mg-Al-AO)	56
III.2.2. <i>Síntese Indireta dos HDLs Contendo Herbicidas Ácidos</i>	57
III.2.2a. Síntese por Regeneração do Precursor Calcinado	58
III.2.2b. Síntese por Troca Aniônica	58
III.2.3. <i>Estudo da Cinética de Regeneração e de Troca Aniônica</i>	59

III.2.4. Determinação das isothermas de adsorção/sorção.....	59
III.2.5. Estudo da Cinética de Liberação de Herbicidas.....	60
III.2.6. Métodos de Estudo da Mobilidade de Herbicidas em Solos.....	60
III.2.6a. Estudo da Lixiviação dos Herbicidas em Colunas de Solo.....	62
III.2.7. Aplicação dos HDLs Contendo Herbicidas Ácidos em Bio-ensaios com Plantas.....	63
III.3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	64
III.3.1. Difração de Raios-X no Pó (DRXP).....	64
III.3.2. Determinação de Área Superficial Específica e Tamanho Médio de Poros.....	64
III.3.4. Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (ATG/ATD).....	64
III.3.5. Determinação da Composição Química dos HDLs.....	65
III.3.5a. Quantificação dos Cátions Mg (II).....	65
III.3.5b. Quantificação dos Cátions Al (III).....	65
III.3.6. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV-TF).....	65
III.3.7. Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	66
III.3.8. Quantificação dos Herbicidas por HPLC.....	66
III.4 FORMA DE ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	66
IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	71
IV.1. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS HDLs CONTENDO ÂNIOS INORGÂNICOS.....	72
IV.1.1. HDL do Sistema Mg-Al-CO ₃	72
IV.1.2. HDL do Sistema Mg-Al-Cl.....	73
IV.2. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS REAGENTES ORGÂNICOS.....	75
IV.2.1. Sal de sódio do ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético (MCPA).....	75
IV.2.2. Ácido 4-amino-3,5,6-tricloropiridina-2-carboxílico (Picloram).....	77
IV.3. OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE PREPARAÇÃO DOS HDLs CONTENDO ÂNIOS ORGÂNICOS.....	80
IV.3.1. Síntese e Caracterização dos HDLs do Sistema Mg-Al-AO (Lote 1).....	80
IV.4. PREPARAÇÃO DOS HDLs DE MG-AL-AO UTILIZADOS NOS ESTUDOS DE LIBERAÇÃO E LIXIVIAÇÃO.....	93
IV.4.1. Materiais Obtidos por Síntese Direta - Coprecipitação (Lote 2).....	93
IV.4.2. Materiais Obtidos por Regeneração do Precursor Calcinado.....	96
IV.4.3. Materiais Obtidos por Troca Aniônica.....	98
IV.5. ESTUDO DA CINÉTICA DE REGENERAÇÃO E DE TROCA ANIÔNICA.....	102
IV.5.1. Cinética de Regeneração a Partir do HDL de Mg-Al-CO ₃ calcinado.....	102
IV.5.2. Cinética de Troca Aniônica do HDL de Mg-Al-Cl.....	108
IV.6. DETERMINAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/SORÇÃO.....	112
IV.6.1. Determinação das Isothermas de Adsorção/Sorção em pH = 7.....	112
IV.6.2. Determinação das Isothermas de Adsorção/Sorção em pH = 9.....	122
IV.7. ESTUDO DA CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DOS HERBICIDAS.....	128
IV.8. ESTUDO DA LIXIVIAÇÃO DOS HERBICIDAS EM COLUNAS DE SOLO.....	132
IV.8. ESTUDO DE BIO-ENSAIO COM PLANTAS UTILIZANDO MATRIZES DE HDLs CONTENDO HERBICIDAS ÁCIDOS.....	137
V. CONCLUSÕES.....	143
VI. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	147
VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	149
APÊNDICE A – REAGENTES.....	156
APÊNDICE B – CURVAS PADRÕES.....	158
APÊNDICE C – PDRX NO PÓ DOS SAIS ORGÂNICOS.....	161
APÊNDICE D – FOTO PARCIAL DAS COLUNAS DE SOLO UTILIZADAS NO ESTUDO DE LIXIVIAÇÃO.....	162

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1. Processos que influenciam no comportamento e destino de pesticidas no ambiente. (OC: composto orgânico).....	4
Figura I.2. Origem dos pesticidas no solo.....	5
Figura I.3. Processos de transferência e transformação que determinam a dinâmica dos pesticidas no solo.	6
Figura I.4. Representação estrutural do herbicida 2,4-D.	12
Figura I.5. Representação estrutural do herbicida MCPA.	12
Figura I.6. Representação estrutural do herbicida Picloram.	13
Figura I.7. Representação esquemática da estrutura da brucita.	18
Figura I.8. Representação Esquemática: (esquerda) da estrutura dos HDLs, (direita) de um octaedro formado por um cátion metálico coordenado com ânions hidroxila nas arestas.	18
Figura I.9. Representação esquemática dos domínios das moléculas de água nos HDLs, intrínseco e extrínseco.	23
Figura I.10. Curvas de análise termogravimétrica (—) e derivada da curva (- - -) para HDL de Mg-Al-CO ₃ comercial.....	25
Figura I.11. Modelo proposto para evolução térmica do HDL de Mg-Al-CO ₃ em função da temperatura.	27
Figura I.12. Variação das propriedades da hidrotalcita em função da temperatura de calcinação.....	33
Figura I.13. Sistema de classificação de isotermas.	39
Figura I.14. Faixas de pH ótimos para síntese de HDLs de diferentes combinações de cátions.....	41
Figura III.1. Curvas de Chegada hipotéticas para solutos em solos estruturados. Composto () não interativo, (- -) moderadamente interativo e (-) fortemente interativo em solos com características físico-químicas idênticas (a) soluto reativo, (b) solo macroporoso.....	61
Figura III.2. Colunas de solo empacotadas manualmente.	62
Figura IV.1. PDRX no pó do HDL de Mg-Al-CO ₃ antes e depois do tratamento hidrotérmico (TH).....	72
Figura IV.2. PDRX no pó para o HDL de Mg-Al-Cl sem tratamento hidrotérmico.....	74
Figura IV.3. Espectro de IV-TF do sal de MCPA.	76
Figura IV.4. Espectro de RMN ¹ H do sal de MCPA.	76
Figura IV.5. Espectro de RMN ¹³ C do sal de MCPA.	77
Figura IV.6. Espectro de IV-TF do Picloram ácido.....	78
Figura IV.7. Espectro de RMN ¹ H do Picloram na forma ácida.....	79
Figura IV.8. Espectro de RMN ¹³ C do Picloram na forma ácida.....	79
Figura IV.9. Espectro de RMN ¹³ C do Picloram na forma do sal de Picloram.....	80
Figura IV.10. PDRX no pó para as amostras de Mg-Al-2,4-D – HDL, sintetizadas à temperatura de (a) 80 °C e (b) 90 °C (♦ pico característico do 2,4-D puro).	82
Figura IV.11. Representação esquemática da orientação dos ânions 2,4-D na região interlamelar.....	84
Figura IV.12. Isoterma de adosorção/dessorção de nitrogênio de N ₂ para o HDL de Mg-Al-2,4-D preparado a 80 °C.	84
Figura IV.13. Curvas de análise termogravimétrica e térmica diferencial do HDL de Mg-Al-2,4-D.....	85
Figura IV.14. Espectro de IV-TF do HDL de Mg-Al-2,4-D.	86
Figura IV.15. PDRX no pó para as amostras de (a) Mg-Al-MCPA – HDL e (b) Mg-Al-Picloram – HDL.....	87
Figura IV.16. Representação esquemática da orientação dos ânions MCPA na região interlamelar.....	88
Figura IV.17. Isoterma de adosorção/dessorção de nitrogênio de N ₂ para o Mg-Al-MCPA – HDL (a) e distribuição do volume de poros (b).	89
Figura IV.18. Espectro de IV-TF do HDL de Mg-Al-MCPA e do sal do ânion orgânico.....	90
Figura IV.19. Representação esquemática da orientação dos ânions Picloram na região interlamelar.....	91
Figura IV.20. Espectro de IV-TF do HDL de Mg-Al-Picloram e do sal do ânion orgânico.....	92
Figura IV.21. PDRX no pó para os HDLs preparados por coprecipitação (síntese direta) lote 2, intercalados com (a) 2,4-D, (b) MCPA e (c) Picloram após tratamento hidrotérmico (♦ pico característico do sal do ânion orgânico).....	94
Figura IV.22. Espectros de IV-TF dos HDLs contendo (a) 2,4-D, (b) MCPA e (c) Picloram preparados por coprecipitação (síntese direta), após tratamento hidrotérmico.....	95
Figura IV.23. PDRX no pó para os HDLs preparados pelo processo de regeneração, intercalados com (a) 2,4-D, (b) MCPA e (c) Picloram sem tratamento hidrotérmico (♦ pico característico ao sal do ânion orgânico). .	97
Figura IV.24. Espectros de IV-TF dos HDLs contendo (a) 2,4-D, (b) MCPA e (c) Picloram preparados por regeneração do precursor calcinado.....	98
Figura IV.25. PDRX no pó para os HDLs preparado por troca aniônica, intercalados com (a) 2,4-D, (b) MCPA e (c) Picloram sem tratamento hidrotérmico (♦ pico característico ao sal do ânion orgânico).....	100

Figura IV.26. Espectros de IV-TF dos HDLs contendo (a) 2,4-D, (b) MCPA e (c) Picloram preparados por troca aniônica.	101
Figura IV.27. Estudo cinético do processo de regeneração do HDL de Mg-Al-CO ₃ calcinado, durante a remoção dos ânions orgânicos (a) 2,4-D, (b) MCPA e (c) Picloram.	103
Figura IV.28. PDRX no pó para amostras obtidas no estudo da cinética de regeneração do HDL calcinado, em contato com solução de (a) 2,4-D, (b) MCPA e (c) Picloram.	107
Figura IV.29. Variação da concentração do herbicida em função do tempo, durante o processo de troca do HDL de Mg-Al-Cl, na remoção dos ânions orgânicos (a) 2,4-D, (b) MCPA e (c) Picloram.	109
Figura IV.30. PDRX no pó para amostras obtidas no estudo da cinética de troca aniônica do HDL contendo cloreto, em contato com solução de (a) 2,4-D, (b) MCPA e (c) Picloram.	111
Figura IV.31. Isotermas de adsorção/sorção em pH = 7, utilizando HDLs de Mg-Al contendo cloreto ou carbonato calcinado, na sorção dos ânions orgânicos (a) 2,4-D, (b) MCPA e (c) Picloram.	113
Figura IV.32. PDRX no pó para amostras sólidas obtidas nas isotermas de adsorção/sorção em pH = 7, utilizando Mg-Al-CO ₃ calcinado na remoção de: (a) 2,4-D, (b) MCPA e (c) Picloram (♦ pico característico ao sal de sódio do ânion orgânico).	117
Figura IV.33. Isotermas de sorção e evolução do pH com a concentração de equilíbrio, utilizando HDL de Mg-Al-CO ₃ calcinado como sorvente (a) 2,4-D, (b) MCPA e (c) Picloram (pH inicial = 7).	119
Figura IV.34. PDRX no pó para amostras sólidas obtidas nas isotermas de adsorção/sorção em pH = 7 utilizando Mg-Al-Cl na remoção de: (a) 2,4-D, (b) MCPA e (c) Picloram (♦ pico característico ao sal de sódio do ânion orgânico).	121
Figura IV.35. Isotermas de adsorção/sorção, em pH = 9, utilizando HDLs de Mg-Al contendo cloreto ou carbonato calcinado, na sorção dos ânions orgânicos (a) 2,4-D, (b) MCPA e (c) Picloram.	122
Figura IV.36. PDRX no pó para amostras sólidas obtidas nas isotermas de adsorção/sorção em pH = 9, utilizando Mg-Al-CO ₃ calcinado na remoção de: (a) 2,4-D, (b) MCPA e (c) Picloram (♦ pico característico ao sal de sódio do ânion orgânico).	125
Figura IV.37. Isotermas de sorção e evolução do pH com a concentração de equilíbrio (a) 2,4-D, (b) MCPA e (c) Picloram (pH inicial = 9).	126
Figura IV.38. PDRX no pó para amostras sólidas obtidas nas isotermas de adsorção/sorção em pH = 9 utilizando Mg-Al-Cl na remoção de: (a) 2,4-D, (b) MCPA e (c) Picloram (♦ pico característico ao sal de sódio do ânion orgânico).	127
Figura IV.39. Cinética de liberação em água dos herbicidas ácidos suportados em materizes diferentes SD, RE, TR (• composto livre).	130
Figura IV.40. Curvas de chegada relativas (a, b, c) e curvas de chegada cumulativas (d, e, f).	134
Figura IV.41. Representação da distribuição do solo (a) e das sementes (b) nos vasos preparados para o bio-ensaio.	137
Figura IV.42. Fotos dos vasos no dia da semeadura e aplicação dos herbicidas na forma livre ou em matrizes de HDLs (aplicação pré-emergencial).	138
Figura IV.43. Fotos dos vasos, 10 dias após a aplicação dos herbicidas em sua forma livre ou em matrizes de HDLs (aplicação pré-emergencial).	139
Figura IV.44. Fotos dos vasos no dia da aplicação dos herbicidas na forma livre ou em matrizes de HDLs após a germinação das sementes (aplicação pós-emergencial).	140
Figura IV.45. Fotos dos vasos após 10 dias da aplicação dos herbicidas na forma livre ou em matrizes de HDLs (aplicação pós-emergencial).	141

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I.1. Raio iônico de alguns cátions (Å).....	19
Tabela I.2. Combinações de cátions divalentes com trivalentes que produziram HDLs.....	20
Tabela I.3. Valores de espaçamento basal (c') para HDLs contendo diferentes ânions interlamelares.	22
Tabela I.4. Dados de Área Superficial Específica para vários HDLs de Mg-Al-CO ₃	29
Tabela I.5. Capacidade de regeneração dos HDLs de diferentes combinações de cátions após calcinação.....	35
Tabela IV.1. Principais características dos HDLs sintetizados, contendo ânions inorgânicos.....	74
Tabela IV.2. Principais características dos HDLs sintetizados contendo ânions orgânicos.....	92
Tabela IV.3. Características físico-químicas dos HDLs sintetizados por coprecipitação (lote 2).....	96
Tabela IV.4. Quantidade total de herbicida presente nas diferentes matrizes de HDLs	102
Tabela IV.5. Parâmetros do modelo de Langmuir para a adsorção/sorção dos herbicidas nos sorventes de HDL.	114
Tabela IV.6. Relação da capacidade de troca aniônica dos HDLs utilizados como adsorventes e a quantidade máxima de ânions removidos em solução com pH = 7.	115
Tabela IV.7. Identificação das amostras estudadas por difração de raios-X no pó.....	116
Tabela IV.8. Parâmetros do modelo de Langmuir para a adsorção/sorção dos herbicidas nos sorventes de HDL.	123
Tabela IV.9. Relação da capacidade de troca aniônica dos HDLs utilizados como sorventes e a quantidade máxima de ânions removidos em diferentes valores de pH da solução.	123
Tabela IV.10. Quantidade de herbicida nas diferentes matrizes de HDL e quantidade total de herbicida liberada em água durante a cinética de liberação.	131
Tabela IV.11. Massas dos brotos restantes após 12 dias da aplicação dos herbicidas em modo pós-emergencial.	141

RESUMO

A extensa utilização de pesticidas na agricultura moderna tem contribuído para um aumento na contaminação do meio ambiente. Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) ou argilas aniônicas, apresentam uma estrutura lamelar na qual uma variedade de ânions podem ser intercalados entre as lamelas através de interações eletrostáticas. Estes materiais lamelares podem ser utilizados em processos de adsorção/sorção e como suporte para a liberação lenta de compostos químicos. Assim, os principais objetivos deste trabalho foram: o estudo da sorção de ânions orgânicos de herbicidas ácidos 2,4-D, MCPA e Picloram utilizados na agricultura nacional, pela regeneração de HDLs de Mg-Al-CO₃ calcinado e por troca aniônica em HDLs de Mg-Al-Cl. Para isso foram investigados a cinética do processo de sorção, além da determinação das isothermas em dois valores diferentes de pH. Assim, estes herbicidas foram intercalados em HDLs de Mg-Al, utilizando dois métodos de síntese indireta: regeneração do material calcinado e troca aniônica em solução, além do método de síntese direta por coprecipitação, sendo os materiais devidamente caracterizados. Todos os materiais obtidos, intercalados com cada um dos herbicidas, foram utilizados para o estudo da cinética de liberação dos mesmos em água. Os materiais obtidos por regeneração contendo cada um dos três herbicidas foram utilizados também no estudo da lixiviação em colunas de solo e no estudo de bio-ensaio com plantas, para testar a eficiência dos HDLs como suportes na liberação lenta dos herbicidas.

A partir do estudo da cinética do processo de sorção dos ânions orgânicos presentes em solução utilizando HDLs de Mg-Al contendo cloreto ou carbonato após a calcinação, observou-se que a remoção dos ânions ocorreu através dos processos de troca aniônica no caso do HDL contendo cloreto, ou de regeneração da estrutura lamelar no caso do HDL calcinado. A intercalação dos ânions orgânicos na posição vertical foi verificada no processo de adsorção/sorção, e se mostrou dependente da concentração do herbicida em solução. O HDL calcinado apresentou a maior eficiência na remoção dos ânions da solução. Os herbicidas suportados em HDLs, apresentaram uma liberação em água mais lenta do que os mesmos em sua forma livre, e não se mostrou dependente do método de preparação da matriz utilizada. Os resultados dos estudos de lixiviação utilizando como matriz o HDL obtido por regeneração, demonstraram que os HDLs são bons suportes para os herbicidas pois apresentaram uma liberação lenta do ingrediente ativo, principalmente para o herbicida Picloram. O bio-ensaio mostrou que a forma de liberação dos herbicidas suportados foi eficiente no controle da germinação das sementes de plantas em aplicações pré-emergenciais.

ABSTRACT

The extensive use of pesticides in modern agriculture has been contributing to an increase in environmental contamination. Layered Double Hydroxides (LDHs), or anionic clays, bear a layered structure, and a variety of anions can be intercalated between these layers through electrostatic interactions. These layered materials can be used in adsorption/sorption processes and in the slow release of chemical compounds. So this work aims at studying the sorption of the acid herbicides bearing organic anions 2,4-D, MCPA and Picloram, used in national agriculture, through regeneration of calcined Mg-Al-CO₃ LDH and anion exchange of Mg-Al-Cl – LDH. For this purpose, the kinetics of the sorption process was investigated, and the determination of isotherms in two different pH values was carried out. The herbicides were intercalated in Mg-Al – LDH using two indirect synthesis methods: regeneration of the calcined material and anion exchange in solution; besides the direct synthesis method by coprecipitation. The obtained materials were properly characterized. All the obtained materials, intercalated with each of the herbicides, were used in a kinetic release study in water. The materials obtained by regeneration were also used in a leaching and in a bioassay study, to test the efficiency of LDHs as supports for the slow release of herbicides.

From the kinetic sorption process of the organic anions in solution using Mg-Al – LDH containing chloride or carbonate after calcination, it was observed that the removal of anions occurred through an anionic exchange process in the case of the LDH containing chloride, or through regeneration of the layered structure in the case of the calcined LDH. The intercalation of organic anions in a vertical position was observed in the adsorption/sorption process, and it was shown to be dependent on the herbicide concentration in solution. The calcined LDH was the most efficient for removal of anions in solution. The herbicides supported on LDHs, presented a slower release in water than the same compounds in their free form, and the release behavior was not dependent on the methodology used for the preparation of the matrix. Leaching study results using the LDH obtained by regeneration as matrix demonstrated a slow release of the active ingredient, mainly for the Picloram herbicide. The bioassay showed that the release behavior of the supported herbicides was efficient in the control of plant seeds germination at preemergence applications.

I. INTRODUÇÃO

O termo pesticida vem do inglês *pesticide*, e apesar de bastante utilizado é um pouco inadequado à nossa língua. O termo pesticida significa literalmente “o que mata peste”, entretanto o termo peste se refere a “qualquer doença epidêmica grave, de grande mobilidade e mortalidade”. Portanto, peste tem o sentido mais de doença do que de uma praga, o que torna errôneo o significado que se deseja exprimir. O termo praguicida que significa “produto que mata pragas” é uma terminologia mais adequada, apesar de excluir as substâncias repelentes, esterilizantes e outras que igualmente contribuem para o controle de pragas¹. Assim, na literatura são encontrados comumente os dois termos, e assim serão utilizados neste trabalho.

Os pesticidas são classificados em grupos e a demoninação destes grupos está relacionada, ao organismo alvo. Cada grupo principal de pesticida, por ex, herbicida, fungicida, moluscocidas, reguladores de planta, rodenticidas, repelentes etc, é subdividido em classes químicas como: herbicidas organofosforados, herbicidas piridínicos, herbicidas fenóxi-ácidos, etc.

Os pesticidas apresentam um papel importante na agricultura moderna, com novas formulações sendo introduzidas regularmente. Entre estes, herbicidas fenóxi-ácidos clorados tais como 2,4-D e MCPA são comumente usados para o controle de ervas daninhas em culturas de trigo, arroz, milho, cana-de-açúcar. O uso massivo dos pesticidas resultou na presença dos mesmos no meio ambiente na forma de poluição sub-letal, e levou ao lixiviamento dos pesticidas para as áreas abaixo da superfície e subsequente contaminação de águas superficiais e subterrâneas². A preocupação dos órgãos de proteção ambiental com a presença de pesticidas em solos, água e ar tem aumentado muito nos últimos tempos, em particular no que se relaciona com a proteção da qualidade da água potável³. Devido à importância comercial da agricultura em nosso país e da indústria de biocidas, provavelmente o uso extensivo dessas substâncias perdurará ainda por um longo período. Com isso em vista, o mais viável é a utilização racional desses compostos através do controle rigoroso de seu uso e manuseio, visando principalmente, evitar super dosagens, aplicações em locais indevidos e lavagens inadequadas de embalagens e equipamentos de aplicações, que muitas vezes são realizadas nas margens de rios⁴. Portanto, a contaminação dos solos e águas devido ao uso extensivo de pesticidas em grandes áreas na agricultura moderna é um problema que requer pesquisas para sua remediação⁵.

1.1. Destino Ambiental e Comportamento dos Herbicidas

O uso indiscriminado de pesticidas vem contribuindo ainda mais para a degradação da qualidade ambiental. Neste sentido temos que considerar também a contaminação de trabalhadores rurais expostos a esse tipo de produto durante a mistura, o armazenamento, ou durante a limpeza de equipamentos⁶. Não obstante a todos esses modos de contaminação não podemos esquecer também da ingestão de pesticidas através de água, do ar e algumas vezes de alimentos contaminados⁷. Esta exposição aos pesticidas vem causando um sério problema de saúde pública nas áreas rurais⁸, devido aos sérios efeitos adversos à saúde humana. Estudos epidemiológicos têm relacionado herbicidas fenoxi-ácidos com sarcomas leves e linfomas malignos⁹.

A classe de pesticidas solúveis em água e pouco adsorvidos pelo solo, além de não serem rapidamente degradáveis, apresentam uma movimentação rápida nas camadas do solo onde são aplicados¹⁰. Este processo de transporte ou movimentação do ingrediente-ativo (i.a.), pode ser derivado de alguns fatores tais como: volatilização, lixiviação e escoamento superficial entre outros¹¹. Estes processos de transporte estão inter-relacionados entre si, como mostra o esquema da figura I.1. Um conhecimento de todos estes processos é fundamental para conseguir o efeito desejado em relação aos pesticidas, e por outro lado evitar os efeitos prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente. O objetivo é conseguir, potencializando alguns processos e reduzindo outros, uma máxima eficiência do produto, unida a um mínimo impacto ambiental.

Figura I.1. Processos que influenciam no comportamento e destino de pesticidas no ambiente. (OC: composto orgânico)

Considerando os processos de transporte no meio ambiente, com os quais os herbicidas estão relacionados depois de aplicados em áreas agrícolas, a lixiviação e o escoamento superficial merecem certo destaque. O escoamento superficial favorece a contaminação das águas superficiais, com o pesticida sendo carregado adsorvido às partículas do solo erodido ou em solução. Por outro lado, a lixiviação resulta na contaminação das águas subterrâneas, e neste caso, as substâncias químicas são carregadas em solução juntamente com a água que alimenta os aquíferos¹¹. Somente parte da quantidade de pesticidas aplicados no solo é utilizada bioativamente, ou seja, o restante é distribuído no meio ambiente. Esta perda de produto requer a aplicação de uma quantidade elevada de pesticida, aumentando os danos ao ambiente e conseqüentemente à saúde^{3,12}.

O consumo de herbicidas no Brasil foi de cerca de 170 mil toneladas de produtos comerciais em 2000. Expresso em quantidade de ingrediente-ativo (i.a.) representa mais de 81 mil toneladas. As culturas agrícolas nas quais mais se utilizam esses produtos são: soja (39,9 %), milho (23,5 %), cana-de-açúcar (12,9 %), café (4,4 %) e arroz irrigado (3,7 %). Pela elevada quantidade de herbicidas usados, algumas culturas merecem atenção por ocuparem extensas áreas de cultivo no Brasil, como é o caso da soja, milho e da cana-de-açúcar¹³.

I.1.1 Origem dos Pesticidas no Solo e Processos que Determinam sua Dinâmica

A presença de pesticidas no solo se deve fundamentalmente à sua aplicação direta ao solo e à sua decomposição quando aplicados nas partes aéreas das plantas. Em menor proporção, os pesticidas podem também chegar ao solo através de restos vegetais que permanecem no solo durante o replantio de cultivos, ou de restos suspensos na atmosfera e que são transportados pelo vento ou pela chuva, conforme representado na figura I.2.

Figura I.2. Origem dos pesticidas no solo.

Uma vez no solo, o pesticida é submetido a uma série de processos que determinam sua dinâmica e que podem se agrupar em processos de transferência ou de transporte, e processos de transformação ou degradação. Os processos de transferência são aqueles em que os pesticidas passam de um meio a outro sem experimentar uma transformação química, conservando, portanto, a "carga contaminante". Os processos de transformação são aqueles em que as moléculas de pesticidas se transformam ou se degradam em outros compostos que podem ser de igual, maior ou menor toxicidade (figura I.3).

Figura I.3. Processos de transferência e transformação que determinam a dinâmica dos pesticidas no solo.

I.1.1a. Processos de Transferência

✧ Adsorção - Dessorção

O processo de adsorção se define como o acúmulo de uma substância química na fase líquida ou gasosa, na superfície de uma fase sólida sem produzir mudanças na composição da fase sólida. A fase sólida se denomina adsorvente e o material adsorvido, se denomina adsorvato. O adsorvato pode ser constituído tanto de moléculas neutras como de espécies iônicas. O processo pode ocorrer tanto nos microporos como nos macroporos do sólido, no caso o solo. Os processos de adsorção ocorrem mais freqüentemente entre a fase sólida e a solução de solo, sendo que a fase sólida do solo está sempre rodeada de uma fina camada de água, que só em casos de extrema aridez se produziria o processo de adsorção sólido – gás ¹⁴. A solução de solo é a porção aquosa do solo que contém materiais dissolvidos, provenientes dos processos químicos e bioquímicos nele ocorrendo, e da troca com a hidrosfera e biosfera. Este meio transporta espécies químicas para as partículas do solo, mantendo um contato íntimo entre estas e os solutos. Além de fornecer água para crescimento de planta, a solução de solo é um meio essencial para a troca de nutrientes entre as raízes da planta e a parte sólida. O processo de adsorção se deve à atração entre a superfície do adsorvente, macroporos e microporos do solo, e as moléculas ou íons do adsorvato, no caso o pesticida.

O conhecimento dos processos de adsorção-dessorção tem grande importância, pois através da determinação da quantidade de praguicida presente na solução de solo, será possível controlar outros processos que afetam a dinâmica dos praguicidas no solo. Se o grau

de adsorção de um pesticida aumenta, a concentração deste composto em água e ar diminui. Consequentemente a velocidade dos processos dependentes da concentração, como a volatilização, a disponibilidade biológica, o transporte por escoamento e o movimento vertical dos pesticidas ao longo do perfil do solo também diminuem, reduzindo assim o risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas¹⁵.

✧ Volatilização

A volatilização consiste na passagem do pesticida à fase gasosa, através da qual o mesmo pode ser transportado a pontos muito distantes do local de aplicação. O processo de volatilização ocorre principalmente durante a aplicação dos praguicidas, podendo também afetar a quantidade de pesticida que permanece na superfície do solo ou das plantas, e em menor proporção à quantidade do produto dissolvido na solução de solo. A taxa de volatilização depende de vários fatores: a) da pressão de vapor do pesticida e sua solubilidade em água, b) da temperatura e composição do solo assim como de sua estrutura e porosidade, c) da temperatura e da velocidade do vento, d) dos sistemas de irrigação e das práticas de cultura, e) do grau de adsorção¹⁶. Fatores como altas temperaturas, alta umidade no solo, alta pressão de vapor, favorecem a volatilização, que pode ser reduzida pelo processo de adsorção.

✧ Lixiviação

O processo de lixiviação consiste no movimento vertical do praguicida através do solo, devido à água procedente de chuvas ou irrigação, podendo reduzir a eficácia biológica do pesticida, além de favorecer a contaminação de águas subterrâneas. O risco de contaminação de águas subterrâneas por transporte vertical é determinado, em último lugar, pelo balanço entre a velocidade de transporte do pesticida, que é afetada pelos processos de adsorção - dessorção, e por sua degradação através do solo.

✧ Escoamento

O processo de escoamento ocorre quando a taxa de precipitação ou a irrigação supera a taxa de infiltração de água no solo. Os fatores mais importantes que determinam as perdas por escoamento são as condições climáticas, as características do solo e do praguicida e as práticas de cultura. Quando as precipitações e as irrigações se produzem no momento em que os resíduos dos pesticidas se encontram na superfície, o risco de contaminação de águas superficiais aumenta.

✧ Absorção por Plantas e Microorganismos

A absorção pelas plantas, dos praguicidas existentes no solo, se dá através do sistema radicular. Admite-se que o praguicida pode penetrar nas raízes por meio de mecanismos similares à absorção dos íons inorgânicos, junto com a água absorvida. Este movimento depende fundamentalmente da concentração residual do praguicida no solo.

✧ Difusão e Arraste

A difusão é o processo pelo qual o praguicida se translada no solo, devido à sua energia térmica e diferença de concentração. Por este processo se produz um movimento líquido de posições de alta concentração a outras de menor concentração. Os fatores que afetam a difusão dos praguicidas no solo são: a temperatura, a solubilidade, a densidade de vapor, o grau de adsorção do praguicida, a quantidade de água e porosidade do solo. Os fatores mais influentes são a adsorção, a temperatura e a umidade do solo. Um aumento na adsorção reduz a difusão. Assim, o processo de difusão é reduzido em altas quantidades de húmus, argilas ou óxidos de Fe e Al, que provocam um aumento na adsorção.

I.1.1b. Processos de Transformação

✧ Degradação

Outro processo fundamental para conhecer o comportamento dos praguicidas no solo é a degradação. Os processos de degradação contribuem substancialmente para a diminuição da quantidade de resíduos químicos no solo, limitando portanto, a contaminação do mesmo, de plantas e de águas superficiais e subterrâneas.

Cheng e Ledhmann¹⁷ definem a degradação como o processo pelo qual um produto fitossanitário, normalmente um composto orgânico, é transformado estruturalmente por meios químicos, fotoquímicos e mais usualmente bioquímicos, dando lugar a produtos tais como CO₂, H₂O e sais minerais.

A degradação pode ser classificada em três tipos: fotodegradação, degradação química e degradação microbiana. As duas últimas estão intimamente ligadas entre si e são difíceis de serem diferenciadas devido ao fato de que na maioria dos casos, ambas são influenciadas pelos mesmos fatores.

✧ Degradação Bioquímica

Os processos químicos que influenciam na degradação bioquímica se definem como um conjunto de reações de oxidação, redução e hidrólise a que um pesticida é submetido no

solo. Dentre este conjunto de reações as mais frequentes são as de hidrólise e de oxidação. Estes tipos de reações podem ser catalizadas por substâncias como as argilas, matéria orgânica e óxido de ferro, conforme demonstrado por Calvet¹⁸.

Os fatores biológicos que influenciam na degradação bioquímica são altamente influenciados pela quantidade e tipo de microorganismos no solo. A ação destes microorganismos; fungos e bactérias, dependerá das condições que afetam sua sobrevivência. Estes microorganismos utilizam os pesticidas como fonte de energia, tendo como produtos resultantes da degradação CO₂, H₂O, sais minerais e metabólitos do pesticida. Estas reações são favorecidas por grandes quantidades de água e de matéria orgânica no solo e por uma boa aeração. Entretanto, podem ser prejudicadas pela ação biocida de determinados compostos sobre elas.

O papel da matéria orgânica em processos de biodegradação é duplo: por um lado ao adsorver o pesticida reduz a biodegradação, mas por outro lado, a matéria orgânica pode ser um substrato nutritivo para a microflora, dando lugar a um aumento da população microbiana e conseqüentemente a uma maior taxa de degradação de praguicidas biodegradáveis¹⁹. Outro fenômeno de grande interesse relacionado à biodegradação de pesticidas é o fenômeno de "degradação acelerada" de pesticidas em solo, que consiste em uma adaptação dos microorganismos para realizar uma metabolização rápida, após tratamentos repetitivos no solo²⁰. Este fenômeno tem atualmente um grande interesse tanto do ponto de vista da aplicação para descontaminação, como na biorremediação de áreas contaminadas.

I.1.1c. Mobilidade de Pesticidas no Solo

O conceito de mobilidade, ainda que englobe todos os processos que implicam no transporte de pesticidas de um lugar para outro (difusão, arraste, volatilização, percolação), está mais ligado ao movimento do pesticida na fase líquida, nos solos. Além disso, é o conceito mais intimamente ligado ao risco de que estes compostos alcancem as águas subterrâneas e superficiais, sendo portanto, de grande importância na medida do potencial de contaminação de um praguicida. Este conceito de mobilidade depende de uma série de fatores relacionados ao solo e ao pesticida.

Os principais fatores que afetam a mobilidade dos pesticidas no solo são:

✧ Adsorção

Sabe-se que a adsorção ocorre na matéria orgânica e na fração mineral. Assim mesmo, a maioria dos pesticidas se localiza próximo da superfície do solo, onde a adsorção e a degradação são maiores. Quando se movem através das camadas de solo, os pesticidas não

estão sujeitos a fotodecomposição e volatilização, que ocorrem nas camadas mais próximas da superfície. Além disso, a degradação e a adsorção pela matéria orgânica decrescem com a profundidade das camadas. Em profundidades maiores o principal agente que afeta a mobilidade é a adsorção pela fração mineral do solo.

✧ Natureza do Pesticida

As principais características que irão influir na mobilidade dos pesticidas em solos são: ionização, solubilidade em água, pressão de vapor e o tamanho e natureza lipofílica ou polaridade de sua molécula.

Weber e Whitacre²¹ demonstraram que a alta mobilidade do herbicida Butidazol era devido às suas propriedades anfóteras, sua alta solubilidade em água e seu moderado tamanho molecular. Do mesmo modo, demonstraram que as baixas mobilidades de Diurom, Atrazina e Prometrina eram devido à baixa mobilidade em água, sendo também devido a relativa acidez das camadas de solo e a protonação no caso da Prometrina.

Da mesma forma, os componentes do tipo ácido fraco normalmente apresentam uma alta mobilidade. Por exemplo, a baixa afinidade do herbicida Clopiralide pelas partículas de solo pode ser devido à sua alta solubilidade e sua carga negativa, que faz com que seja pouco adsorvido pelas superfícies dos solos, sendo portanto, muito móvel. Somente em solos alcalinos se pode ter uma relativa persistência deste tipo de herbicida.

Ao contrário, herbicidas com propriedades básicas tais como as Atrazinas, podem apresentar uma mobilidade de moderada a baixa. Esta mobilidade depende do pH dos solos, produzindo-se uma alta mobilidade em condições alcalinas ou neutras, e menor mobilidade em condições ácidas, devido à relação inversa entre pH e adsorção.

Por outro lado, os herbicidas não iônicos, insolúveis em água como a Trifuralina, são muito imóveis no estado sólido ou quando em solução. Entretanto podem chegar a ser móveis em estado gasoso, devido a sua alta pressão de vapor, que implica em sua perda por volatilização

✧ Estrutura do Solo

O movimento dos pesticidas através do solo pode ser produzido por: a) um transporte hidrodinâmico, através dos macroporos como em pequenas fissuras, canais de raízes, etc, no chamado fluxo preferencial que costuma ser rápido (o processo é mais rápido na zona superficial), b) um transporte por difusão através da massa do solo, normalmente mais lento.

Outros fatores que influem nesta mobilidade dos pesticidas são, o tipo e a quantidade de constituintes de solo como: matéria orgânica, tipo e quantidade de minerais de argila e óxidos de ferro e alumínio, responsáveis pela adsorção. Fatores como o pH, a permeabilidade, a porosidade e a estrutura do solo também influem na mobilidade dos pesticidas.

I.1.2. Herbicidas Ácidos

Os herbicidas ácidos são amplamente utilizados para o controle de ervas daninhas de folhas largas e outras vegetações. Apresentam custo relativamente baixo e são muito potentes mesmo em concentrações baixas. Após a aplicação, estes herbicidas podem ser transportados para riachos, rios ou lagos com a possibilidade de contaminação ambiental. Esta classe de herbicidas consiste de várias famílias de compostos que são derivados de grupos funcionais ácidos, incluindo ácido acético (2,4-D, MCPA, 2,4,5-T), ácido benzóico (dicamba), ácido piridino carboxílico (picloram) entre outros. Os pesticidas ácidos existem principalmente como espécie aniônica no solo, devido ao seu caráter iônico, e por apresentarem baixa capacidade de sorção, resulta em uma alta mobilidade na maioria dos solos²².

Os herbicidas ácidos são fabricados como formulações na forma de ácido livre, sal alcalino (como sais de potássio ou dimetilamina), ésteres, e ainda como uma combinação de herbicidas. Em sua forma salina são solúveis em água enquanto que em formulações preparadas como éster não são muito solúveis em água²³.

Durante a década de 40, os herbicidas ácidos fenoxiacéticos clorados como o 2,4-D, 2,4,5-T e MCPA, foram introduzidos na agricultura como herbicida seletivo contra capim ou ervas daninhas. Foram utilizados normalmente no controle de ervas daninhas em cultivos de cereais e gramados. Eles permanecem entre os herbicidas mais comumente aplicados e ainda são comercialmente disponíveis para o controle de ervas daninhas. Os herbicidas ácidos fenoxialcanóicos clorados ou também chamados de herbicidas fenoxiácidos, são aplicados tanto na forma salina ou como um éster, e são rapidamente metabolizados pelas plantas. Como eles são espécies aniônicas que não se adsorvem no solo ou nos seus constituintes, este tipo de herbicida têm a tendência a se lixiviar para as camadas superficiais do solo²⁴.

O herbicida ácido Picloram é comumente usado no controle de ervas daninhas herbáceas profundamente arraigadas e plantas lenhosas em silvicultura, pastos e cultivos de pequenos grãos. Devido a sua baixa sorção e grande persistência em solos, a maior rota de dissipação parece ser o lixiviamento. Assim, vários trabalhos tem reportado o aparecimento deste herbicida em águas subterrâneas em quantidades significativas²⁵.

I.1.2a.Características do Herbicidas Ácidos: 2,4-D, MCPA e Picloram✧ 2,4-D

Nome comum: 2,4-D

Nome químico: Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético

Classificação do Pesticida: herbicida e regulador de crescimento de plantas

Uso: amplamente usado no controle de ervas daninhas de folhas largas, cultivo de cereais, cana-de-açúcar entre outras.

Taxa de aplicação: 0.28 – 2.3 kg i.a/ hect.

Solubilidade em água: 620 mg/L

pKa: 2.64

Fórmula Molecular: $C_8H_6Cl_2O_3$

Massa Molar: $221.04 \text{ g mol}^{-1}$

Figura I.4. Representação estrutural do herbicida 2,4-D.

✧ MCPA

Nome Comum: MCPA

Nome Químico: Ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético

Classificação do Pesticida: herbicida

Uso: usado no controle de ervas daninhas anuais ou perenes, no cultivo de cereais, gramados.

Taxa de Aplicação: 0.28 – 2.25 kg i.a./hect.

Solubilidade em água: 825 mg/L

pKa: 3.07

Fórmula Molecular: $C_9H_9ClO_3$

Massa Molar: $200.61 \text{ g mol}^{-1}$

Figura I.5. Representação estrutural do herbicida MCPA.

✧ Picloram

Nome Comum: Picloram

Nome Químico: Ácido 4-amino-3,5,6-tricloropiridina-2-carboxílico

Classificação do Pesticida: herbicida

Uso: usado no controle de plantas de folhas largas, coníferas e árvores de folhas largas, no cultivo de cana-de-açúcar.

Taxa de Aplicação: 2.2 – 9.5 kg i.a./hect.

Solubilidade em água: 430 mg/L

pKa: 2.3

Fórmula Molecular: $C_6H_3Cl_3N_2O_2$

Massa Molar: $241.46 \text{ g mol}^{-1}$

Figura I.6. Representação estrutural do herbicida Picloram.

I.1.3. Alternativas para Remediação da Contaminação Causada por Pesticidas

Atualmente, um dos principais problemas é sem dúvida a contaminação do ambiente e especialmente das águas. As diversas atividades humanas no setor industrial e agrícola são as principais razões de contaminação dos ecossistemas naturais. Os principais responsáveis por esta contaminação são os compostos químicos tais como metais pesados, pesticidas, fertilizantes, tensoativos, clorofenóis, nitrofenóis etc., que atingem o solo e as águas superficiais e subterrâneas.

Devido à presença de contaminantes em solos e águas, faz-se necessário o controle e a eliminação dos mesmos, sobretudo quando estas águas são utilizadas para o consumo humano. Atualmente são muitos os esforços científicos que se dedicam a este problema, tanto à sua detecção como à sua eliminação, conforme se incrementam as informações sobre os perigos que exposições prolongadas proporcionam a saúde humana, mesmo quando em baixas concentrações destes compostos. As estratégias de remediação empregadas atualmente poderiam atuar em dois níveis: o primeiro é a utilização de técnicas de prevenção mediante o

uso de produtos e formulações de liberação controlada, ou adsorção irreversível de substâncias; e o segundo é a correção de águas e solos contaminados mediante o emprego de técnicas de limpeza e descontaminação, pois se por um lado os pesticidas são imprescindíveis para combater as pragas ou enfermidades que normalmente atacam os cultivos, por outro representam um grave problema de contaminação.

I.1.3a. Liberação Controlada de Pesticidas

Nos últimos anos, tem aumentado o interesse no sentido de se determinar a influência das formulações de pesticidas e seu destino final no meio ambiente. A maioria dos pesticidas é aplicada excedendo a dose necessária para alcançar o organismo alvo, assegurando assim o controle da praga. Além disso, as formulações existentes são suficientemente lábeis para que o pesticida seja liberado ao meio ambiente o mais rapidamente possível. O processo de adsorção natural pela matriz de solo contribui para diminuir as perdas de pesticidas. O processo de adsorção é em princípio um processo superficial, que é seguido de um processo de difusão lenta do herbicida nos agregados do solo. Mas se ocorrem chuvas em períodos próximos à aplicação dos pesticidas, a maioria deles se move livremente na solução de solo, sem ao menos entrar em contato com os sítios de adsorção²⁶.

Um incremento no processo de adsorção representaria uma contribuição importante no sentido de minimizar as perdas de pesticidas por transporte, impedindo assim a contaminação ambiental. Portanto, o conhecimento do processo de adsorção será a base para as formulações de liberação controlada, que têm se tornado de grande importância para a indústria de pesticidas nos últimos anos. A aplicação deste tipo de formulação diminui também a exposição dos trabalhadores aos pesticidas, reduzindo assim a toxicidade de produtos fitossanitários, além de minimizar o impacto ambiental mediante a redução dos processos que sofrem os pesticidas, uma vez que atingem o solo. Nestes tipos de formulações, somente uma parte do ingrediente ativo está imediatamente disponível. A quantidade total de pesticida se encontraria encapsulada em uma matriz inerte. Através da aplicação destes materiais, o pesticida seria liberado lentamente com o tempo, de acordo com o mecanismo específico de liberação controlada. Estes pesticidas encapsulados na matriz devem ser expostos a perdas menores no meio ambiente.

A maioria dos estudos realizados, relacionados com a liberação controlada de herbicidas, empregam substâncias pouco solúveis do tipo da Atrazina²⁷. Baur²⁸ realizou estudos de liberação lenta de herbicidas ácidos como o Dicamba, 2,4-D e Picloram, encapsulados em amido, demonstrando uma ação sustentada com o tempo, mas sem medir a

quantidade liberada dos herbicidas, nem a diminuição das perdas por percolação. Nos últimos anos, têm aumentado o interesse pela utilização de compostos naturais como as argilas, como possíveis portadores de complexos para liberação controlada²⁹. Gerstl e colaboradores³⁰ estudaram a liberação de herbicidas Alacloro, Atrazina e Trifluralina, encapsulados em complexos de argila e combinações de argilas e polímeros, tanto em água como no solo. Eles demonstraram que a liberação dos herbicidas era dependente tanto das propriedades dos herbicidas, como da composição da matriz utilizada para a liberação controlada.

Por outro lado, o nitrogênio, um dos nutrientes mais importantes para alguns cultivos, é empregado como fertilizante. Paramasivan e Alva³¹, demonstraram que o emprego de formulações de liberação controlada na aplicação de fertilizantes nitrogenados diminuía consideravelmente o risco de perdas por lixiviação, comparado com a aplicação de uréia livre. Portanto, se conseguiria grandes avanços se fosse possível ao mesmo tempo uma combinação de uma fonte de nitrogênio, com os herbicidas nas formulações de liberação controlada.

I.1.3b. Tratamentos de Águas Contaminadas com Pesticidas

Atualmente, esforços consideráveis vêm sendo empregados na pesquisa, para o desenvolvimento de métodos eficazes na monitoração e eliminação de pesticidas de solo e da água, através de meios biológicos e físico-químicos, tanto por processos de degradação como de retenção².

Vários processos para o tratamento de água têm sido investigados, quanto à sua eficiência na remoção de certos herbicidas presentes em amostras de água doce. Dentre os vários processos utilizados, podemos citar: a degradação anaeróbia, a destruição eletroquímica por reações fóto-Fenton, a adsorção em carvão ativado, a adsorção em argilas saturadas com cátions inorgânicos ou orgânicos, além da sorção de pesticidas aniônicos em hidróxidos duplos lamelares (HDLs), através dos processos de troca aniônica ou de intercalação, entre outros.

A degradação da atrazina por uma cultura mista de microorganismos anaeróbios foi estudada por Ghosh e Philip³². Os Autores demonstraram que a degradação da atrazina é dependente da quantidade do pesticida presente no efluente, e que o elevado conteúdo orgânico nos efluentes reduz a taxa de degradação da atrazina.

A destruição eletroquímica de herbicidas através do processo foto-Fenton é baseado na geração de radicais hidroxilas, pela decomposição de H_2O_2 catalisada por Fe^{2+} em meio ácido e com irradiação UV-visível. Devido ao seu alto potencial de redução, o radical hidroxila

consegue oxidar não seletivamente várias classes de compostos orgânicos, incluindo inúmeros pesticidas^{4,33,34}.

✧ Tratamentos de Água Utilizando Adsorção

O processo de adsorção é um dos métodos mais conhecido e utilizado na remoção de compostos químicos tóxicos presentes em águas poluídas. O carvão ativado é o material adsorvente mais amplamente utilizado para este propósito devido à sua eficiência e viabilidade econômica. A utilização de carvão ativado pode ser na forma de pó, grânulos e fibras ou tecidos. O carvão ativado na forma de fibra ou tecido é utilizado na remoção de muitos poluentes presentes em efluentes por meio da adsorção, devido à sua elevada área superficial específica, capacidade de adsorção e resistência mecânica. A remoção de pesticidas tais como ametrina, aldicarb, dinoseb e diuron, por meio da adsorção em carvão ativado na forma de tecido foi estudada por Ayranci e Hoda³⁵. Belmouden e colaboradores estudaram a remoção do herbicida 2,4-D por adsorção em carvão ativado na forma de pó. Eles demonstraram que a remoção deste herbicida apresenta melhor potencial na remoção do composto do que outros tipos de processos utilizados tais como biodegradação e fotodegradação, além de não necessitarem de equipamentos caros³⁶.

As argilas ou argilominerais também apresentam boas características para o processo de adsorção. A escolha deste tipo de material é devido à sua habilidade de suportar modificações estruturais e superficiais, bem como sua elevada capacidade de adsorção. Apesar disso, sua capacidade de sorção para moléculas orgânicas é muito baixa na adsorção de compostos que são altamente solúveis em água, polares ou catiônicos. Este comportamento é devido à natureza hidrofílica da superfície do mineral. As argilas naturais possuem uma carga negativa que é compensada pela troca de cátions na sua superfície, tais como Na^+ e Ca^{2+} . Estes materiais são fortemente hidratados na presença de água, resultando em meio hidrofílico na superfície da argila. O tratamento das argilas com reagentes inorgânicos ou orgânicos aumenta sua capacidade de sorção. Assim, os cátions orgânicos podem ser trocados por íons metálicos na superfície do mineral, e os cátions metálicos são liberados na solução. Os cátions orgânicos podem também sofrer uma reação de troca iônica com cátions presentes entre as lamelas do material. A superfície das argilas pode ser modificada e se tornar fortemente organofílica. Como resultado, os complexos denominados “argilas-orgânicas” se tornam um excelente sorvente para contaminantes orgânicos pouco solúveis em água³⁷. Baseados nas propriedades das argilas e dos argilominerais, vários autores estudaram a

remoção de herbicidas presentes em águas, tais como: ácidos fenóxicos³⁷, 2,4-D³⁸, prometrina³⁹, dicamba¹⁰, linuron, atrazina, acefato, diazinon⁴⁰.

1.2. Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs)

Minerais da família das argilas aniônicas são reportados por mineralogistas desde o início deste século. As argilas aniônicas minerais são relativamente raras e são associadas a formações metamórficas. Estes minerais também ocorrem em depósitos salinos, o que demonstra que altas temperaturas e pressões não são absolutamente necessárias para sua formação⁴¹.

O termo “argila aniônica” é usado para designar hidróxidos lamelares sintéticos ou naturais com o domínio interlamelar contendo espécies aniônicas. A designação mais utilizada “Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs)” tem sido usada há alguns anos e se refere à presença de dois cátions metálicos na lamela destes compostos.

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) mais conhecidos são os compostos do tipo da hidrotalcita (nome dado às argilas aniônicas naturais contendo carbonato intercalado entre as lamelas de hidróxidos duplos de magnésio e alumínio) que apresentam estruturas bidimensionais⁴².

Os HDLs foram sintetizados pela primeira vez em 1933 por Feitknecht, basendo-se na precipitação controlada de soluções aquosas contendo cátions metálicos com uma solução alcalina. Apesar de não serem abundantes na natureza, a síntese dos Hidróxidos Duplos Lamelares em laboratório é relativamente fácil⁴¹.

São encontradas muitas aplicações práticas para os HDLs tais como: catalisadores (em reações de hidrogenação, polimerização), na indústria (como estabilizadores de polímeros como PVC, retardante de chamas, trocadores de íons), em farmacologia (como antiácidos, estabilizadores e suporte para liberação controlada de fármacos), e como adsorventes (na remoção de poluentes em águas residuais). Os Hidróxidos Duplos Lamelares têm sido usados como tal ou principalmente após a calcinação. As propriedades mais interessantes dos óxidos obtidos após a calcinação da hidrotalcita são:

- Elevada área superficial
- Propriedades básicas
- Formação de misturas homogêneas de óxidos com tamanho de cristal muito pequeno, e estáveis ao tratamento hidrotérmico.

- “*Efeito Memória*”, sob condições moderadas, permite a reconstrução da estrutura original da hidrotalcita quando o produto da calcinação é colocado em contato com soluções aquosas contendo ânions.

I.2.1. Estrutura

A estrutura cristalina dos HDLs é descrita a partir da estrutura do tipo da brucita (Figura I.7) um mineral de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ no qual cada íon Mg^{2+} é coordenado octaédricamente por seis íons OH^- e os octaedros formados compartilham arestas para formar camadas (ou lamelas) infinitas. Estas camadas são empilhadas umas sobre as outras e são mantidas unidas por interações fracas como as ligações de hidrogênio. Na estrutura dos HDLs, os cátions magnésio são substituídos isomorficamente, por cátions trivalentes, de raio iônico similar, o que torna a lamela do tipo da brucita carregada positivamente. Assim, para se manter a eletroneutralidade do sistema, ânions são localizados entre as lamelas juntamente com moléculas de água, resultando na estrutura do tipo da hidrotalcita^{43,44}, representada na figura I.8. Materiais desse tipo exibem mobilidade aniônica, troca aniônica e propriedades de sorção, além de apresentar uma superfície básica, tornando-os catalisadores atrativos para reações de catálise básica⁴².

Figura I.7. Representação esquemática da estrutura da brucita.

Figura I.8. Representação Esquemática: (esquerda) da estrutura dos HDLs, (direita) de um octaedro formado por um cátion metálico coordenado com ânions hidroxila nas arestas.

A composição geral destes compostos intercalados pode ser representada pela fórmula geral:

$$[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]^{x+} A_{x/m}^{m-} \cdot nH_2O \quad (1.1)$$

onde:

M^{2+} representa um cátion metálico divalente tais como Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} ;

M^{3+} representa um cátion metálico trivalente tais como, Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+}

A^{m-} representa um ânion de carga m^- tais como, Cl^- , CO_3^{2-} , NO_3^{2-} entre outros, ou ânions orgânicos.

I.2.1a. Natureza dos Cátions Metálicos

Para fazer parte da estrutura dos HDLs, os cátions metálicos M^{2+} e M^{3+} devem ser acomodados no centro dos octaedros formados pelos grupos hidroxilas, o que implica em uma faixa coerente de raio iônico. Na tabela I.1 estão listados os valores dos raios iônicos de alguns cátions di e trivalentes. No caso do cátion Be^{2+} , seu raio é muito pequeno para se coordenar octaédricamente, de forma a resultar em lamelas do tipo da brucita. Já os cátions Ca^{2+} e o Ba^{2+} , apresentam raios iônicos muito grandes para se acomodar na coordenação octaédrica. Todos os cátions metálicos divalentes a partir do Mg^{2+} até o Mn^{2+} podem formar HDLs, com exceção do Cu^{2+} , que forma HDLs somente quando outro cátion divalente contido na tabela I.1, estiver presente. Todos os cátions trivalentes, exceto V^{3+} e Ti^{3+} , com raios iônicos variando de 0.5 a 0.8 Å, podem formar HDLs.

Tabela I.1. Raio iônico de alguns cátions (Å).

M^{2+}	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
	0.30	0.65	0.69	0.72	0.74	0.74	0.76	0.80	0.97	0.98
M^{3+}	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	In
	0.50	0.62	0.62	0.63	0.64	0.66	0.69	0.74	0.76	0.81

A partir da fórmula geral, pode-se prever infinitas combinações de cátions que poderiam formar HDLs. Algumas combinações entre esses cátions que produziram HDLs estão descritas na tabela I.2.

Tabela I.2. Combinações de cátions divalentes com trivalentes que produziram HDLs⁴¹.

Cátions	Divalentes								
trivalentes	Mg	Ni	Zn	Cu	Co	Mn	Fe	Ca	Li*
Al	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Fe	X	X					X		
Cr	X	X	X	X					
Co		X			X				
Mn						X			
Ni		X							
Sc	X								
Ga						X			
Ti**					X				

* monovalente, ** trivalente.

Além da natureza dos cátions metálicos e suas combinações, a razão M^{2+}/M^{3+} também é um fator importante na química dos HDLs, pois determina várias propriedades destes compostos. Esta razão determina a densidade de carga na lamela do HDL. A redução nesta razão implica no aumento da densidade de carga da lamela, uma vez que, cada cátion trivalente é responsável pela carga positiva. Esse aumento na densidade de carga implica na intercalação de uma quantidade maior de ânions, uma vez que para cada cátion trivalente deve ser intercalada uma quantidade equivalente de carga aniônica. Assim, o aumento na densidade de carga influencia positivamente nas propriedades dos materiais, como a capacidade de troca iônica. Já o aumento dessa razão, implica na redução da densidade de carga, e consequentemente na redução da quantidade relativa de ânions intercalados. Neste caso, os ânions podem estar suficientemente espaçados, disponibilizando assim a área interna dos HDLs⁴⁵.

A carga específica das lamelas está diretamente relacionada à taxa de substituição do cátion divalente pelo cátion trivalente. A razão entre os cátions di e trivalentes nos HDLs (M^{2+}/M^{3+}) pode variar em uma faixa de 1 a 6, o que corresponde a uma faixa de x (da fórmula geral) de $0.5 > x > 0.14$ descrita por de Roy e colaboradores⁴⁶. Entretanto a faixa de razão entre os cátions para a obtenção de HDLs puro é bem mais restrita segundo Vaccari, que considera uma variação entre $0.2 \leq x \leq 0.34$ que resulta em razões de M^{2+}/M^{3+} de 2 a 4. A síntese em razões superiores a 6 resulta na segregação de compostos simples de cátions divalentes, como hidróxidos e/ou sais do ânion a ser intercalado⁴⁵. No caso dos HDLs do

sistema Mg-Al por exemplo, foi reportado que, para valores de x elevados, há um aumento no número de octaedros contendo Al, resultando na formação de $\text{Al}(\text{OH})_3$. De mesmo modo, pequenos valores de x levam à uma maior densidade de octaedros contendo Mg nas lamelas do HDL, com a segregação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ⁴³.

I.2.1b. Natureza dos Ânions

Praticamente não há limitação para a natureza dos ânions que podem compensar a carga positiva das lamelas dos HDLs, o único problema pode estar relacionado com a preparação de materiais puros ou cristalinos. Por exemplo, a preparação de compostos com ânions diferentes do carbonato se torna um pouco difícil, devido à dificuldade de evitar qualquer tipo de contaminação com CO_2 presente na atmosfera. A instabilidade de alguns ânions na faixa de pH em que ocorre a síntese dos HDLs, inviabiliza a intercalação dos mesmos ⁴³.

A intercalação de inúmeras espécies de ânions é descrita na literatura, entre elas podemos citar:

✓ Haletos	$(\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-)$
✓ Oxo-ânions	$(\text{CO}_3^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CrO}_4^{2-}, \dots)$
✓ Ânions complexos	$([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}, [\text{NiCl}_4]^{2-}, \dots)$
✓ Polioxo-metalatos	$(\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}, \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}, \dots)$
✓ Ânions orgânicos	(alquil-sulfatos, carboxilatos, porfirinas, ...)

Ânions diferentes do carbonato podem ser incorporados em HDLs por diferentes métodos de sínteses (que serão discutidos em detalhes na seção I.2.3), tais como síntese direta ou ainda por síntese indireta, pela substituição dos ânions lamelares de HDLs previamente preparados.

Devido às diferentes características e propriedades dos ânions interlamelares, as estruturas dos HDLs são influenciadas pela natureza e distribuição dos ânions intercalados. Ânions carbonatos são intercalados em HDLs e apresentam um espaçamento basal típico de 7.8 Å. Este valor do espaçamento basal corresponde a um arranjo dos ânions carbonatos na posição horizontal em relação as lamelas. Já os ânions nitrato, que possuem um tamanho próximo ao tamanho dos ânions carbonatos, mas com apenas uma carga negativa, apresentam um espaçamento basal maior, de 8.8 Å. Alguns valores de espaçamento basal, ou valores de c' calculados a partir do primeiro espaçamento basal d_{003} , para diferentes ânions inorgânicos, estão relacionados na tabela I.3.

Essa diferença no valor do espaçamento basal para o HDL intercalado com ânion carbonato ou com o ânion nitrato é devido ao arranjo dos ânions nitrato entre as lamelas, que são intercalados na posição vertical, perpendiculares às lamelas. A razão para este fato está relacionada tanto com a necessidade de uma grande quantidade de íons monovalentes para a compensação da carga positiva, como ao grande espaço ocupado na região interlamelar comparado com outro ânion divalente. Desse modo, os ânions nitrato, são forçados a adotar um arranjo entre as lamelas, que favoreça o empacotamento dos íons o mais próximo possível, causando uma grande repulsão na região interlamelar para altas concentrações de nitrato⁴⁵.

Tabela I.3. Valores de espaçamento basal (c') para HDLs contendo diferentes ânions interlamelares⁴⁵.

Ânion	c' (Å)
OH^-	7.55
CO_3^{2-}	7.65
F^-	7.66
Cl^-	7.86
Br^-	7.95
I^-	8.16
NO_3^-	8.79
SO_4^{2-}	8.58
ClO_4^-	9.20

O arranjo dos ânions na região interlamelar e as interações existentes entre os mesmos, estão também relacionados a um fator de grande importância para a síntese dos HDLs, que é a capacidade de estabilização da estrutura lamelar pelo ânion intercalado. Quanto maior a capacidade de estabilização, mais facilmente será formado o HDL. Miyata⁴⁷ classificou alguns ânions em ordem de capacidade de estabilização da estrutura lamelar como:

A importância das interações entre os ânions e as lamelas é observada também no caso dos ânions ClO_4^- e SO_4^{2-} . Embora os dois ânions apresentem raios iônicos similares, o HDL intercalado com íons clorato apresenta um espaçamento basal maior que o HDL intercalado com íons sulfato. Segundo Miyata⁴⁷, essa diferença nos valores dos espaçamentos basais é

causada pela ligação mais forte do íon divalente com as lamelas básicas, do que a ligação do íon monovalente. Além disso, é necessário um maior número de ânions ClO_4^- para compensar a carga positiva, o que requer um empacotamento dos íons mais próximos entre si. Já no caso do ânion SO_4^{2-} , um menor número de ânions é necessário para a compensação da carga positiva, uma vez que estes possuem carga negativa maior, resultando em outro tipo de empacotamento. Esse arranjo ocasiona uma maior aproximação das lamelas e conseqüentemente apresenta um espaçamento interlamelar menor.

Assim, o número, o tamanho, a orientação, e a força de ligação entre os ânions e os grupos hidroxila presentes na lamela, são fatores que afetam e que determinam o espaçamento interlamelar.

I.2.1c. Estado de Hidratação dos HDLs

Para se entender os estados de hidratação de um HDL, primeiramente deve-se especificar onde existem moléculas de água no composto. As moléculas de água estão na intercamada juntamente com os ânions (água de hidratação) e também entre os cristalitos (água adsorvida do ambiente). No primeiro caso as moléculas de água fazem parte da estrutura cristalina do HDL (moléculas de água no domínio intrínseco), e estão localizadas no domínio interlamelar.

No segundo caso as moléculas de água estão adsorvidas na superfície dos microcristalitos e são designadas como moléculas de água no domínio extrínseco, sendo que sua quantidade depende da humidade relativa da atmosfera com a qual o HDL está em contato. A figura I.9 é uma representação esquemática dos domínios das moléculas de água em um HDL.

Figura I.9. Representação esquemática dos domínios das moléculas de água nos HDLs, intrínseco e extrínseco.

Muitos autores consideram que as moléculas de água da estrutura do HDL estão hidratando o ânion interlamelar, contribuindo assim para a característica quase líquida do domínio interlamelar. A quantidade de moléculas de água associadas com os ânions interlamelares pode em alguns casos causar a expansão da distância interlamelar, como observado para os HDLs contendo ânions clorato ou sulfato. Para HDLs contendo cloreto ou carbonato como ânions interlamelares, não foram observadas variações no espaçamento lamelar com o aumento da quantidade de moléculas de água. No caso do ânion carbonato, ocorre uma modificação da estrutura, com a diminuição do espaçamento interlamelar, a partir de 260 °C, devido à decomposição do ânion carbonato⁴⁵.

A determinação da quantidade de água nos HDLs é realizada usualmente por análise termogravimétrica. Os HDLs que não são submetidos à secagem térmica (secos à vácuo) começam a perder água desde a temperatura ambiente. Se aceita que a massa perdida até 100 °C deve-se apenas a água adsorvida (do domínio extrínseco). Entretanto algumas dificuldades surgem quando se determina a quantidade de moléculas de água em HDLs que apresentam cristaltos muito pequenos. Nestes casos, pode haver grandes quantidades de água adsorvida, cuja eliminação se sobrepõe à etapa de eliminação de moléculas de água do domínio intrínseco, que por sua vez pode se sobrepor à etapa de perda das hidroxilas (eliminando água), não permitindo assim a distinção entre as quantidades de água eliminada (dos domínios intrínseco e extrínseco e das hidroxilas das lamelas) por análise térmica.

I.2.2. Propriedades dos Hidróxidos Duplos Lamelares

Em função da diversidade de HDLs que podem ser sintetizados, a partir das várias combinações entre cátions e ânions, além de diferentes proporções entre os íons que compõem esses materiais, os HDLs apresentam propriedades muito variadas. Essas propriedades podem ser alteradas modificando o método de síntese, as condições experimentais, bem como variando o sistema estudado. A seguir são apresentadas algumas das inúmeras propriedades para diversos sistemas, enfatizando àquelas mais utilizadas durante todo este trabalho.

I.2.2a. Propriedades Térmicas

A decomposição térmica dos HDLs é fortemente dependente; da natureza dos cátions presentes nas lamelas (oxidáveis ou não), da natureza dos ânions interlamelares, bem como

das condições experimentais durante o aquecimento (condição da atmosfera: oxidante, inerte ou redutora).

Normalmente a decomposição dos HDLs ocorre em quatro principais estágios, quando não ocorrem processos de oxidação ou de redução. Assim, em atmosfera inerte as quatro etapas de decomposição do material são:

- (i) remoção de água adsorvida na superfície externa dos cristalitos;
- (ii) remoção de água interlamelar;
- (iii) remoção dos grupos hidroxilas das lamelas, como vapor d'água;
- (iv) remoção do ânion interlamelar.

Entretanto, estas etapas de decomposição nem sempre ocorrem de forma independente. A primeira etapa é observada abaixo de 100 °C, e as etapas (iii) e (iv) normalmente se sobrepõe, apesar de que a curva diferencial permite uma identificação precisa das diferentes etapas⁴⁸.

Um dos sistemas de HDLs mais estudados quanto à sua estabilidade térmica, é o HDL de Mg-Al-CO₃, comumente chamado de hidrotalcita⁴⁸⁻⁵¹. A decomposição térmica da hidrotalcita é uma sequência complexa de etapas que envolvem a desidratação, a desidroxilação (perda das hidroxilas) e a perda de carbonato do material inicial. A estrutura lamelar inicial da hidrotalcita, que consiste de lamelas do tipo da brucita e ânions carbonato interlamelares hidratados, passa por uma série de metafasas formando então uma mistura de MgO e MgAl₂O₄ como produto final da decomposição térmica⁵⁰.

As curvas de análise termogravimétrica (ATG) e derivada da mesma (DTG) para a hidrotalcita estão ilustradas na figura I.10. Nesta figura é possível observar as etapas de decomposição do material, bem definidas na curva térmica diferencial.

Figura I.10. Curvas de análise termogravimétrica (—) e derivada da curva (- -) para HDL de Mg-Al-CO₃ comercial⁴⁸.

A curva derivada da análise termogravimétrica da figura I.10 define as quatro etapas de decomposição. A primeira etapa de decomposição (i) que vai da temperatura ambiente até o ponto de inflexão da curva de decomposição, indicado pelo mínimo pouco definido na curva da derivada a 100 °C. A segunda etapa (ii) segue até o próximo ponto de inflexão, indicado pelo mínimo bem definido na curva da derivada em 200 °C. A decomposição dos grupos hidroxila na terceira etapa (iii) vai até um ponto de mínimo em 280 °C na curva da derivada. Já a quarta etapa (iv) que envolve a decomposição do ânion carbonato, vai até um ponto de mínimo em torno de 400 °C na curva da derivada. Entretanto estas faixas de decomposição podem variar dependendo do ânion interlamelar, da natureza dos cátions e sua proporção e da cristalinidade do material. Hibino e colaboradores⁵¹ demonstraram que essas etapas de decomposição sofrem variações dependendo da razão M^{2+}/M^{3+} . A decomposição do ânion carbonato presente na hidrotalcita é dependente da quantidade de íons alumínio presente no HDL. Ou seja, os HDLs que apresentam menor densidade de carga ou uma razão $Al/(Al + Mg) = 0.25$, conseguem eliminar os ânions carbonato intercalados até 500 °C, enquanto que para os materiais com uma razão $Al/(Al + Mg) = 0.33$ a decomposição completa dos ânions só ocorre em temperaturas acima de 660 °C, juntamente com a formação do espinelio.

Essa variação nos valores das faixas de decomposição da hidrotalcita também foi estudada recentemente por Stanimirova e colaboradores⁵⁰. Segundo os autores, o aumento na razão M^{2+}/M^{3+} leva a uma mudança na altura, largura e temperatura da inflexão máxima na curva de DTG. Além disso, observaram também que a retenção de carbonato até temperaturas elevadas ocorreu para amostras sintéticas com elevado conteúdo de cátions Al.

Yang e colaboradores⁴⁹ utilizaram técnicas *in situ* para estudar a evolução térmica da estrutura do HDL de Mg-Al-CO₃. Estes autores desmontaram que a decomposição da estrutura da hidrotalcita ocorre em 5 estágios principais e propuseram um modelo para as modificações sofridas pela estrutura lamelar, como representada na figura I.11. Nesta representação, o estágio A se refere ao HDL de Mg-Al-CO₃ original que apresenta uma fórmula mínima igual a: $Mg_{0.71}Al_{0.29}(OH)_2(CO_3)_{0.15} \cdot 0.46H_2O$. O estágio B surge a partir de A após a perda de água interlamelar que apresenta interações muito fracas com a estrutura lamelar na faixa de temperatura de 70 a 190 °C. O estágio C evolui a partir de B com a remoção de parte dos grupos hidroxila, provavelmente ligados por uma configuração em ponte do tipo Al-(OH)-Mg, na faixa de temperatura de 190 a 300 °C. O estágio D por sua vez é alcançado a partir de C pela remoção de grupos OH⁻ provavelmente ligados principalmente com Mg²⁺ (Mg-(OH)-Mg) na faixa de temperatura de 300 a 405 °C. Finalmente o estágio E é

obtido pela remoção completa do carbonato do estágio D na faixa de temperatura de 405 a 580 °C, resultando então no colapso da lamela do tipo da brucita e da estrutura do HDL com na formação de uma solução sólida de MgO e Al₂O₃. Os resultados também demonstraram um decréscimo no valor do espaçamento basal do material quando aquecido a temperaturas moderadas de até 190 °C, assim como observado por Rives. Aqui o decréscimo no valor do espaçamento basal foi atribuído à redução do espaçamento lamelar devido à remoção de grupos OH⁻ ligados aos cátions metálicos Al³⁺ e Mg²⁺ (Al-(OH)-Mg).

Figura I.11. Modelo proposto para evolução térmica do HDL de Mg-Al-CO₃ em função da temperatura⁴⁹.

A decomposição térmica de HDLs que possuem ânions orgânicos intercalados se trata de um processo um pouco mais complexo e deve ser estudado caso a caso. Alguns ânions orgânicos se comportam de forma semelhante ao carbonato, como o caso do ânion tereftalato, que se decompõe em uma faixa de temperatura de 300 a 500 °C, e portanto caracterizam sistemas simples. Entretanto, para o HDL de Mg-Al intercalado com o ânion dodecilssulfato, a eliminação do ânion orgânico ocorre a temperaturas mais baixas, na faixa de 150 a 300 °C⁵². A diferença entre os dois sistemas pode ser relacionada tanto com a estabilidade térmica da espécie orgânica quanto à força de interação entre o ânion orgânico e a lamela de hidróxidos.

As etapas de decomposição de HDLs contendo ânions orgânicos como o herbicida ácido 2,4-D, também apresentam etapas de decomposição semelhantes às já descritas aqui. A decomposição desse tipo de ânion orgânico ocorre numa faixa de temperatura de 300 a 500 °C sendo descrita como um processo de combustão que ocorre em duas etapas: primeiramente é observado a extração de um fragmento de diclorofenol seguido da eliminação de um fragmento de acetato^{2,53}.

A decomposição térmica dos HDLs dá origem a formação de óxidos-hidróxidos mistos que apresentam uma retenção da morfologia original das argilas aniônicas. Estes óxidos-hidróxidos mistos formados apresentam características importantes e interessantes tanto de interesse industrial para catálise, bem como para outras aplicações práticas. As propriedades mais interessantes destes óxidos mistos podem ser resumidas como:

- ✓ *Elevada área superficial* (100 a 300 m²g⁻¹)
- ✓ *Efeito sinérgico*: entre os elementos, devido a interdispersão próxima, favorecendo por exemplo, o desenvolvimento de propriedades básicas ou de hidrogenação não usuais.
- ✓ *Efeito Memória*: que permite a regeneração da estrutura original, sob condições brandas, através do contato com uma solução contendo ânions de interesse.

Tanto a propriedade “*Efeito Memória*” como as propriedades texturais, são muito utilizadas em aplicações como purificadores de íons cloreto e na purificação de águas contendo ânions residuais orgânicos ou inorgânicos^{43,54,55} e serão abordadas de maneira mais detalhada nas sessões a seguir.

I.2.2b. Propriedades Texturais

Na definição de propriedades catalíticas ou de adsorção, as características texturais e de cristalinidade são de particular importância. Por exemplo, o formato e tamanho dos poros, associado com a uniformidade da estrutura dos poros, pode promover a seletividade a partir do formato das espécies; uma elevada área superficial pode facilitar a interação entre hospedeiro (estrutura do HDL) e convidado (ânion interlamelar); e mesmo o processo de transferência de massa é dependente do tipo de porosidade⁵⁶.

A área superficial específica (ASE) dos HDLs pode variar em uma faixa que se inicia desde alguns m²/g até mais de 100 m²/g. O método de síntese pode ter grande influência na área superficial específica final. Vários fatores podem ter um papel importante na determinação das propriedades texturais, tais como envelhecimento e tratamento hidrotérmico

do LDH sintetizado, bem como o modo de degaseificação usado antes das medidas das isotermas de adsorção-dessorção. Alguns exemplos da variação no valor de área superficial específica da hidrotalcita, relacionados com os fatores descritos acima, estão apresentados na tabela I.4.

Tabela I.4. Dados de Área Superficial Específica para vários HDLs de Mg-Al-CO₃.⁵⁷

Valor de x	Temperatura de síntese (°C)	Tempo de síntese (h)	ASE (BET) (m ² /g)	Características
0.33	100	36	24	Precipitação homogênea por hidrólise da uréia
0.33	65	18	80	± 6 m ² /g após degaseificação a 70, 105, 180 ou calcinação a 240 °C
0.25	25	30	75	Aquecimento a 100 °C por 16 h em ar. Degaseificado a 80 °C.
0.25	25	30	88	Sintetizado em H ₂ O/etanol. Degaseificado a 80 °C
0.25	25	30	136	Aquecimento a 100 °C por 16 h em ar. Sintetizado em H ₂ O/etilenoglicol. Degaseificado a 80 °C.
0.23	65	0.5	92	Seco durante uma noite a 70 °C e degaseificado a 30 °C por 10 h
0.19	65	0.5	88	Seco durante uma noite a 70 °C e degaseificado a 30 °C por 10 h

Normalmente, nos casos de ânions inorgânicos (carbonatos, nitratos, cloretos, etc.) a composição química dos HDLs não possui um efeito significativo na área superficial obtida. Entretanto, em alguns casos, com o uso de misturas de solventes orgânicos e água, pode-se modificar a textura final do HDL, devido a um efeito de agregação dos cristalitos.

Del Arco e colaboradores⁵⁸ estudaram as propriedades texturais da hidrotalcita, sob diferentes tratamentos hidrotérmico e térmico. As amostras estudadas foram obtidas no mesmo processo de síntese, uma com tratamento hidrotérmico e a outra sem. Após os estudos realizados as mesmas amostras passaram por um tratamento térmico (calcinação). A partir das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, os autores demonstraram que a hidrotalcita com e sem tratamento hidrotérmico apresentam poros abertos nas duas extremidades, pois apresentam uma estereose muito estreita entre as curvas de adsorção e dessorção nos dois casos. A área superficial específica determinada para a hidrotalcita com tratamento hidrotérmico é a metade da área superficial da hidrotalcita sem o tratamento (76 m²/g). Este fato está relacionado com a melhor cristalização da amostra tratada hidrotermicamente. A distribuição do tamanho de poros demonstrou que a amostra tratada hidrotermicamente

apresenta uma distribuição mais uniforme, com diâmetro maior que da hidrotalcita sem tratamento. Assim, a hidrotalcita sem tratamento é um material mais amorfo, com elevada área superficial, e uma ampla distribuição do tamanho de poros. Por outro lado, o tratamento hidrotérmico ocasiona um aumento na cristalinidade, decréscimo na área superficial específica e tamanho de poros regulares. A análise textural das mesmas amostras, após a calcinação, apresentou valores de área superficial específica semelhantes, cerca de 85 m²/g. Entretanto, esses valores foram obtidos em diferentes temperaturas de calcinação, dependendo da amostra (tratada hidrotermicamente ou não). Esta diferença pode ser relacionada às propriedades cristalinas de cada amostra da hidrotalcita. Acima da temperatura de 650 °C, as duas amostras (tratada hidrotermicamente ou não) apresentam uma área superficial semelhante, mas o material amorfo obtido após a calcinação em temperaturas intermediárias é mais facilmente obtido para a amostra sem tratamento hidrotérmico.

Quando ânions orgânicos estão intercalados, os valores obtidos para a área superficial tendem a diminuir, o que pode ser explicado pela adsorção destes ânions na superfície, preenchendo poros de mesmo diâmetro⁵⁹.

Portanto, como observado, o tratamento térmico de materiais do tipo da hidrotalcita a temperaturas intermediárias, causa normalmente um aumento na área superficial específica. Assim, não é possível encontrar uma relação entre a composição dos materiais e a área superficial, sendo que este parâmetro é muito mais dependente do método e das condições de síntese.

Apesar de existir um grande número de trabalhos sobre as propriedades físico-químicas e aplicações dos HDLs, somente alguns estudam como controlar o tamanho de partículas dos materiais sintetizados, que é um dos parâmetros importantes nas aplicações industriais. Em muitos casos, a otimização das condições experimentais não leva à formação de uma fase cristalina nos HDLs. Uma melhoria na cristalinidade pode ser obtida através do tratamento hidrotérmico na presença de vapor de água em temperaturas que não excedam a temperatura de decomposição dos HDLs. A cristalização hidrotérmica é normalmente realizada em temperaturas de até 200 °C, sob pressão e por um período que varia desde horas até dias. O processo de cristalização da hidrotalcita em condições hidrotérmicas foi investigado por Kovanda e colaboradores⁶⁰. Em geral, quanto maior a temperatura e maior o tempo do tratamento hidrotérmico aplicados, maior a quantidade de hidrotalcita obtida, assim como é observado também um aumento no crescimento dos cristalitos. O tratamento hidrotérmico resulta num decréscimo acentuado da área superficial e no aumento dos cristais da hidrotalcita.

As condições experimentais durante o tratamento hidrotérmico também podem variar. Os precipitados podem ser tratados em sua “água mãe” ou em água, em um reator sob pressão de vapor auto-gerada, ou em banho a 1 atm. Hickey⁶¹ e colaboradores demonstraram que a variação nas condições do tratamento hidrotérmico, causa um aumento na cristalinidade da hidrotalcita, e o grau de cristalinidade das amostras depende do meio de tratamento. Segundo Hickey, a hidrotalcita tratada em água apresenta maior cristalinidade do que quando tratada em sua “água-mãe”. Isso se deve ao fato de que em alto valor de pH e a presença de íons solúveis provenientes da síntese, podem impedir a dissolução de pequenas partículas e subsequentemente o crescimento de partículas maiores.

Oh e colaboradores⁶² investigaram como alguns parâmetros tais como tempo de envelhecimento e temperatura de reação, podem influenciar o tamanho de partículas da hidrotalcita. Segundo os autores, o controle destes parâmetros pode ser aplicado na preparação de materiais com tamanhos de partículas variados. Eles demonstraram que com o decréscimo da concentração e aumento no tempo de envelhecimento, ocorre um aumento no tamanho de partículas. O mesmo comportamento foi observado com um aumento no tempo de envelhecimento e na temperatura de precipitação.

I.2.2c. Troca Iônica

As argilas aniônicas constituem uma das várias classes de trocadores de ânions. Devido à estrutura particular dos HDLs, estes materiais apresentam boa capacidade de troca aniônica. Apesar de sua capacidade real de troca que varia entre 1.0 e 1.5 meq/g ser muito menor que a capacidade de troca teórica (3.3 meq/g no caso da hidrotalcita), estes materiais apresentam uma resistência térmica maior do que as resinas trocadoras de íons. Esta característica favorece o uso de HDLs em aplicações à temperaturas mais elevadas, como no tratamento da água de resfriamento de reatores nucleares. A seletividade durante o processo de troca aniônica, aumenta com o aumento da densidade de carga do ânion.

Os HDLs contendo ânions interlamelares nitrato ou cloreto são os materiais mais indicados como precursores no processo de troca aniônica. As argilas aniônicas, durante o processo de troca, apresentam certa preferência por ânions de cargas múltiplas. Esse processo também é influenciado pelo valor de pH da solução, que pode favorecer ou impedir a troca, sendo necessário considerar a faixa de pH em que os HDLs precursores são estáveis, durante o processo de troca, além da relação entre labilidade do ânion intercalado e o que deverá substituí-lo⁴³. Esta propriedade de troca é característica principalmente dos HDLs contendo ânions inorgânicos. Tanto no método de substituição como no de troca aniônica é importante

conhecer a capacidade do ânion a ser intercalado para estabilizar a estrutura lamelar, descrito na sessão I.2.1b.

Em geral, a reação de troca iônica é realizada pela dispersão do HDL precursor em solução aquosa contendo excesso do ânion a ser intercalado. Em relação à cinética do processo de troca, a substituição do ânion interlamelar depende do tamanho, da carga e da geometria, tanto do ânion a ser substituído como do ânion a ser intercalado.

Esta capacidade de troca iônica dos HDLs possibilita a aplicação dos mesmos em vários campos, tais como catálise, tecnologia de separação, medicina, entre outros. Dentre os vários trabalhos publicados que utilizam o processo de troca iônica na intercalação de diferentes substâncias iônicas, podemos citar alguns como; intercalação de ânions orgânicos de cadeia curta como carboxilatos⁶³ e ânions orgânicos de cadeia longa como alquilbenzenosulfonatos e alcanosulfonatos⁶⁴, íons fosfato^{65,66}, selênio⁶⁷, corantes orgânicos⁶⁸, ibuprofen⁶⁹, moléculas orgânicas com atividade farmacêutica, cosmética e nutracêutica⁷⁰, herbicida 2,4-D^{2,53}, estireno sulfonatos⁷¹ e complexos aniônicos de oxalato⁷².

I.2.2d. Propriedades da Hidrotalcita Calcinada

Após a calcinação de um HDL de sistema M(II)M(III), em gás inerte, os produtos formados são óxido misto espinélio M(II)M(III)₂O₄, juntamente com o óxido M(II)O. Estas espécies são formadas quando os HDLs são calcinados acima de 800 °C, ou seja, numa temperatura 200 °C acima da temperatura de colapso da estrutura lamelar dos HDLs.

Na faixa de temperatura que compreende o início do colapso da estrutura lamelar do HDL e a formação do espinélio, uma série de fases metaestáveis é formada, sejam elas cristalinas ou amorfas. As propriedades destas fases formadas são dependentes de:

- ✓ Elementos que constituem o HDL original (cátions e ânions);
- ✓ Diferenças na preparação do material, tais como tempo de envelhecimento ou temperatura de precipitação;
- ✓ Temperatura, tempo e atmosfera do tratamento térmico, bem como a taxa de aquecimento;
- ✓ Presença de impurezas (resíduos da síntese);

Com a calcinação em temperaturas intermediárias, é possível observar um aumento na área superficial específica e no volume de poros da hidrotalcita como discutido anteriormente. Tal aumento na área superficial tem sido relacionado à formação de canais na estrutura do material, durante a evolução de vapor d'água e CO₂. Este fato pode ser confirmado quando

comparado à variação no valor de área superficial específica de um HDL contendo um ânion interlamelar não volátil, como por exemplo, o decavanadato. Nesse caso, o que se observa com o aumento da temperatura de calcinação é um decréscimo constante no valor de área superficial específica do material⁴⁸.

As modificações de algumas propriedades da hidrotalcita, tais como área superficial, volume de poro e mudança de fase, em função da temperatura de calcinação são apresentadas na figura I.12.

As principais transformações ocorrem entre 300 e 400 °C, onde os valores de d da reflexão do MgO começam a aparecer no padrão de difração de raios-X no pó. Entre 400 e 500 °C, pequenas variações na porosidade e na perda de massa são observadas. Em temperaturas mais elevadas aparentemente não é mais observado nenhum tipo de modificação.

Figura I.12. Variação das propriedades da hidrotalcita em função da temperatura de calcinação.

Alguns autores observaram que o tratamento térmico em temperaturas até 500 °C, não causa nenhuma mudança na estrutura cristalina, permanecendo com a estrutura lamelar, com a formação de numerosos poros de menor tamanho, ocasionando conseqüentemente um aumento na área superficial⁴⁵.

Como citado anteriormente, após o tratamento térmico ou calcinação da hidrotalcita até 500 °C, ocorre a formação de óxidos mistos de Mg e Al. Estes óxidos resultantes quando em contato com uma solução ou em água, são rapidamente re-hidratados, e adsorvem ânions

presentes na solução, para reconstruir a estrutura original do HDL. Esta propriedade é bastante estudada e utilizada também como método de síntese de HDLs intercalados com ânions que são de difícil intercalação devido principalmente ao seu tamanho. Tal propriedade é conhecida como “*Efeito Memória*”, e será discutida mais detalhadamente a seguir.

I.2.2e. “Efeito Memória”

O termo “*Efeito Memória*” é utilizado para designar a capacidade de regenerar a estrutura lamelar, que alguns HDLs calcinados apresentam, quando em contato com solução aquosa contendo ânions passíveis de intercalação. Esta propriedade está relacionada com a decomposição de HDLs precursores, do tipo da hidrotalcita, ou seja HDLs que contêm ânions voláteis como o carbonato. Esta regeneração da estrutura lamelar ocorre quando o material calcinado entra em contato com vapor d’água (formando HDL do tipo da mixinerita, com ânions hidroxila interlamelares), CO₂ (formando HDL do tipo da hidrotalcita) ou imersos em soluções contendo ânions de diferentes tipos, orgânicos ou inorgânicos⁴⁸.

Esta propriedade fascinante que os HDLs apresentam, é altamente dependente da temperatura de aquecimento durante o tratamento térmico, sendo perdida em temperaturas acima de 600 °C. Nos HDLs do sistema Mg-Al, a segunda etapa de eliminação de água não causa nenhuma mudança na estrutura cristalina e nenhuma esfoliação da estrutura lamelar. Portanto, a microestrutura lamelar é mantida após a decomposição térmica, permitindo a reconstituição da estrutura lamelar do precursor com um ânion interlamelar de interesse. Outro fator importante é a tendência de diferentes elementos em formar uma fase estável do tipo do espinélio. A formação desta fase é um fator decisivo, levando em consideração o fato de que somente a fase “quasi-amorfa” dos óxidos mistos dá origem à regeneração da estrutura original do HDL.

Esta propriedade é observada em HDLs do sistema Mg-Al e Zn-Al⁷³, sendo o primeiro sistema particularmente bem conhecido⁷⁴⁻⁷⁶. Entretanto, também são encontrados na literatura estudos sobre a reconstrução da estrutura lamelar de outros tipos de HDLs, como por exemplo os HDLs pertencentes ao sistema Li-Al⁷⁷. Estes autores também demonstraram que o óxido misto resultante do tratamento térmico do HDL de Li-Al-CO₃ em duas temperaturas (400 e 800 °C), consegue regenerar parcialmente sua estrutura lamelar. A perda do comportamento reversível do material, após a calcinação, ocorre principalmente na temperatura mais elevada, em que é observada a formação de fases estáveis de LiAlO₂ e γ -Al₂O₃. Este material sofre ainda perda de íon lítio após tratamento hidrotérmico, resultando na formação de Al(OH)₃.

Ferreira e colaboradores⁷⁸, estudaram o “*Efeito Memória*” em HDLs do sistema Mg-Fe. Estes autores demonstraram que a regeneração da estrutura lamelar é dependente da razão molar Mg/Fe e da temperatura de calcinação. A amostra de razão molar igual a 4, calcinada a 500 °C, foi totalmente regenerada, enquanto que a amostra de razão molar igual a 2 foi apenas parcialmente regenerada. Já as amostras calcinadas em temperaturas mais elevadas não apresentaram comportamento reversível, devido à formação de fases estáveis de MgO e MgFe₂O₄.

A capacidade de regeneração dos HDLs foi investigada por Puttaswamy e Kamath⁷⁹, para HDLs com diferentes combinações de cátions. O comportamento reversível dos HDLs, com a regeneração da estrutura lamelar após a calcinação foi observado somente para os HDLs contendo Mg ou Zn, como demonstrado na tabela I.5 abaixo.

Tabela I.5. Capacidade de regeneração dos HDLs de diferentes combinações de cátions após calcinação⁷⁹.

HDL do tipo da hidrotalcita	Comportamento
Mg-Al	reversível
Mg-Fe	reversível
Mg-Cr	reversível
Ni-Al	parcialmente reversível*
Ni-Fe	parcialmente reversível*
Ni-Cr	irreversível
Ca-Al	parcialmente reversível*
Zn-Al	reversível
Zn-Cr	irreversível
Co-Al	irreversível

* Somente a etapa de desidratação do HDL durante a decomposição, é reversível.

Além da capacidade de regeneração que a propriedade “*Efeito Memória*” oferece, o óxido misto formado após a calcinação apresenta também capacidade de reciclagem. Esta capacidade de reciclagem foi estudada por nosso grupo na remoção de ânions tereftalato em solução. Neste estudo, um HDL precursor contendo carbonato foi calcinado e depois regenerado em contato com uma solução de tereftalato, completando um ciclo de calcinação-regeneração. O HDL regenerado foi novamente calcinado e o óxido misto resultante foi colocado novamente em contato com a solução de tereftalato e regenerado. Este processo de

calcinação-regeneração foi realizado por 5 ciclos. Durante estes ciclos de calcinação-regeneração, o HDL apresentou uma redução na capacidade de sorção de apenas 10 % ⁵⁴.

A capacidade de reciclagem dos HDLs calcinados também foi estudada por Kovanda e colaboradores⁸⁰ na remoção de ânions vanadato e arsenato em solução, através da regeneração do precursor calcinado, em repetidos ciclos de calcinação-regeneração-troca iônica. Neste caso, o HDL calcinado foi colocado em contato com a solução contendo os ânions de interesse. Os ânions sorvidos no material regenerado foram então removidos da região interlamelar pelo método de troca iônica em uma solução contendo carbonato. Após o processo de troca, o HDL contendo carbonato foi novamente calcinado e colocado mais uma vez em contato com a solução dos ânions inorgânicos. Os repetidos ciclos de calcinação-regeneração-troca iônica apresentaram uma redução gradual na capacidade de adsorção do HDL, de cerca de 50 % após os dois primeiros ciclos e nos ciclos subsequentes a redução não foi tão significativa.

Outros trabalhos também descrevem a capacidade de reciclagem dos HDLs durante o processo de remoção de corantes orgânicos⁶⁸, fosfato⁶⁶ e fenol⁸¹.

O decréscimo na capacidade de remoção, de HDLs regenerados, após repetidos ciclos de calcinação-regeneração, é atribuído em alguns casos à segregação gradual de cátions alumínio da estrutura. Algumas mudanças graduais são observadas, como o decréscimo na quantidade de ânions carbonato interlamelar. Esse decréscimo é uma indicação de que o HDL calcinado não é completamente regenerado, e que alguns cátions alumínio são removidos da estrutura durante o tratamento térmico, uma vez que a quantidade de ânions carbonato é proporcional à quantidade de cátions alumínio no HDL. Após várias repetições do processo de calcinação-regeneração, a fase espinélio ($MgAl_2O_4$ em que a proporção de íons alumínio é maior que no HDL) é eventualmente detectada, como consequência da segregação dos íons alumínio removidos da estrutura lamelar. O espinélio obtido após repetidos processos de calcinação-regeneração é muito cristalino e comparável ao espinélio obtido através da calcinação da hidrotalcita acima de 900 °C ⁸².

I.2.2f. Adsorção/Sorção em HDLs

Enquanto o processo de adsorção consiste no acúmulo ou aumento na quantidade de um componente em uma interface ou em uma camada interfacial, o termo absorção pode ser descrito como um processo no qual uma substância penetra na outra, e o termo sorção engloba ambos os processos de adsorção e absorção.

A distinção entre estes processos foi descrita aqui para uma melhor compreensão dos processos que ocorrem tanto na superfície como no interior da estrutura lamelar dos HDLs. Na literatura, vários trabalhos envolvendo materiais como os HDLs, utilizam o termo adsorção para descrever os processos onde os ânions são removidos da solução somente por interações com a superfície do HDL. Entretanto são encontrados também muitos trabalhos, em que o mesmo termo é usado, mas os processos que envolvem a remoção dos ânions não se tratam somente do processo de adsorção, mas sim uma combinação de dois processos, de adsorção e de absorção. Isto ocorre em muitos trabalhos envolvendo o HDL calcinado, ou seja, no processo de regeneração dos HDLs. Durante a regeneração da estrutura lamelar, como discutido anteriormente, os ânions presentes em solução são intercalados e se encontram no interior do HDL, bem como na superfície do material. Deste modo, o termo sorção descreveria melhor os processos que se sucedem durante a regeneração da estrutura.

A adsorção de ânions e de tensoativos aniônicos em HDLs já foi bastante estudada. Neste processo, a remoção das espécies químicas em solução se dá através de atração eletrostática entre as moléculas e a superfície do HDL, ou seja, se trata de um processo superficial. Dentre os vários trabalhos publicados podemos citar alguns como; adsorção de dodecilssulfato de sódio⁸³, dodecilbenzenosulfonato de sódio⁸⁴, tensoativos aniônicos⁸⁵, glifosato⁸⁶ entre outros. Em todos os trabalhos citados, o HDL de Mg-Al-CO₃ utilizado como adsorvente, não tem seu ânion interlamelar modificado. O processo de troca iônica poderia ocorrer nesses casos uma vez que o HDL se encontra em contato com uma solução contendo um ânion diferente do intercalado. Entretanto essa troca de íons não é observada, pois como dito anteriormente os ânions carbonatos são muito estáveis dentro da região interlamelar e não sofrem o processo de troca. Assim, a remoção dos ânions em solução se dá unicamente pelo processo de adsorção na superfície do HDL.

A remoção de ânions orgânicos e inorgânicos presentes em solução utilizando HDLs calcinados têm sido muito estudada. Crepaldi e colaboradores⁵⁴ demonstraram que a remoção de ânions tereftalato em solução utilizando HDL calcinado como adsorvente, ocorre por meio dos dois processos; de adsorção e principalmente pela absorção. No estudo da remoção de ânions benzoato em solução descrito por Cardoso e colaboradores⁸⁷, utilizando o mesmo tipo de adsorvente, também foi demonstrado que a quantidade de ânions removidos da solução não poderia ser atribuído somente ao processo de adsorção na superfície do HDL regenerado, mas principalmente devido ao processo de absorção dos ânions no interior da região interlamelar.

Assim, o termo sorção descreve de maneira mais correta os processos envolvidos na regeneração da estrutura lamelar de HDLs calcinados. A mesma discussão é válida para os

processos de troca iônica, uma vez que durante este processo, os ânions a serem intercalados estarão presentes tanto na região interlamelar como na superfície do HDL obtido. O presente trabalho fará uso do termo adsorção/sorção de tal maneira que reúna o termo mais utilizado na literatura, e o termo mais adequado para os processos que ocorrem durante a regeneração da estrutura lamelar e durante a troca iônica.

Vários modelos teóricos são utilizados para a interpretação de dados de adsorção. A maneira mais simples e utilizada para a apresentação e caracterização de dados de adsorção consiste nas isotermas, nas quais a quantidade adsorvida é relacionada com a concentração de equilíbrio do adsorvato. Por definição, uma isoterma de adsorção relaciona o grau de recobrimento observado a uma determinada pressão (no caso de adsorção de gases) numa temperatura específica. Os modelos mais simples para construção de isotermas de adsorção consideram sistemas onde o adsorvato é um gás. Já os modelos mais complexos que envolvem outros tipos de interfaces como, por exemplo, sólido/líquido são baseados nos modelos clássicos.

A adsorção de solutos é uma das bases de vários processos industriais, é um processo bem conhecido nos laboratórios e é essencial em muitos processos biológicos. A aplicação industrial desse processo inclui tinturas, controle de poluição, troca iônica e outros processos de purificação de soluções, e também de fundamental importância em ciências do solo.

As isotermas do sistema de adsorção sólido/líquido são classificadas e divididas em quatro classes principais e alguns sub grupos de acordo com sua inclinação inicial. Essas quatro classes são divididas em S, L (Langmuir), H (“high affinity”) e C (“constant partition”) e posteriormente em vários sub grupos 1, 2, 3, 4 e max, por variações subseqüentes⁸⁸ como representado na figura I.13.

Figura I.13. Sistema de classificação de isothermas⁸⁸.

As classes S, L, e H são explicadas por diferenças das energias de ativação de dessorção dos sorventes. Além disso, a classe S também é explicada por uma dependência adicional do fator de concentração, implicando numa adsorção cooperativa. A isoterma linear C é atribuída à penetração do soluto nos microporos do substrato (adsorvente) juntamente ou não com a entrada do solvente, levando à criação de novos sítios de adsorção. As isothermas da classe L são as comumente obtidas na adsorção onde não são observados: (i) a existência de microporos no adsorvente (tipo C); (ii) adsorção cooperativa (tipo S); e (iii) uma afinidade especialmente alta entre adsorvato e adsorvente (tipo H).

As curvas do sub grupo 1 representam sistemas nos quais a monocamada do adsorvato ainda não foi saturada, provavelmente devido à dificuldades experimentais. A partir do sub grupo 2 observa-se um platô, com saturação da monocamada. Os aumentos subseqüentes representam o desenvolvimento de uma segunda camada, e no subgrupo 4 a mesma se encontra saturada. Alguns casos raros podem apresentar o desenvolvimento de uma terceira camada que estaria saturada num sub grupo 6, e assim por diante, embora tais casos sejam extremamente raros. A curva classificada como max ocorre com soluções aquosas de um soluto que se associa em solução, provavelmente devido à existência de traços de impurezas que apresentam alta atividade superficial. Nesse caso, com o aumento da concentração do

adsorvato na solução se atinge um ponto, no qual as interações de van der Waals entre soluto-soluto ultrapassam as interações soluto-substrato, de forma que parte do soluto é desorvido e incorporado em micelas solvatadas possivelmente incorporando alguma impureza de alta atividade superficial⁸⁹.

As isotermas de adsorção podem ser obtidas através do gráfico que relaciona a quantidade de soluto adsorvido no adsorvente com a concentração do soluto no equilíbrio. O equilíbrio no processo de adsorção é atingido após o preenchimento da monocamada em um determinado período. Esse preenchimento da monocamada pode ser identificado quando não há mais variações na concentração do soluto.

Isotermas de adsorção do tipo L, por exemplo, são analisadas através da equação linear de Langmuir que relaciona a concentração inicial com a concentração final ou de equilíbrio do adsorvato (soluto). Tal equação pode ser representada da seguinte forma:

$$C_e/\Delta N = (C_e/C_m) + (1/C_m L) \quad (1.2)$$

Onde C_e é a concentração do soluto no equilíbrio, ΔN é a quantidade de soluto adsorvido no adsorvente após atingir o equilíbrio, C_m é a capacidade de adsorção máxima com formação de uma monocamada completa e L é a constante relacionada com a energia de adsorção. C_m pode ser usado como uma medida da capacidade de adsorção relativa, cujo valor para as isotermas do tipo L coincide com o valor de ΔN no platô da isoterma. Os valores de C_m são determinados a partir do gráfico de $C_e/\Delta N \times C_e$.

I.2.3. Métodos de Síntese dos HDLs

Desde o surgimento da síntese de HDLs publicado em 1942 por Feitknecht⁹⁰, vários outros métodos foram desenvolvidos com a finalidade de sintetizar HDLs com as mais diversificadas combinações entre os cátions e diferentes tipos de ânions interlamelares. Assim, os HDLs podem ser sintetizados por diferentes métodos de síntese que podem ser divididos em duas categorias principais: (i) Métodos Diretos; nos quais o HDL é obtido diretamente a partir de sais ou óxidos, sendo os métodos principais: o método de coprecipitação, o método do sal-óxido, o método sol-gel e o método de síntese hidrotérmica, e (ii) Métodos Indiretos; nos quais um HDL precursor preparado por um dos métodos de síntese direta, têm seu ânion interlamelar substituído. Os métodos empregados para essa substituição são: troca iônica em solução, troca iônica em meio ácido, regeneração do precursor calcinado e substituição em fase dupla. Os métodos indiretos são muito utilizados principalmente

quando a síntese de HDLs contendo ânions orgânicos ou inorgânicos não é viável utilizando os métodos de síntese direta.

I.2.3a. Método de Coprecipitação ou do Sal-Base

O método do sal-base ou mais conhecido como método de coprecipitação, é o método de síntese mais utilizado para a obtenção dos HDLs, tanto em escala laboratorial como industrial. Este método de síntese pode ser realizado a pH variável ou a pH constante.

A coprecipitação a pH variável foi muito estudada por Reichle^{91,92} sendo um dos métodos mais utilizados devido à sua simplicidade e ótimos resultados obtidos, principalmente na preparação de HDLs contendo ânions interlamelares simples como cloreto, carbonato, etc. Este método consiste na adição de uma solução contendo os sais dos cátions divalente e trivalente sobre uma solução contendo hidróxido e o ânion a ser intercalado.

Para a síntese por coprecipitação a pH constante, uma solução contendo os sais dos cátions é adicionada sobre a solução contendo o ânion a ser intercalado. Sendo o pH mantido durante a síntese através da adição controlada de uma solução alcalina.

A seleção de valores ótimos de pH durante a precipitação dos HDLs a pH constante, favorece a obtenção de materiais puros e bem organizados estruturalmente. Alguns valores ótimos de pH encontrados para algumas combinações de cátions são representados na figura I.14.

Figura I.14. Faixas de pH ótimos para síntese de HDLs de diferentes combinações de cátions⁴⁶.

Além do controle no valor do pH, outras condições devem ser controladas, como a concentração das soluções, velocidade de adição de uma solução sobre a outra, o grau de agitação (deve ser vigoroso e contínuo) e a temperatura durante a precipitação.

I.2.3b. Método do Sal Óxido

Este método consiste da reação entre uma suspensão do óxido do metal divalente com uma solução do sal formado pelo cátion trivalente e o ânion a ser intercalado. Neste caso quantidades da solução do cátion trivalente são adicionadas sobre uma suspensão do óxido do cátion divalente. Esta adição é feita de maneira lenta de forma que se mantenha o pH constante. Este método apresenta algumas limitações tais como: o óxido do cátion divalente deve sofrer hidrólise lenta, o ânion a ser intercalado deve formar um sal solúvel com o cátion trivalente e o ânion a ser intercalado deve ser estável em meio ácido⁴¹.

I.2.3c. Método Sol-Gel

A síntese de HDLs utilizando o método de sol-gel se dá através da reação de uma solução alcoólica de etóxido de magnésio, dissolvido em uma pequena porção de ácido clorídrico, com uma solução de tri-sec-butoxido de alumínio. A mistura é então aquecida com refluxo e agitada durante a formação do gel. Este método tem como uma das vantagens a produção de materiais com excelentes propriedades texturais, como tamanho de poros controlado e elevada área superficial específica.

I.2.3d. Síntese Hidrotérmica

Neste método, os dois cátions di e trivalentes são utilizados na forma de óxidos. Esses óxidos são suspensos em água onde se adiciona uma solução contendo o ácido cuja base conjugada se pretende intercalar. Em alguns casos no lugar da solução de ácido, se utiliza o seu anidrido, sendo estas reações realizadas sempre sob alta pressão e temperatura. Este método apresenta uma grande vantagem em relação aos outros, que é evitar a presença de sais no HDL sintetizado⁹¹.

I.2.3e. Troca Iônica em Solução

Devido à estrutura dos HDLs, que é baseada no empilhamento de camadas carregadas positivamente com ânions hidratados no domínio interlamelar, a difusão desses ânions é facilitada. Assim, essa propriedade têm sido utilizada na síntese indireta dos HDLs, pela substituição do ânion interlamelar de um precursor previamente preparado. Os métodos

empregados para a substituição do ânion interlamelar podem ser resumidos através da seguinte reação:

Do ponto de vista termodinâmico, as reações de troca iônica em HDLs é dependente principalmente das interações eletrostáticas entre as camadas carregadas positivamente e os ânions envolvidos na troca (o ânion a ser substituído presente no domínio interlamelar e o ânion a ser intercalado presente em solução). Esta troca será favorecida quando o ânion a ser intercalado apresentar uma elevada densidade de carga. Como discutido anteriormente, esta densidade de carga está relacionada com a capacidade do ânion em estabilizar a estrutura lamelar.

Em termos da cinética de substituição, a etapa determinante da reação é a difusão dos ânions a serem trocados, para dentro da região interlamelar. Contudo, tanto a capacidade de estabilização da lamela como a cinética de substituição são dependentes do tamanho, da carga e geometria do ânion a ser substituído e do ânion a ser intercalado.

Para se realizar a síntese de HDLs utilizando o método de troca iônica é necessário que a solução em contato com o HDL precursor contenha um excesso do ânion a ser intercalado. Dessa maneira o equilíbrio é deslocado no sentido da troca, ou seja, a difusão do ânion dentro da região interlamelar é forçada, para que ocorra a troca. Os HDLs mais utilizados nesses processos são aqueles contendo ânions cloreto ou nitrato. Isto ocorre por dois fatores, primeiro devido à síntese do HDL precursor que utiliza principalmente nitratos e cloretos dos metais di e trivalentes obtendo materiais com menor quantidade de impurezas, e segundo, devido à baixa capacidade de estabilização da lamela que estes dois ânions apresentam facilitando assim o processo de troca.

Muitas espécies químicas podem ser intercaladas em HDLs através deste método, tanto ânions orgânicos como inorgânicos como citados anteriormente na sessão I.2.2c. Apesar disso, a síntese por este método apresenta algumas desvantagens, como a limitação na eficiência de troca e a necessidade de se utilizar soluções concentradas contendo o ânion de interesse. A eficiência deste método pode variar muito chegando a 98 % na troca de cloreto por carbonato⁹³, entretanto essa porcentagem é relativamente baixa no caso da substituição de cloreto por acetato, chegando a 38 % neste caso⁹⁴. Assim, a porcentagem de ânions que não é intercalada, ou seja, que permanece em solução ou adsorvida na superfície do material atuando como uma impureza, em alguns casos pode ser prejudicial na aplicação do HDL, como por exemplo, na aplicação do material como catalisador.

I.2.3f. Troca Iônica em Meio Ácido

A síntese de HDLs utilizando o método de troca iônica em meio ácido é realizada utilizando-se um HDL precursor contendo ânions carbonato ou ânions orgânicos susceptíveis ao ataque ácido. Isto é justificado pelo fato de que estes ânions são protonáveis em valores de pH que não são suficientes para destruir a lamela de hidróxidos. No caso do carbonato, o ânion a ser substituído é eliminado no meio reacional na forma de dióxido de carbono, sendo possível utilizar uma solução diluída do ânion a ser intercalado. Para a intercalação de ânions orgânicos utilizando esse método é necessário que as espécies sejam estáveis em meio ácido. Nesse método, uma solução do ácido cuja base conjugada se deseja intercalar é adicionada a uma suspensão de um HDL contendo um ânion interlamelar susceptível ao ataque ácido. Quando a forma ácida do ânion a ser intercalado não está disponível, é possível ajustar então o pH do meio reacional pela adição de um ácido cuja base conjugada apresenta pouca tendência a ser intercalado, como é o caso do ácido nítrico.

I.2.3g. Método de Substituição Aniônica por Regeneração do Precursor Calcinado

A intercalação de ânions através da regeneração de um precursor calcinado requer a preparação de um HDL contendo carbonato que é calcinado a temperatura adequada, para eliminação do ânion interlamelar e formação de um óxido misto (na verdade um óxi-hidróxido misto). Esse método de síntese é baseado na propriedade denominada “*Efeito Memória*”, discutida anteriormente na sessão I.2.2e. Os HDLs do sistema Mg-Al são os mais utilizados nesse método de síntese, mas HDLs do sistema Zn-Al também são utilizados em alguns casos⁷³. A escolha do carbonato como o ânion interlamelar do precursor a ser calcinado, se justifica pelo fato do ânion se decompor em temperaturas inferiores à dos ânions cloreto e nitrato, por exemplo. Além disso, o gás resultante da decomposição do carbonato, o dióxido de carbono, não é oxidante como o gás Cl_2 e NO_2 resultantes da decomposição do cloreto e nitrato respectivamente.

Assim, o óxido misto formado após a calcinação é colocado em contato com uma solução aquosa contendo o ânion a ser intercalado, e o HDL contendo o ânion de interesse é obtido através da regeneração da estrutura lamelar.

Uma das principais limitações desse método é o fato do pH da solução sofrer um aumento durante o processo de regeneração. Este aumento no pH que pode chegar a valores maiores que 12, podendo ocasionar a intercalação de ânions hidroxila que competirão com o ânion de interesse na intercalação durante o processo de regeneração. A intercalação dos ânions hidroxila pode ocorrer de forma exclusiva ou juntamente com o ânion de interesse.

Outro fator importante é a necessidade de evitar o contato do material calcinado com o ar, o que levaria à regeneração da estrutura lamelar com a intercalação de carbonato devido à presença de CO₂ na atmosfera.

I.2.3h. Substituição em Fase Dupla

Dentre os vários métodos de síntese existentes, o método de substituição em fase dupla representa mais uma alternativa para a síntese dos HDLs por via indireta, e tem um significado especial, pois foi desenvolvido em nosso laboratório. O processo de substituição por esse método consiste na preparação de um HDL precursor, intercalado com o ânion dodecilsulfato (DS). Assim, em uma suspensão aquosa contendo o HDL precursor, o ânion de interesse em contato com uma fase orgânica imiscível, como o clorofórmio, é adicionado a uma solução de CTAB (brometo de N-cetil-N.N.N-trimetil-amônio). Os dois tensoativos aniônico e catiônico, presentes na suspensão final formam um sal que é insolúvel em água e altamente solúvel em clorofórmio. Assim, os ânions DS são removidos da solução aquosa para a fase orgânica, provocando um deslocamento do equilíbrio, e conseqüentemente removendo estes ânions da região interlamelar. Dessa maneira os ânions DS são substituídos pelo ânion de interesse presente na solução aquosa, tornando o processo rápido e eficiente. Além disso, os HDLs sintetizados por esse método apresentam alta cristalinidade e pureza de fase^{95,96}.

I.2.4. Aplicações

Os Hidróxidos Duplos Lamelares têm sido muito investigados como materiais hospedeiros para realização de uma grande variedade de reações de intercalação por troca iônica. Nessas condições, os HDLs têm sido extensivamente usados como materiais trocadores de íons, catalisadores, adsorventes entre outros. Mais recentemente, houve também um aumento considerável em publicações relacionadas à novas tecnologias usando estes materiais para armazenamento e liberação *in vivo* de materiais biologicamente ativos⁹⁷. Entre as várias aplicações dos HDLs podemos citar alguns exemplos:

- ✓ Catalisadores: hidrogenação, polimerização, decomposição de N₂O
- ✓ Suporte para catalisadores: Ziegler-Natta, complexos
- ✓ Indústria: retardante de chama, peneiras moleculares, trocadores iônicos
- ✓ Medicina: antiácidos, antipépticos, estabilizadores e suporte para liberação controlada de fármacos

- ✓ Adsorventes: halogênios, estabilizadores de PVC, tratamento de efluentes⁴³

I.2.4a. Aplicações Catalíticas

Dentre as várias áreas de aplicações em que os materiais do tipo do HDL podem ser utilizados, a área de catálise está entre uma das mais estudadas. A utilização das argilas aniônicas naturais ou sintéticas como catalisadores heterogêneos, se deve à grande superfície básica que apresentam. Além disso, os HDLs podem ser utilizados também como suporte para catalisadores de duas maneiras distintas: (a) o catalisador em sua forma aniônica adsorvido na superfície do material ou (b) o catalisador ser intercalado entre as lamelas do HDL.

A aplicação dos HDLs como catalisadores pode ser dividida em dois campos principais: catálise básica e catálise redox. Na catálise básica a principal utilização dos HDLs ocorre em reações de condensação aldólica e polimerização. A autocondensação da cetona, é a reação de condensação aldólica mais estudada envolvendo HDLs como catalisador, por causa disso, esta reação é também utilizada como um padrão na verificação da atividade dos HDLs como catalisadores básicos. Dentre as várias reações existentes em que os HDLs são utilizados como catalisador básico, podemos citar a polimerização de óxidos de propileno ou propiolactona.

A utilização dos HDLs na catálise redox se dá a partir do óxido formado após a calcinação, devido às características que estes óxidos apresentam que são muito interessantes em reações redox como: maior estabilidade, possibilidade de incorporação de metais nobres na estrutura, possibilidade de incorporação de espécies aniônicas contendo metais de transição entre outras. As principais reações de oxido-redução onde os HDLs podem ser utilizados como catalisadores são: reforma catalítica, redução de nitrobenzeno, alquilação, síntese de metanol, síntese de álcoois de cadeia longa, decomposição de N_2O entre outros⁵⁹.

I.2.4b. Aplicações Industriais

Os HDLs também são utilizados em algumas aplicações industriais tais como estabilizantes para polímeros e retardantes de chamas. A aplicação de HDLs a polímeros como poli(cloreto de vinila) PVC, polipropileno (PP) e polietileno (PE) traz benefícios aos materiais como a maior estabilidade térmica, maior resistência a chama e maior estabilidade frente a radiação ultravioleta. O mecanismo pelo qual a estabilização acontece é atribuído à neutralização das espécies ácidas residuais (como o HCl), formadas pela ação do calor e/ou da radiação ultravioleta no polímero, dificilmente absorvidas por outros estabilizantes.

A utilização dos HDLs como retardante de chamas pode ocorrer por dois principais modos de ação: pela diluição do polímero, reduzindo a quantidade total de material que pode entrar em combustão, e principalmente pela liberação de uma grande quantidade de gases não combustíveis (CO_2 e H_2O) quando aquecido, o que reduz a concentração de O_2 na superfície do material em combustão, freqüentemente levando à extinção da chama. Assim, o próprio produto da decomposição do HDL contribui para uma diluição do material combustível, melhorando ainda as propriedades antichama. Além disso, HDLs podem liberar água tanto pela perda de água interlamelar como pela decomposição de grupos hidroxila (o que ocorre a temperaturas mais elevadas). Assim, os HDLs são utilizados preferencialmente a outros retardantes de chama (como alumina hidratada) no processamento de polímeros a altas temperaturas⁴⁵.

I.2.4c. Aplicações Medicinais

Dentre as várias espécies de HDLs existentes ou já preparados, o único sistema utilizado para fins medicinais é o de Mg-Al. A hidrotalcita Mg-Al- CO_3 tem sua principal aplicação como agente no tratamento de úlcera péptica. Um método efetivo para o tratamento de úlceras gástrica é inibir a ação do HCl e da pepsina no suco gástrico.

Um bom antiácido deve apresentar características tais como: (i) rápido efeito de neutralização; (ii) efeito tamponante na faixa de pH 3-5, para evitar que o pH do suco gástrico se torne mais alcalino; (iii) atividade estável, mesmo na presença de outros componentes do suco gástrico.

Por outro lado, a alta atividade antipéptica dos HDLs pode ser atribuída tanto a adsorção da pepsina (carregada negativamente e com ponto isoelétrico a pH = 2) na superfície do HDL carregado positivamente, como ao efeito tamponante do HDL em pH = 4 por longo período.

Existem também trabalhos que descrevem a utilização de HDLs contendo Fe no tratamento de deficiência desse elemento no organismo, além do uso de HDLs para a preparação de ungüentos e cataplasmas para a proteção de peles atingidas por queimaduras⁴⁵.

Os HDLs também apresentam potencial aplicação no campo farmacêutico, como matrizes, quando intercalados com ânions orgânicos de interesse farmacêutico. Estes materiais podem combinar as propriedades tanto das drogas como dos HDLs, resultando em uma forma alternativa de administração de drogas. Uma vez encapsulada, a droga pode ser liberada com uma velocidade dependente do pH da solução. Esta velocidade pode ser devida à

destruição da lamela inorgânica pelo ataque de prótons, e devido à troca dos ânions intercalados pelos ânions em solução.

O estudo da liberação sustentada de ânions de interesse farmacêutico foi realizado por Tronto e colaboradores na liberação *in vitro* de ânions citrato e de aminoácidos^{98,99}. Os resultados demonstraram que o HDL de Mg-Al-Citrato possui um perfil de liberação sustentada para o ânion intercalado. Além disso, os HDLs são ideais para a aplicação como antiácidos devido ao efeito tampão produzido por estes materiais durante os testes de liberação *in vitro*.

Formulações para a liberação sustentada utilizando HDLs como matriz também foi estudada por Ambroggi e colaboradores⁶⁹, na liberação *in vitro* de agentes anti-inflamatórios como o Ibuprofen (BU). Os testes de dissolução da formulação preparada a partir de um HDL de Mg-Al-BU, demonstraram que a liberação *in vitro* da droga foi modificada quando comparada com formulações comerciais. O mecanismo de liberação da droga foi interpretado baseando-se no processo de troca aniônica, entre os íons ibuprofen intercalados na lamela inorgânica e os íons fosfatos presentes na solução tampão de fosfato, simulando o fluido intestinal.

I.2.4d. Aplicações como Adsorventes, Sorventes ou Trocadores Iônicos

A remoção de diversas espécies aniônicas de soluções aquosas têm sido realizada com a utilização de HDLs, com aplicações em diversas áreas, principalmente no tratamento de efluentes. A remoção dos ânions em solução pode ocorrer através de três mecanismos que podem atuar separadamente ou em conjunto: adsorção, sorção e troca iônica. Os três mecanismos em questão foram discutidos anteriormente na sessão I.2.2, e os processos mais utilizados para a remoção de poluentes são; a sorção principalmente através do processo de regeneração, e a troca iônica.

As propriedades de adsorção de HDLs calcinados encontram aplicações em diversos campos, tais como: adsorção de óxido de enxofre, refino do suco de beterraba usado na fabricação de açúcar, purificação da ciclo-hexanona pela remoção de subprodutos ácidos orgânicos, entre outros.

Devido à sua alta resistência em temperaturas elevadas, os HDLs podem ser utilizados como trocadores iônicos em aplicações que envolvem altas temperaturas, como no tratamento e resfriamento de água de reatores nucleares⁴⁵.

A utilização do processo de troca iônica na remoção de ânions em solução é bastante estudada para diversas espécies de ânions orgânicos e inorgânicos. Entre eles podemos citar a

remoção de ânions fosfato utilizando o HDL de Mg-Al-Cl reportado por Shin e colaboradores⁶⁶. Segundo os autores, apesar do HDL apresentar uma boa capacidade de troca iônica, a principal dificuldade encontrada na remoção dos ânions fosfato, é a presença de ânions carbonatos, devido à alta labilidade deste último ânion pela estrutura do HDL.

A remoção de 2,4,6-trinitrofenol através do processo de troca iônica foi investigada utilizando HDLs de Mg-Al intercalado com dois ânions diferentes, carbonato e cloreto. Os resultados demonstraram que a adsorção do trinitrofenol por troca iônica é fortemente afetada pela capacidade de troca do ânion interlamelar, sendo favorecida no caso do HDL contendo cloreto¹⁰⁰.

Ainda por este processo, podemos citar a remoção de ânions selenato presentes em solução utilizando HDLs como adsorvente/sorvente. You⁶⁷ estudou a remoção de ânions SeO_3^{2-} e SeO_4^{2-} utilizando dois sistemas de HDLs; Mg-Al e Zn-Al contendo cloreto. Neste caso, a capacidade de adsorção dos HDLs também é fortemente afetada por ânions competidores presentes na solução.

O segundo processo também muito utilizado na remoção de ânions em solução é o processo de regeneração da estrutura lamelar a partir de um HDL calcinado, discutido na sessão I.2.2e. Dentre os vários trabalhos existentes, podemos citar a remoção de trinitrofenol e trinitroclorofenol utilizando HDL de Mg-Al- CO_3 calcinado. Neste estudo, a quantidade de trinitrofenol adsorvido foi superior à quantidade de trinitroclorofenol, além disso, o HDL calcinado se mostrou mais efetivo na remoção dos fenóis que o HDL precursor⁸¹.

A remoção de ânions tereftalato em solução foi estudada por Crepaldi e colaboradores⁵⁴ utilizando Mg-Al- CO_3 calcinado e sem calcinar. Os autores observaram uma taxa de remoção entre 57 e 83 % na faixa de concentração usualmente encontrada em efluentes industriais de plantas de produção de ácido tereftálico puro. Além disso, o estudo comprovou a capacidade de reciclagem dos HDLs.

Em trabalho anterior⁸⁷ investigamos a remoção de ânions benzoato utilizando Mg-Al- CO_3 calcinado e sem calcinar. Neste estudo comprovamos que o HDL calcinado é capaz de remover 40 a 85 % dos ânions benzoato em solução numa faixa de concentração usualmente encontrada em efluentes industriais contendo o referido ânion. Além disso, a capacidade de adsorção do material calcinado é cerca de 4 vezes maior que a capacidade de adsorção do HDL precursor.

Zhu¹⁰¹ investigou a sorção do corante aniônico Azul Brilhante R, em HDLs de Mg-Al antes e após a calcinação. A capacidade de sorção do HDL calcinado é muito superior à do

HDL precursor. Assim, o HDL calcinado poderia ser utilizado para remoção de corantes aniônicos em concentrações altas, enquanto que o HDL precursor poderia ser utilizado somente para remover corantes aniônicos em baixa concentração.

A utilização de Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) na remoção de pesticidas presentes em efluentes através dos processos de; (i) troca aniônica e (ii) adsorção no HDL calcinado têm sido estudada por alguns autores.

A remoção do herbicida 2,4-D através do processo de troca iônica foi estudada por Legrouri e colaboradores². Estes autores demonstraram que a remoção do composto orgânico ocorre por meio da adsorção na superfície do sólido quando em concentrações baixas do herbicida. Em concentrações elevadas, a remoção do 2,4-D ocorre com a combinação de dois processos, adsorção na superfície do material e troca iônica interlamelar, com a intercalação dos ânions orgânicos. A taxa de remoção do herbicida utilizando o HDL do sistema Zn-Al-Cl foi de 98 % para uma faixa de concentração inicial entre 0.08 e 4 mmol dm⁻³.

Utilizando ainda o processo de troca aniônica, Inácio e colaboradores⁵ investigaram a remoção do herbicida MCPA presente em efluentes. Nesse estudo utilizaram três ânions interlamelares diferentes; nitrato, cloreto e carbonato para o HDL de Mg-Al. Observaram que a adsorção do MCPA ocorre por troca aniônica em duas etapas; primeiro uma troca externa seguida pela troca interlamelar. Além disso, a capacidade de adsorção é dependente da natureza do ânion precursor, seguindo a ordem de afinidade proposta por Miyata (nitrato > cloreto > carbonato) e aumenta com a área superficial específica.

O processo de calcinação dos HDLs aumenta sua capacidade de troca iônica significativamente, como resultado, os HDLs calcinados são melhores adsorventes para a remoção de ânions poluentes, do que o mesmo tipo de material não calcinado, como é o caso dos HDLs intercalados originalmente com ânions carbonatos. A adsorção do herbicida dicamba em HDLs calcinados foi estudada por You e colaboradores¹⁰². Este trabalho mostra que a adsorção do composto orgânico em HDL contendo carbonato ocorre somente após a calcinação do material. A remoção do herbicida em solução por meio do processo de adsorção é fortemente afetada por ânions competidores, ou seja, outros tipos de ânions que também estão presentes na solução e que podem ser intercalados preferencialmente ao ânion orgânico poluente.

Utilizando HDL do sistema Mg-Al intercalado com ânion carbonato após a calcinação, Villa e colaboradores⁴⁰ demonstraram que os HDLs são bons sorventes para pesticidas aniônicos como o glifosfato. Estes autores demonstraram ainda que os HDLs calcinados apresentam capacidade de reciclagem. Uma vez utilizado na adsorção do pesticida após a

calcinação, seguido da hidratação na presença de ânions orgânicos hidrofóbicos, os HDLs orgânicos podem ser reconstituídos e utilizados novamente.

Como descrito, os Hidróxido Duplos Lamelares (HDLs) apresentam propriedades capazes de serem utilizadas na remoção de herbicidas, principalmente na remoção de herbicidas aniônicos. Assim, essa Tese visa a utilização de HDLs na remoção de herbicidas ácidos presentes em solução, bem como o uso potencial desse mesmo material como suporte para liberação dos pesticidas.

II. OBJETIVOS

II.1. Objetivo Geral do Trabalho

Dentro da área ambiental, o presente trabalho investiga o desenvolvimento de materiais hospedeiros, como os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) e sua possível aplicação como sorvente no tratamento de águas contaminadas e como matriz para liberação lenta de herbicidas ácidos utilizados na agricultura.

II.2. Objetivos Específicos do Trabalho

- i. Síntese e caracterização dos HDLs do sistema Mg-Al contendo os ânions orgânicos: 2,4-D (2,4-diclorofenoxiacetato), MCPA (4-cloro-2-metilfenoxiacetato) e Picloram (4-amino-3,5,6-tricloropiridina-2-carboxilato) derivados de herbicidas ácidos de mesmo nome comercial.
- ii. Estudo da cinética de regeneração e da cinética de troca aniônica em solução aquosa, com os ânions orgânicos de interesse (2,4-D, MCPA ou Picloram), utilizando respectivamente o HDL de Mg-Al-CO₃ calcinado e o HDL de Mg-Al-Cl.
- iii. Estudo da adsorção/sorção dos ânions orgânicos de interesse, utilizando os dois tipos de HDLs já citados no item anterior.
- iv. Estudo do efeito da variação do pH no processo de adsorção/sorção dos ânions orgânicos de interesse, utilizando os mesmos sólidos especificados nos itens anteriores.
- v. Estudo da cinética de liberação dos herbicidas, utilizando o composto livre de cada herbicida estudado (2,4-D, MCPA e Picloram), bem como os mesmos suportados em matrizes de HDLs do sistema Mg-Al.
- vi. Estudo da lixiviação dos herbicidas livres e dos mesmos suportados em matrizes de HDLs, em colunas de solo empacotadas manualmente.
- vii. Estudo de bio-ensaio com plantas para verificar a eficiência do uso de HDLs como matrizes para liberação lenta dos herbicidas em estudo.

III. PARTÉ
EXPERIMENTAL

III.1. Materiais

Todos os reagentes utilizados neste trabalho apresentavam grau de pureza analítico. Dois dos herbicidas ácidos (MCPA e Picloram) utilizados na síntese dos HDLs passaram por alguns processos de purificação para obtenção de seus respectivos sais de sódio como descrito a seguir. A relação de todos os materiais utilizados, suas fórmulas moleculares, nomes dos fabricantes e grau de pureza são descritos no Apêndice A. Toda água utilizada durante os experimentos realizados neste trabalho foi destilada ou quando necessário deionizada através do sistema Millipore MilliQ® e decarbonatada por aquecimento seguida de resfriamento sob borbulhamento de gás inerte, N₂.

III.2. Métodos Experimentais

III.2.1. Síntese Direta dos HDLs por Coprecipitação

Para a síntese dos HDLs, intercalados com ânions inorgânicos ou orgânicos, foi utilizado o método de síntese direta. No caso dos HDLs contendo os ânions inorgânicos carbonato ou cloreto, todos os reagentes utilizados apresentavam grau de pureza analítico. Já na síntese dos HDLs orgânicos contendo os ânions de herbicidas ácidos, foram utilizados produtos comerciais após a purificação. No caso dos produtos comerciais, após a purificação dos mesmos, foram realizadas análises para identificação dos compostos obtidos, de interesse para a intercalação.

III.2.1a. Hidróxido Duplo Lamelar do Sistema Mg-Al Contendo Carbonato (Mg-Al-CO₃)

O HDL contendo carbonato foi sintetizado pelo método de coprecipitação a pH variável descrito por Reichle¹⁰³; em que uma solução contendo 1.0 mol de Mg(NO₃)₂ 6H₂O e 0.5 mol de Al(NO₃)₃ 9H₂O foi adicionada lentamente a outra solução contendo 1.0 mol de Na₂CO₃ e 3.5 mols de NaOH, sob agitação constante e temperatura ambiente. Após a adição observou-se um valor de pH em torno de 12. A suspensão obtida foi então filtrada e lavada até um valor de pH igual a 7, no sobrenadante. O sólido resultante foi então ressuspenso em uma solução contendo 1.2 mols de Na₂CO₃ e submetido ao tratamento hidrotérmico a 65 °C durante 18h. Após esse período o material foi novamente filtrado, lavado e seco em presença de sílica gel ativada.

III.2.1b. Hidróxido Duplo Lamelar do Sistema Mg-Al Contendo Cloreto (Mg-Al-Cl)

Para a síntese da argila aniônica contendo o ânion cloreto foi utilizado o método de coprecipitação a pH constante descrito por Miyata¹⁰⁴. Para isso 200 cm³ de água deionizada e decarbonatada foram colocados em um balão sob fluxo de nitrogênio a temperatura ambiente. Uma solução contendo 0.5 mol de MgCl₂ 6H₂O e 0.25 mol de AlCl₃ 6H₂O foi adicionada lentamente, juntamente com a adição de uma solução contendo 2.0 mols de NaOH a fim de se manter o valor do pH igual a 10, sob agitação constante. Após o término da adição a suspensão foi mantida sob agitação por mais 2 horas, sendo depois filtrada, lavada com grande quantidade de água e seca em presença de sílica gel ativada.

III.2.1c. Hidróxido Duplo Lamelar do Sistema Mg-Al Contendo Ânion Orgânico (Mg-Al-AO*)**✓ Preparação dos Reagentes Orgânicos**

Dois dos ânions orgânicos selecionados para o desenvolvimento deste trabalho, o MCPA e o Picloram, não são comercializados em quantidades necessárias para a síntese dos HDLs, por serem patenteados por indústrias agroquímicas. Deste modo, o herbicida ácido MCPA foi doado pela Agritec Ind. Bras. de Herbicidas. Como a pureza do reagente não era conhecida, o mesmo foi titulado com NaOH até um valor de pH igual a 7, para efetuar a desprotonação do ácido orgânico, e formação do sal de sódio. Após essa titulação a solução foi colocada em contato com carvão ativo e filtrada cerca de 3 a 4 vezes, após o que foi submetida a evaporação do solvente, até a cristalização do sal de sódio orgânico (MCPA). O sal obtido foi então recristalizado para purificação do mesmo. Após a recristalização o sal do MCPA foi analisado por RMN e IV-TF.

No caso do herbicida ácido Picloram, o ingrediente ativo foi retirado de uma solução vendida comercialmente para aplicação em pastagens, denominada Padron[®], patenteada pela Dow AgroSciences. O produto comercial é vendido como uma solução aquosa concentrada na forma do sal trietanolamina do picloram. Esta solução apresenta uma coloração azul escura muito intensa, que foi removida após contato com carvão ativo e filtração, por cerca de 10 a 12 vezes. Depois de removido o corante, a solução foi acidificada para obtenção do ácido 4-amino-3,5,6-tricloropiridina-2-carboxílico (Picloram ácido). O ácido orgânico obtido (após caracterização por RMN e espectroscopia na região do infravermelho IV-TF), foi então

* AO: Ânion Orgânico

titulado com NaOH até pH igual a 7. Novamente, a solução agora de um sal orgânico, foi colocada em contato com carvão ativo e filtrada por cerca de 2 a 3 vezes, sendo então evaporado o solvente, até a cristalização do sal orgânico de sódio (Picloram). O sal obtido foi então recristalizado para purificação e analisado por RMN e IV-TF.

✓ Síntese dos HDLs

A síntese dos HDLs contendo um dos três ânions orgânicos (AO) foi realizada utilizando o método de síntese direta a pH constante. Este método de coprecipitação a pH constante tem sido muito utilizado em nosso grupo de trabalho, e têm se mostrado efetivo para a intercalação de ânions orgânicos^{54,105}.

Assim, uma solução contendo $1.0 \cdot 10^{-2}$ mol de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $5.0 \cdot 10^{-3}$ mol de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ foi adicionada lentamente a uma solução contendo o ânion orgânico (concentração igual a 10 vezes a concentração de cátions alumínio), sob agitação constante e temperatura de 80, 70 e 55 °C para os ânions 2,4-D, MCPA e Picloram respectivamente, em atmosfera de nitrogênio. O valor do pH da suspensão foi mantido aproximadamente em 10 pela adição concomitante de solução de NaOH de concentração molar 2.0 mol dm^{-3} . Após a adição o material sintetizado foi filtrado, lavado e submetido ao tratamento hidrotérmico, em contato com uma solução contendo o ânion orgânico (com a mesma concentração de partida) em uma temperatura dez graus acima da temperatura de síntese. Durante o tratamento hidrotérmico o material foi mantido por até 72 horas em contato com a solução orgânica sob pressão e atmosfera de nitrogênio. Após esse período o HDL foi filtrado, lavado e seco em presença de sílica gel ativada a temperatura ambiente.

Este método de síntese foi utilizado para a preparação de dois lotes de HDLs contendo cada um dos três herbicidas ácidos. O primeiro lote de HDLs (Lote 1) foi utilizado para a caracterização dos materiais obtidos nos estudos de cinética de regeneração e de adsorção/sorção. O segundo lote de HDLs (Lote 2) contendo os ânions orgânicos foi preparado para utilização nos estudos de cinética de liberação, lixiviação em colunas de solo e nos estudos de bio-ensaios com plantas.

III.2.2. Síntese Indireta dos HDLs Contendo Herbicidas Ácidos

O estudo proposto para a liberação lenta dos herbicidas ácidos, envolve a utilização de HDLs como suporte para os mesmos. O comportamento destes materiais em relação à liberação dos herbicidas foi estudado em função do método de síntese utilizado, para a

obtenção dos HDLs intercalados com os herbicidas. Para isso foi necessário também a preparação de certa quantidade de HDLs por síntese indireta. Dessa maneira, após o estudo da cinética de liberação dos herbicidas foi possível comparar o comportamento de cada uma das matrizes, de tal forma a identificar o HDL de qual tipo de síntese é o mais indicado para a liberação de herbicidas no solo. Assim, foram preparadas amostras de HDLs contendo 2,4-D, MCPA e Picloram por síntese indireta, utilizando dois métodos; (i) regeneração do precursor calcinado e (ii) troca aniônica.

III.2.2a. Síntese por Regeneração do Precursor Calcinado

Para a obtenção de HDLs intercalados com os herbicidas a partir do precursor calcinado, 1.0 g de Mg-Al-CO₃ previamente sintetizado foi calcinado a 500 °C durante 4 horas. O óxido-hidróxido misto de Mg-Al obtido foi armazenado em dessecador para resfriamento. Depois de resfriado, o óxido misto foi colocado em contato com uma solução aquosa contendo cada um dos herbicidas, em concentração igual ao dobro da capacidade de troca aniônica do HDL precursor. Essa suspensão foi mantida em contato e sob agitação durante 72 horas a 25 °C. Após esse período, o sólido foi centrifugado e seco em presença de sílica gel ativada.

✓ Tratamento Térmico (calcinação)

O HDL de Mg-Al-CO₃ sintetizado foi tratado termicamente para obtenção do óxido-hidróxido misto de Mg e Al, utilizado como sorvente. A calcinação do material foi realizada em forno, em atmosfera de oxigênio (fluxo de 150 cm³ min⁻¹) a 500 °C por 4 horas, sendo a temperatura de calcinação determinada através da análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (ATG/ATD).

III.2.2b. Síntese por Troca Aniônica

Os HDLs contendo herbicidas preparados através do processo de troca aniônica foram obtidos a partir de 1.0 g de Mg-Al-Cl previamente sintetizado, colocado em contato com soluções aquosas contendo os ânions de interesse, em concentração igual ao dobro da capacidade de troca aniônica do HDL contendo cloreto. Essa suspensão foi mantida em contato e sob agitação por 72 horas a 25 °C. Após esse período o sólido foi centrifugado e seco em presença de sílica gel ativada.

III.2.3. Estudo da Cinética de Regeneração e de Troca Aniônica

Neste procedimento, 200 cm³ de solução aquosa do ânion orgânico, com concentração inicial de 1.5 mmol dm⁻³ (pH = 7), foram adicionados a 400 mg do HDL calcinado ou do HDL contendo cloreto em uma cela fechada, de forma a evitar evaporação da água e o contato com CO₂ da atmosfera, mantendo o sistema à temperatura constante de 25 °C. A temperatura foi mantida constante utilizando a circulação de água de um banho termostatizado, em volta da cela, que possui um envoltório próprio para este fim. Alíquotas de 10 ml foram retiradas em períodos determinados, de 15 minutos até 96 horas. As suspensões foram centrifugadas por 15 minutos em uma centrífuga Eppendorf Modelo 5403. Os materiais sólidos foram separados e secos, e as soluções sobrenadantes analisadas por espectrofotometria na região do UV-visível em um espectrofotômetro Hewlett Packard 8453. As concentrações finais dos ânions orgânicos presentes nos sobrenadantes foram determinadas utilizando uma curva de calibração (λ = 283 nm para análise do 2,4-D, λ = 279 nm para o MCPA e λ = 223 nm para o Picloram) apresentadas no Apêndice B. Também foi monitorado o pH nas soluções sobrenadantes.

III.2.4. Determinação das isotermas de adsorção/sorção

Para a determinação das isotermas, amostras de 50 cm³ de soluções contendo um dos ânions orgânicos (2,4-D, MCPA ou Picloram) em pH = 7 e 9, foram adicionadas sobre massas constantes de 200 mg do HDL calcinado ou de HDL contendo cloreto, contidas em erlenmeyers com tampa, com capacidade de 125 cm³. A concentração das soluções variou em uma faixa de 0 a 60 mmol dm⁻³. As suspensões foram então agitadas durante 72 horas à temperatura constante de 25 °C para garantir o equilíbrio, em um banho termostatizado com agitação orbital, tipo Dubnoff da Marconi. Após esse período a suspensão foi centrifugada por 15 minutos. Os materiais sólidos foram separados e secos para posteriores análises, e as soluções sobrenadantes analisadas por espectrofotometria na região do UV-visível. Na determinação das isotermas de adsorção/sorção utilizando como sorvente o HDL de carbonato calcinado, o procedimento de preparação do sistema foi realizado no menor tempo possível e os erlenmeyers foram bem vedados para evitar contaminação do material com CO₂ da atmosfera.

III.2.5. Estudo da Cinética de Liberação de Herbicidas

O estudo da cinética de liberação dos herbicidas foi realizado para cada um destes em sua forma livre, e para os mesmos suportados em matrizes de HDLs. Para realizar estes estudos foram preparados HDLs do sistema Mg-Al contendo cada um dos três ânions dos herbicidas, utilizando três métodos diferentes de preparação. O primeiro HDL utilizado como matriz contendo os ânions orgânicos, foi preparado pelo método de síntese direta (SD). As outras duas matrizes de HDLs utilizadas foram obtidas pelo método de síntese indireta, utilizando em um dos casos um HDL de carbonato após a calcinação (método da regeneração, RE), e no segundo caso um HDL precursor contendo ânions cloreto (método da troca iônica simples, TR). Portanto, para o estudo da liberação de cada um dos três herbicidas estudados, foram utilizados HDLs obtidos por três diferentes métodos de síntese.

Assim, 10 mg dos herbicidas em sua forma livre ou suportados nas matrizes de HDLs foram adicionados a 200 ml de água destilada em frascos de vidro fechados. Após a aplicação dos herbicidas, em tempos selecionados (de 0 a 192 horas), os frascos foram agitados manualmente e deixados em repouso por 10 minutos. Então 2 ml da solução sobrenadante foram retirados em duplicata, e após a filtração a concentração de cada herbicida no sobrenadante foi determinada por HPLC. Considera-se que não há influência no padrão de liberação com a retirada periódica de amostras do sobrenadante em pequenas quantidades¹⁰⁶.

III.2.6. Métodos de Estudo da Mobilidade de Herbicidas em Solos

O estudo da mobilidade dos pesticidas pode ser realizado mediante experimentos de laboratório ou de campo. No laboratório as condições do meio são estritamente controladas, já no campo as condições estão constantemente sofrendo mudanças.

Existem vários métodos de estudo de mobilidade entre os quais estão: os lisímetros, cromatografia de camada delgada e colunas de solo. Para estudar a liberação lenta de herbicidas utilizando como suporte os HDLs, foi utilizado o método de colunas de solo. Esta é a técnica mais utilizada atualmente para o estudo da mobilidade de pesticidas, uma vez que, permite o estudo do movimento do soluto através do solo, de forma mais aproximada com o que acontece em campo. Com esta técnica podemos comparar a mobilidade de distintos solos, de vários herbicidas em um mesmo solo, de um mesmo herbicida com diferentes fluxos de água etc.

A grande vantagem desta técnica é a sua simplicidade, em que se utilizam colunas de solo nas quais se aplica um fluxo de água (saturado ou insaturado), e se monitora então o

movimento livre do herbicida, mediante o estudo da concentração de resíduos ao longo da coluna de solo que é determinada nos lixiviados.

A água se comporta como um solvente, mobilizando as substâncias químicas e transportando-as para outros sítios de sorção, nos quais as substâncias podem ou não ser imobilizadas, e finalmente transportando-as para águas subterrâneas ou superficiais fora do solo.

As curvas de chegada, do inglês “*breakthrough curves*”, para substâncias químicas móveis podem ser retardadas em relação ao movimento da água, podendo exibir picos mais longos e achatados, e com “caudas” longas. A forma específica das curvas de chegada é dependente das propriedades físico-químicas das substâncias e do solo, da composição química da solução de solo, e da estrutura do solo através do qual as substâncias químicas se movem. O movimento do soluto é controlado pelas propriedades do próprio soluto e pela heterogeneidade das características físico-químicas do solo. Assim, quanto mais reativo o soluto ou a superfície de sorção, maior será o tempo de retenção do soluto e mais larga será a curva de chegada (figura III.1a). Solos de sistemas dominados por macroporos são caracterizados por curvas de chegadas rápidas e com picos altos, bem definidos e com “caudas” longas, como representado na figura III.1b¹⁰⁷.

Figura III.1. Curvas de Chegada hipotéticas para solutos em solos estruturados. Composto (—) não interativo, (– –) moderadamente interativo e (- -) fortemente interativo em solos com características físico-químicas idênticas (a) soluto reativo, (b) solo macroporoso.

✦ Colunas Empacotadas Manualmente

É uma técnica onde a maior vantagem é a reprodutibilidade de resultados. Com estas colunas usualmente se estuda a influência das propriedades físico-químicas dos solos, durante a mobilidade de um pesticida, sendo também possível comparar a mobilidade de distintos praguicidas nas mesmas condições.

Para estas colunas, figura III.2, se utilizam anéis de PVC com diâmetro de 5 a 10 cm e com 5 cm de altura. Estes anéis são unidos com silicone, formando assim uma coluna de altura variável, que é fixada sobre um funil para poder recolher o volume de lixiviado em um recipiente. Estas colunas são recheadas com solo previamente seco, moído e passado por uma peneira de 2 mm, de forma que a densidade seja homogênea ao longo da coluna

Figura III.2. Colunas de solo empacotadas manualmente.

III.2.6a. Estudo da Lixiviação dos Herbicidas em Colunas de Solo

O processo de lixiviação foi estudado, utilizando colunas de metacrilato de 30 x 5 cm, construídas pelo empilhamento de seis anéis de 5 cm de altura de mesmo diâmetro, unidos entre si com silicone, o que também ajuda a minimizar um fluxo preferencial ao longo da parede das colunas. O anel no topo da coluna foi preenchido com areia de mar e o anel da base com areia e lâ de vidro para evitar perdas de solo e contaminação dos lixiviados com partículas de solo, como representado na figura III.2. Os outros quatro anéis, que compreendem o meio da coluna, foram empacotados com 560 g de solo seco. As colunas foram então saturadas com 300 ml de água e drenadas por 24 horas. O volume de poros,

calculado para as colunas após a saturação, foi de 200 ± 20 ml. A quantidade de herbicida adicionado em cada caso corresponde a uma taxa de aplicação de aproximadamente 5 kg hect.^{-1} (1.00 mg i.a.) aplicada no topo da coluna como composto livre (dissolvido em 10 ml de água) ou suportados em HDLs, obtidos por síntese indireta (regeneração, HDL-RE). As colunas foram montadas em duplicatas para todas as amostras investigadas. A taxa de aplicação utilizada foi equivalente a um valor médio da quantidade recomendada para aplicações no campo para 2,4-D e MCPA ($2,5 \text{ kg hect.}^{-1}$) e Picloram (10 kg hect.^{-1}). Diariamente 50 ml de água destilada foram adicionados ao topo das colunas. Os lixiviados foram coletados diariamente e a concentração de cada herbicida determinada por HPLC, até que a concentração do herbicida fosse menor que 0.1 mmol dm^{-3} ¹⁰⁶. O solo utilizado nas colunas para o estudo da lixiviação foi previamente caracterizado como: originário de Sevilha - Espanha, classificado como do tipo Rhodoxeralf. O solo foi seco em ar, peneirado (2 mm), e armazenado a 4°C antes do uso. A textura do solo foi determinada por sedimentação (20% argila, 10 % lodo, 70 % areia), e o conteúdo orgânico (0.99 %) determinado pelo método de Walkley-Black¹⁰⁸. O pH do solo era de 7.9 em uma mistura de solo:água deionizada 1:2 (m:m).

III.2.7. Aplicação dos HDLs Contendo Herbicidas Ácidos em Bio-ensaios com Plantas

A atividade herbicida das matrizes de HDLs contendo cada um dos três herbicidas foi estudada com sementes de agrião frisado alenóis (*Lepidium sativum*). Para este estudo foram selecionadas as matrizes de HDLs obtidas por regeneração do precursor calcinado (HDL-RE). Vasos de oito centímetros de diâmetro foram preenchidos com 220 g de solo (o mesmo utilizado no estudo de lixiviação), saturado com água e drenados por 24 horas. Após esse período 15 sementes foram distribuídas simetricamente na superfície dos vasos. Os vasos foram regados diariamente com 10 cm^3 de água destilada. A aplicação dos herbicidas se deu de duas maneiras, pré e pós-emergencial. Para a aplicação pré-emergencial, cada herbicida em sua forma livre ou suportados em HDLs foi aplicado no mesmo dia da semeadura. Na aplicação pós-emergencial, cada herbicida foi aplicado após o início da germinação das sementes. Os herbicidas em sua forma livre ou em matrizes de HDLs obtidas por regeneração, foram aplicados com uma taxa de 2.5 kg ha^{-1} para o 2,4-D e MCPA e de 5 kg ha^{-1} para o Picloram, taxa recomendada para aplicação no campo. A eficiência da atividade herbicida foi determinada uma semana após a aplicação dos herbicidas por controle visual da germinação

das sementes. Para controle, dois vasos foram preparados da mesma maneira, mas sem a aplicação dos herbicidas. Todos os bio-ensaios foram realizados em duplicatas.

III.3. Métodos de Caracterização.

III.3.1. Difração de Raios-X no Pó (DRXP)

As análises de difração de raios-X no pó foram realizadas em um difratômetro de raios-X SIEMENS D5000, que utiliza cátodo de cobre e um monocromador de grafite para selecionar a região de emissão $k_{\alpha 1}$ do cobre, com comprimento de onda de 1,5406 Å. Para determinação dos parâmetros da cela unitária dos HDLs utilizou-se uma velocidade de varredura reduzida, com um passo de 0,01° a cada 3 s. A faixa de varredura (2θ) foi de 2 a 70°. As amostras dos materiais sólidos obtidos foram previamente maceradas para obtenção de partículas de tamanho uniforme. O pó resultante foi colocado em um porta-amostra de vidro, com rebaixamento rugoso, onde o sólido foi aderido.

III.3.2. Determinação de Área Superficial Específica e Tamanho Médio de Poros

A determinação da área superficial específica e da porosidade dos HDLs sintetizados, foi realizada por adsorção e dessorção de nitrogênio a temperatura de 77,35 K (em nitrogênio líquido), no equipamento Quantachrome NOVA 1200. Para isso, foi realizada uma degaseificação da amostra, deixando-a sob vácuo até que não houvesse variação de pressão. Foi realizada então a medida do volume livre no interior do porta-amostra, pela adição de um volume conhecido de nitrogênio gasoso medindo-se imediatamente a pressão. O interior do porta-amostra foi novamente evacuado, pelo mesmo procedimento utilizado na primeira degaseificação. Foram então adicionados no interior do porta-amostra, volumes conhecidos de nitrogênio gasoso, medindo-se em cada adição, a pressão após se atingir o equilíbrio.

III.3.4. Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (ATG/ATD)

As análises térmicas foram realizadas na Universidade de Franca, em um equipamento SDT Q600 da TA Instruments, que permite a realização simultânea das análises termogravimétrica e análise térmica diferencial ATG/ATD. A taxa de aquecimento foi 10 °C

min^{-1} , com fluxo de ar sintético superseco (80% N_2 e 20% O_2) de $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Utilizou-se uma faixa de aquecimento da temperatura ambiente até 1000°C , e uma quantidade de massa da amostra de aproximadamente 12 mg.

III.3.5. Determinação da Composição Química dos HDLs

III.3.5a. Quantificação dos Cátions Mg (II)

A quantificação dos cátions Mg^{2+} presentes nos HDLs sintetizados foi realizada por espectroscopia de absorção atômica utilizando-se um espectrofotômetro VARIAN AA-175, com lâmpada de magnésio em ar acetileno e comprimento de onda $\lambda = 285,2 \text{ nm}$. Para a análise dos HDLs sintetizados, 100 mg de cada amostra foi dissolvida em ácido nítrico concentrado e depois diluído para 100 cm^3 com água. Para leitura da absorbância das soluções contendo os HDLs dissolvidos, foram feitas várias diluições até atingir uma concentração dentro dos limites de detecção do aparelho. Na dissolução dos HDLs contendo ânions orgânicos, foi necessária a adição de etanol (5 cm^3), portanto duas curvas padrões foram determinadas (Apêndice B), uma com a adição de etanol e outra sem, usando a mesma faixa de concentração.

III.3.5b. Quantificação dos Cátions Al (III)

Os cátions alumínio presentes nos HDLs em questão foram quantificados por espectrofotometria na região do UV-Vis., utilizando-se um espectrofotômetro de absorção no ultravioleta-visível HP 8453. A quantificação do alumínio presente nos HDLs foi realizada na mesma solução contendo o material dissolvido, utilizada para a quantificação dos cátions magnésio. Esta determinação é realizada pelo método descrito por Ahmed¹⁰⁹, no qual 2 cm^3 de solução alcoólica Morina de concentração 1.35 mol dm^{-3} são adicionados a um volume de amostra contendo alumínio e o meio acidificado com H_2SO_4 de concentração $0.005 \text{ mol dm}^{-3}$. Depois da complexação são adicionados 5 cm^3 de etanol e o volume completado para 10 cm^3 . A leitura das amostras foi realizada em um comprimento de onda $\lambda = 421 \text{ nm}$. A curva padrão determinada e utilizada para determinação do valor da concentração está representada no Apêndice B.

III.3.6. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV-TF)

Os HDLs preparados bem como os sais orgânicos 2,4-D, MCPA e Picloram obtidos a partir de seus respectivos ácidos (após purificação), foram analisados por espectroscopia na

região do infravermelho em um espectrofotômetro Nicolet 5ZDX FT-IR, utilizando amostras preparadas a partir de misturas a 2.5% em massa de cada material em KBr, prensadas em pastilhas. Os espectros foram obtidos com 40 varreduras, em uma faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} .

III.3.7. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os compostos orgânicos obtidos (sal sódico do MCPA, Picloram ácido e sal sódico do Picloram) foram analisados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), utilizando um espectrômetro Bruker DPX 400 (400 MHz). Os deslocamentos químicos (δ) foram relatados em partes por milhão (ppm) e o número de hidrogênios deduzidos a partir da integral relativa. Os espectros de ressonância magnética nuclear de carbono 13 (RMN C^{13}) foram registrados a 400 MHz.

As amostras analisadas foram dissolvidas em solventes deuterados (água ou acetona), sendo a água utilizada no caso das amostras salinas de MCPA e Picloram, e a acetona utilizada para o Picloram ácido.

III.3.8. Quantificação dos Herbicidas por HPLC

A determinação da concentração dos três herbicidas 2,4-D, MCPA e Picloram, presentes nos sobrenadantes, resultantes dos experimentos de cinética de liberação, e nos lixiviados, resultantes do estudo de lixiviação, foram determinadas por HPLC. Para estas determinações utilizou-se um cromatógrafo contendo um módulo de bomba binária Waters 1525, um auto-injetor Waters 717 e um detector de fotodiodo Waters 2996. Foram utilizadas as seguintes condições para realizar as análises: coluna C18 Novapack (150 mm de longitude x 3.9 mm de diâmetro), fase móvel de metanol: H_3PO_4 (pH = 2) na proporção em volume de 60:40 para 2,4-D e MCPA, para o Picloram a proporção usada foi de 25:75, fluxo de 1 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$, volume de injeção de 25 10^{-3} dm^3 , utilizando o comprimento de onda de 230 nm para detecção de 2,4-D e MCPA, e de 225 nm para o Picloram. Curvas de calibração externa foram obtidas com soluções padrões entre 1 e 50 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ utilizadas nos cálculos.

III.4 Forma de Análise dos Resultados

Dentre os vários tipos de análises realizadas com os HDLs obtidos, a difração de raios-X no pó (DRXP) é de extrema importância, pois é a partir desta análise que se identifica a

formação do material lamelar. Um padrão de DRXP de um HDL contendo carbonato mostra picos basais $00l$, que caracterizam a lamelaridade do material, e picos não basais, relacionados à estrutura das lamelas e sua sequência de empilhamento: $01l$, $10l$ e $11l$.

A indexação dos picos basais nos difratogramas obtidos a partir dos materiais preparados, foi realizada por comparação com o padrão do banco de dados Power Diffraction Files, JCPDS-ICDD, PDF -2 Database Sets 1-44 e com mais uma série de materiais descritos na literatura. O padrão utilizado foi a hidrotalcita $[\text{Mg-Al-CO}_3]$, HDL catalogado nesse banco de dados. Tendo-se indexado os picos, utilizou-se a equação de Bragg para determinar os espaçamentos basais, que foram calculados pela média das distâncias encontradas para os picos basais identificáveis e de boa definição. Os cálculos foram realizados com auxílio do programa computacional Diffrac Plus Basic, versão 1.70, específico para este equipamento de raios-X.

A lamelaridade do material pode ser obtida pela comparação dos valores das distâncias interplanares (d_{hkl}) obtidas para cada um dos picos basais. Esta distância pode ser calculada pela equação de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (3.1)$$

onde n é a ordem de reflexão do pico, d_{hkl} o espaçamento interplanar para o pico hkl e θ o ângulo de Bragg, determinado pelo pico de difração. A repetição do valor de d , para $n = 1, 2, 3, \dots$, demonstra a lamelaridade do material. Este tratamento é válido para qualquer ânion intercalado. Neste trabalho, o espaçamento basal (d) foi determinado pela média dos valores obtidos para cada um dos picos basais observados, segundo a equação:

$$d = \frac{1}{n}(d_{003} + 2d_{006} + \dots + nd_{00n}) \quad (3.2)$$

No caso dos HDLs sintetizados contendo os ânions orgânicos, a indexação dos picos basais característicos da intercalação de cada ânion foi feita por comparação com dados da literatura. Para o HDL contendo o ânion Picloram, como não há dados na literatura até o presente momento, a indexação foi realizada por comparação com o padrão do ânion 2,4-D intercalado. Desta forma, a partir do valor do espaçamento basal, descontado-se o valor de $4.8 \text{ \AA}$, atribuído à espessura da lamela, obtêm-se então o valor do espaçamento interlamelar. Com o auxílio de programas computacionais de simulação, calcula-se o tamanho da molécula orgânica intercalada, e associa-se então este valor obtido ao espaçamento interlamelar, deduzindo assim, o arranjo espacial das moléculas dentro da lamela.

A área superficial específica (ASE) e porosidade dos HDLs preparados foram determinadas respectivamente pelos métodos de BET e BJH. Os dados de porosidade e área

superficial foram comparados entre os materiais obtidos e com dados da literatura para a caracterização dos mesmos.

Neste trabalho foram utilizados duas técnicas de análise térmica: a Análise Termogravimétrica (ATG), que mede a variação da massa da amostra em função do tempo ou da temperatura; e a Análise Térmica Diferencial (ATD), que mede a diferença de temperatura ΔT , entre a amostra e um material inerte de referência em função da temperatura. A curva resultante da ATG fornece informações quanto à estabilidade térmica da amostra inicial e de algum produto intermediário que possa ser formado. Além destas duas técnicas pode-se utilizar ainda a Derivada da Análise Termogravimétrica (DTG) calculando a derivada da mudança de massa em função do tempo ou da temperatura. A curva resultante para ambos os casos, é a primeira derivada da curva de variação de massa. Vários picos são obtidos, em que as áreas sob os mesmos são proporcionais à variação de massa naquele evento. Um mínimo na curva DTG é obtido quando a curva TGA possui um ponto de inflexão que ocorre quando a velocidade de perda de massa é máxima. Assim, a definição de picos e vales na curva DTG foi utilizada para determinar as etapas de decomposição, utilizando os pontos de mínimo na curva para delimitar as etapas de decomposição. A análise da curva de ATD pode indicar se uma determinada etapa de decomposição é endo ou exotérmica, podendo em muitos casos indicar o tipo de evento térmico que está ocorrendo. Por exemplo, é possível identificar reações de combustão por picos altamente exotérmicos nesta curva. Além disso, no caso de análises ATG/ATD simultâneas é possível distinguir uma transição de fase de uma decomposição.

A determinação das etapas de decomposição dos HDLs preparados foi realizada pela comparação da taxa de decomposição ao longo da curva termogravimétrica (ATG). Assim foi possível estimar a quantidade de água (adsorvida e de hidratação) presente nos HDLs contendo os ânions carbonato e cloreto os quais apresentam etapas mais definidas. Nos HDLs intercalados com ânions orgânicos, as etapas de decomposição térmica não são bem definidas, pois muitas vezes estas etapas estão sobrepostas. Por exemplo, não é possível se distinguir com exatidão o ponto final de perda de água (adsorvida e estrutural) do início da etapa de desidroxilação, bem como o início e o final da etapa de decomposição do ânion orgânico intercalado.

Após a quantificação dos cátions Mg^{2+} por espectroscopia de absorção atômica, e Al^{3+} por espectrofotometria na região do UV-Vis, e a determinação da quantidade de água de hidratação por análise termogravimétrica, foi possível determinar a fórmula mínima

aproximada de cada um dos HDLs preparados, considerando a fórmula geral:

As análises de espectroscopia na região do infravermelho (IV-TF) auxiliaram na determinação dos grupamentos presentes nos compostos orgânicos purificados, além de permitir a identificação da presença ou ausência das espécies orgânicas nos materiais sintetizados, através de suas bandas características. A análise foi realizada pela comparação das bandas obtidas com dados de referências gerais sobre esta técnica assim como de trabalhos específicos sobre HDLs. Pela posição das bandas foi possível identificar as espécies presentes nos materiais.

Por meio dos espectros de RMN de próton e de carbono 13, juntamente com os espectros de IV-TF, foi possível identificar os compostos orgânicos MCPA, Picloram ácido e Picloram salino, purificados. Esta técnica permitiu a identificação dos sólidos obtidos após a titulação dos ácidos orgânicos do MCPA e Picloram, com NaOH, e a identificação do Picloram ácido após sua extração do produto comercial.

Na determinação das isotermas de adsorção/sorção envolvendo os ânions orgânicos e os dois tipos de sorvente; HDL de carbonato calcinado e HDL contendo cloreto, a quantidade de ânions adsorvidos foi determinada através da diferença entre as concentrações iniciais das soluções e as concentrações de equilíbrio no sobrenadante (após o período de contato). Com os valores obtidos da variação de concentração após o processo de adsorção/sorção, foram construídos os gráficos de sorção, que relacionam a quantidade de ânions removidos da solução ΔN (em unidades de mmol de adsorvato por grama de sorvente) em função da concentração de equilíbrio (C_e) do sorvato em mmol dm^{-3} . Desta forma, foi possível analisar os dados e observar o comportamento das curvas de adsorção/sorção desde concentrações baixas até as mais altas utilizadas. Este tipo de tratamento se enquadra no modelo proposto por Langmuir, que é o modelo mais utilizado no estudo de adsorção na interface sólido/líquido. O tratamento dos dados obtidos nestas curvas pela equação linear de Langmuir (eq. 1.2) fornece dados a respeito da capacidade máxima de adsorção dos materiais que pode ser usada como uma medida relativa da capacidade de adsorção. Através deste tratamento dos dados também é possível obter os valores das constantes relacionados com a energia de adsorção.

Nos estudos de lixiviação dos herbicidas realizados em colunas de solo os valores de concentração determinados nos lixiviados são analisados por meio de curvas de chegadas e de curvas de chegadas cumulativas. Estas curvas fornecem dados a respeito do tempo de

permanência dos herbicidas no solo, e da quantidade de ingrediente ativo que é liberado no solo a partir das matrizes utilizadas. Estes gráficos são construídos da seguinte maneira: no caso das curvas de chegada o valor da concentração do herbicida no lixiviado em $\mu\text{mol dm}^{-3}$ é traçado em função do volume de água adicionado; no caso das curvas de chegada cumulativa é utilizada a quantidade de herbicida lixiviado em massa (mg) em função do volume de água adicionado.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1. Preparação e Caracterização dos HDLs Contendo Ânions Inorgânicos

IV.1.1. HDL do Sistema Mg-Al-CO₃

O HDL contendo o ânion inorgânico carbonato, preparado conforme o método descrito na seção III.2.1a apresentou um valor de pH no final da precipitação na faixa de 12. Os padrões de difração de raios-X (PDRX) no pó obtidos para o material antes e após o tratamento hidrotérmico, estão representados na figura IV.1.

Figura IV.1. PDRX no pó do HDL de Mg-Al-CO₃ antes e depois do tratamento hidrotérmico (TH).

Os difratogramas apresentados demonstram que o material sintetizado pode ser caracterizado como lamelar devido à repetição dos picos basais. O espaçamento basal para o HDL contendo carbonato foi calculado de acordo com os procedimentos descritos na seção III.4. Deste modo, por meio dos valores de espaçamento basal, obtidos dos picos de índices 003 e 006, foi calculado um valor médio de 7.6 Å. Este valor de espaçamento basal é característico da intercalação do ânion carbonato, conforme descrito na literatura⁴⁶. O material apresenta boa cristalinidade e pureza de fase, indicadas pela intensidade e largura à meia altura dos picos. Além disso, observou-se que o tratamento hidrotérmico realizado no material após a precipitação favoreceu a organização estrutural do mesmo devido ao aumento na intensidade dos picos basais.

Seguindo os métodos de caracterização descritos na seção III.3, foi determinado o valor da área superficial específica para o material obtido, encontrada pelo método de BET, que apresentou um valor de 61,73 m²/g. A partir da análise térmica diferencial foi possível identificar três etapas de decomposição. A primeira etapa entre a temperatura ambiente e

188 °C foi atribuída à eliminação de água intrínseca e extrínseca presente no material, correspondendo a uma decomposição de 17.99 %. A etapa que compreendeu a faixa de 188 a 233 °C, foi atribuída à decomposição de parte das hidroxilas, e a terceira etapa na faixa de 233 a 500 °C corresponde à decomposição do restante das hidroxilas e do carbonato intercalado^{41,110}. A somatória da porcentagem de decomposição das duas últimas etapas representa uma perda de massa de 22.54 %. Com a análise térmica diferencial foi possível determinar também a temperatura de calcinação a ser utilizada para obtenção do óxido-hidróxido misto de magnésio e alumínio, que foi utilizado posteriormente para obtenção dos HDLs contendo ânions orgânicos, por meio do método de regeneração.

Após a determinação da quantidade de água presente no material por meio da análise térmica, e da quantificação dos cátions magnésio e alumínio presentes no HDL preparado conforme procedimento descrito na seção III.3.5, e utilizando a formula geral descrita anteriormente foi possível determinar a fórmula mínima do material preparado, como sendo:

IV.1.2. HDL do Sistema Mg-Al-Cl

O HDL do sistema Mg-Al contendo cloreto foi preparado de acordo com o método descrito na sessão III.2.1b. Inicialmente se utilizou o método descrito, seguido por um tratamento hidrotérmico por 18 horas a 65 °C. Entretanto a quantificação dos cátions presentes na amostra, antes e após o tratamento hidrotérmico, apresentou variações na razão Mg/Al. Antes do tratamento hidrotérmico esta razão foi de 2,9:1 e após o tratamento foi de 4,6:1. A explicação para este fato se deve à possibilidade de durante o tratamento hidrotérmico ocorrer uma reação de hidrólise do HDL, com a formação do hidróxido de alumínio solúvel em água. Portanto, este deve ter sido eliminado com a lavagem posterior com uma grande quantidade de água, causando o desproporcionamento do alumínio na quantificação após o tratamento. Devido a este fato, um novo lote foi preparado, sem tratamento hidrotérmico, que foi o material utilizado neste trabalho, cujos resultados da caracterização serão apresentados a seguir.

O padrão de difração de raios-X (PDRX) no pó para este material preparado sem tratamento hidrotérmico está representado na figura IV.2.

Figura IV.2. PDRX no pó para o HDL de Mg-Al-Cl sem tratamento hidrotérmico.

Como se observa no difratograma apresentado na figura IV.2, o material apresenta baixa cristalinidade, comparado ao HDL contendo carbonato após o tratamento hidrotérmico. O material preparado é classificado como lamelar devido à repetição dos picos basais. O espaçamento basal médio calculado a partir dos picos (003, 006 e 009) apresenta um valor médio igual a 7.7 Å. O valor do espaçamento basal determinado é atribuído à intercalação dos ânions cloreto de acordo com a literatura^{45,104}. A baixa cristalinidade do material, ou menor organização estrutural, é identificada pela baixa intensidade dos picos.

A análise de área superficial específica apresentou um valor de 64,83 m²/g para o material obtido. A análise térmica diferencial apresentou três etapas de decomposição: a primeira etapa se encontra na faixa de temperatura desde a temperatura ambiente até 190 °C, e corresponde a perda de moléculas de água presente no material. A esta etapa atribuiu-se uma perda de massa de 16.87 %. A segunda etapa que compreende a faixa de 190 a 370 °C, corresponde à decomposição de parte das hidroxilas presente nas lamelas, e a terceira etapa de decomposição na faixa de temperatura de 370 a 600 °C, corresponde à decomposição do restante das hidroxilas e dos ânions cloreto intercalados¹⁰⁴. As duas últimas etapas correspondem a uma perda de 27.46 % em massa. Assim, determinou-se a quantidade de água presente no HDL de Mg-Al-Cl, e juntamente com as quantidades de Mg²⁺ e Al³⁺ determinadas, foi possível calcular a fórmula mínima do HDL sintetizado como sendo:

As principais características dos HDLs contendo cada um dos ânions inorgânicos, carbonato ou cloreto, obtidos por síntese direta estão resumidas na tabela IV.1.

Tabela IV.1. Principais características dos HDLs sintetizados, contendo ânions inorgânicos.

HDL	Fórmula Mínima	Espaçamento basal (Å)	ASE (m ² /g)	CTI*
Mg-Al-CO ₃	Mg _{3,3} Al(OH) _{8,7} (CO ₃) _{0,5} · 2.4H ₂ O	7.6	61.73	3,05 mmol g ⁻¹
Mg-Al-Cl	Mg _{2,7} Al(OH) _{7,4} (Cl) · 2.2H ₂ O	7.7	64.83	3,41 mmol g ⁻¹

*Capacidade de Troca Iônica teórica, calculada a partir da fórmula mínima.

IV.2. Preparação e Caracterização dos Reagentes Orgânicos

Dois dos ânions orgânicos utilizados neste estudo tiveram que ser previamente preparados para se obter o produto em sua forma salina. No caso do MCPA (4-cloro-2-metilfenoxiacetato) foi necessário apenas a titulação com NaOH a partir de seu ácido. Para se obter o ânion Picloram (4-amino-3,5,6-tricloropiridina-2-carboxilato), o processo foi um pouco mais elaborado, pois esse composto só foi encontrado em formulações comerciais vendidas para aplicações no campo. Assim o composto orgânico removido do produto comercial foi identificado tanto em sua forma ácida, como após a titulação com hidróxido de sódio para se obter o sal orgânico do Picloram, conforme descrito no item III.2.1c.

IV.2.1. Sal de sódio do ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético (MCPA)

O composto MCPA na forma de sal de sódio, obtido após a titulação do ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético com NaOH, conforme descrito na seção III.2.1c, foi submetido a análise por espectroscopia na região do Infravermelho, assim como as análises de RMN de próton e de carbono.

A partir do espectro de Infravermelho representado na figura IV.3, foi possível identificar as bandas características de grupamentos orgânicos presente no sal de MCPA preparado. A banda em 2953 cm⁻¹ (1) é característica de estiramento C–H em grupamentos CH₃ ligados a um anel aromático, em 2918 cm⁻¹ (2) a banda é característica de estiramento C–H em grupamentos CH₂. As bandas em 1602 cm⁻¹ (3) e 1433 cm⁻¹ (4) são bandas características de estiramento C=O em sal de ácido carboxílico. A banda de comprimento de onda 1239 cm⁻¹ (5) juntamente com a banda em 1051 cm⁻¹ (6), são características de grupamentos fenil-alquil éter que é encontrado na molécula do MCPA. Na região de 900 a 800 cm⁻¹, observam-se duas bandas (7 e 8) em 877 e 798 cm⁻¹ características de substituição não simétrica no anel benzênico em posições como 1,2,4; 1,2,3 e 1,3,5. Na molécula de

MCPA encontramos a substituição do anel benzênico nas posições 1,2,4. Finalmente, a banda em 540 cm^{-1} (9) é característica do estiramento vibracional da ligação C-Cl¹¹.

Figura IV.3. Espectro de IV-TF do sal de MCPA.

Analisando o espectro de RMN de próton para o MCPA em sua forma salina foi possível determinar os átomos de hidrogênio presentes no composto orgânico, por meio da integral dos picos e dos valores de deslocamentos encontrados. Os valores dos deslocamentos químicos (δ) em ppm para os picos estão indicados no espectro da figura IV.4. Os átomos de hidrogênio presentes na molécula de MCPA foram identificados por números, na fórmula estrutural, e relacionados aos respectivos deslocamentos químicos listados na tabela contida na própria figura.

Figura IV.4. Espectro de RMN ¹H do sal de MCPA.

O mesmo procedimento de identificação foi adotado na identificação dos átomos de carbono, através do espectro de RMN de ^{13}C para o MCPA. O espectro de RMN de ^{13}C está representado na figura IV.5. Os deslocamentos químicos obtidos (indicados na tabela da figura IV.5) através dos picos do espectro, foram atribuídos aos átomos de carbono presentes no composto, conforme indicado na fórmula estrutural e relacionados na tabela contida na figura. Através destes picos, foi possível identificar a estrutura do material analisado como sendo o MCPA. No RMN de ^{13}C observou-se a presença de dois picos, que não foram identificados, devendo ser provenientes de impurezas ainda restantes no sal orgânico.

Figura IV.5. Espectro de RMN ^{13}C do sal de MCPA.

Após a identificação do composto analisado como sendo o sal de MCPA, para o produto obtido após a titulação do MCPA ácido, o mesmo foi utilizado na síntese do HDL do sistema Mg-Al.

IV.2.2. Ácido 4-amino-3,5,6-tricloropiridina-2-carboxílico (Picloram)

O composto orgânico Picloram em sua forma ácida foi removido de um produto comercial, conforme descrito na seção III.2.1c, por isso as análises dos compostos obtidos foram realizadas primeiramente para o ácido e posteriormente para a forma salina, obtida após a titulação do ácido extraído com NaOH.

A partir do espectro de Infravermelho apresentado na figura IV.6, é possível identificar os grupos funcionais presente no ácido 4-amino-3,5,6-tricloropiridina-2-carboxílico. Na região de 3400 a 3300 cm^{-1} observam-se duas bandas de forte intensidade em 3473 cm^{-1} (1) e 3371 cm^{-1} (2) que são características do estiramento N-H em aminas

primárias. A banda de alta intensidade em 1708 cm^{-1} (3) é característica do estiramento $\text{C}=\text{O}$ presente em ácidos carboxílicos, assim como a banda em 1238 cm^{-1} (7) característica do estiramento $\text{C}-\text{O}$ no mesmo grupo funcional. Na região de 1600 a 1300 cm^{-1} observamos duas bandas, uma em 1600 cm^{-1} (4) e uma em 1454 cm^{-1} (5) característica do estiramento $\text{C}=\text{C}$ em anéis aromáticos. A banda em 1305 cm^{-1} (6) é atribuída ao estiramento $\text{C}-\text{N}$ característico de aminas primárias aromáticas. Em 756 cm^{-1} a banda pode ser atribuída a ligação $\text{C}-\text{Cl}$. Todas as bandas identificadas são características de grupos funcionais presentes no ácido 4-amino-3,5,6-tricloropiridina-2-carboxílico¹¹¹.

Figura IV.6. Espectro de IV-TF do Picloram ácido.

O espectro de infravermelho obtido para o sal de Picloram, não apresentou mudanças significativas no comprimento de onda das bandas características dos grupamentos orgânicos presente no composto em relação à sua forma ácida, uma vez que a única mudança na molécula é a substituição do próton do grupo carboxílico, por um íon de sódio.

As análises de RMN de próton e ^{13}C realizadas, também confirmam a obtenção do composto desejado após a remoção do Picloram ácido do produto comercial, como mostram os espectros nas figuras IV.7 e IV.8 abaixo.

Figura IV.7. Espectro de RMN ¹H do Picloram na forma ácida.

Os deslocamentos químicos determinados pelos espectros de próton e de carbono foram atribuídos aos átomos de hidrogênio e carbono respectivamente de acordo com os valores encontrados, associando-se os números nas tabelas àqueles indicados na fórmula estrutural.

Figura IV.8. Espectro de RMN ¹³C do Picloram na forma ácida.

Como era esperado, o espectro de RMN de próton para o Picloram em sua forma salina não apresentou nenhum pico além daquele com valor de deslocamento atribuído ao solvente, no caso D₂O.

Deste modo, apenas o RMN de ^{13}C está representado na figura IV.9. Observa-se que, os deslocamentos químicos determinados para a molécula de Picloram em sua forma salina, são próximos dos deslocamentos determinados para a forma ácida, o que era esperado. A maior variação no valor do deslocamento é observada para o carbono do grupo carboxilato (identificado com o número 6). Isto ocorre, pois no caso do Picloram em sua forma salina o átomo de carbono se encontra menos blindado, pois o grupo carboxilato se encontra desprotonado, apresentando deslocamento em campo mais baixo que o deslocamento do mesmo carbono na forma ácida.

Figura IV.9. Espectro de RMN ^{13}C do Picloram na forma do sal de Picloram.

Após a identificação do composto obtido como sendo o Picloram em sua forma salina, o composto foi utilizado na síntese do HDL de Mg-Al-Picloram.

IV.3. Otimização das Condições de Preparação dos HDLs Contendo Ânions Orgânicos

IV.3.1. Síntese e Caracterização dos HDLs do Sistema Mg-Al-AO[†] (Lote 1)

Como descrito na sessão III.2.1c foram preparados os HDLs contendo cada um dos três ânions orgânicos, utilizando-se o método de síntese direta (coprecipitação). A representação estrutural e as características de cada molécula orgânica estão descritas na sessão I.1.2a. Como a preparação de HDLs por síntese direta, contendo estes ânions orgânicos

[†] Ânion Orgânico

ainda não é descrita na literatura, primeiramente foi realizado um estudo, para se determinar as melhores condições de síntese, com um dos três ânions em questão. Neste caso o ânion escolhido para este estudo foi o 2,4-D, devido ao fato deste composto orgânico ser de fácil aquisição.

Assim, foram realizadas duas sínteses em duas temperaturas diferentes, 80 e 90 °C. A primeira temperatura escolhida (80 °C), foi a menor temperatura em que era possível solubilizar em água a quantidade necessária de ânions para a síntese. A temperatura de 90 °C foi escolhida baseando-se na preparação do HDL de Zn-Al-2,4-D, pelo método de troca aniônica, descrita por Lakraimi e colaboradores⁵³, que utilizaram várias temperaturas para o mesmo tempo de envelhecimento (24h) do material submetido à troca aniônica, sendo que os melhores resultados em termos de cristalinidade foram obtidos após o tratamento hidrotérmico à temperatura de 100 °C. Assim, como a temperatura utilizada no tratamento hidrotérmico realizado nas amostras após a síntese direta, normalmente é de 10 graus acima da temperatura de síntese, foi escolhida a temperatura de 90 °C para a preparação do HDL contendo 2,4-D. Além disso, também foram testados tempos diferentes para o tratamento hidrotérmico, de 24, 48 e 72 horas.

Figura IV.10. PDRX no pó para as amostras de Mg-Al-2,4-D – HDL, sintetizadas à temperatura de (a) 80 °C e (b) 90 °C (♦ pico característico do 2,4-D salino).

Os padrões de difração de raios-X (PDRX) no pó, obtidos para as amostras após a síntese nas duas temperaturas selecionadas são apresentados na figura IV.10 a e b. A partir dos difratogramas apresentados é possível observar que a melhor temperatura de síntese foi de 80 °C. A esta temperatura, os picos característicos do HDL são mais bem definidos e apresentam maior cristalinidade, indicando uma maior organização estrutural do material. Além disso, as amostras preparadas a 90 °C apresentam um pico basal característico do sal livre do 2,4-D, indicado pelo símbolo ♦ na figura acima. A análise por difração de raios-X no pó do sal de sódio do ânion 2,4-D está representada no difratograma anexado no apêndice C. Portanto, na síntese de HDLs do sistema Mg-Al contendo ânions orgânicos de herbicidas ácidos, a melhor temperatura de síntese observada durante a realização deste trabalho, foi a

menor temperatura em que uma quantidade suficiente de ânions para a síntese, encontrava-se solúvel em água.

Em relação ao tempo de tratamento hidrotérmico do material precipitado com uma solução contendo o ânion em questão, observou-se mudanças significativas na cristalinidade do material, indicadas através da diminuição da largura à meia altura e aumento na intensidade dos picos, até 48 horas de contato. Após esse período apenas o pico de índice (003) sofre uma pequena alteração. Portanto, para os HDLs contendo o ânion orgânico 2,4-D, o tratamento hidrotérmico por 72 horas garantiu a obtenção da melhor organização da estrutura lamelar formada.

O valor do espaçamento basal médio calculado a partir dos picos [(003), (006), (009), (0012), e (0015)] para cada uma das amostras foi de 19.2 Å para o HDL preparado a 80 °C, e de 19.6 Å para o material preparado a 90 °C. Os valores encontrados são muito próximos do valor descrito na literatura de 19.0 Å, para o HDL de Zn-Al-2,4-D⁵³, indicando que o ânion orgânico foi intercalado. Segundo Lakraimi, esse valor de espaçamento basal indica uma orientação perpendicular das moléculas orgânicas, com os grupos carboxilatos orientados de maneira alternada em direção às lamelas, e a parte apolar voltada para o centro da região interlamelar. Como o espaçamento basal aqui determinado é muito próximo do valor encontrado na literatura e baseado no modelo para a orientação das moléculas orgânicas proposto pelos autores, foi representada esquematicamente a orientação das moléculas na região interlamelar, figura IV.11. Com a ajuda de programas computacionais (ACD/ChemSketch 4.0) estimou-se a distância longitudinal da molécula de 2,4-D em aproximadamente 8.4 Å. Assim, descontando do valor de espaçamento basal obtido experimentalmente, a espessura da lamela que é de 4.8 Å, resta um valor de 10.8 Å para a distância interlamelar. Este valor não é condizente com o espaçamento basal, que seria obtido devido à intercalação de moléculas de 2,4-D na posição vertical com os grupos carboxilatos orientados na mesma direção, mas sim como um arranjo destas moléculas de maneira alternada, com os grupos carboxilatos voltados para a lamela e a parte hidrofóbica voltada para o centro da região interlamelar, como representado na figura IV.11. Se a intercalação ocorresse com uma única camada de moléculas orgânicas, resultaria num espaçamento lamelar aproximado de 13.2 Å. Assim, o espaçamento basal determinado foi atribuído a um arranjo estrutural semelhante ao descrito por Lakraimi. O mesmo autor descreve ainda o um valor de espaçamento basal semelhante para a intercalação do ânion 2,4-D pelo método de troca aniônica, utilizando como precursor um HDL de Zn-Al-Cl⁵³.

Figura IV.11. Representação esquemática da orientação dos ânions 2,4-D na região interlamelar.

Apesar disso, existem alguns trabalhos na literatura que apresentam valores de espaçamento basal maiores para a intercalação do ânion 2,4-D¹¹⁰. Hussein e colaboradores descrevem um espaçamento basal de 25.1 Å para o HDL de Zn-Al intercalado com o ânion orgânico 2,4-D¹¹². Neste trabalho, o HDL foi preparado por método direto e tratado hidrotermicamente a 70 °C por 18 horas. Entretanto, os autores não atribuem o espaçamento basal descrito a nenhum tipo de orientação das moléculas na região interlamelar.

A análise de área superficial específica, representada pelas isotermas na figura IV.12 indicou um valor de 30,11 m²/g para o HDL contendo o ânion orgânico 2,4-D intercalado. De acordo com a classificação de Teller e colaboradores¹¹³, esta isoterma é classificada como sendo do tipo II. A extensa e íngreme histerese que a isoterma apresenta, indica que grandes quantidades de mesoporos estão presentes no sólido. Como o aumento na parte íngreme da isoterma se inicia em uma pressão relativa acima de 0,7, pode-se deduzir que o material é mesoporoso^{68,113}.

Figura IV.12. Isotherma de adosorção/dessorção de nitrogênio de N₂ para o HDL de Mg-Al-2,4-D preparado a 80 °C.

A curva de análise termogravimétrica do Mg-Al-2,4-D-HDL apresentou três etapas de decomposição, conforme mostrado na figura IV.13. A primeira etapa, entre a temperatura ambiente até 180 °C, é atribuída à perda de água adsorvida e interlamelar presente no material. Esta etapa corresponde a uma perda de 13.08 % em massa. A segunda etapa de decomposição vai de 180 a 244 °C, é atribuída à decomposição de parte das hidroxilas presentes na lamela. A terceira etapa que compreende a faixa de 244 a 600 °C, é atribuída à decomposição do restante das hidroxilas e do ânion orgânico 2,4-D. As duas últimas etapas correspondem a uma perda em massa de 41.31 %. Na terceira faixa de decomposição observam-se dois pequenos sinais exotérmicos em 375 e 460 °C na curva de análise térmica diferencial (ATD). Estes picos exotérmicos são atribuídos à decomposição do ânion orgânico por reação de decomposição em duas etapas; extração do fragmento de diclorofenol seguida pela eliminação do fragmento de acetato⁵³.

Figura IV.13. Curvas de análise termogravimétrica e térmica diferencial do HDL de Mg-Al-2,4-D.

A perda em massa de 13.08 % na primeira etapa de decomposição, corresponde a 0,1307 g de H₂O presente no HDL. Juntamente com os dados da quantificação dos cátions magnésio e alumínio presente no HDL, foi possível determinar a fórmula mínima do material que está representada:

Os espectros na região do infravermelho para o HDL contendo o ânion 2,4-D e do sal de sódio do mesmo ânion (figura IV.14) apresentam, além da banda característica da lamela de hidroxila (3200 cm⁻¹), uma banda em 2915 cm⁻¹ (1) característica de estiramento C–H em grupamentos CH₂. A banda na região de 1620 cm⁻¹ (2) pode ser atribuída ao estiramento antissimétrico da ligação C=O presente em íons carboxilatos. As bandas de vibração da

ligação C=C do anel aromático aparecem na região de 1486 e 1424 cm^{-1} (3 e 4). As bandas observadas na região de 1282 e 1062 cm^{-1} (5 e 6) correspondem às vibrações antissimétricas e simétricas da ligação C–O–C, respectivamente⁵³. A banda identificada em 860 cm^{-1} (7) pode ser atribuída à substituição do anel aromático nas posições 1,2,4. Por último ainda é possível observar um banda em 766 cm^{-1} característica da ligação C–Cl¹¹¹.

Figura IV.14. Espectro de IV-TF do HDL de Mg-Al-2,4-D.

As sínteses dos HDLs contendo os outros dois ânions orgânicos MCPA e Picloram, foram realizadas à temperatura de $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ respectivamente, e o tratamento hidrotérmico sempre 10 graus acima da temperatura de síntese, com diferentes tempos de contato. Assim, os padrões de difração de raios-x (PDRX) no pó, para cada amostra, após diferentes tempos de contato durante o tratamento hidrotérmico estão representados na figura IV.15 abaixo.

A partir dos difratogramas apresentados foi possível observar um aumento na cristalinidade das amostras após o tratamento hidrotérmico, indicado pelo aumento na intensidade dos picos característicos. Este resultado é observado principalmente para as amostras contendo o ânion MCPA, em que se nota um aumento considerável na intensidade nos picos a partir 24 horas de tratamento hidrotérmico. Assim, o tempo de tratamento hidrotérmico escolhido foi o de 72 horas, por apresentar maior intensidade dos picos, indicando uma melhoria na organização dos HDLs preparados.

Figura IV.15. PDRX no pós para as amostras de (a) Mg-Al-MCPA – HDL e (b) Mg-Al-Picloram – HDL.

Os espaçamentos basais médios calculados para os materiais submetidos ao tratamento hidrotérmico por 72 horas, baseando-se no valor médio entre os três primeiros picos harmônicos, foram de 17.8 Å para o HDL de Mg-Al-MCPA e de 16.0 Å para o HDL de Mg-Al-Picloram.

Dados da literatura descrevem um espaçamento basal de 22.0 Å para o HDL contendo MCPA⁵. Entretanto, o valor descrito é referente à intercalação do ânion orgânico por meio do processo de troca aniônica, a partir de um HDL contendo nitrato ou cloreto. As amostras obtidas por estes autores foram preparadas por método indireto e sem tratamento hidrotérmico, o que poderia ocasionar esta diferença no valor do espaçamento basal para o material obtido em nosso trabalho, que é preparado por meio de síntese direta com tratamento

hidrotérmico. Em função da diferença nos valores de espaçamento basal determinado e descrito na literatura, foi calculada a distância longitudinal da molécula de MCPA, resultando num valor aproximadamente igual a 8.4 Å, com o auxílio do programa computacional ACD/ChemSketch[®]. Descontando o valor da espessura da lamela de 4.8 Å do valor do espaçamento basal determinado 17.8 Å, obtêm-se um valor de 13 Å para a região interlamelar. Este valor encontrado para a distância na região interlamelar, quando associado ao valor do tamanho da molécula de MCPA, não pode ser atribuído à intercalação destas moléculas organizadas na posição vertical com todas as moléculas orientadas na mesma direção. Baseados nos resultados apresentados por Inácio⁵, podemos atribuir o valor do espaçamento basal à formação de uma “pseudo-bicamada” de ânions MCPA, orientados verticalmente na região interlamelar com os grupos carboxilatos orientados alternadamente para as lamelas de hidroxila, conforme representado na figura IV.16.

Além disso, devemos considerar que os materiais apresentados na literatura se referem ao par catiônico Zn/Al, enquanto neste trabalho utilizamos o par Mg/Al, que mesmo não apresentando grande diferença na espessura das lamelas, apresentam interações diferentes com os respectivos ânions orgânicos. Apesar da diferença entre o valor do espaçamento basal determinado para o HDL contendo MCPA e o valor descrito na literatura, podemos atribuir o valor obtido de 17.8 Å à formação de uma “pseudo-bicamada” na região interlamelar, similar ao que foi observado para o ânion 2,4-D, onde dois valores distintos de espaçamento basais foram descritos. Ainda levando em consideração que as moléculas orgânicas, 2,4-D e MCPA são muito semelhantes, esperava-se que a organização estrutural na região interlamelar e conseqüentemente os espaçamentos basais seriam similares.

Figura IV.16. Representação esquemática da orientação dos ânions MCPA na região interlamelar.

Através da análise de área superficial específica, o HDL contendo o ânion orgânico MCPA foi classificado como mesoporoso, como mostra a isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio representada na figura IV.17. O valor da área superficial específica encontrada foi de 88,80 m²/g, e volume médio de poros encontrado usando o método BJH, foi de

0,013 cm³/g. Não foi possível realizar esse cálculo para os demais materiais intercalados através das isotermas obtidas.

Figura IV.17. Isoterma de adosorção/dessorção de nitrogênio de N₂ para o Mg-Al-MCPA – HDL (a) e distribuição do volume de poros (b).

As curvas de análise termogravimétrica e térmica diferencial do HDL contendo o ânion orgânico MCPA (não demonstradas), também apresentaram três etapas de decomposição muito similares às etapas de decomposição do HDL contendo o 2,4-D. A primeira etapa de decomposição se inicia a temperatura ambiente até 184 °C e corresponde a perda de moléculas de água. A segunda etapa de decomposição compreende a faixa de temperatura de 184 a 245 °C, é atribuída à desidroxilação do HDL. A última etapa de decomposição na faixa 245 a 580 °C é atribuída à decomposição do restante das hidroxilas e do ânion orgânico.

No espectro na região do infravermelho do HDL contendo MCPA (figura IV.18) é observada uma banda intensa característica de grupamentos hidroxila presentes na lamela, na região entre 3600 – 3400 cm⁻¹. Em 2926 cm⁻¹ a banda (1) é característica de estiramento C–H em grupamentos CH₃ ligados a um anel aromático. As bandas em 1609 cm⁻¹ (2) e 1422 cm⁻¹ (3) são bandas características de estiramento C=O em íons carboxilato. A banda em 1242 cm⁻¹ (4) juntamente com a banda em 1056 cm⁻¹ (5) são características de grupamento fenil-alquil éter que é encontrado na molécula do MCPA¹¹¹. O restante das bandas identificadas na figura IV.18 foram discutidas anteriormente na sessão IV.2.1.

Figura IV.18. Espectro de IV-TF do HDL de Mg-Al-MCPA e do sal do ânion orgânico.

Após a determinação da quantidade de água presente no HDL contendo MCPA, calculada por meio da perda de massa, e após a quantificação dos cátions magnésio e alumínio, determinou-se a fórmula mínima do material, apresentada a seguir:

Para o HDL de Mg-Al-Picloram, o espaçamento basal médio determinado foi de 16.0 Å, calculado a partir dos picos basais observados nos difratogramas da figura IV.15 b. Até o presente momento ainda não existem dados na literatura descrevendo a intercalação deste ânion. Como os ânions orgânicos 2,4-D e MCPA apresentaram comportamentos semelhantes para a intercalação, a identificação dos picos referente à intercalação do ânion Picloram foi feita baseando-se nos HDLs contendo os outros dois ânions orgânicos. Além disso, a intercalação dos ânions dos herbicidas ácidos se comporta de maneira semelhante à intercalação de outros ânions orgânicos tais como: tereftalato, benzoato e 4-metil-benzoato, que já foram realizadas em nosso laboratório.

De maneira similar aos outros dois ânions orgânicos foram estimados os valores do tamanho da molécula e da distância interlamelar. A partir do espaçamento basal de 16.0 Å determinado para o HDL de Mg-Al-Picloram, descontando-se o valor da espessura da lamela de 4.8 Å, obtêm-se um espaçamento interlamelar de 11.2 Å. Considerando-se que o tamanho da molécula de Picloram (estimado por meio do programa computacional ACD/ChemSketch®) é de 6.4 Å, o valor determinado para o espaçamento interlamelar é atribuído à formação da “pseudo-bicamada” orgânica como descrita anteriormente. A

organização das moléculas orgânicas na região interlamelar está representada esquematicamente na figura IV.19.

Figura IV.19. Representação esquemática da orientação dos ânions Picloram na região interlamelar.

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, obtidas para o HDL contendo o ânion Picloram apresentaram um perfil muito semelhante às apresentadas e descritas para o HDL contendo o ânion 2,4-D. A área superficial específica determinada para o HDL contendo o ânion orgânico Picloram foi de 47,09 m²/g.

As curvas de análise termogravimétrica e térmica diferencial obtidas (não demonstradas) são muito semelhantes às obtidas na análise realizada para os HDLs contendo 2,4-D e MCPA. As etapas de decomposição do HDL contendo o ânion orgânico Picloram também foram semelhantes às etapas de decomposição dos outros dois ânions. A primeira faixa de decomposição entre 25 e 174 °C é atribuída a perda de moléculas de água. A segunda etapa entre 174 e 305 °C é atribuída a desidroxilação das lamelas, e a terceira e última etapa de decomposição entre 305 e 600 °C foi atribuída à decomposição do restante das hidroxilas e do ânion orgânico.

No espectro na região do infravermelho (figura IV.20), para o HDL de Mg-Al-Picloram observa-se a banda na região de 3600 a 3400 cm⁻¹, que é característica de grupamento OH⁻ presentes nas lamelas do HDL. No caso do sal de Picloram são observadas duas bandas em 3473 cm⁻¹ (i) e 3371 cm⁻¹ (ii) características do estiramento N-H em amins primárias. Para valores de número de onda menor, são observadas bandas similares para os dois materiais. A banda intensa em 1608 cm⁻¹ (3) pode ser atribuída ao estiramento antissimétrico da ligação C=O presente em íons carboxilato e também ao estiramento C=C em anéis aromáticos. A banda em 1355 cm⁻¹ (4) é atribuída ao estiramento C-N característico de amins primárias aromáticas¹¹¹. O restante das bandas identificadas na figura foram discutidas na sessão IV.2.3.

Figura IV.20. Espectro de IV-TF do HDL de Mg-Al-Picloram e do sal do ânion orgânico.

A partir da quantidade de moléculas de água determinada na primeira etapa de decomposição, e da quantificação dos cátions presente no HDL, determinou-se sua fórmula mínima como sendo:

As principais características apresentadas pelos HDLs contendo os ânions orgânicos estudados, obtidos por síntese direta, estão descritas na tabela IV.2

Tabela IV.2. Principais características dos HDLs sintetizados contendo ânions orgânicos.

HDL	Fórmula Mínima	Espaçamento Basal (Å)	ASE m ² /g	Faixa de decomposição do ânion (°C)
Mg-Al-2,4-D	$\text{Mg}_{3,2}\text{Al}(\text{OH})_{8,4}(2,4-\text{D}) \cdot 3,4\text{H}_2\text{O}$	19,2	30,11	244 – 600
Mg-Al-MCPA	$\text{Mg}_{3,0}\text{Al}(\text{OH})_8(\text{MCPA}) \cdot 2,9\text{H}_2\text{O}$	17,8	88,80	245 – 580
Mg-Al-Picloram	$\text{Mg}_{4,2}\text{Al}(\text{OH})_{10,5}(\text{Picloram}) \cdot 4,3\text{H}_2\text{O}$	16,0	47,09	305 – 600

IV.4. Preparação dos HDLs de Mg-Al-AO[‡] Utilizados nos Estudos de Liberação e Lixiviação

Para o estudo da cinética de liberação dos herbicidas, foram preparados HDLs por três diferentes métodos, contendo cada um dos três ânions orgânicos. Dessa forma foi possível decidir por quais métodos de síntese se obtinha os materiais com as melhores características para os estudos de liberação dos herbicidas.

As figuras a seguir apresentam abreviações para cada tipo de material preparado, que indicam o tipo de síntese utilizada para a obtenção dos mesmos:

AO[§] - SD: Mg-Al-AO obtido por **síntese direta** ou **coprecipitação**

AO - RE: Mg-Al-AO obtido por síntese indireta, através do processo de **regeneração**.

AO - TR: Mg-Al-AO obtido por síntese indireta, através do processo de **troca aniônica**

IV.4.1. Materiais Obtidos por Síntese Direta - Coprecipitação (Lote 2)

Os materiais obtidos por síntese direta de HDLs contendo os herbicidas, no segundo lote, foram caracterizados e comparados com os HDLs sintetizados no lote 1. A figura IV.21 apresenta os padrões de difração de raios-x (PDRX) no pó do segundo lote de HDLs preparados, para cada um dos três ânions orgânicos. O espaçamento basal médio calculado foi de 19.0 Å para o 2,4-D – SD, de 18.5 Å MCPA – SD, e para o Picloram – SD foi de 16.7 Å. Estes valores de espaçamento basal determinados para as amostras de HDLs preparados no segundo lote, são próximos dos valores determinados para os materiais obtidos pelo mesmo método, no primeiro lote de HDLs intercalados cada um dos ânions. Além disso, também foram identificados picos basais característicos do sal de sódio dos ânions orgânicos presentes nos HDLs contendo 2,4-D e MCPA.

[‡]Ânion Orgânico

[§]Ânion Orgânico

Figura IV.21. PDRX no pó para os HDLs preparados por coprecipitação (síntese direta) lote 2, intercalados com (a) 2,4-D, (b) MCPA e (c) Picloram após tratamento hidrotérmico (♦ pico característico do sal do ânion orgânico).

Os espectros de IV-TF, obtidos para cada um dos HDLs preparados por coprecipitação, estão mostrados na figura IV.22, e apresentam bandas em comprimentos de ondas características dos grupamentos presentes em cada um dos compostos orgânicos como discutido na sessão IV.3.

Figura IV.22. Espectros de IV-TF dos HDLs contendo (a) 2,4-D, (b) MCPA e (c) Picloram preparados por coprecipitação (síntese direta), após tratamento hidrotérmico.

Apartir dos procedimentos descritos na seção III.3.5, foram determinadas as fórmulas mínimas dos HDLs sintetizados no lote 2, que juntamente com os resultados dos respectivos espaçamentos basais determinados, e a análise de área superficial específica de cada material estão apresentados na tabela IV. 3 abaixo.

Tabela IV.3. Características físico-químicas dos HDLs sintetizados por coprecipitação (lote 2).

HDL	Fórmula Mínima	ASE* (m ² /g)	Espaçamento Basal Médio (Å)
Mg-Al-2,4-D	Mg _{2,7} Al(OH) _{7,4} 2,4-D · 2,4H ₂ O	26,86	19.0
MCPA	Mg ₃ Al(OH) ₈ MCPA · 2,9H ₂ O	42,92	18.5
Picloram	Mg _{2,5} Al(OH) _{7,1} Picloram · 2,9H ₂ O	44,21	16.7

*Área Superficial Específica

IV.4.2. Materiais Obtidos por Regeneração do Precursor Calcinado

A partir dos difratogramas de raios-X (PDRX) no pó, representados na figura IV.23, foi possível identificar a formação dos materiais lamelares intercalados com os ânions 2,4-D, MCPA e Picloram devido à repetição dos picos basais, através do método descrito na seção III.4. O espaçamento basal médio calculado foi de 19.4 Å para o HDL contendo 2,4-D obtido após a regeneração (2,4-D – RE); de 19.2 Å para o HDL contendo MCPA (MCPA – RE) e de 16.4 Å para o HDL contendo Picloram (Picloram – RE). Os valores de espaçamento basal determinados foram atribuídos à intercalação dos respectivos ânions orgânicos, por comparação com os resultados obtidos através da síntese direta (lote 1). Os padrões de difração de raios-X no pó apresentam picos pouco definidos e de baixa intensidade. Estas características se devem ao fato de o material preparado apresentar uma estrutura pouco organizada. Além disso, os HDLs preparados por síntese indireta não passaram pelo processo de tratamento hidrotérmico, o que contribuiria para uma melhor organização estrutural dos HDLs e conseqüentemente resultaria em difratogramas com picos mais bem definidos e de maior intensidade.

Figura IV.23. PDRX no pó para os HDLs preparados pelo processo de regeneração, intercalados com (a) 2,4-D, (b) MCPA e (c) Picloram sem tratamento hidrotérmico (♦pico característico ao sal do ânion orgânico).

Os HDLs contendo cada um dos três ânions orgânicos também foram analisados por espectrofotometria na região do infravermelho. As bandas identificadas nos espectros de IV-TF representadas na figura IV.24, são semelhantes às bandas caracterizadas e identificadas nos HDLs obtidos por síntese direta no primeiro lote, discutidas na sessão IV.3.

Figura IV.24. Espectros de IV-TF dos HDLs contendo (a) 2,4-D, (b) MCPA e (c) Picloram preparados por regeneração do precursor calcinado.

IV.4.3. Materiais Obtidos por Troca Aniônica

Na figura IV.25 abaixo estão representados os padrões de difração de raios-X (PDRX) no pó para os HDLs intercalados com os ânions 2,4-D, MCPA e Picloram através da síntese indireta por troca aniônica, conforme descrito na seção III.4. O espaçamento basal médio calculado foi de 19.4 Å para o 2,4-D – TR, de 18.4 Å para o MCPA – TR e de 16.3 Å para o Picloram – TR. Nos difratogramas apresentados foram identificados picos basais característicos da intercalação dos ânions orgânicos assim como da intercalação de ânions cloreto. A presença de picos basais característicos de ânions cloreto era esperada, uma vez

que a intercalação de ânions através do processo de troca aniônica não é 100 % eficaz. Os valores de espaçamento basal obtidos são próximos dos valores obtidos através da síntese direta do HDL contendo cada um dos ânions orgânicos (lote 1).

Figura IV.25. PDRX no pó para os HDLs preparado por troca aniônica, intercalados com (a) 2,4-D, (b) MCPA e (c) Picloram sem tratamento hidrotérmico (♦ pico característico ao sal do ânion orgânico).

Os HDLs obtidos por troca aniônica também apresentaram picos basais de baixa intensidade e pouca definição, devido a pouca organização dos materiais, que também não foram submetidos ao tratamento hidrotérmico.

A figura IV.26 a seguir apresenta os espectros de infravermelho para os HDLs obtidos por troca aniônica. As bandas identificadas são características dos grupamentos presentes em cada um dos três herbicidas em questão, já discutidas na sessão IV.3.

Figura IV.26. Espectros de IV-TF dos HDLs contendo (a) 2,4-D, (b) MCPA e (c) Picloram preparados por troca aniônica.

Os HDLs obtidos por síntese direta (lote 2) e por síntese indireta (regeneração do precursor calcinado e troca aniônica) foram selecionados para serem utilizados no estudo da cinética de liberação dos herbicidas, e no estudo da lixiviação dos herbicidas em colunas de solo. Nestes estudos é de extrema importância a quantidade de herbicida que cada tipo de matriz de HDL contém, pois somente conhecendo-se a quantidade inicial de ingrediente ativo (no caso o herbicida) de cada matriz, seria possível determinar se o material é ou não um bom

suporte, considerando a quantidade de herbicida que é liberada. Assim, a quantidade de herbicida que cada matriz de HDL continha foi determinada por HPLC. Para isso utilizou-se o mesmo método experimental usado nos estudos de cinética de liberação e de lixiviação, descrito na sessão III.3.8. A determinação da concentração dos ânions orgânicos em cada amostra foi realizada em soluções contendo os HDLs que foram destruídos em ácido nítrico, como descrito na sessão III.3.5. Os resultados das análises podem ser observado na tabela IV.4, onde estão descritas as quantidades de herbicidas presente em cada tipo de material preparado.

Tabela IV.4. Quantidade total de herbicida presente nas diferentes matrizes de HDLs

Herbicida	Método de Síntese	Quantidade de herbicida (g herbicida/g HDL)
2,4-D	SD	0,3871
	RE	0,2875
	TR	0,2956
MCPA	SD	0,6157
	RE	0,3193
	TR	0,3142
Picloram	SD	0,4700
	RE	0,3350
	TR	0,3450

IV.5. Estudo da Cinética de Regeneração e de Troca Aniônica

A partir do estudo da cinética de regeneração (para o HDL calcinado) ou da cinética de troca (para o HDL contendo cloreto) foi possível determinar o tempo necessário para se atingir o equilíbrio nos dois tipos de processos (intercalação para o HDL calcinado, e troca para o HDL contendo cloreto) na remoção dos ânions orgânicos presentes em soluções.

IV.5.1. Cinética de Regeneração a Partir do HDL de Mg-Al-CO₃ calcinado

A figura IV.27 mostra a variação da concentração e do pH no sobrenadante, em função do tempo de contato, para o processo de regeneração utilizando os três ânions orgânicos em estudo. Durante a regeneração do HDL calcinado, observou-se que após 72 horas de contato do material com a solução dos herbicidas, não houve mais variação no valor da concentração

de equilíbrio para os ânions 2,4-D, MCPA e Picloram. A concentração de equilíbrio é definida como sendo a concentração final da solução, determinada para cada amostra. Os perfis das curvas obtidas são semelhantes para os três ânions orgânicos, como indicado na figura.

Figura IV.27. Estudo cinético do processo de regeneração do HDL de Mg-Al-CO_3 calcinado, durante a remoção dos ânions orgânicos (a) 2,4-D, (b) Picloram e (c) MCPA (esquerda) e inserção da área delimitada em círculo (direita).

Os decréscimos acentuados no valor da concentração inicial, que ocorre nas primeiras 6 horas de contato do material sólido com as soluções dos três ânions orgânicos, também constituem um comportamento semelhante para os três herbicidas. Neste período houve um decréscimo de 95 % no valor da concentração inicial para o 2,4-D. Para o MCPA o decréscimo foi de 88 % e no caso do Picloram de 94 %. Esse decréscimo nos valores de concentração nas três soluções de ânions orgânicos ocorreu simultaneamente com um aumento no valor do pH da solução. O valor do pH final foi de 11.2 para o 2,4-D, de 10.5 para o MCPA e de 11.5 para o Picloram. Pavlovic e colaboradores²² também estudaram a cinética de regeneração do HDL de carbonato calcinado, em soluções de 2,4-D e Picloram. Neste estudo, o processo de adsorção atingiu o equilíbrio após 24 horas de contato do material com a solução de 2,4-D, e no caso do Picloram o processo foi bastante rápido atingindo o equilíbrio

após somente 2 horas de contato. Para os dois casos o pH final das soluções foi próximo de 11.

Para explicar estes resultados temos que pensar no que ocorre no processo de regeneração do HDL calcinado. Durante o processo de regeneração, o material calcinado pode reconstruir sua estrutura lamelar por meio da reação de hidrólise com a intercalação de ânions hidroxila na região interlamelar. Após esse processo, a incorporação de cada ânion orgânico ocorre por troca aniônica com os ânions OH^- intercalados. O mecanismo para o processo de regeneração do HDL calcinado e a intercalação dos ânions orgânicos pode ser proposto como descrito nas equações:

Após 72 horas de contato do HDL calcinado com o ânion orgânico, as soluções apresentaram concentrações finais (ou de equilíbrio) de $2.92 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ para o 2,4-D, $5.06 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ para o MCPA, e de $2.58 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ para o Picloram.

Dados da literatura demonstram que, o equilíbrio do processo de regeneração foi atingido após 5 horas de contato do HDL calcinado com a solução, no estudo da cinética de intercalação do ânion orgânico trinitrofenol. Neste estudo o pH da solução apresentou um aumento (pH final = 10) simultâneo com a sorção dos ânions trinitrofenol¹¹⁴, semelhante ao observado para os ânions: 2,4-D, MCPA e Picloram.

Entretanto, para o ânion MCPA observou-se um aumento acentuado no valor da concentração de equilíbrio da solução (a partir de 6 horas) no processo de regeneração. Este fato poderia ser explicado por um segundo processo de troca aniônica entre os ânions MCPA intercalados e os ânions OH^- presentes na solução, em concentrações mais baixas de MCPA. Além disso, o valor do pH final da solução (10.5) foi menor que o pH final das soluções de 2,4-D e Picloram. Este comportamento também pode ser relacionado com a capacidade de estabilização da estrutura lamelar que cada ânion apresenta. Outros autores investigaram a intercalação preferencial dos ânions orgânicos em HDLs. Kuk¹¹⁵ demonstrou que entre ânions orgânicos com a mesma densidade de carga, a forma e tamanho do ânion a ser intercalado têm um papel importante na interação específica entre o HDL e o ânion intercalado. Neste estudo foram utilizadas misturas de três diferentes ânions orgânicos: tereftalato (TP), naftaleno-2,6-disulfonato (NA26) e antraquinona-2,6-disulfonato (AQ26) em 4 combinações diferentes. Os autores observaram a intercalação preferencial dos ânions orgânicos, indicando uma habilidade de reconhecimento molecular do HDL de Zn-AL, e a capacidade de intercalação

neste HDL se mostrou segundo a ordem: AQ26 > TP >> NA26. Eles consideraram que o ânion AQ26 interage fortemente com o HDL, enquanto que o ânion NA26 possui uma interação fraca com o HDL. Como os três ânions possuem a mesma carga negativa, a carga do ânion não é o fator determinante para a intercalação. Por outro lado, os ânions estudados podem ser organizados por seu tamanho seguindo a ordem: AQ26 > NA26 > TP, que é semelhante à ordem de intercalação observada. Entretanto o mecanismo de intercalação preferencial ainda não foi elucidado.

Por outro lado, Tagaya e colaboradores¹¹⁶ demonstraram que a densidade de carga de isômeros do íon naftaleno carboxilato era importante para a intercalação, uma vez que os íons com alta carga negativa foram intercalados preferencialmente em relação a íons de carga negativa menor. Baseando-se nestes trabalhos podemos deduzir que o processo de intercalação envolvendo mais de um ânion se torna um pouco mais complexo, principalmente quando na solução, contendo o ânion de interesse, houver dois tipos de ânions, orgânico e inorgânico, o que implica em interações diferentes entre o ânion a ser intercalado e as lamelas do HDL. Assim, no caso da intercalação do ânion MCPA na primeira etapa do processo de regeneração, a força motriz está relacionada com o processo de hidrólise com grande produção de íons OH^- , portanto ocorre a imediata intercalação dos grupos hidroxila. Uma vez regenerado o HDL com os grupos OH^- , a concentração de ânions MCPA será o fator determinante na troca dos ânion OH^- intercalados pelos ânions orgânicos, o que ocorre em concentrações mais altas do MCPA, até o período de 6 horas. Quando a concentração do ânion orgânico em solução diminui, a troca dos mesmos pelos ânions OH^- da solução é novamente favorecida, já que este último apresenta uma melhor capacidade de estabilização da lamela, devido ao tamanho e geometria favorável à intercalação, comparada ao ânion orgânico. Este comportamento só foi observado para concentração inicial até 1.5 mmol dm^{-3} . Em concentrações mais elevadas, o segundo processo de troca será desfavorecido.

Os padrões de difração de raios-X (PDRX), figura IV.28 a, b, c, demonstram que o processo de regeneração da estrutura lamelar foi rápido e eficiente, pois após 15 minutos de contato do HDL calcinado com a solução, é possível observar a presença de picos basais característicos da estrutura de HDLs com a intercalação de ânions OH^- e/ou CO_3^{2-} . Para os ânions MCPA e Picloram, os difratogramas apresentaram um espaçamento basal médio de $7.6 \text{ \AA}$ para todas as amostras analisadas. Estes valores podem ser atribuídos à intercalação de OH^- e /ou CO_3^{2-} . No caso do ânion 2,4-D o mesmo comportamento foi observado para as amostras até 12 horas de contato, apresentando um espaçamento basal médio de $7.6 \text{ \AA}$. Após

esse período, o espaçamento basal determinado foi de 13.1 Å, que é característico da intercalação de ânions 2,4-D na posição vertical. Sabendo-se que a largura da lamela é de 4.8 Å, resulta numa distância interlamelar de 8.3 Å. Com o auxílio do programa computacional ACD/ChemSketch 4.04, foi possível calcular a distância entre as extremidades da molécula igual a aproximadamente 8.4 Å para o ânion 2,4-D. Assim, o valor da distância interlamelar obtida experimentalmente poderia ser associado com a formação de uma monocamada orgânica de 2,4-D na posição vertical entre as lamelas. Para os ânions MCPA e Picloram não foram observados picos basais característicos da intercalação dos ânions na posição vertical. A provável intercalação dos ânions carbonatos, no três casos, pode ser explicada se considerarmos que houve contaminação da solução orgânica por CO₂ atmosférico, uma vez que o carbonato é muito lábil e estabiliza muito bem a lamela.

Ulibarri e colaboradores demonstraram a existência de co-intercalação de ânions carbonato e trinitrofenol usando HDL calcinado como material sorvente. Neste mesmo trabalho eles demonstraram que no mesmo espaço interlamelar poderia conter os dois ânions (carbonato e fenolato), com o ânion orgânico na posição horizontal em relação às lamelas, uma vez que nesta posição, o tamanho do anel aromático é similar ao tamanho do ânion CO₃²⁻ ou OH⁻ intercalados^{66,81}. Assim, para os ânions MCPA e Picloram que apresentaram espaçamentos basais característicos da intercalação de ânions carbonato e/ou hidroxila, pode também existir a co-intercalação dos ânions orgânicos na posição horizontal.

Figura IV.28. PDRX no pó para amostras obtidas no estudo da cinética de regeneração do HDL calcinado, em contato com solução de (a) 2,4-D, (b) MCPA e (c) Picloram.

IV.5.2. Cinética de Troca Aniônica do HDL de Mg-Al-Cl

O estudo da cinética do processo de troca dos ânions cloretos intercalados pelos ânions orgânicos, apresentou curvas (de concentração em função do tempo) semelhantes para os três ânions orgânicos estudados, apresentadas na figura IV.29. O processo atingiu o equilíbrio após 72 horas de contato do HDL com a solução orgânica de cada ânion. A menor concentração de equilíbrio determinada foi para o ânion MCPA, apresentando um decréscimo de 88.6 % no valor da concentração inicial. Para o ânion 2,4-D houve um decréscimo de 85.5 % no valor da concentração inicial, e para o ânion Picloram esse decréscimo foi de 82.7 %. Os resultados obtidos utilizando o HDL contendo cloreto, apresentam um decréscimo mais lento na concentração em função do tempo, atingindo o equilíbrio somente após 72 horas de contato, diferente do que foi observado para o estudo realizado com o material calcinado, em que ocorreu um decréscimo acentuado na concentração após 6 horas de contato. O pH das soluções foi monitorado durante o processo de troca iônica, e não apresentou variações significativas, permanecendo em um valor de 7.5 ± 0.5 . O estudo cinético do processo de troca iônica entre ânions cloreto e ânions MCPA foi estudado por Inácio e colaboradores⁵. Neste trabalho o estado de equilíbrio da adsorção foi alcançado após 45 minutos de contato do HDL contendo cloreto com uma solução de MCPA de mesma concentração usada em nossos experimentos. Apesar disso, a quantidade de ânions MCPA adsorvidos pelo material, reportado na literatura (aproximadamente $1.25 \text{ mmol dm}^{-3}$), é próxima do valor determinado em nosso trabalho, que foi de $1.33 \text{ mmol dm}^{-3}$.

Figura IV.29. Variação da concentração do herbicida em função do tempo, durante o processo de troca do HDL de Mg-Al-Cl, na remoção dos ânions orgânicos (a) 2,4-D, (b) MCPA e (c) Picloram.

As análises por difração de raios-X (PDRX) no pó para as amostras sólidas, após determinados tempos de contato, obtidas no estudo cinético utilizando o HDL de cloreto, estão representadas na figura IV.30. A partir dos difratogramas apresentados é possível observar que não houve o surgimento de nova fase de HDL com intercalação dos ânions orgânicos na posição vertical, para nenhum dos ânions estudados. O valor do espaçamento basal médio foi de 7.6 Å, determinado para as amostras dos ânions 2,4-D, MCPA e Picloram, que é similar ao valor do espaçamento basal de HDLs intercalados com ânions carbonato.

Estes resultados sugerem que os ânions carbonatos, provenientes da atmosfera, são adsorvidos no HDL de cloreto por troca aniônica, de acordo com a seguinte equação⁸¹:

onde A^- representa o ânion a ser trocado.

Nas duas séries de experimentos realizados (cinética de regeneração e de troca) era esperado que os sólidos apresentassem difratogramas de raios-X com picos referentes à intercalação dos ânions orgânicos na posição vertical, como foi observado para os HDLs obtidos por síntese direta contendo cada um dos ânions orgânicos. Apesar do não surgimento

destes picos, que comprovariam a intercalação dos ânions na posição vertical, a quantidade de ânions que foram removidos da solução não pode ser atribuída somente à adsorção dos mesmos na superfície do material. Este fato sugere a coexistência dos ânions carbonato e/ou OH^- e dos ânions orgânicos, que neste caso estariam organizados na posição horizontal, na região interlamelar.

Figura IV.30. PDRX no pó para amostras obtidas no estudo da cinética de troca aniônica do HDL contendo cloreto, em contato com solução de (a) 2,4-D, (b) MCPA e (c) Picloram.

IV.6. Determinação das Isotermas de Adsorção/Sorção

As isotermas de adsorção/sorção foram determinadas em uma faixa de concentração de 0 a 60 mmol dm⁻³, em dois valores de pH igual a 7 e igual a 9. Este estudo foi realizado com o objetivo de investigar o efeito do pH inicial da solução, nos processos de troca aniônica e de regeneração da estrutura lamelar através do “efeito memória”. A variação do valor de pH inicial poderia ocasionar variações ou mudanças nos resultados finais, principalmente em relação às isotermas utilizando o HDL de carbonato calcinado, uma vez que durante o processo de regeneração há uma variação considerável no valor final do pH da solução.

IV.6.1. Determinação das Isotermas de Adsorção/Sorção em pH = 7

Estas isotermas foram obtidas a partir do gráfico da quantidade de soluto adsorvido (ΔN) em função da concentração do soluto (C_e) na solução em equilíbrio e estão representadas na figura IV.31. As isotermas obtidas foram classificadas como sendo do tipo-L (Langmuir), sub-grupo 2, de acordo com a classificação de Giles⁸⁸. As isotermas do tipo-L são características de um sistema onde as moléculas monofuncionais ou íons adsorvidos, são fortemente atraídos pelo adsorvente (superfície), principalmente por interações íon-íon, obtendo um valor de saturação indicado pelo platô da curva. Este platô, no caso das isotermas do sub-grupo 2, corresponde à formação de uma monocamada de soluto na superfície do material adsorvente, que fornece o valor máximo de adsorção e que pode ser usado como uma medida da capacidade de adsorção do material^{81,114}.

Figura IV.31. Isotermas de adsorção/sorção em $\text{pH}_i = 7$, utilizando HDLs de Mg-Al contendo cloreto ou carbonato calcinado, na sorção dos ânions orgânicos (a) 2,4-D, (b) MCPA e (c) Picloram.

A partir da figura IV.31 é possível observar uma maior eficiência na remoção dos ânions 2,4-D, MCPA e Picloram em solução, quando se utiliza o processo de regeneração a partir do HDL de Mg-Al- CO_3 calcinado, comparado ao processo de remoção por troca aniônica utilizando o HDL contendo cloreto.

Os dados das isotermas foram analisados através da equação de Langmuir: $\Delta N = L C_m C_e / (1 + L C_e)$, onde C_e corresponde à concentração do soluto na concentração de equilíbrio, ΔN é a quantidade de soluto adsorvido no sorvente no equilíbrio, C_m é a capacidade máxima de adsorção com a formação de uma monocamada e L é a constante relacionada com a energia de adsorção. O parâmetro C_m pode ser usado como uma medida da capacidade de adsorção relativa, sendo que para as isotermas do tipo-L este valor coincide com o valor de ΔN no platô¹¹⁴. Os valores de C_m foram obtidos para cada um dos três ânions estudados, a partir do gráfico da função linearizada ($\Delta N = L C_m C_e / (1 + L C_e)$). Os valores de C_m e L calculados para cada uma das três isotermas de adsorção/sorção obtidas estão sumarizados na tabela IV.5, juntamente com os coeficientes de correlação.

Tabela IV.5. Parâmetros do modelo de Langmuir para a adsorção/sorção dos herbicidas nos sorventes de HDL.

Isoterma pH = 7	Ânion	C_m (mmol g ⁻¹)	L	r
Mg-Al-CO ₃ calcinado	2,4-D	5.03	450	0.9993
	MCPA	4.69	693	0.9995
	Picloram	3.29	1432	0.9997
Mg-Al-Cl	2,4-D	2.91	1126	0.9998
	MCPA	2.72	2689	0.9998
	Picloram	1.70	1329	0.9996

Nas isotermas de adsorção/sorção, utilizando o HDL calcinado como sorvente, a quantidade máxima de ânions adsorvidos foi de 4.73 mmol g⁻¹ para o 2,4-D, de 4.55 mmol g⁻¹ para o MCPA e de 3.22 mmol g⁻¹ para o Picloram. Os valores determinados graficamente estão de acordo com os valores determinados através da equação de Langmuir. Pavlovic e colaboradores descrevem a adsorção de ânions 2,4-D e Picloram no mesmo tipo de material sorvente (0.58 mmol g⁻¹ de 2,4-D e 0.88 mmol g⁻¹ de Picloram)²², sendo que as quantidades de ânions adsorvidos assim como os valores de C_m calculados pelos autores, foram menores do que os valores determinados em nosso trabalho. Os valores de C_m calculados para os três herbicidas ácidos podem ser organizados na seguinte ordem: 2,4-D > MCPA > Picloram, para ambos os HDLs utilizados como sorvente.

A capacidade máxima de adsorção dos HDLs pode ainda ser estimada a partir da sua capacidade teórica de troca aniônica, calculada a partir da razão estequiométrica de ânions intercalados, determinada e indicada na respectiva fórmula molecular. Para o HDL intercalado com carbonato, considera-se que os ânions foram totalmente eliminados no processo de calcinação, e que a estrutura lamelar foi completamente reconstruída, durante o processo de regeneração por adsorção/sorção. Esta capacidade teórica apresentou um valor de 3.05 mmol g⁻¹, que é menor do que a quantidade total de ânions removidos, determinada no platô das três isotermas de sorção (4.73, 4.55 e 3.22 mmol g⁻¹ para o 2,4-D, MCPA e Picloram respectivamente) indicados na tabela IV.6. Para o HDL contendo cloreto, a capacidade de troca aniônica calculada a partir de sua fórmula molecular é de 3,41 mmol g⁻¹, enquanto que as quantidades de ânions removidos foram de 2.86 mmol g⁻¹ para o 2,4-D, 2.68 mmol g⁻¹ para o MCPA e de 1.67 mmol g⁻¹ para o ânion Picloram, como indicado na tabela IV.6. Verifica-se que a remoção dos ânions orgânicos pelo processo de troca aniônica não é 100% eficiente, como foi observado anteriormente no estudo cinético e como é comumente reportado na

literatura. Entretanto os valores das quantidades máximas de ânions removidos determinados no platô da isoterma, estão bem próximos dos valores determinados para C_m .

No trabalho descrito por Pavlovic²², quando foi utilizado como sorvente o HDL de carbonato calcinado, a porcentagem de ânions 2,4-D e Picloram removidos da solução foram respectivamente de apenas 10 % e 14 % da capacidade de troca aniônica determinada.

Tabela IV.6. Relação da capacidade de troca aniônica dos HDLs utilizados como adsorventes e a quantidade máxima de ânions removidos em solução com pH = 7.

Isoterma pH=7	CTA* (mmol g ⁻¹)	Qtde. Máxima de Ânions Removidos (mmol g ⁻¹)		
		2,4-D	MCPA	Picloram
Mg-Al-CO ₃ calcinado	3.05	4.73	4.55	3.22
Mg-Al-Cl	3.41	2.86	2.68	1.67

*Capacidade de Troca Aniônica do HDL sintetizado, calculada a partir da fórmula molecular teórica determinada.

Em nosso trabalho, para os três ânions orgânicos estudados, a quantidade máxima de ânions removidos pelo HDL calcinado excedeu sua capacidade teórica de troca aniônica. Isto pode ser explicado, considerando que no caso do HDL calcinado, a remoção dos ânions orgânicos presentes em solução, ocorre não somente através do processo de intercalação durante a regeneração, mas também pelo processo de adsorção na superfície do material regenerado. Nota-se também que para os dois tipos de materiais adsorventes utilizados, as quantidades máximas removidas dos ânions são próximas para o 2,4-D e para o MCPA. Estas foram sempre maiores do que as quantidades máximas removidas no caso do Picloram.

Este comportamento pode ser explicado através da fórmula estrutural dos três ânions investigados, ou seja, em função do arranjo espacial das moléculas orgânicas na região interlamelar. As moléculas do 2,4-D e do MCPA apresentam fórmulas estruturais semelhantes, que diferem apenas no carbono 2 do anel aromático, ligado a um grupo metil no caso do MCPA, e a um átomo de cloro no caso do 2,4-D. Conseqüentemente, as interações intermoleculares que ocorrem na região interlamelar, devido ao arranjo espacial dos ânions 2,4-D e MCPA, devem ser semelhantes, o que deve resultar na remoção destes dois tipos de ânions em quantidades próximas, para cada um dos dois tipos de HDL utilizados, como foi observado.

Para o ânion Picloram, essas interações intermoleculares na região interlamelar são diferentes em função de sua estrutura molecular. Nesse caso a repulsão entre as moléculas

deverá ser maior, o que causaria um decréscimo na quantidade de moléculas acomodadas na região interlamelar, e conseqüentemente uma redução na quantidade de ânions removidos da solução, indicada na tabela IV.6. Além disso, a redução na quantidade de ânions Picloram removidos, em relação ao 2,4-D e ao MCPA, é observada para os dois tipos de HDLs utilizados, o que reforça essa hipótese. Essas interações intermoleculares também estão relacionadas com a capacidade de estabilização da lamela. Isto pode ser observado no processo de síntese direta dos HDLs, no qual a intercalação dos ânions 2,4-D e MCPA se dá de maneira mais fácil do que para o ânion Picloram. No processo de intercalação uma das propriedades que favorecem ou não a intercalação do ânion em questão é a sua capacidade de estabilização, como discutido na sessão I.2.1b.

O processo de adsorção/sorção dos três ânions orgânicos removidos da solução também foi investigado por análise de difração de raios-X no pó dos sólidos adsorvidos, para diferentes pontos determinados nas isotermas. As amostras foram identificadas de acordo com sua concentração inicial, conforme indicado na tabela IV.7. Assim, na figura IV.32 a seguir são apresentados alguns dos difratogramas obtidos a partir das isotermas para cada um dos ânions, utilizando como sorvente o HDL de Mg-Al-CO₃ calcinado.

Tabela IV.7. Identificação das amostras estudadas por difração de raios-X no pó.

Amostra	Concentração inicial do ânion (mmol dm⁻³)
ADS 2	0.6
ADS 4	1
ADS 6	4
ADS 8	8
ADS 10	20
ADS 12	60

Figura IV.32. PDRX no pó para amostras sólidas obtidas nas isotermas de adsorção/sorção em $\text{pH}_i = 7$, utilizando Mg-Al-CO₃ calcinado na remoção de: (a) 2,4-D, (b) MCPA e (c) Picloram (♦pico característico ao sal de sódio do ânion orgânico).

A partir dos difratogramas apresentados, é possível identificar a reconstrução da estrutura lamelar do HDL calcinado, devido à repetição dos picos basais que é característica de materiais lamelares. O processo de remoção dos ânions orgânicos em solução, com intercalação dos mesmos na posição vertical, através do processo de regeneração, se mostrou dependente da concentração inicial da solução. Também é possível observar uma redução na cristalinidade do material, indicada pela redução na intensidade dos picos, para concentrações mais elevadas. Para os três ânions utilizados, observou-se que os difratogramas das amostras ADS 2 – 6 apresentam picos basais característicos da intercalação de grupos hidroxilas, provenientes da hidrólise no processo de regeneração como descrito na equação 4.2. Com o aumento no valor da concentração inicial da solução, é possível identificar o surgimento de novos picos nos difratogramas ADS 8 – 12 para os três ânions. O surgimento destes picos indica a formação de uma nova fase lamelar. Para as amostras do ânion 2,4-D estes novos picos apresentam um espaçamento basal de 18.5 Å (referente aos picos indexados como (009) e (0018)), que resulta em um valor próximo ao espaçamento basal característico da intercalação do ânion orgânico 2,4-D na posição vertical. Além disso, também foram identificados picos característicos do sal de sódio do ânion orgânico.

Para o ânion MCPA foi determinado um valor de espaçamento basal médio igual a 17.1 Å. O valor determinado é bem próximo do valor médio determinado para o HDL contendo o MCPA, obtido por síntese direta. Assim, o surgimento destes picos pode ser atribuído à intercalação dos ânions MCPA na posição vertical, pelo processo de regeneração do HDL. A fase do sal de sódio também foi identificada para o ânion MCPA. Para o ânion Picloram o valor do espaçamento basal médio determinado foi de 15.6 Å, sendo o material que apresentou menor cristalinidade entre todos os materiais obtidos contendo os outros ânions orgânicos. Este valor também pode ser atribuído à intercalação dos ânions Picloram na região interlamelar na posição vertical.

Deste modo, o surgimento dos picos característicos da intercalação dos ânions orgânicos na posição vertical, ocorre somente em concentrações mais elevadas. Baseado nos resultados do estudo da cinética de regeneração e nos resultados das isotermas é possível propor um mecanismo de intercalação para os ânions orgânicos. Assim, a regeneração do material ocorreria primeiramente através da intercalação dos grupos hidroxila que são os responsáveis pelo espaçamento basal determinado no início do processo de regeneração e em concentrações mais baixas. Para concentrações mais elevadas, o processo de regeneração ocorreria da mesma forma com a intercalação dos grupos hidroxila no início. Mas como a quantidade de ânions orgânicos presentes em solução neste caso é maior, após a regeneração

da estrutura lamelar, os ânions hidroxila são removidos da região interlamelar através do processo de troca aniônica, e substituídos pelos ânions orgânicos, causando um aumento no valor do espaçamento basal.

Além disso, outro resultado que reforça essa hipótese é a variação no valor do pH das soluções resultantes das isotermas. Através da figura IV.33, é possível observar que durante o processo de remoção dos ânions, através da regeneração do HDL calcinado, ocorreu um aumento no valor do pH das soluções em função da concentração das mesmas. Todas as amostras apresentavam um valor inicial de pH igual a 7. Este acréscimo no valor do pH ocorreu mesmo para a amostra regenerada somente em água (o que era esperado), sendo que para as amostras seguintes o aumento no valor do pH foi proporcional ao aumento da concentração, até a amostra ADS – 10, quando o valor do pH das soluções se tornou constante. Relacionando esse resultado com os difratogramas apresentados na figura IV.32, podemos identificar que é a partir destas amostras (ADS 10 – 12) que os picos relacionados à intercalação dos ânions orgânicos na posição vertical aparecem. Ou seja, o pH da solução se tornou constante para as concentrações mais elevadas onde o processo de troca aniônica (entre os ânions hidroxila e os ânions orgânicos) entrou em equilíbrio.

Figura IV.33. Isotermas de adsorção/sorção e evolução do pH com a concentração de equilíbrio, utilizando HDL de Mg-Al-CO₃ calcinado como sorvente (a) 2,4-D, (b) MCPA e (c) Picloram (pH_i= 7).

Para as isotermas de adsorção utilizando como sorvente o HDL de Mg-Al-Cl, ocorreu apenas uma pequena variação no valor inicial do pH da solução. As análises por difração de raios-X (PDRX) no pó, das amostras sólidas obtidas nas isotermas de adsorção/sorção, utilizando o HDL de cloreto como sorvente, estão representadas na figura IV.34 a seguir.

A partir dos padrões de difração de raios-X no pó, é possível identificar o processo de troca dos ânions cloretos intercalados, pelos ânions orgânicos em solução, devido ao surgimento de novos picos basais, indicando o surgimento de uma nova fase, além do desaparecimento dos picos relacionados à intercalação do cloreto. Nos difratogramas dos sólidos relacionados com amostras das isotermas dos ânions 2,4-D e MCPA (figura IV.34 a e b), a partir das amostras ADS – 8, se identifica uma mudança de fase com o desaparecimento dos picos referentes à intercalação do ânion cloreto (003 Cl) e o surgimento de novos picos, característicos da intercalação dos ânions orgânicos 2,4-D e MCPA. O valor do espaçamento basal médio determinado para as amostras contendo 2,4-D foi de 18.6 Å e para o ânion MCPA foi de 17.7 Å.

Os difratogramas relacionados com as amostras da isoterma do ânion Picloram (figura IV.34 c) apresentaram baixa cristalinidade. Além disso, o segundo pico referente à intercalação do ânion Picloram, que seria de índice (006), possui um espaçamento basal muito próximo ao espaçamento basal apresentado pelo ânion cloreto, o que dificulta a sua identificação. Conseqüentemente, foi possível identificar somente um dos picos característicos da intercalação do ânion, o pico de índice (003). O espaçamento basal médio determinado para o ânion Picloram neste estudo foi de 15.4 Å, que é muito próximo ao determinado para o HDL contendo este ânion, obtido por síntese direta (lote 1).

Através dos resultados obtidos foi possível observar a remoção dos três ânions orgânicos, através do processo de troca aniônica, baseando-se no decréscimo do valor da concentração das soluções e no surgimento de novos picos nos difratogramas apresentados, que são característicos da intercalação dos mesmos.

Figura IV.34. PDRX no pó para amostras sólidas obtidas nas isotermas de adsorção/sorção em $\text{pH}_i = 7$ utilizando Mg-Al-Cl na remoção de: (a) 2,4-D, (b) MCPA e (c) Picloram (♦ pico característico ao sal de sódio do ânion orgânico).

IV.6.2. Determinação das Isotermas de Adsorção/Sorção em pH = 9

Para a obtenção das isotermas de adsorção/sorção a pH 9, foram seguidos os mesmos procedimentos descritos anteriormente, na determinação das isotermas a pH 7. Esperava-se que houvesse algum tipo de variação ou mudança nos resultados principalmente em relação às isotermas utilizando o HDL de carbonato calcinado, uma vez que durante o processo de regeneração há uma variação considerável no valor final do pH da solução.

Entretanto, o que se observou para todas as isotermas, determinadas em soluções com pH inicial igual a 9, foi um comportamento semelhante ao observado nas isotermas determinadas em pH inicial igual a 7. Estudos reportados na literatura também demonstram que durante o processo de regeneração, a variação de pH (3, 6 e 11) da solução inicial não influencia na quantidade de ânions 2,4-D, Clopiralide e Picloram removidos da solução²².

Figura IV.35. Isotermas de adsorção/sorção, em $\text{pH}_i = 9$, utilizando HDLs de Mg-Al contendo cloreto ou carbonato calcinado, na sorção dos ânions orgânicos (a) 2,4-D, (b) MCPA e (c) Picloram

Os perfis das isotermas de adsorção/sorção (figura IV.35 a, b, c) são os mesmos das isotermas determinadas em $\text{pH} = 7$, e também foram classificadas como sendo do tipo-L (Langmuir), sub-grupo 2, que caracteriza a formação de uma monocamada completa de

ânions na superfície do material. Na remoção dos ânions 2,4-D, MCPA e Picloram em solução, a maior eficiência, também foi observada no caso da utilização do HDL contendo carbonato após a calcinação, quando comparado com os resultados da remoção por troca aniônica, a partir do HDL intercalado com cloreto. Como no caso das isothermas em pH = 7, os dados foram analisados através da equação de Langmuir: $\Delta N = L C_m C_e / (1 + L C_e)$. Os valores de C_m foram obtidos a partir do gráfico da função linearizada ($\Delta N = L C_m C_e / (1 + L C_e)$). Para cada uma das três isothermas de adsorção/sorção obtidas, os valores de C_m e L calculados estão sumarizados na tabela IV.8, juntamente com os coeficientes de correlação.

Tabela IV.8. Parâmetros do modelo de Langmuir para a adsorção/sorção dos herbicidas nos sorventes de HDL.

Isoterma pH = 9	Ânion	C_m (mmol g ⁻¹)	L	r
Mg-Al-CO ₃ calcinado	2,4-D	1.02	1564	0.9793
	MCPA	4.99	386	0.9960
	Picloram	3.54	1174	0.9991
Mg-Al-Cl	2,4-D	2.95	772	0.9986
	MCPA	2.55	1210	0.9988
	Picloram	2.11	783	0.9995

As quantidades máximas de ânions orgânicos removidos da solução (pH igual a 9) com os dois tipos de sorventes utilizados estão relacionados na tabela IV.9 abaixo, juntamente com os valores obtidos nas isothermas determinadas em pH 7 para comparações.

Tabela IV.9. Relação da capacidade de troca aniônica dos HDLs utilizados como sorventes e a quantidade máxima de ânions removidos em diferentes valores de pH da solução.

HDL	CTA* (mmol g ⁻¹)	pH	Qtde. Máxima de Ânions Removidos (mmol g ⁻¹)		
			2,4-D	MCPA	Picloram
Mg-Al-CO ₃ calcinado	3.05	7	4.73	4.55	3.22
		9	4.30	4.71	3.43
Mg-Al-Cl	3.41	7	2.86	2.68	1.67
		9	2.74	2.47	2.10

*Capacidade de Troca Aniônica teórica do HDL sintetizado, calculada a partir da fórmula molecular determinada.

Para as isothermas determinadas em pH inicial 9, utilizando o HDL de carbonato calcinado, assim como para aquelas determinadas em pH inicial igual a 7, a quantidade máxima de cada ânion orgânico removido da solução, através do processo de regeneração, é maior do que a capacidade de troca aniônica do HDL. Também para as isothermas determinadas utilizando o HDL de cloreto como sorvente, as quantidades máximas de ânions orgânicos removidos foram menores do que a capacidade de troca aniônica teórica do HDL. Os valores apresentados na tabela IV.9 demonstram que o aumento no valor do pH inicial da solução causa apenas pequenas variações na quantidade de ânions removidos da solução, independente do material utilizado como sorvente, mas não apresentam nenhuma tendência.

A figura IV 36 apresenta os padrões de difração de raios-X (PDRX) no pó para amostras obtidas a partir das isothermas de adsorção/sorção determinadas em pH inicial igual a 9 utilizando como sorvente o HDL de Mg-Al-CO₃ calcinado. Os difratogramas obtidos apresentam resultados muito semelhantes aos obtidos para as isothermas determinadas em pH inicial igual a 7. Observa-se que o surgimento de uma nova fase, pelo surgimento de novos picos, ocorre a partir das amostras ADS 10 – 12. Para as amostras obtidas a partir da isoterma do ânion 2,4-D o espaçamento basal médio determinado foi de 17.7 Å. Para o ânion MCPA foi determinado um espaçamento basal médio de 17.4 Å, enquanto para o ânion Picloram, foi obtido um valor de espaçamento basal médio de 15.8 Å.

Figura IV.36. PDRX no pó para amostras sólidas obtidas nas isotermas de adsorção/sorção em $\text{pH}_i = 9$, utilizando Mg-Al-CO_3 calcinado na remoção de: (a) 2,4-D, (b) MCPA e (c) Picloram (♦ pico característico ao sal de sódio do ânion orgânico).

Os valores de pH das soluções em equilíbrio foram medidos para cada valor de concentração, durante a obtenção das isotermas de sorção utilizando HDL de carbonato calcinado. Os resultados estão apresentados nos gráficos da figura IV.37, juntamente com as respectivas isotermas. Novamente o comportamento observado foi semelhante ao apresentado para as isotermas de sorção utilizando pH inicial igual a 7. O valor do pH das soluções ficou constante juntamente com o valor da concentração de equilíbrio das soluções ($5.63 \text{ mmol dm}^{-3}$ para o 2,4-D, $5.49 \text{ mmol dm}^{-3}$ para o MCPA e $5.96 \text{ mmol dm}^{-3}$ para o Picloram).

Figura IV.37. Isotermas de adsorção/sorção e evolução do pH com a concentração de equilíbrio (a) 2,4-D, (b) MCPA e (c) Picloram ($\text{pH}_i = 9$).

As isotermas de adsorção/sorção utilizando o HDL contendo cloreto como sorvente, apresentaram somente pequenas variações no valor inicial do pH das soluções. Os padrões de difração de raios-X (PDRX) no pó para as amostras obtidas após 72 horas de contato do HDL de cloreto com a solução de cada ânion orgânico estão representados na figura IV.38.

Figura IV.38. PDRX no pó para amostras sólidas obtidas nas isotermas de adsorção/sorção em $\text{pH}_i = 9$ utilizando Mg-Al-Cl na remoção de: (a) 2,4-D, (b) MCPA e (c) Picloram (♦ pico característico ao sal de sódio do ânion orgânico).

O espaçamento basal médio determinado para as amostras intercaladas com o ânion 2,4-D foi de 18.6 Å. As amostras com o ânion MCPA intercalado apresentaram um espaçamento basal médio de 17.5 Å, e no caso do ânion Picloram esse valor foi de 15.8 Å. O que se observa nos difratogramas apresentados na figura IV.38 é a redução da intensidade dos picos característicos da intercalação do ânion cloreto, e o surgimento dos picos relacionados com a intercalação dos ânions orgânicos. Analogamente ao que foi observado nos resultados das isotermas determinadas em pH inicial 7, aqui também se observa uma mudança de fase nos difratogramas em função da concentração da solução. Também foi identificado um pico característico do sal de sódio do ânion MCPA.

O fato da intercalação dos três ânions orgânicos não produzirem materiais intercalados na posição vertical com alta cristalinidade, nos difratogramas apresentados para todas as isotermas determinadas, pode estar relacionado com a temperatura em que os experimentos foram executados, 25 °C. As sínteses dos HDLs contendo os ânions 2,4-D, MCPA e Picloram por síntese direta, foram realizadas em temperaturas acima de 50 °C, e apresentavam picos harmônicos intensos referentes à intercalação de cada ânion na posição vertical, além de não conter nenhum indício da presença dos sais de sódio dos ânions. O estudo do efeito da temperatura durante a síntese do HDL contendo 2,4-D por meio do processo de troca aniônica foi realizado por Lakraimi e colaboradores⁵³. Os autores demonstraram que com o aumento na temperatura houve uma melhoria na cristalinidade para as novas fases que surgiram após a troca aniônica, com picos mais finos e intensos e sem a presença da forma salina do ânion orgânico.

IV.7. Estudo da Cinética de Liberação dos Herbicidas

O estudo da cinética de liberação em água, dos herbicidas ácidos 2,4-D, MCPA e Picloram, foram efetuados com 3 tipos de matrizes do sistema Mg-Al, obtidas por diferentes métodos de síntese (síntese direta, regeneração e troca aniônica), contendo cada um dos herbicidas, devidamente caracterizados conforme descrito na sessão IV.4. Assim, a figura IV.39 representa a cinética de liberação dos herbicidas em água, suportados nas três matrizes de HDLs, bem como para os mesmos em sua forma livre.

Em contraste com a formulação comercial (herbicidas em sua forma livre) que apresenta uma liberação quase instantânea de 100 %, todas as matrizes de HDLs apresentaram uma liberação mais lenta em água, durante os 8 dias de monitoramento. Uma observação

comum foi que a liberação dos herbicidas a partir das matrizes de HDL, nos períodos de amostragem inferior a 8 horas, decresce da seguinte maneira: $TR \geq SD > RE$. Desse modo, apesar das matrizes de HDL – TR apresentarem menor quantidade de herbicida do que as matrizes de HDL – SD, e similar à HDL – RE (tabela IV.10), as matrizes HDL – TR liberam maiores quantidades de herbicidas do que as matrizes obtidas por síntese direta (SD) e regeneração (RE). Este comportamento pode revelar diferenças na quantidade de herbicida presente na forma imediatamente disponível, dependendo da metodologia usada para se preparar as matrizes. De maneira interessante, exceto para a matriz MCPA – SD, a quantidade total de Picloram, MCPA e 2,4-D liberados no final do experimento de cinética de liberação (ao final de 8 dias) apresentam valores semelhantes ou mesmo ligeiramente maiores que a quantidade de herbicida determinada por HPLC (tabela IV.10). A destruição incompleta das matrizes ou alguma degradação química dos herbicidas sob condições extremamente ácidas poderia resultar num erro na determinação da quantidade de herbicida presente nas matrizes pela destruição com ácido. Contudo, exceto pela diferença observada para a matriz de MCPA-SD, a concordância entre as quantidades de herbicidas determinada por HPLC após a destruição do HDL com ácido, e a quantidade de herbicidas liberados no experimento cinético, indicam fortemente que a maior parte do herbicida presente nas matrizes se encontram de forma dessorvível, o que é uma característica muito interessante para o uso prático destas matrizes como formulações para liberação lenta dos herbicidas estudados.

Hussein e colaboradores¹¹² estudaram a liberação do 2,4-D suportados em HDLs de Zn-Al, em soluções aquosas contendo cloreto, carbonato bem como em água. Os resultados obtidos pelos autores relacionados com a liberação do herbicida em água são bastante semelhantes aos aqui apresentados. Estes autores utilizaram razões de: 0.1, 0.2 e 0.4 g de HDL contendo o herbicida em 500 ml de água destilada. A liberação do herbicida a partir da matriz de HDL ocorreu durante 7 dias, com uma liberação de 70, 80 e 90 % do 2,4-D contido no HDL. Assim, os autores observaram que a quantidade de herbicida que é liberado em água é dependente da quantidade de HDL intercalado com o 2,4-D utilizada.

Figura IV.39. Cinética de liberação em água dos herbicidas ácidos suportados em matrizes obtidas por diferentes métodos de síntese: SD, RE, TR (• composto livre).

A liberação dos ânions orgânicos (ou dessorção) a partir das matrizes de HDLs pode ser atribuído ao processo de troca entre estes e os ânions hidroxila e/ou carbonato presentes na água. Estes ânions inorgânicos apresentam uma grande afinidade pelos HDLs devido à sua capacidade de estabilizar as lamelas como discutido anteriormente^{81,117}. Esta hipótese foi confirmada por Hussein¹¹², durante a liberação do herbicida 2,4-D a partir do HDL de Zn-Al. Neste estudo, a quantidade de 2,4-D presente em solução é proporcional à massa de HDL contendo o herbicida que foi utilizada, e a liberação do mesmo é atribuída à troca aniônica entre o ânion orgânico e o carbonato, devido ao dióxido de carbono atmosférico dissolvido na água destilada.

Contudo, para os três herbicidas investigados, a diferença entre os comportamentos de liberação a partir das três matrizes, preparadas pelos diferentes métodos de síntese (SD, RE, TR) não é muito grande (tabela IV.10). O comportamento mais distinto foi observado para a matriz Picloram – SD, na qual a grande quantidade de herbicida liberado pode ser explicada, considerando-se a elevada quantidade do mesmo presente na matriz.

Tabela IV.10. Quantidade de herbicida nas diferentes matrizes de HDL e quantidade total de herbicida liberada em água durante a cinética de liberação.

Herbicida	Método de Síntese HDL	Quantidade de Herbicida (mg herbicida/ mg HDL)	Quantidade de Herbicida Liberado em Água (mg herbicida / ~ 10 mg HDL)
2,4-D	SD	0,3871	4,2121
	RE	0,2875	3,8416
	TR	0,2956	3,2449
MCPA	SD	0,6157	3,7069
	RE	0,3193	3,9550
	TR	0,3142	3,4359
Picloram	SD	0,4700	5,1343
	RE	0,3350	3,6138
	TR	0,3450	3,7812

Celis e colaboradores¹¹⁸ estudaram a cinética de liberação do Picloram suportados em argilas catiônicas, preparados por dois métodos; uma mistura física e uma mistura química. O material obtido por mistura física apresentou uma liberação de quase 100 % do herbicida no final de um dia, enquanto para a mistura química o equilíbrio de liberação foi alcançado mais lentamente, entre 2 e 5 dias com 80 a 100 % do herbicida liberado. Nesse estudo, os dois tipos de materiais preparados apresentaram uma liberação mais lenta que o produto comercial.

No presente trabalho, todos os herbicidas suportados em HDLs, foram liberados em água com uma taxa de liberação mais lenta do que os mesmos suportados em argila catiônica, reportados no trabalho de Celis citado anteriormente, logicamente com uma taxa de liberação muito mais lenta que a esperada para as formulações convencionais dos herbicidas estudados, onde os ingredientes ativos estão presentes de forma imediatamente disponível.

Provavelmente as atrações coulumbicas entre os ânions orgânicos dos herbicidas e a superfície carregada positivamente dos HDLs, devem ter contribuído para fortalecer as interações entre os herbicidas e os sorventes, tornando a liberação de herbicidas, a partir de matrizes de HDLs, mais lenta quando comparada à outros tipos de sorventes já investigados.

O estudo da cinética de liberação de diferentes herbicidas foi bastante estudado por alguns autores, utilizando diferentes argilas catiônicas como matrizes^{106,119,120}. Entretanto, o estudo da cinética de liberação de ingredientes ativos utilizando os HDLs como matrizes ainda é uma área pouco explorada. Estudos realizados por Ambrogi e Colaboradores⁶⁹ demonstraram a liberação “*in vitro*” de drogas como o ibuprofem intercalado em HDLs de Mg-Al. Neste trabalho os autores demonstraram que 100 % da quantidade de droga presente no complexo preparado a partir de HDL foi liberada após 1,75 horas, em meio de tampão

fosfato. Tronto e colaboradores⁹⁸ também estudaram a liberação “*in vitro*” de ânions citrato intercalados em HDLs do sistema Mg-Al. A quantidade máxima de ânions liberada foi de 63,8 % após 12 horas. Entretanto esse estudo foi realizado em meio ácido (pH = 2) o que ocasiona a destruição da matriz de HDL e conseqüentemente a liberação do ânion intercalado.

IV.8. Estudo da Lixiviação dos Herbicidas em Colunas de Solo

Como os resultados obtidos no estudo da cinética de liberação para todas as matrizes de HDLs foram bastante similares, foi selecionado somente um tipo de matriz para o estudo da lixiviação dos herbicidas em colunas de solo. Assim, para realizar esse estudo foram selecionados os herbicidas suportados em HDLs obtidos por síntese indireta, através do processo de regeneração do material calcinado em solução contendo cada um dos ânions orgânicos. Outro motivo para esta escolha foi a possibilidade da utilização do precursor calcinado na remoção dos ânions orgânicos de soluções aquosas. Como discutido nas sessões anteriores o adsorvente que apresentou os melhores resultados na remoção dos ânions de soluções aquosas, foi o HDL de carbonato calcinado. Assim, as matrizes de HDL, contendo cada um dos herbicidas, obtidas por regeneração, foram escolhidas tendo em vista as duas possíveis aplicações; como um adsorvente no tratamento de águas contaminadas com herbicidas ácidos, e como matriz para liberação dos mesmos. As colunas de solo utilizadas nos experimentos podem ser visualizadas nas fotos do apêndice D.

As curvas de chegada (discutidas na sessão III.2.6) obtidas para os três herbicidas, aplicados como composto comercial livre e suportados em matrizes de HDLs, estão representadas na figura IV.40. A posição do pico de concentração máxima (próximo do volume de poro da coluna = 200 ml), a simetria das curvas de chegada, e a quantidade total de herbicida recuperado para a aplicação de todos os herbicidas na forma livre, indicam uma retenção muito pequena e uma pequena degradação dos herbicidas nas colunas de solo. Os resultados apresentados para o 2,4-D e Picloram em sua forma livre estão de acordo com resultados descritos na literatura que descrevem uma rápida lixiviação dos compostos^{118,121}. Para o MCPA em sua forma livre ainda não são encontrados dados na literatura para serem comparados com os resultados obtidos, mas o pico de concentração máxima e a quantidade de herbicida recuperado, apresentaram resultados semelhantes aos outros dois herbicidas, conforme era esperado.

Comparadas às formulações comerciais, todas as matrizes de HDLs utilizadas apresentaram uma redução do pico de concentração máxima das curvas de chegada, ocasionando um “achatamento” das curvas. Também causaram um deslocamento do pico de concentração máxima para maiores volumes de água adicionados, indicando claramente um retardamento significativo do movimento dos herbicidas através das colunas de solo, além de estenderem a presença dos herbicidas nas colunas (figura IV.40 a - c). A aplicação dos herbicidas 2,4-D, MCPA e Picloram suportados em HDLs claramente resultou em uma concentração menor dos herbicidas nos volumes lixiviados.

A presença dos herbicidas em concentrações moderadas, estendidas para maiores volumes de água adicionados, que foi observada para as matrizes de HDLs, produz um efeito “cauda” nas curvas de chegada (figura 4.40 a - c). Como descrito por Celis e colaboradores^{106,118} esta é uma das características mais desejáveis em formulações a serem utilizadas para liberação controlada. Este efeito “cauda” observado, para as matrizes de HDLs, indica um movimento mais lento dos herbicidas através do perfil do solo, o que é desejável para prolongar a presença dos mesmos no topo das camadas de solo e ao mesmo tempo maximizar a eficácia e reduzir o risco de contaminação das águas subterrâneas, além de diminuir a quantidade de composto necessário para as aplicações no campo.

Figura IV.40. Curvas de chegada relativas (a, b, c) e curvas de chegada cumulativas (d, e, f).

No caso do 2,4-D o valor de concentração máxima (determinado na curva de chegada, figura IV.40 a) do herbicida decresceu de 4.46 mg L^{-1} no composto livre, para 0.36 mg L^{-1} para herbicida suportado; 2,4-D – RE. No caso do MCPA este valor diminuiu de 6.33 mg L^{-1} no composto livre para 1.17 mg L^{-1} no MCPA – RE. E no caso do Picloram esse decréscimo foi de 5.50 mg L^{-1} para 2.00 mg L^{-1} no Picloram – RE. Comparado aos herbicidas livres, o valor de concentração máxima para os três herbicidas (pico de concentração máxima nas curvas de chegadas) ocorreu três dias depois (150 ml) nos lixiviados, para os três herbicidas

suportados em HDL – RE. Além disso, para o MCPA e o Picloram a presença dos herbicidas nos lixiviados, em concentrações moderadas, foi detectada depois de adicionados 1000 ml de água (figura IV.40 b - c). Isto é uma característica muito desejável em formulações para liberação controlada, pois o decréscimo na concentração dos herbicidas presentes nos lixiviados, sem deslocar o pico de concentração máxima, pode ser devido à ligação do herbicida à matriz, tornando-o pouco suscetível ao lixiviamento¹⁰⁶.

Ou seja, as interações existentes entre o ânion orgânico intercalado e a lamela do HDL variam de acordo com o ânion, e conseqüentemente cada um deles deve apresentar um perfil de liberação diferente. Essa variação nas interações ânion/lamela foi discutida nos resultados referentes ao estudo da intercalação dos ânions orgânicos. Os resultados anteriores demonstraram uma maior afinidade entre os ânions 2,4-D e MCPA e as lamelas dos HDLs nos processos de intercalação, quando comparados aos resultados obtidos para Picloram. Isto está de acordo com os resultados em discussão, que apresentaram uma maior liberação do herbicida Picloram, que anteriormente havia demonstrado menor afinidade durante a intercalação, facilitando assim sua liberação.

Nos experimentos de lixiviação, realizados em colunas de solo, a quantidade total em massa de herbicida acumulada nos lixiviados, em função do volume de água adicionado, constituem as curvas de chegada cumulativas (figura IV.40 e - f). A porcentagem de massa total de 2,4-D acumulada nos lixiviados, após sua aplicação como matriz de HDL – RE (18 %) é muito menor do que após a sua aplicação como composto livre (82 %). Cox e colaboradores¹²¹ demonstraram resultados semelhantes para o lixiviamento do 2,4-D aplicado em colunas de solo, como composto livre e como material suportado em argila catiônica. A porcentagem em massa total de 2,4-D acumulada nos lixiviados (70 %), obtidos a partir do material suportado, foi menor do que a quantidade determinada nos lixiviados obtidos do composto livre (80 %). A maior quantidade em massa de 2,4-D lixiviado do material suportado, usado no trabalho citado, comparado à pequena quantidade lixiviada a partir do LDH – RE pode ser atribuída ao fato de que a argila utilizada como suporte pelos autores (montemorilonita saturada com Fe), apresenta uma retenção fraca do herbicida, a maior parte provavelmente presente somente na superfície externa do argilomineral.

Por outro lado, a grande quantidade de 2,4-D presente na matriz de HDL é resultado da intercalação do herbicida entre as lamelas inorgânicas, assim como na superfície do material. As interações existentes entre os ânions de 2,4-D e as lamelas carregadas positivamente contribuem para aumentar a afinidade do herbicida pelo sorvente, tornando a liberação mais lenta. Baseado no tempo de meia vida do 2,4-D em muitos solos (menor que 7

dias)¹²² pode-se dizer que a liberação lenta do herbicida a partir da matriz de HDL – RE aumenta o tempo de residência do herbicida nas colunas de solo, aumentando também as chances de biodegradação do composto. Como resultado, apenas pequena quantidade de 2,4-D foi recuperada nos lixiviados obtidos das colunas de solo, quando o herbicida foi aplicado como matriz de HDL (figura IV.40 d)

No caso do MCPA e Picloram, a quantidade total em massa dos herbicidas lixiviados das colunas de solo após a aplicação dos mesmos suportados em matrizes de HDL – RE, foi maior do que a determinada para o 2,4-D. Isto sugere que a degradação afeta em menor extensão os herbicidas MCPA e Picloram quando comparados ao 2,4-D, resultando em maiores quantidades de massa de herbicidas recuperadas nos lixiviados. Na realidade, as diferenças entre as porcentagens das massas totais de 2,4-D (18 %), MCPA (60 %) e Picloram (79 %) lixiviados a partir das matrizes de HDL, podem ser relacionadas à persistência destes herbicidas no solo ($2,4-D < MCPA < Picloram$). Baseado no caráter aniônico que os herbicidas apresentam e no valor de pH do solo utilizado, não é provável que a sorção irreversível dos mesmos às partículas de solo contribua para a retenção dos herbicidas nas colunas. A elevada dessorção dos herbicidas a partir das matrizes de HDLs (observadas a partir dos experimentos de cinética de liberação), também sugere que é pequena a contribuição da sorção irreversível, para a retenção dos herbicidas.

Portanto, as diferenças nos valores relacionados à persistência dos herbicidas no solo, juntamente com os valores relacionados à resistência dos mesmos nas colunas de solo, demonstram ser os fatores mais importantes, que determinam a quantidade total de 2,4-D, MCPA e Picloram lixiviados durante os experimentos realizados em colunas. De acordo com os resultados obtidos, espera-se que as matrizes de HDLs possam reter os herbicidas nas camadas superficiais do solo por períodos maiores, quando comparados à aplicação do herbicida como formulações comerciais imediatamente disponíveis para liberação. Apesar dos HDLs aumentarem as chances de degradação dos herbicidas, como no caso do 2,4-D, por outro lado essas matrizes diminuiriam o risco de contaminação de águas subterrâneas, devido à diminuição na quantidade de ingrediente ativo no solo imediatamente disponível, uma vez que as perdas por lixiviação são menores com este tipo de material do que com as formulações comerciais.

Os resultados da lixiviação indicam que as matrizes de HDLs contendo os herbicidas MCPA e Picloram retardam o lixiviamento dos herbicidas através do solo, enquanto mantêm quantidades satisfatórias de herbicidas liberados. Para o 2,4-D os resultados do estudo de lixiviação não apresentaram resultados muito eficientes na liberação do herbicida, entretanto

durante o estudo cinético se comprovou que houve a liberação do mesmo a partir das três matrizes utilizadas. Outra opção, seria estudar a liberação do 2,4-D utilizando outras matrizes de HDLs, de maneira a avaliar tanto as interações do herbicida com as diferentes matrizes, bem como sua interação com as partículas de solo, e assim investigar qual tipo de interação desfavorece a liberação do 2,4-D.

IV.8. Estudo de Bio-ensaio com Plantas Utilizando Matrizes de HDLs Contendo Herbicidas Ácidos

A representação dos vasos utilizados no estudo de bio-ensaio, com as camadas de solo e a distribuição das sementes de agrião em cada vaso podem ser vistas na figura IV.41.

Figura IV.41. Representação da distribuição do solo (a) e das sementes (b) nos vasos preparados para o bio-ensaio.

✧ Aplicação Pré-Emergencial das Matrizes de HDLs

A eficiência da atividade herbicida, e da liberação lenta dos herbicidas 2,4-D, MCPA e Picloram suportados nos HDLs preparados por regeneração (AO** – RE), foram comparadas com àquelas para o mesmo herbicida em sua forma livre. Os resultados demonstraram que as matrizes de HDL contendo os herbicidas, aplicados de forma pré-emergencial, foram tão efetivos quanto os herbicidas em sua forma livre, na prevenção do crescimento das sementes de agrião. Para todos os vasos preparados com os três tipos de herbicidas, 100 % das sementes não germinaram. Na figura IV.42 são apresentadas fotos realizadas no dia da aplicação dos herbicidas e na figura IV.43 são apresentadas fotos realizadas após uma semana da semeadura, em que se observa que não houve germinação de nenhuma semente, tanto nos vasos onde foram aplicados os herbicidas em sua forma livre, como naqueles em que foram aplicados as matrizes de HDLs. As taxas de aplicação utilizadas neste experimento para o

** Ânion Orgânico

2,4-D, MCPA (2.5 kg ha^{-1} para os dois tipos de herbicida) e para o Picloram (5 kg ha^{-1}) estão de acordo com a taxa recomendada para aplicação no campo, nas devidas proporções.

O fato de nenhuma das sementes germinarem em nenhum dos vasos, demonstrou que a liberação dos herbicidas a partir das matrizes de HDLs é efetiva. Ou seja, os resultados do bio-ensaio demonstraram que o crescimento foi impedido pelos herbicidas suportados em HDLs. Dessa maneira se comprovou a eficiência do pesticida, no controle da germinação, através da liberação lenta dos mesmos suportados em HDLs, com a vantagem da minimização de perdas por lixiviamento.

Figura IV.42. Fotos dos vasos no dia da semeadura e aplicação dos herbicidas na forma livre ou em matrizes de HDLs (aplicação pré-emergencial).

Figura IV.43. Fotos dos vasos, 10 dias após a aplicação dos herbicidas em sua forma livre ou em matrizes de HDLs (aplicação pré-emergencial).

✧ Aplicação Pós-Emergencial das Matrizes de HDLs

A aplicação pós-emergencial dos herbicidas tanto em sua forma livre ou em matrizes de HDLs foi realizada após a germinação das sementes. Na figura IV.44 apresentamos as fotos dos vasos após a germinação no dia da aplicação dos herbicidas na forma livre e suportados em HDLs. Os três princípios ativos, suportados em matrizes de HDL, apresentaram menor atividade herbicida na aplicação pós-emergencial. Após a aplicação dos herbicidas, as sementes continuaram a germinar e somente após 10 dias da aplicação dos materiais foi observada a morte de alguns brotos. Também a aplicação pós-emergencial dos herbicidas na forma livre, assim como em matrizes de HDLs, não assegurou a morte de 100 % das sementes germinadas (figura IV.45).

Figura IV.44. Fotos dos vasos no dia da aplicação dos herbicidas na forma livre ou em matrizes de HDLs após a germinação das sementes (aplicação pós-emergencial).

Ao final do experimento de bio-ensaio (após 10 dias da aplicação dos herbicidas) foram observados ainda alguns brotos vivos. Esses brotos foram cortados e suas massas determinadas, os resultados são apresentados na tabela IV.11.

Figura IV.45. Fotos dos vasos após 10 dias da aplicação dos herbicidas na forma livre ou em matrizes de HDLs (aplicação pós-emergencial).

Tabela IV.11. Massas dos brotos restantes após 10 dias da aplicação dos herbicidas em modo pós-emergencial.

Vaso	Herbicida	Nº de brotos vivos após 10 dias da aplicação dos herbicidas	Massa de brotos restantes após 10 dias da aplicação do herbicida (g)
1	2,4-D livre	0	0
2	2,4-D livre	2	0,05494
3	2,4-D - RE	4	0,11298
4	2,4-D - RE	2	0,04873
5	MCPA livre	0	0
6	MCPA livre	2	0,02794
7	MCPA - RE	0	0
8	MCPA - RE	1	0,01694
9	Picloram livre	2	0,06802
10	Picloram livre	6	0,01346
11	Picloram - RE	1	0,01527
12	Picloram - RE	0	0
bco	-	15	0,66782
bco	-	13	0,61395

O estudo de bio-ensaio na liberação de herbicida fenuron foi realizado por Hermosín e colaboradores com sementes de azevém¹¹⁹. A aplicação pós-emergencial do herbicida foi realizada utilizando dois tipos de suportes de argilas catiônicas, com diferentes capacidades de sorção. O composto suportado na matriz que apresentou baixa capacidade de sorção se mostrou tão eficaz em sua atividade herbicida quanto o fenuron em sua forma livre. Após 2 semanas de aplicação, não haviam brotos em nenhum dos vasos onde foram aplicados o herbicida em sua forma livre ou suportados. Já a aplicação pós-emergencial do fenuron suportado em argilas com alta capacidade de sorção, apenas reduziu o crescimento dos brotos, mas permitiu a germinação dos mesmos.

A liberação do herbicida hexazinona na forma suportada ou em sua forma comercial foi estudada através do bio-ensaio com agrião¹⁰⁶. A aplicação do herbicida suportado em argila catiônica se mostrou tão efetiva quanto a formulação comercial no controle de crescimento de agrião. Uma mortalidade de 100 % foi observada após a aplicação do herbicida nas duas formas de aplicação, pré e pós-emergencial.

Em nosso caso, a aplicação pós-emergencial dos herbicidas 2,4-D, MCPA e Picloram, resultou na diminuição do crescimento dos brotos, mas permitiu sua germinação, assim como o que foi observado por Hermosín. A taxa de mortalidade dos brotos observada não foi de 100 %, provavelmente porque a concentração de herbicidas liberados no solo não foi suficiente para a ação herbicida na aplicação pós-emergencial.

V. CONCLUSÕES

Neste trabalho, a preparação por síntese direta (coprecipitação) dos Hidróxidos Duplos Lamelares contendo os ânions orgânicos dos herbicidas ácidos, ainda não reportada na literatura, foi realizada com sucesso para o Picloram bem como para os outros dois ânions, e apresentaram resultados melhores do que os obtidos por outros métodos de síntese no caso do 2,4-D e MCPA. O espaçamento basal encontrado para cada um dos HDLs contendo os ânions orgânicos foi atribuído à formação de uma “pseudo-bicamada” na região interlamelar, formada pelo arranjo das moléculas orgânicas na posição vertical, com os ânions orientados com a parte polar voltada para as lamelas e a parte apolar voltada para o interior da região interlamelar, arranjados alternadamente em relação às lamelas. No caso dos ânions 2,4-D e MCPA, o mesmo tipo de arranjo é descrito na literatura, utilizando outros tipos de síntese, mas para o ânion Picloram, a intercalação ainda não foi descrita por nenhum método de síntese.

Através do estudo da cinética do processo de regeneração da estrutura lamelar do HDL, utilizando o HDL calcinado, foi possível observar que a reconstrução da estrutura lamelar é um processo rápido. Após 15 minutos foi possível observar a reconstrução da estrutura lamelar, por meio da análise de difração de raios-X no pó, inicialmente com a intercalação de grupos hidroxila e após determinado período ocorreu a intercalação de ânions carbonato e/ou carboxilato através do processo de troca aniônica. O processo atingiu o equilíbrio após 72 horas de contato. Para as concentrações utilizadas no estudo da cinética de regeneração a intercalação dos ânions orgânicos na posição vertical foi observada somente no caso do ânion 2,4-D. Para o MCPA e o Picloram, a intercalação dos mesmos ocorreu na posição horizontal juntamente com a intercalação de ânions carbonato, os quais foram os responsáveis pelo espaçamento basal determinado. Para o HDL de Mg-Al-Cl, a remoção dos ânions ocorreu de forma contínua e o equilíbrio do processo foi atingido após 72 horas de contato do material com as soluções de cada ânion. O espaçamento basal médio determinado para as amostras em todos os casos, foi característico da intercalação de ânions carbonato e/ou hidroxilas. Dentro da faixa de concentração utilizada neste estudo não foi observada a intercalação dos ânions orgânicos na posição vertical.

As isotermas de adsorção/sorção determinadas em pH 7 demonstraram que a intercalação dos ânions orgânicos na posição vertical é dependente da concentração do ânion em solução. A maior eficiência na remoção dos ânions orgânicos da solução, foi observada para o HDL de Mg-Al-CO₃ calcinado. Para as isotermas de adsorção/sorção, determinadas utilizando o HDL de Mg-Al-Cl, foi possível observar que o processo de troca aniônica não é 100 % eficiente, mesmo em soluções de alta concentração de herbicidas. Os padrões de

difração de raios-X no pó das amostras obtidas apresentaram picos característicos da intercalação dos herbicidas na posição vertical, juntamente com picos característicos do ânion cloreto. A mudança no valor do pH inicial da solução contendo os ânions, não apresentou nenhum tipo de variação considerável nos resultados, pois não houve mudanças no perfil das isotermas e as quantidades de ânions removidos das soluções foram próximas para os dois valores de pH. O processo de intercalação do 2,4-D, MCPA e Picloram na posição vertical, mostrou-se dependente da concentração da solução.

No estudo da cinética de liberação observou-se que os materiais suportados em HDLs apresentam uma liberação mais lenta do ingrediente ativo, comparados aos respectivos herbicidas em sua forma livre. Os HDLs contendo o herbicida Picloram são os mais efetivos na liberação, pois apresentaram uma taxa de 100 % de liberação do herbicida para os três tipos de HDLs utilizados como matriz. Por outro lado, a menor taxa de liberação determinada foi para o ânion 2,4-D suportado nos HDLs. Durante o processo de liberação em água, os ânions carbonato e hidroxila substituem os herbicidas intercalados nos HDLs, promovendo a liberação lenta dos herbicidas para a solução aquosa. O comportamento das matrizes de HDLs na liberação, não mostrou nenhuma tendência, que pudesse indicar a dependência do método utilizado na intercalação do ânion orgânico (síntese direta, regeneração ou troca aniônica).

No estudo da lixiviação dos herbicidas em colunas de solo, utilizando as matrizes de HDLs contendo 2,4-D, MCPA ou Picloram obtidas por regeneração, verificou-se que os herbicidas suportados apresentam uma liberação lenta dos ingredientes ativos. Isto é observado pelo “achatamento” das curvas de chegada dos herbicidas, deslocando o pico de concentração máxima para maiores volumes adicionados de água. Além disso, no caso do MCPA e Picloram, as matrizes de HDL possibilitaram a presença dos herbicidas nos lixiviados em concentrações moderadas, até elevados volumes de água adicionados, quando comparados à aplicação do herbicida em sua forma livre. O longo tempo de residência dos herbicidas através das colunas de solo durante os testes de lixiviamento, ocasionou a degradação do ânion menos persistente, em particular a degradação do 2,4-D, reduzindo assim a quantidade total de herbicida lixiviado. Os herbicidas MCPA e particularmente o Picloram são mais persistentes por períodos maiores sem serem degradados, resultando numa maior quantidade de herbicidas lixiviados, quando comparados ao 2,4-D. Todavia, o lixiviamento do MCPA e Picloram ocorre lentamente e em baixas concentrações quando são aplicados como matrizes de HDLs.

Através do bio-ensaio com plantas foi possível comprovar a eficácia na liberação lenta dos herbicidas 2,4-D, MCPA e Picloram suportados nas matrizes de HDLs. Os resultados

apresentados demonstraram que a aplicação das matrizes de HDLs contendo os herbicidas na forma pré-emergencial, é mais eficaz no controle do crescimento de plantas do tipo do agrião do que a aplicação pós-emergencial. Observou-se que a aplicação dos três herbicidas suportados em HDLs foi tão efetiva quanto os herbicidas em sua forma livre, sendo que 100 % das sementes plantadas não germinaram. Conseqüentemente, os HDLs apresentam propriedades interessantes as quais demonstram que estes materiais podem ser utilizados como sorventes para a liberação lenta dos herbicidas como o 2,4-D, MCPA e Picloram, reduzindo assim a quantidade de herbicida imediatamente disponível para perda por lixiviamento, enquanto matêm um controle eficiente do crescimento de ervas daninhas.

Os resultados apresentados neste trabalho demonstraram duas possíveis utilizações para HDLs do sistema Mg-Al; como sorvente no tratamento de águas contaminadas com pesticidas ácidos, e como matriz para liberação lenta dos mesmos. A remoção de pesticidas presentes em águas contaminadas pode ser realizada de duas maneiras, por troca aniônica e por regeneração da estrutura lamelar de um HDL precursor calcinado, sendo a última opção a mais eficiente. Já a liberação em água destes pesticidas suportados em HDLs ocorre através do processo de troca aniônica. A dupla utilidade destes materiais abre novos caminhos para a emprego dos HDLs, tanto no tratamento de águas contaminadas com pesticidas ácidos, como em matrizes para liberação lenta dos mesmos.

*VI. PERSPECTIVAS
FUTURAS*

Trabalhos futuros poderão ainda ser desenvolvidos como por exemplo, a aplicação destes sorventes na remoção de pesticidas de águas contaminadas, para se estudar a interferência de outras espécies durante a remoção dos contaminantes pelo processo de regeneração ou de troca aniônica.

Além disso, outras matrizes podem ser estudadas, como a de Zn-Al, que também apresentam a propriedade de “efeito memória” e desta forma, podem ser utilizadas tanto na remoção de contaminantes orgânicos como os pesticidas ácidos, assim como testar o uso destes materiais como suportes para a liberação lenta.

Outra alternativa, seria o uso dos HDLs como suporte para liberação de outros pesticidas, porém estes devem sempre ser ácidos, devido a necessidade da presença de espécies aniônicas para que possa ocorrer a intercalação dos compostos de interesse. Deste modo, é possível observar as diferentes interações existentes entre as lamelas inorgânicas dos HDLs e os pesticidas. Dessa maneira é possível investigar quais as melhores combinações HDL/pesticida para que se obtenham materiais com quantidade satisfatória de ingrediente ativo disponível para a liberação lenta.

*VII. REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS*

1. Paschoal, A. D. *Pragas, praguicidas e a crise ambiental : problemas e soluções*, Rio de Janeiro, 1979.
2. Legrouri, A.; Lakraimi, M.; Barroug, A.; de Roy, A.; Besse, J. P. *Water Res.* **2005**, *39*, 3441.
3. Lagaly, G. *Appl. Clay Sci.* **2001**, *18*, 205.
4. Trovo, A. G.; Villa, R. D.; Nogueira, R. F. P. *Quim. Nova* **2005**, *28*, 847.
5. Inacio, J.; Taviot-Gueho, C.; Forano, C.; Besse, J. P. *Appl. Clay Sci.* **2001**, *18*, 255.
6. Spiewak, R. *Ann. Agr. Env. Med.* **2001**, *8*, 1.
7. Kookana, R. S.; Baskaran, S.; Naidu, R. *Aust. J. Soil Res.* **1998**, *36*, 715.
8. Oliveira-Silva, J. J.; Alves, S. R.; Meyer, A.; Perez, F.; Sarcinelli, P. D.; Mattos, R. D.; Moreira, J. C. *Revista de Saude Publica* **2001**, *35*, 130.
9. Richardson, M. *Water Sci. Technol.* **1998**, *37*, 19.
10. Carrizosa, M. J.; Koskinen, W. C.; Hermosin, M. C.; Cornejo, J. *Appl. Clay Sci.* **2001**, *18*, 223.
11. Spadotto, C. A. Comportamento e Destino Ambiental de Herbicidas. Comitê de Meio Ambiente. Embrapa . 2002. Sociedade Brasileira de Ciências das Plantas Daninhas. [Online] Disponível: www.cnpma.embrapa.br/herbicidas/ [Acessado em 28/07/2006]
12. Dich, J.; Zahm, S. H.; Hanberg, A.; Adami, H. O. *Cancer Causes Control* **1997**, *8*, 420.
13. Spadotto, C. A. Uso de Herbicidas no Brasil. Comitê de Meio Ambiente. Embrapa . 2002. Sociedade Brasileira de Ciências das Plantas Daninhas. [Online] Disponível : www.cnpma.embrapa.br/herbicidas/ [Acessado em 28/07/2006]
14. Pignatello, J. J. *Sorption dynamics of organic chemicals in soils and sediments*, in: *Reaction and Movemnt of Organic Chemical in Soils*, Ed.; B.L.Sawkney e K.Brown 2006.
15. Cox, L.; Hermosin, M. C.; Cornejo, J. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **1999**, *30*, 1697.
16. Jury, W. A.; Grover, R.; Spencer, W. F.; Farmer, W. J. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1980**, *44*, 445.
17. Cheng, H. H.; Lehmann, R. G. *Weed Sci.* **1985**, *33*, 7.
18. Calvet, R. *Environ. Health Perspect.* **1989**, *83*, 145.
19. Walker, A.; Welch, S. J. *Weed Res.* **1989**, *29*, 375.
20. Cox, L.; Walker, A.; Welch, S. J. *Pestic. Sci.* **1996**, *48*, 253.

21. Weber, J. B.; Whitacre, D. M. *Weed Sci.* **1982**, 30, 579.
22. Pavlovic, I.; Barriga, C.; Hermosin, M. C.; Cornejo, J.; Ulibarri, M. A. *Appl. Clay Sci.* **2005**, 30, 125.
23. Wells, M. J. M.; Yu, L. Z. *J. Chromatogr. A* **2000**, 885, 237.
24. Harrison, I.; Leader, R. U.; Higgo, J. J. W.; Williams, G. M. *Chemosphere* **1998**, 36, 1211.
25. Celis, R.; Real, M.; Hermosin, M. C.; Cornejo, J. *Eur. J. Soil Sci.* **2005**, 56, 287.
26. Cox, L.; Hermosin, M. C.; Cornejo, J. *Eur. J. Soil Sci.* **1995**, 46, 431.
27. Gish, T. G.; Shirmohammadi, A.; Wienhold, B. J. *J. Environ. Qual.* **1994**, 23, 355.
28. Baur, J. R. *J. Environ. Qual.* **1980**, 9, 379.
29. Cox, L.; Walker, A. *Chemosphere* **1999**, 38, 2707.
30. Gerstl, Z.; Nasser, A.; Mingelgrin, U. *J. Agric. Food Chem.* **1998**, 46, 3797.
31. Paramasivam, S.; Alva, A. K. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **1997**, 28, 1663.
32. Ghosh, P. K.; Philip, L. *Water Res.* **2004**, 38, 2277.
33. Oturan, M. A. *J. Appl. Electrochem.* **2000**, 30, 475.
34. Brillas, E.; Boye, B.; Sires, I.; Garrido, J. A.; Rodriguez, R. M.; Arias, C.; Cabot, P. L.; Comninellis, C. *Electrochim. Acta* **2004**, 49, 4487.
35. Ayranci, E.; Hoda, N. *Chemosphere* **2005**, 60, 1600.
36. Belmouden, M.; Assabbane, A.; Ichou, Y. A. *Ann. Chim.-Sci. Mat.* **2001**, 26, 79.
37. Akcay, G.; Yurdakoc, K. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* **2000**, 28, 300.
38. Hermosin, M. C.; Cornejo, J. *Chemosphere* **1992**, 24, 1493.
39. Socias-Viciano, M. M.; Hermosin, M. C.; Cornejo, J. *Chemosphere* **1998**, 37, 289.
40. Villa, M. V.; Sanchez-Martin, M. J.; Sanchez-Camazano, M. J. *Environ. Sci. Health Part B-Pestic. Contam. Agric. Wastes* **1999**, 34, 509.
41. Crepaldi, E. L.; Valim, J. B. *Quim. Nova* **1998**, 21, 300.
42. Rajamathi, M.; Thomas, G. S.; Kamath, P. V. *Proc. Indian Acad. Sci.-Chem. Sci.* **2001**, 113, 671-80.
43. Vaccari, A. *Catal. Today* **1998**, 41, 53.
44. Perez-Ramirez, J.; Ribera, A.; Kapteijn, F.; Coronado, E.; Gomez-Garcia, C. J. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 2370.

45. Cavani, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A. *Catal. Today* **1991**, *11*, 173.
46. de Roy, A.; Forano, C.; El Malki, K.; Besse, J. P. *Synthesis of Microporous Materials Volume II, Expanded Clays and Other Microporous Solids*, M.L.Occelli and H.E.Robson, Ed.; Van Nostrand Reinhold: New York, 1992; Chapter 7.
47. Miyata, S. *Clay Clay Min.* **1983**, *31*, 305.
48. Rives, V. *Mater. Chem. Phys.* **2002**, *75*, 19.
49. Yang, W. S.; Kim, Y.; Liu, P. K. T.; Sahimi, M.; Tsotsis, T. T. *Chem. Eng. Sci.* **2002**, *57*, 2945.
50. Stanimirova, T.; Piperov, N.; Petrova, N.; Kirov, G. *Clay Min.* **2004**, *39*, 177.
51. Hibino, T.; Yamshita, Y.; Kosuge, K.; Tsunashima, A. *Clay Clay Min.* **1995**, *43*, 427.
52. Kooli, F.; Chisem, I. C.; Vucelic, M.; Jones, W. *Chem. Mat.* **1996**, *8*, 1969.
53. Lakraimi, M.; Legrouiri, A.; Barroug, A.; de Roy, A.; Besse, J. P. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1007.
54. Crepaldi, E. L.; Tronto, J.; Cardoso, L. P.; Valim, J. B. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **2002**, *211*, 103.
55. Cardoso, L. P.; Valim, J. B. *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 481.
56. Carja, G.; Nakamura, R.; Aida, T.; Niiyama, H. *Microporous Mesoporous Mat.* **2001**, *47*, 275.
57. Bravo-Suarez, J. J.; Paez-Mozo, E. A.; Oyama, S. T. *Microporous Mesoporous Mat.* **2004**, *67*, 1.
58. del Arco, M.; Rives, V.; Trujillano, R. *Characterization of Porous Solids Iii* **1994**, *87*, 507.
59. Crepaldi, E. L. Estudo das Propriedades dos Hidróxidos Duplos Lamelares Contendo Cromio (III): Intercalação, Decomposição Térmica e Atividade Catalítica, *Tese de Doutorado*, FFCLRP, Universidade de São Paulo, 2000.
60. Kovanda, F.; Kolousek, D.; Cilova, Z.; Hulinsky, V. *Appl. Clay Sci.* **2005**, *28*, 101.
61. Hickey, L.; Klopogge, J. T.; Frost, R. L. *J. Mater. Sci.* **2000**, *35*, 4347.
62. Oh, J. M.; Hwang, S. H.; Choy, J. H. *Solid State Ion.* **2002**, *151*, 285.
63. Zhang, H.; Zhang, F. Z.; Ren, L. L.; Evans, D. G.; Duan, X. *Mater. Chem. Phys.* **2004**, *85*, 207.
64. Meyn, M.; Beneke, K.; Lagaly, G. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5201.
65. Badreddine, M.; Legrouiri, A.; Barroug, A.; de Roy, A.; Besse, J. P. *Mater. Lett.* **1999**, *38*, 391.

66. Shin, H. S.; Kim, M. J.; Nam, S. Y.; Moon, H. C. *Water Sci. Technol.* **1996**, *34*, 161.
67. You, Y. W.; Vance, G. F.; Zhao, H. T. *Appl. Clay Sci.* **2001**, *20*, 13.
68. Orthman, J.; Zhu, H. Y.; Lu, G. Q. *Sep. Purif. Technol.* **2003**, *31*, 53.
69. Ambroggi, V.; Fardella, G.; Grandolini, G.; Perioli, L. *Int. J. Pharm.* **2001**, *220*, 23.
70. Hwang, S. H.; Han, Y. S.; Choy, J. H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2001**, *22*, 1019.
71. Moujahid, E. M.; Inacio, J.; Besse, J. P.; Leroux, F. *Microporous Mesoporous Mat.* **2003**, *57*, 37.
72. Prevot, V.; Forano, C.; Besse, J. P. *J. Solid State Chem.* **2000**, *153*, 301.
73. Kooli, F.; Depege, C.; Ennaqadi, A.; deRoy, A.; Besse, J. P. *Clay Clay Min.* **1997**, *45*, 92.
74. Rocha, J.; del Arco, M.; Rives, V.; Ulibarri, M. A. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2499.
75. Rajamathi, M.; Nataraja, G. D.; Ananthamurthy, S.; Kamath, P. V. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2754.
76. Stanimirova, T. S.; Kirov, G.; Dinolova, E. *J. Mater. Sci. Letters* **2001**, *20*, 453.
77. Thomas, G. S.; Kamath, P. V. *Mater. Res. Bull.* **2002**, *37*, 705-13.
78. Ferreira, O. P.; Alves, O. L.; Gouveia, D. X.; Souza, A. G.; de Paiva, J. A. C.; Mendes, J. J. *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 3058.
79. Puttaswamy, N. S.; Kamath, P. V. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1941.
80. Kovanda, F.; Kovacsova, E.; Kolousek, D. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1999**, *64*, 1517.
81. Ulibarri, M. A.; Pavlovic, I.; Hermosin, M. C.; Cornejo, J. *Appl. Clay Sci.* **1995**, *10*, 131.
82. Hibino, T.; Tsunashima, A. *Chem. Mat.* **1998**, *10*, 4055.
83. Pavan, P. C.; Gomes, G. D.; Valim, J. B. *Microporous Mesoporous Mat.* **1998**, *21*, 659.
84. dos Reis, M. J.; Silverio, F.; Tronto, J.; Valim, J. B. *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 487.
85. Pavan, P. C.; Crepaldi, E. L.; Valim, J. B. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *229*, 346.
86. Martin, M. J. S.; Villa, M. V.; Sanchez-Camazano, R. *Clay Clay Min.* **1999**, *47*, 777.
87. Cardoso, L. P.; Tronto, J.; Crepaldi, E. L.; Valim, J. B. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **2003**, *390*, 49.

88. Giles, Charles H.; D'Silva, Anthony P.; Easton, Ian A. *J. Colloid Interface Sci.* **1974**, *47*, 766.
89. Pavan, P. C. Estudo das Propriedades de Adsorção de Tensoativos Aniônicos em Hidróxidos Duplos Lamelares, *Dissertação de Mestrado*, FFCLRP – Universidade de São Paulo, 1999.
90. Feitknecht, W *Helv. Chim. Acta* **1942**, *25*, 131.
91. Reichle, W. T. *Solid State Ion.* **1986**, *22*, 135.
92. Reichle, W. T. *Chemtech* **1986**, *16*, 58.
93. Lal, M.; Howe, A. T. *J. Solid State Chem.* **1981**, *39*, 377.
94. Schollhorn, R.; Otto, B. *Chem. Commun.* **1986**, *15*, 1222.
95. Crepaldi, E. L.; Pavan, P. C.; Valim, J. B. *Chem. Commun.* **1999**, *2*, 155.
96. Crepaldi, E. L.; Pavan, P. C.; Valim, J. B. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1337.
97. Khan, A. I.; O'Hare, D. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3191.
98. Tronto, J.; dos Reis, M. J.; Silverio, F.; Balbo, V. R.; Marchetti, J. M.; Valim, J. B. *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 475.
99. Tronto, J.; Cardoso, L. P.; Valim, J. B.; Marchetti, J. M.; Bentley, M. V. B. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **2003**, *390*, 79.
100. Rojas, R.; Barriga, C.; Ulibarri, M. A.; Malet, P.; Rives, V. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1071.
101. Zhu, M. X.; Li, Y. P.; Xie, M.; Xin, H. Z. *J. Hazard. Mater.* **2005**, *120*, 163.
102. You, Y. W.; Zhao, H. T.; Vance, G. F. *Appl. Clay Sci.* **2002**, *21*, 217.
103. Reichle, W. T.; Kang, S. Y.; Everhardt, D. S. *J. Catal.* **1986**, *101*, 352.
104. Miyata, S. *Clay Clay Min.* **1975**, *23*, 369.
105. Newman, S. P.; Williams, S. J.; Coveney, P. V.; Jones, W. J. *Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 6710.
106. Celis, R.; Hermosin, M. C.; Carrizosa, M. J.; Cornejo, J. J. *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50*, 2324.
107. Beck, A. J.; Johnston, A. E.; Jones, K. C. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **1993**, *23*, 219.
108. Jackson, M. J. *Soil Chemical Analysis: Advanced Course*, Madison, WI, 1975.
109. Ahmed, M. J.; Hossan, J. *Talanta* **1995**, *42*, 1135.

110. bin Hussein, M. Z.; Amin, J. B. M.; Zainal, Z.; Yahaya, A. H. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2002**, 2, 143.
111. Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S. *Introduction to Spectroscopy*, 3rd ed.; Brooks/Cole, Thomson Learning: Australia, 2001.
112. bin Hussein, M. Z.; Yahaya, A. H.; Zainal, Z.; Kian, L. H. *Science and Technology of Advanced Materials* **2005**, 6, 956.
113. Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. E.; Teller, E. *Journal American chemical Society* **1940**, 62, 1723.
114. Hermosin, M. C.; Pavlovic, I.; Ulibarri, M. A.; Cornejo, J. *Water Res.* **1996**, 30, 171.
115. Kuk, W. K.; Huh, Y. D. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1998**, 19, 1032.
116. Tagaya, H.; Sato, S.; Morioka, H.; Kadokawa, J.; Karasu, M.; Chiba, K. *Chem. Mat.* **1993**, 5, 1431.
117. Sato, T.; Okuwaki, A. *Solid State Ion.* **1991**, 45, 43.
118. Celis, R.; Hermosin, M. C.; Cornejo, L.; Carrizosa, M. J.; Cornejo, J. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2002**, 82, 503.
119. Hermosin, M. C.; Calderon, M. J.; Aguer, J. P.; Cornejo, J. *Pest Management Science* **2001**, 57, 803.
120. Celis, R.; Facenda, G.; Hermosin, M. C.; Cornejo, J. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2005**, 85, 1153.
121. Cox, L.; Celis, R.; Hermosin, M. C.; Cornejo, J. *J. Agric. Food Chem.* **2000**, 48, 93.
122. Worthing, C. R.; Hance, R. J. *The Pesticide Manual*, 9th ed.; Surrey, UK, 1991.

Apêndice A – Reagentes

Reagentes	Fórmula Molecular	Marca	Pureza (%)
Ácido 2,4 diclorofenoxiacético	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃	Acros	>99
Ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D)*	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃	Sigma-Aldrich	-
Ácido 4-amino-3,5,6-tricloropicolínico (Picloram)*	C ₆ H ₃ N ₂ O ₂	Sigma-Aldrich	-
Ácido 4-cloro-3-metilfenoxiacético* (MCPA)*	C ₉ H ₉ ClO ₃	Sigma-Aldrich	95 - 97
Ácido Clorídrico	HCl	Carlo Erba	-
Ácido Nítrico	HNO ₃	Carlo Erba	-
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	EM Science	-
Álcool Etilico	CH ₃ CH ₂ OH	Mallinckrodt	> 99
Alumínio (Padrão)	Al(NO ₃) ₃ .H ₂ O	Carlo Erba	> 99
Ar Sintético	80 % N ₂ + 20 % O ₂	White-Martins	99,997
Cloreto de Alumínio Hexahidratado	AlCl ₃ .6H ₂ O	Acros	-
Cloreto de Magnésio Hexahidratado	MgCl ₂ .6H ₂ O	Acros	-
Cloreto de Sódio	NaCl	Acros	> 99,5
Fosfato Dibásico de Sódio	Na ₂ HPO ₄ .7H ₂ O	Mallinckrodt	99,6
Fosfato Monobásico de Sódio	NaH ₂ PO ₄ .H ₂ O	Mallinckrodt	100
Hidrato de Morina	C ₁₅ H ₁₀ O ₇ .XH ₂ O	Acros	> 95
Hidróxido de Sódio	NaOH	Acros	> 98
MCPA**	C ₉ H ₉ ClO ₃	Agritec	-
Metanol	CH ₃ OH	Sigma-Aldrich	> 99,9
Nitrato de Alumínio Nonahidratado	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Acros	> 99
Nitrato de Magnésio Hexahidratado	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Acros	> 99
Óxido de Magnésio	MgO	Fisons	> 96
Oxigênio	O ₂	White-Martins	> 99
Padron [®]		DowAgrosciences	-
Ingrediente ativo:			

- Ácido 4-amino-3,5,6-tricloropicolínico (Picloram, sal trietanolamina) 388 g L⁻¹
- Equivalente ácido do Picloram 240 g L⁻¹
- Ingredientes Inertes 926 g L⁻¹

*reagentes utilizados como padrão na determinação de concentrações por HPLC.

**gentilmente cedido pela Agritec Ind. Bras. de Herbicidas.

Apêndice B – Curvas Padrões

Apêndice C – PDRX no Pó dos Sais Orgânicos

Apêndice D – Foto parcial das colunas de solo utilizadas no estudo de lixiviação.