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

**“Híbridos de Hidróxidos Duplos Lamelares e Herbicidas:
intercalação, liberação e eficácia dos princípios ativos”**

Leonardo Paulo Ribeiro da Silva

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das
exigências para a obtenção do título de Doutor em
Ciências, Área: **Química**.

RIBEIRÃO PRETO - SP

2014

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

**“Híbridos de Hidróxidos Duplos Lamelares e Herbicidas:
intercalação, liberação e eficácia dos princípios ativos”**

Leonardo Paulo Ribeiro da Silva

Orientador: Prof. Dr. João Barros Valim

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das
exigências para a obtenção do título de Doutor em
Ciências, Área: **Química**.

VERSÃO CORRIGIDA

RIBEIRÃO PRETO - SP

2014

FICHA CATALOGRÁFICA

da Silva, Leonardo Paulo Ribeiro
Híbridos de Hidróxidos Duplos Lamelares e Herbicidas:
intercalação, liberação e eficácia dos princípios ativos

122 p.: 32 il.; 30cm

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

Orientador: Valim, João Barros.

1. Hidróxidos Duplos Lamelares. 2. Herbicidas. 3. Liberação
Lenta.

*Este trabalho pôde ser realizado graças
ao apoio financeiro da*

C A P E S

Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

Agradeço à Deus,

À minha mãe Regina e meu pai Bernardino, por todo amor, incentivo,
paciência e presença em todos os momento de minha vida.

Este trabalho jamais teria sido possível sem seu apoio.

Amo muito vocês!

À minha namorada Jaqueline, com amor e gratidão
por todo o apoio e por ser essa pessoa tão especial em minha vida.

A todos os meus familiares e amigos.

Ao Prof. Dr. João Barros Valim,
pela orientação e paciência em todos esses ano de trabalho.

Aos meus companheiros de trabalho e bons amigos
José Francisco, Priscilla e Ana Cláudia.

Ao nosso novo companheiro estrangeiro de trabalho Dr. Felipe Bruna.

Aos meus ex-companheiros de trabalho e também bons amigos
Luis Fernando, Rogéria, Fabiano, Márcio e Mariana.

Agradecimentos

Ao Departamento de Química da FFCLRP-USP, por me permitir executar este trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), fundação do Ministério da Educação (MEC), pela bolsa concedida.

À pró-reitoria de pós-graduação pelos auxílios concedidos.

Aos professores do Departamento de Química da FFCFLRP-USP pela contribuição em minha formação acadêmica.

À Dra. Maria Carmen Hermosin, Dr. Juan Cornejo e ao Dr. Rafael Celis, por me aceitarem em seu grupo de pesquisa e pela orientação durante o estágio realizado no Instituto de Recursos Naturales de Sevilla, IRNAS, Sevilha, Espanha.

Ao Prof. Herenilton P. de Oliveira, pela amizade.

Aos funcionários: Lourivaldo, Losane, Djalma e Lâmia por toda ajuda e amizade.

Aos funcionários do departamento e da seção de pós-graduação.

Aos meus amigos e colaboradores do laboratório: Zé Francisco, Fabiano, Márcio, Ana Cláudia, Mariana, Luis Fernando, Priscilla, Rogeria e Felipe.

A minha família, em especial meus pais, Bernardino e Regina, por todo amor, carinho e incentivo.

Aos meus amigos estrangeiros, pela paciência e cooperação que tiveram comigo durante minha estadia em Sevilha: *Miguel, Isabel, Rocío, Gracia, Alegria, Mari, Maria Jesus, Bea, Lucia, Manoel, Chari, Pili y Rafa.*

E a todas as pessoas que de alguma maneira participaram deste trabalho durante esses quatro anos.

“Se você quer ter boas idéias, você precisa ter muitas idéias. A maioria delas estará errada, o que você precisa aprender é quais delas deve descartar.”

(Linus Pauling)

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	i
LISTA DE FIGURAS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vi
 I. INTRODUÇÃO.....	 01
I.1 Materiais Híbridos.....	02
I.2 Pesticidas.....	06
I.3 Pesticidas no meio ambiente.....	09
I.4 Dinâmica dos pesticidas no solo.....	11
I.4.1 Processos de Transporte ou Transferência.....	12
I.4.2 Processos de Transformação.....	14
I.4.3 Mobilidade de Pesticidas no Solo.....	15
I.5 Herbicidas.....	17
I.5.1 Herbicidas Ácidos.....	17
I.6 Tratamento e Remediação de Contaminação Causada por Pesticidas.....	21
I.6.1 Liberação Controlada de Pesticidas.....	21
I.6.2 Tratamento de Águas Contaminadas.....	23
I.7 Hidróxidos Duplos Lamelares.....	25
I.7.1 Características Gerais.....	25
I.7.2 Síntese dos HDL.....	32
I.7.3 Aplicações dos HDL.....	37
 II. OBJETIVOS.....	 44
 III. PARTE EXPERIMENTAL.....	 46
III.1 Materiais.....	47
III.2 Síntese dos Híbridos de HDL com Herbicidas.....	48
III.3 Estudo da Liberação de Herbicidas em Solução Aquosa.....	49
III.4 Estudo da Liberação de Herbicidas em Suspensões Solo/ Água.....	50
III.5 Estudo da Lixiviação dos Herbicidas em Colunas de Solo.....	50
III.6 Bioensaios com os herbicidas livres e suportados nos Híbridos HDL.....	52
III.7 Métodos de Caracterização.....	53
III.7.1 Difração de Raios-X no Pó.....	53
III.7.2 Análise Termogravimétrica.....	53
III.7.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	54
III.7.4 Quantificação dos Cátions.....	54
III.7.5 Quantificação dos Herbicidas.....	54
III.8 Forma de Análise dos Resultados.....	55

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	59
IV.1 Caracterização dos Híbridos.....	60
IV.1.1 Caracterização dos Híbridos: HDL-triclopir.....	60
IV.1.2 Caracterização dos Híbridos: HDL-quinclorac.....	65
IV.1.3 Caracterização dos Híbridos: HDL-fluroxipir.....	70
IV.2 Liberação em Solução Aquosa.....	75
IV.3 Liberação em Suspensões Solo/ Água.....	78
IV.4 Lixiviação em Colunas de Solo.....	81
IV.5 Bioensaios.....	86
V. CONCLUSÕES.....	89
VI. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	92
VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	94

LISTA DE FIGURAS

Figura I.1	As diferentes classes de materiais híbridos.....	4
Figura I.2	Processos que os pesticidas podem sofrer após aplicação.....	10
Figura I.3	Exemplos de processos de transferência e transformação que os pesticidas podem sofrer no solo.....	11
Figura I.4	Representação estrutural do herbicida triclopir.....	10
Figura I.5	Representação estrutural do herbicida quinclorac.....	19
Figura I.6	Representação estrutural do herbicida fluroxipir.....	20
Figura I.7	Representação esquemática de uma lamela de brucita.....	26
Figura I.8	Representação esquemática das estruturas dos HDL.....	27
Figura I.9	Representação esquemática dos polítipos obtidos para os HDL...28	
Figura I.10	Curvas da medida do pH em função do tempo para vários antiácidos comerciais.....	27
Figura III.1	Representação esquemática da síntese dos híbridos de HDL com os herbicidas.....	49
Figura III.2	Representação esquemática e fotografia das colunas utilizadas para os estudos de lixiviação.....	51
Figura III.3	Fotografia do pote preenchido com solo utilizado nos estudos de bioensaio.....	53
Figura IV.1	PDRX no pó para o herbicida triclopir livre e para as amostras de MgAl-HDL-Tri e ZnAl-HDL-Tri.....	60
Figura IV.2	Representação esquemática da orientação dos ânions triclopir na região interlamelar do ZnAl-HDL-Tri.....	62
Figura IV.3	Espectros no infravermelho para o herbicida triclopir livre e para as amostras dos híbridos MgAl-HDL-Tri e ZnAl-HDL-Tri.....	62
Figura IV.4	Curvas de análise termogravimétrica para o herbicida triclopir livre e para os híbridos MgAl-HDL-Tri e ZnAl-HDL-Tri.....	64

Figura IV.5 PDRX no pó para o herbicida quinclorac livre e para os híbridos MgAl-HDL-Quin e ZnAl-HDL-Quin.....	66
Figura IV.6 Representação esquemática da orientação dos ânions quinclorac na região interlamelar do ZnAl-HDL-Quin.....	67
Figura IV.7 Espectros no infravermelho para o herbicida quinclorac livre e para as amostras dos híbridos MgAl-HDL-Quin e ZnAl-HDL-Quin.....	68
Figura IV.8 Curvas de análise termogravimétrica para o herbicida quinclorac livre e para os híbridos MgAl-HDL-Quin e ZnAl-HDL-Quin.....	70
Figura IV.9 PDRX no pó para o herbicida fluroxipir livre e para os híbridos MgAl-HDL-Flu e ZnAl-HDL-Flu.....	71
Figura IV.10 Representação esquemática da orientação dos ânions fluroxipir na região interlamelar do ZnAl-HDL-Flu.....	72
Figura IV.11 Espectros no infravermelho para o herbicida fluroxipir livre e para as amostras dos híbridos MgAl-HDL-Flu e ZnAl-HDL-Flu.....	73
Figura IV.12 Curvas de análise termogravimétrica para o herbicida fluroxipir livre e para os híbridos MgAl-HDL-Flu e ZnAl-HDL-Flu.....	75
Figura IV.13 Curvas de liberação em solução aquosa para os herbicidas livres e dos mesmo a partir dos híbridos com HDL.....	77
Figura IV.14 Curvas de liberação dos herbicidas a partir dos híbridos do sistema Mg/Al e Zn/Al em 3 solos distintos.....	80
Figura IV.15 Curvas de chegada (A) e de chegada cumulativas (B) para o herbicida livre e para os híbridos dos mesmo com HDL.....	82
Figura IV.16 Curvas de chegada (A) e de chegada cumulativas (B) para o herbicida quinclorac livre e para os híbridos dos mesmos com HDL.....	84
Figura IV.17 Curvas de chegada (A) e de chegada cumulativas (B) para o herbicida fluroxipir livre e para os híbridos dos mesmos com HDL.....	86
Figura IV.18 Fotografia dos potes no final do período experimental.....	87
Figura IV.19 Biomassa das plantas obtidas nos estudos de bioensaio.....	88

RESUMO

Praguicidas são substâncias capazes de prevenir, destruir, repelir ou mitigar uma praga e por isso desempenham um papel de grande importância na agricultura moderna. A elevada utilização destes compostos visa atender à crescente demanda de produção de alimentos, e para isso pesquisas vem sendo realizadas para o desenvolvimento de novas formulações. Entretanto a utilização descontrolada destes compostos pode levar à contaminação de alimentos, solo, águas superficiais e subterrâneas. Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) ou argilas aniônicas apresentam estrutura lamelar na qual uma variedade de ânions podem ser intercalados entre as lamelas através de interações eletrostáticas, incluindo praguicidas ácidos. Estes materiais apresentam propriedades interessantes como blindagem das moléculas intercaladas e capacidade de liberação lenta das mesmas. Assim, os principais objetivos deste trabalho foram: estudar a intercalação dos herbicidas ácidos Triclopir, Fluroxipir e Quinclorac, utilizados na agricultura nacional, em HDL de dois sistemas diferentes; estudar a liberação dos herbicidas intercalados em soluções aquosas e em suspensões solo/água; estudar o comportamento dos materiais obtidos quanto à lixiviação em colunas de solo; e comparar a eficácia herbicida dos híbridos com os herbicidas livres através de bioensaios com plantas.

Os resultados obtidos demonstraram que os herbicidas ácidos foram intercalados nos HDL dos sistemas Mg/Al e Zn/Al, resultando em sólidos lamelares com boa organização estrutural ainda desconhecidos da literatura. Os híbridos liberaram os herbicidas de forma lenta e contínua para a solução aquosa, diferentemente do observado para o caso dos herbicidas livres, que apresentaram liberação praticamente instantânea para a solução. O tipo de solo também não interferiu na liberação dos princípios ativos. Os estudos de lixiviação em colunas de solo demonstraram que os HDL são bons suportes para a liberação dos herbicidas, pois apresentam liberação lenta do ingrediente ativo, atrasando sua passagem através do solo e diminuindo as concentrações obtidas nos lixiviados. Os híbridos apresentaram a mesma eficácia herbicida que os princípios ativos em forma livre, regulando o crescimento das plantas de agrião nos testes de bioensaios, utilizando as doses de aplicação recomendadas no campo.

ABSTRACT

Pesticides are substances that prevent, destroy, repel, or mitigate a plague; hence, they play a crucial role in modern agriculture. The widespread use of these compounds aims to meet the growing demand for food production, and this research has focused on the development of new pesticides formulations. However, the uncontrolled use of these compounds can lead to food, soil, surface, and groundwater contamination. Layered Double Hydroxides (LDH) or anionic clays present a lamellar structure in which a variety of anions can intercalate via electrostatic interactions, including acid pesticides. These materials offer interesting properties such as shielding and slow release of intercalated molecules. In this context, the main objectives of this work were: to study the intercalation of the acid herbicides Triclopyr, Fluroxypyr, and Quinclorac, employed in the Brazilian agriculture, into LDH of two different systems; to study the release of these herbicides into aqueous solutions and soil/water suspensions; to study the behavior of the obtained materials as to their leaching in soil columns; and to compare the herbicidal efficacy of the hybrids with free herbicides through bioassays with plants.

Our results showed that acidic herbicides intercalated into the Mg/Al and Zn/Al LDH systems, to yield in lamellar solids with good structural organization, which are yet unknown in the literature. The hybrids released the herbicides slowly and continuously into the aqueous solution, in contrast with free herbicides, which presented virtually instantaneous release into the solution. The soil type did not interfere in the release of active ingredients. Leaching studies in soil columns showed that the LDH are good carriers for herbicides release - they feature slow release of the active ingredient, delaying its passage through the soil and decreasing the concentrations obtained in the leachate. The hybrids displayed the same herbicide effectiveness as the active ingredients in the free form; they regulated the growth of plants in bioassays, when the doses recommended for field use were applied.

I. INTRODUÇÃO

I.1) Materiais Híbridos

Nos últimos anos a crescente demanda por tecnologia resultou em pesquisas de novas classes de materiais visando propriedades que não são encontradas em materiais convencionais. Os materiais como metais, cerâmicas e plásticos não puderam mais cumprir os objetivos tecnológicos para as novas aplicações. Os pesquisadores perceberam que a mistura de materiais diferentes produzia propriedades diferentes do que as suas partes separadas. É neste cenário que surgiram os materiais híbridos como nova alternativa para a obtenção de materiais multifuncionais e aplicáveis nas mais diversas áreas. Os materiais híbridos também podem ser chamados de compósitos, pois em sua composição são empregados dois ou mais tipos de materiais.

Um dos mais antigos materiais constituídos de componentes orgânicos e inorgânicos originou-se da indústria de tintas, onde se adicionavam pigmentos inorgânicos (TiO_2) em misturas orgânicas, embora nessa época o termo “híbrido orgânico-inorgânico” ainda não fosse mencionado. Este termo começou a ser utilizado nos últimos 20 anos com o desenvolvimento dos silicatos organicamente modificados.¹

Pesquisadores da Toyota® foram pioneiros a terem sucesso no desenvolvimento de materiais híbridos formados por sólidos inorgânicos e polímeros para aplicações estruturais em veículos. O nanocompósito obtido pela combinação entre o polímero poliamida-6 e a argila montmorilonita organofilizada resultou numa patente, sendo este material empregado até os dias de hoje.² Este compósito apresenta menor permeabilidade a gases e melhoria nas propriedades mecânicas e térmicas, além de aumentar a resistência à tração em cerca de 55%.^{3,4} Esta melhoria foi atribuída a novas propriedades, resultantes das interações em escala nanométrica da matriz de poliamida-6 com a interface da argila. Também verificaram que as propriedades mecânicas do material são melhores que as do polímero reforçado com 10% (em peso) de fibra de vidro ou de fibra de carbono.

Na última década vários pesquisadores demonstraram que nanocompósitos contendo uma pequena quantidade de silicato inorgânico (cerca de 2% em volume) são capazes de duplicar a elasticidade, sem afetar a resistência ao impacto do material.⁴⁻⁷ Atualmente, grandes montadoras de automóveis como a Ford, General Motors, Volvo, Volkswagen, Chrysler, entre outras, utilizam estes materiais e têm investido nessa área de pesquisa. A incorporação de nanopartículas de silicatos lamelares em matrizes poliméricas forma um tipo de labirinto dentro da estrutura, retardando fisicamente a passagem de gás.⁸

O termo “material híbrido” é utilizado para muitos sistemas diferentes, porém, a definição mais utilizada é: um material híbrido é um material que apresenta dois compostos ligados em escala molecular. Normalmente um desses compostos é inorgânico e o outro orgânico. Porém, essa é uma definição mais geral, sendo que existem definições bem mais específicas. Uma destas distingue os materiais híbridos em duas classes quanto à interação entre as espécies orgânicas e inorgânicas:

- Classe I: materiais híbridos que apresentam interações químicas fracas entre as duas fases, tais como interações de Van der Waals, ligações de hidrogênio ou interações eletrostáticas fracas;
- Classe II: materiais híbridos que apresentam interações químicas fortes entre os componentes, tais como ligações covalentes e iônicas.

Entretanto, a fronteira que divide as duas classes é bastante tênue, ocorrendo materiais que apresentam características comuns as duas categorias. Um exemplo das classes dos materiais híbridos é apresentado na *Figura I.1*.

Além das características das ligações químicas, as propriedades estruturais também podem ser usadas para distinguir entre vários materiais híbridos. Misturas são formadas se não houver interações químicas fortes entre as partes inorgânicas e orgânicas. Um exemplo de tal material é a combinação de clusters inorgânicos com polímeros orgânicos.

Figura I.1: As diferentes classes de materiais híbridos.

Os materiais híbridos são de grande interesse em aplicações comerciais devido às suas propriedades mecânicas, ópticas e térmicas, que combinam a estabilidade térmica e química dos materiais cerâmicos, com a flexibilidade dos compostos e polímeros orgânicos. Também permitem o desenvolvimento de aplicações industriais inovadoras, tais como: membranas inteligentes, dispositivos de separação e fotovoltaicos, células a combustíveis, fotocatalisadores, catalisadores, sensores, biosensores, dispositivos microeletrônicos inteligentes, microóptica, cosméticos, materiais para liberação controlada de moléculas ativas, compósitos que combinam cerâmicas e polímeros, entre outros.⁹

O interesse em se desenvolver materiais híbridos se deve às muitas possibilidades de combinações de compostos, visto que cada material clássico possui vantagens e desvantagens. Por exemplo, muitos polímeros são leves e rígidos, mas são instáveis em temperaturas altas. Cerâmicas são estáveis a altas temperaturas, porém são frágeis. Metais são resistentes e bons condutores elétricos, mas são pesados e propensos a corrosão, enquanto que semicondutores

inorgânicos são difíceis de fabricar. Assim, uma combinação adequada entre as fases constituintes dos materiais híbridos é fundamental para determinar as propriedades de aplicações do sistema. O maior desafio na síntese de combinações híbridas é manter ou acentuar as propriedades mais interessantes e diminuir ou eliminar as propriedades indesejadas de cada componente.¹⁰ A *Tabela I.1* apresenta algumas propriedades dos materiais orgânicos e inorgânicos.

Tabela I.1: Comparação de propriedades gerais para típicos materiais orgânicos e inorgânicos

Propriedades	Orgânicos (polímeros)	Inorgânicos (SiO ₂ , óxidos dos metais de transição (TMO))
Natureza das ligações	Covalente Van der Waals ligações de H	Iônicas ou [M-O]
Temperatura de Transição Vítrea	Baixa	Alta
Estabilidade térmica	Baixa	Alta
Densidade (g/L)	0,9 - 1,2	2,0 - 4,0
Índice de refração (n)	1,2 - 1,6	1,15 - 2,7
Propriedades Mecânicas	Elasticidade Plasticidade	Dureza Rigidez Fragilidade
Hidrofobicidade	Hidrofílico Hidrofóbico	Hidrofílico
Permeabilidade a gases	Média	Baixa
Propriedades Eletrônicas	Isolante para condutores propriedades redox	Isolante para semicondutores Propriedades redox Propriedades Magnéticas
Processabilidade	Alta (modelagem, moldagem, formação de filme, controle de viscosidade)	Baixa para pó Alta para revestimentos Sol-gel

Entretanto, as propriedades de um material híbrido não são apenas um somatório das contribuições individuais de seus constituintes. Este sinergismo também depende da natureza química dos segmentos orgânicos e inorgânicos, do tamanho e da morfologia dos domínios correspondentes.

I.2) Pesticidas

De acordo com o dicionário Michaelis, o termo pesticida é um termo impróprio utilizado para a designação de um praguicida. É um anglicismo da palavra *pesticide* e é impróprio porque significa literalmente “o que mata peste”, sendo peste referente à uma doença contagiosa grave, epidêmica e que pode levar ao óbito. O termo praguicida é uma terminologia mais adequada quando se deseja o sentido do controle de uma praga, que pode ser utilizada como designação geral dos insetos e moléstias que atacam os animais e as plantas.¹¹ Os termos agrotóxico e defensivo agrícola são utilizados para se referir a substâncias que combatem especificadamente pragas agrícolas. Todavia, todos os termos são comumente encontrados na literatura e por isso serão utilizados neste trabalho.

A atividade agrícola no Brasil é bastante importante e têm crescido no decorrer dos anos. Concomitante a isso, o consumo de pesticidas também está aumentando. Mas foi na última década que a utilização de pesticidas no país aumentou consideravelmente. Entre 2001 e 2008 a venda destas substâncias saltou de pouco mais de US\$ 2 bilhões para mais US\$ 7 bilhões, quando foi atingida a posição de maior consumidor mundial de pesticidas. Foram 986,5 mil toneladas de produtos aplicados. Em 2009 o consumo ainda foi ampliado e ultrapassou a marca de 1 milhão de toneladas. O faturamento no ano de 2010 cresceu 9% e foi de US\$ 7,2 bilhões. Levantamentos do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) e do Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola (Sindag), ambos de 2009, apresentam o crescimento de 4,59% da área cultivada no período entre 2004 e 2008. Por outro lado, as quantidades vendidas de pesticidas, no mesmo período, subiram aproximadamente 44,6% e as previsões são de crescimento para o mercado de pesticidas no Brasil.¹²

A classificação dos pesticidas pode ser realizada de várias maneiras devido ao grande número de compostos com diferentes características. Um tipo de classificação que é amplamente utilizado é dividir os pesticidas através de seus organismos alvo. A *Tabela I.2* apresenta exemplos dessas classes.

Tabela I.2: Classes de pesticidas divididas pelo seu organismo alvo

Classe	Organismo alvo
Acaricida	Acarinos
Algicida	Algas
Avicida	Aves
Herbicida	Plantas
Bactericida	Bactérias
Fungicidas	Fungos
Inseticida	Insetos
Moluscicida	Moluscos
Nematicida	Nematóides
Piscicida	Peixes
Rodenticida	Roedores
Viricida	Vírus

Os herbicidas representaram 45% do total de pesticidas comercializados no Brasil no ano de 2012. Os fungicidas foram 14% do mercado nacional, os inseticidas 12% e as demais categorias de agrotóxicos 29%. Atualmente, existem 130 empresas de pesticidas estabelecidas no país.¹³

A classe dos herbicidas pode também ser subdividida conforme as suas características químicas, como por exemplo: herbicidas organofosforados, herbicidas piridínicos, herbicidas fenóxi-ácidos, etc.

A Organização Mundial de Saúde (OMS) recomenda a classificação dos pesticidas através do seu grau de periculosidade. A classificação é feita baseando-se nos valores da dose letal mediana oral e dérmica das substâncias (DL_{50}), que é um parâmetro amplamente utilizado na toxicologia como indicativo de toxicidade aguda. A DL_{50} é a dose necessária de uma dada substância para matar 50% de uma população teste (normalmente medida em miligramas de substância por quilograma de massa corporal dos indivíduos testados). A sua determinação é feita expondo cobaias a diferentes doses da substância a ser testada por um determinado período de tempo até se determinar aquela que mata apenas metade da população testada. Na prática, frequentemente se utiliza a

classificação baseada nos valores da DL₅₀ oral. No entanto, a toxicidade dérmica deve ser sempre levada em consideração, uma vez que a maior parte da exposição aos pesticidas quando são manuseados é uma exposição cutânea. A *Tabela I.3* apresenta as diferentes classes de pesticidas recomendadas pela OMS.

Tabela I.3: Classificação baseada no grau de periculosidade dos compostos

Classe	Grau de periculosidade	DL ₅₀ para ratos (mg/kg)	
		Oral	Dérmica
Ia	Extremamente perigoso	< 5	< 50
Ib	Altamente perigoso	5 - 50	50 - 200
II	Moderadamente perigoso	50 - 2000	200 - 2000
III	Levemente perigoso	> 2000	> 2000
U	Improvável que apresente perigo agudo	5000 ou maior	

Nas últimas décadas, os pesticidas têm sido extensamente aplicados na agricultura ao redor do mundo. No entanto, estes compostos podem apresentar elevada toxicidade e tendem a ser absorvidos e acumular-se em solos, plantas, alimentos, águas superficiais e águas subterrâneas, o que causa severa poluição do meio ambiente e risco à saúde humana. A toxicidade destes compostos sobre organismos que não sejam seu alvo específico e sobre os ecossistemas é uma preocupação mundial.¹⁴ Vários estudos indicam que certos alimentos como frutas, sucos e vegetais contêm elevados níveis de resíduos de pesticidas.¹⁵ Também há evidências que sugerem que determinados pesticidas podem alterar significativamente a metabolização de enzimas e transporte de proteínas através de membranas.¹⁶ Os pesticidas também podem ser genotóxicos apresentando a capacidade de interagir e danificar a estrutura da molécula do ácido desoxirribonucleico (ADN).¹⁷ Por essas razões, as organizações de proteção ambiental têm aumentado sua preocupação em relação à presença dos pesticidas no meio ambiente, principalmente quando se trata da proteção da qualidade da água potável.¹⁸

A agricultura no Brasil tem crescido e se desenvolvido nos últimos anos, se tornando uma atividade de grande importância. Consequentemente, é

provável que a utilização extensiva de pesticidas perdurará por algum tempo. Tendo isso em mente, seria ideal a utilização racional destes compostos por meio de um controle do seu uso e manuseio visando evitar altas dosagens, aplicações em locais indevidos e lavagens inadequadas das embalagens e equipamentos de aplicação, muitas vezes realizada em margens de rios.¹⁹ Portanto, a contaminação de solos e águas devido ao uso extensivo de pesticidas é um problema que requer pesquisas para sua remediação.²⁰

I.3) Pesticidas no meio ambiente

Os pesticidas além de contaminarem o meio ambiente também colocam em risco a saúde dos trabalhadores rurais que manejam esses compostos durante o preparo, aplicação, armazenamento ou limpeza dos equipamentos de aplicação.²¹ Além disso, não podemos esquecer do risco de ingestão de pesticidas através de água, ar e alimentos contaminados.²² Principalmente em áreas rurais, a elevada exposição aos pesticidas vem se tornando um sério problema.²³

A classe de pesticidas solúveis em água e pouco adsorvidos pelo solo apresentam movimentação rápida através das camadas de solo onde são aplicados, além de não serem rapidamente degradados.²⁴ Portanto, um conhecimento relacionado ao transporte de pesticidas quando aplicados é fundamental para a obtenção dos resultados desejados e amenização dos efeitos prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana. Este processo de movimentação pode ser derivado de alguns fatores como volatilização, lixiviação e escoamento superficial, entre outros.²⁵ A *Figura 1.2* é um exemplo de onde alguns destes processos podem ocorrer após a aplicação dos pesticidas.

Figura I.2: Processos que os pesticidas podem sofrer após aplicação. Adaptada da ref. 26.

A lixiviação e o escoamento superficial são processos de transporte de pesticidas aplicados no meio ambiente que merecem destaque. O escoamento superficial carrega o pesticida adsorvido a partículas de solo erodido ou em solução e favorece a contaminação de águas superficiais. Todavia, a lixiviação carrega as substâncias químicas em solução e favorece a contaminação de águas subterrâneas, como os lençóis freáticos.²⁵ Isto ocorre porque somente parte da quantidade de pesticida aplicado ao solo é utilizado efetivamente para o seu propósito, o restante é distribuído no meio ambiente. Portanto, o que ocorre na prática é uma aplicação de uma quantidade elevada de pesticida para diminuir a perda de substâncias acarretada pelos mecanismos de transporte. Consequentemente, esta aplicação de quantidades elevadas pode levar a danos ao meio ambiente e à saúde humana.²⁷

I.4) Dinâmica dos Pesticidas no solo

A presença de pesticidas no solo se deve fundamentalmente à sua aplicação direta ao solo quando necessário e aos resíduos dos processos de decomposição de pesticidas aplicados nas plantas. Também há a possibilidade de pesticidas atingirem o solo através de restos vegetais que permanecem durante o replantio de cultivos, ou de restos suspensos na atmosfera que podem ser transportados pelo vento ou pela chuva.

Quando o pesticida atinge o solo, é submetido a vários processos que determinam sua dinâmica. Tais processos podem ser agrupados em dois tipos: (i) transporte ou transferência e (ii) transformação. Os processos de transporte ou de transferência são aqueles em que as substâncias são transportadas entre os meios sem que haja transformação química. Já nos casos dos processos de transformação ocorre uma modificação do composto, que pode gerar compostos com toxicidade diferente daquela do composto original. Um exemplo deste tipo de processo é a degradação dos pesticidas.

Figura I.3: Exemplos de processos de transferência e transformação que os pesticidas podem sofrer no solo.

I.4.1) Processos de Transporte ou Transferência

➤ Adsorção – Dessorção

O processo de adsorção se define como o acúmulo de uma substância química na interface, de uma fase líquida ou gasosa, com uma fase sólida sem produzir mudanças na composição desta última. 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. No caso do solo, o processo pode ocorrer tanto nos microporos como nos macroporos. Os processos de adsorção ocorrem mais frequentemente 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, sendo que somente em casos de extrema aridez pode ocorrer um processo de adsorção sólido-gás.²⁸ A solução de solo é a porção aquosa que contem materiais dissolvidos provenientes de processos químicos, bioquímicos e da troca com a biosfera. Este meio transporta as substâncias químicas para as partículas de solo mantendo um contato entre estas e os solutos. Além de fornecer água para o crescimento de plantas, a solução de solo é um meio essencial para o fornecimento de nutrientes para as raízes das plantas. O processo de adsorção se deve à atração entre a superfície do adsorvente, poros do solo, e as moléculas ou íons do adsorvato, no caso o pesticida.

➤ Volatilização

A volatilização ocorre quando o pesticida passa para a fase gasosa e é transportado para outros locais diferentes da aplicação. Este processo ocorre principalmente durante a aplicação dos pesticidas no campo, podendo também afetar a quantidade que irá permanecer na superfície do solo ou das plantas, e em menor proporção à quantidade de produto dissolvida na solução de solo. A taxa de volatilização depende dos seguintes fatores:

- Pressão de vapor e solubilidade do pesticida
- Temperatura, estrutura e porosidade do solo
- Temperatura e velocidade do vento

- Sistemas de irrigação e práticas de cultura
- Grau de adsorção entre o pesticida e o solo

A volatilização é favorecida quando os fatores temperatura, umidade do solo e pressão de vapor do pesticida são elevados. Quanto maior for o grau de adsorção menor será a volatilização.²⁹

➤ Lixiviação

O processo de lixiviação consiste no movimento vertical do pesticida através do solo. Ocorre devido à água proveniente de chuvas e irrigação, podendo reduzir a eficácia biológica do pesticida, além de favorecer a contaminação de águas subterrâneas. O risco desta contaminação ocorrer é determinado pela diferença entre a velocidade de transporte e a degradação da substância através do solo. Quanto maior for a velocidade de transporte do pesticida através do solo, menor será o tempo para sua degradação e consequentemente aumentará o risco de contaminação de águas subterrâneas.

➤ Escoamento

O processo de escoamento ocorre quando a taxa de precipitação ou irrigação supera a taxa de infiltração de água no solo. Os fatores mais importantes que determinam as perdas por escoamento são as condições climáticas, características do solo e do pesticida 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 é maior.

➤ Absorção pelas plantas

A absorção dos pesticidas existentes no solo pelas plantas ocorre através do sistema radicular. A substância penetra nas raízes das plantas junto com a água absorvida por meio de mecanismos similares à absorção de íons inorgânicos. Este movimento depende fundamentalmente da concentração residual do pesticida no solo.

➤ Difusão no solo

A difusão é o processo pelo qual o pesticida se move através do 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 concentrações menores. Os fatores que afetam a difusão dos pesticidas no solo são: temperatura, solubilidade, grau de adsorção do pesticida, quantidade de água e porosidade do solo. Os fatores que apresentam maior influência sobre a difusão de pesticidas no solo são a adsorção, temperatura e umidade do solo. A adsorção é um fator contrário à difusão, pois seu aumento reduz a difusão do pesticida no solo.

I.4.2) Processos de Transformação

➤ Degradação

A degradação é outro processo fundamental para o conhecimento do comportamento dos pesticidas no solo. Os processos de degradação contribuem para a diminuição da quantidade de resíduos químicos no solo, atenuando a contaminação de plantas, águas superficiais e subterrâneas.

A degradação pode ser definida como o processo pelo qual uma substância é transformada estruturalmente por meios químicos, fotoquímicos ou bioquímicos, resultando em produtos como CO₂, H₂O e sais minerais.³⁰

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

➤ Degradação Bioquímica

A degradação bioquímica de um pesticida no solo ocorre através de um conjunto de processos químicos como as reações de oxidação, redução e hidrólise. Dentre estes processos, os mais frequentes são as reações de hidrólise

e de oxidação. Estes tipos de reações podem ser catalisadas por substâncias como as argilas, matéria orgânica e óxido de ferro.³¹

Os fatores biológicos que influenciam na degradação bioquímica são dependentes da quantidade e tipo de microrganismos no solo. A ação destes microrganismos (fungos e bactérias) é dependente das condições que afetam sua sobrevivência. Eles utilizam os pesticidas como fonte de energia, tendo como produtos resultantes CO₂, H₂O, sais minerais e metabólitos dos pesticidas. 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 determinadas substâncias sobre os microrganismos.

A matéria orgânica pode atuar como adsorvente para pesticidas, reduzindo sua biodegradação. No entanto, ela também é um substrato nutritivo para a microflora, o que favorece o aumento da população microbiana e conseqüentemente a uma maior taxa de degradação de pesticidas biodegradáveis.³²

I.4.3) 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. Este conceito é de grande importância na medida do potencial de contaminação de um pesticida, uma vez que o risco de atingirem águas subterrâneas e superficiais é maior estando o pesticida nesta fase. É dependente de vários fatores relacionados ao solo e ao pesticida.

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

➤ Adsorção

Os pesticidas se localizam próximo da superfície do solo, onde a adsorção e a degradação são maiores, sendo que a adsorção ocorre na matéria orgânica e na fração mineral. Quando se movem através das camadas do 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 diminuem 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 influem na mobilidade dos pesticidas em solos são: ionização, solubilidade em água, pressão de vapor e polaridade da substância.

Pesticidas que possuem propriedades anfóteras, alta solubilidade em água e moderado tamanho molecular apresentam alta mobilidade no solo. Já para os casos de pesticidas que possuem baixa mobilidade em água, devido a acidez de camadas de solo e protonação das substâncias, apresentam baixa mobilidade no solo.³³

Normalmente, pesticidas do tipo ácido fraco apresentam alta mobilidade no solo. Propriedades como alta solubilidade em água e carga negativa resultam que esses compostos sejam pouco adsorvidos pelas superfícies dos solos, por isso apresentam alta mobilidade. Somente em solos alcalinos se pode ter uma relativa persistência destes tipos de substâncias.

Nos casos em que os pesticidas possuem propriedades básicas, costumam apresentar mobilidades menores nos solos. Esta mobilidade depende do pH dos solos, sendo maior em condições alcalinas ou neutras e menor em condições em condições ácidas, devido à relação inversa entre adsorção e pH.

Por outro lado, pesticidas não iônicos e com baixa solubilidade em água apresentam baixa mobilidade nas camadas de solo. Entretanto, podem apresentar maior mobilidade se possuírem alta pressão de vapor, que implica em sua perda por volatilização.

➤ Estrutura do Solo

O movimento dos pesticidas através dos solo pode ser produzido por:

- Transporte hidrodinâmico: ocorre através dos macroporos como em pequenas fissuras e canais de raízes, no que é chamado de fluxo preferencial que costuma ser rápido. Este processo é mais rápido nas camadas superficiais do solo
- Transporte por difusão: ocorre através da massa do solo que costuma ser mais lento

Outros fatores que têm influência na mobilidade dos pesticidas no solo são:

- Constituição do solo: tipo e quantidade de matéria orgânica, minerais de argila e óxidos de ferro e alumínio
- pH do solo
- Porosidade

I.5) Herbicidas

I.5.1) Herbicidas Ácidos

Os herbicidas ácidos são amplamente utilizados para o controle de ervas daninhas de folhas largas e outras vegetações. Estes compostos podem ser aplicados no cultivo antes da germinação de sua planta alvo (pré-emergência) ou após que esta já tenha germinado (pós-emergência). Apresentam custo relativamente baixo e mesmo em concentrações baixas têm elevada potência. Após a aplicação, 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 o ácido acético, ácido benzoico, ácido piridino carboxílico, entre outros. Existem principalmente como espécie aniônica no solo, devido ao seu caráter iônico, e apresentam alta mobilidade na maioria dos solos por possuírem baixa capacidade de sorção.³⁴

Os herbicidas ácidos são fabricados como formulações na forma de ácido livre, sais alcalinos (como sais de potássio ou dimetilamina), ésteres, e ainda como combinação de vários herbicidas. Em sua forma salina apresentam maior solubilidade em água do que em formulações na forma de ésteres.³⁵

Os compostos utilizados neste trabalho foram os herbicidas ácidos triclopir, quinclorac e fluroxipir, e estão entre os herbicidas mais utilizados no Brasil. Suas principais propriedades estão apresentadas a seguir assim como suas estruturas moleculares (Figura I.4, I.5 e I.6).¹⁵⁰

➤ Triclopir

- Nome comum: triclopir
- Nome químico: ácido 3,5,6-tricloro-2-piridil-oxiacético
- Modo de ação: seletivo, sistêmico, absorvido por raízes e folhagens, auxina sintética
- Fórmula molecular: $C_7H_4Cl_3NO_3$
- Uso: utilizado no controle de plantas perenes de folhas largas e ervas daninhas em áreas não cultivadas, pastagens, plantações e campos de arroz
- Solubilidade em água: 8100 mg/L
- pKa: 3,97
- Massa Molar: 256,5 g mol⁻¹
- Aplicação: pós-emergência
- Taxa de aplicação: 1,0 – 2,0 kg ha⁻¹ (pastagens)
- Toxicidade: DL₅₀ oral – 630 mg kg⁻¹
- Temperatura de degradação: 208 °C
- Degradação no solo: DT₅₀ médio – 39 dias
- Fabricantes de produtos que o utilizam como ingrediente ativo: AgriGuard, Dow AgroSciences, Headland, Nomix Environ, Nufarm UK, Scotts
- Formulações comerciais: Blaster T®, Doxstar®, Grazon®, Garlon®

Figura I.4: Representação estrutural do herbicida triclopir.

➤ Quinclorac

- Nome comum: quinclorac
- Nome químico: ácido 3,7-dicloro-8-quinolino-carboxílico
- Modo de ação: seletivo, rapidamente absorvido pelas folhagens, auxina sintética
- Fórmula molecular: $C_{10}H_5Cl_2NO_2$
- Uso: utilizado no controle de ervas daninhas em plantações de arroz
- Solubilidade em água: 64 mg/L
- pKa: 4,34
- Massa Molar: 242,06 g mol⁻¹
- Aplicação: pré e pós-emergência
- Taxa de aplicação: 0,25 – 0,75 kg ha⁻¹
- Toxicidade: DL₅₀ oral – 2680 mg kg⁻¹
- Degradação no solo: DT₅₀ médio – 450 dias
- Fabricantes de produtos que o utilizam como ingrediente ativo: NuFarm, BASF, FCC
- Formulações comerciais: Basagran Pi®, Pilarfast®, Facet-P®, Paramount®

Figura I.5: Representação estrutural do herbicida quinclorac.

➤ Fluroxipir

- Nome comum: fluroxipir
- Nome químico: ácido 4-amino-3,5-dicloro-6-fluoro-2-piridiloxiacético
- Modo de ação: seletivo, absorção foliar, auxina sintética
- Fórmula molecular: $C_7H_5Cl_2FN_2O_3$
- Uso: utilizado no controle de ervas daninhas de folhas largas em culturas de grãos, pastagens, pomares e plantações
- Solubilidade em água: 5700mg/L
- pKa: 2,94
- Massa Molar: 255,03 g mol⁻¹
- Aplicação: pós-emergência
- Taxa de aplicação: 0,3 – 0,6 kg ha⁻¹
- Toxicidade: DL₅₀ oral – 2405 mg kg⁻¹
- Degradação no solo: DT₅₀ médio – 13,1 dias
- Temperatura de degradação: 360 °C
- Fabricantes de produtos que o utilizam como ingrediente ativo: AgriGuard, Dow AgroSciences, DuPont, Nufarm UK, Makhteshim-Agan
- Formulações comerciais: Bastion T[®], Cabadex[®], Doxstar[®], Forefront[®], Galaxy[®], GL184[®], Starane[®], Tomahawk[®]

Figura I.6: Representação estrutural do herbicida fluroxipir.

I.6) Tratamento e Remediação da Contaminação causada por Pesticidas

Atualmente, um dos principais problemas relacionados ao meio ambiente é a contaminação especialmente das águas. As diversas atividades humanas no setores industrial e agrícola são as principais causas de contaminação dos ambientes. Estas contaminações se dão através da adição de compostos químicos ao meio ambiente como metais pesados, pesticidas, fertilizantes, tensoativos, clorofenóis, nitrofenóis, e outros compostos que atingem o solo e águas superficiais e subterrâneas.

É necessário um rigoroso controle na aplicação e eliminação de pesticidas devido ao risco de contaminação de solos e águas, principalmente quando são utilizadas para o consumo humano. Atualmente, muitos cientistas se dedicam a resolução deste problema, tanto com respeito a detecção destes compostos quanto a sua eliminação. Este problema se agrava conforme são descobertas informações sobre os riscos à saúde humana de exposições prolongadas a estes compostos, mesmo em baixas concentrações. As estratégias de remediação podem atuar em dois níveis:

- Técnicas de prevenção mediante a utilização de produtos e formulações que apresentem propriedades de liberação controlada
- Tratamento de solo e água contaminados mediante a utilização de técnicas de limpeza e descontaminação

Os pesticidas são necessários para combater as pragas e enfermidades que atacam os cultivos, que cada vez mais devem melhorar sua produção para atender à crescente demanda da população, porém representam um grave problema de contaminação do meio ambiente se não utilizados com controle.

I.6.1) Liberação Controlada de Pesticidas

Nos últimos anos, tem aumentado o interesse em 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 atingir o organismo alvo, assegurando assim o controle da praga. Além disso, as formulações existentes são suficientemente lábeis para que o pesticida seja liberado o mais rapidamente possível. O processo de adsorção natural pela matriz do solo contribui para diminuir as perdas dos pesticidas. Este processo é superficial e é seguido de um processo de difusão lenta do pesticida nos agregados do solo. Porém, se chuvas ocorrerem próximas aos períodos de aplicação destes compostos, a maioria deles irá se mover livremente na solução de solo sem entrar em contato com os sítios de adsorção.³⁶

Uma contribuição importante no sentido de minimizar as perdas de pesticidas devido ao transporte, reduzindo a contaminação ambiental, seria se os pesticidas pudessem estar incorporados em matrizes que apresentem propriedades de liberação lenta destes compostos. A aplicação de formulações com esta propriedade também diminuiria a exposição de trabalhadores aos pesticidas, reduzindo o risco à saúde. Nestas formulações, somente uma parte do ingrediente ativo está imediatamente disponível. O restante da quantidade dos pesticidas estaria encapsulada em uma matriz inerte. Através da aplicação destes materiais, o pesticida seria liberado lentamente durante um período de tempo. Os pesticidas encapsulados na matriz são menos expostos a perdas no meio ambiente.

A maioria dos estudos relacionados com a liberação controlada de herbicidas empregam substâncias pouco solúveis em água.³⁷ Alguns herbicidas ácidos como o Dicamba (Ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzóico), 2,4-D (ácido diclorofenoxiacético) e Picloram (ácido 4-amino-3,5,6-tricloropiridino-2-carboxílico) já foram encapsulados em amido e demonstraram ação sustentada com o tempo, porém sem o monitoramento das quantidades liberadas destes compostos.³⁸ O interesse pela utilização de compostos naturais como as argilas como possíveis portadores de complexos para a liberação controlada têm aumentado.³⁹ A liberação em água e no solo de alguns herbicidas encapsulados em complexos de argila e combinações de argilas e polímeros foi estudada e

demonstraram que a liberação era dependente das propriedades dos herbicidas e da composição da matriz utilizada para a liberação.⁴⁰

O primeiro estudo publicado que utilizou Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL), que são compostos do tipo argilas aniônicas, como suporte para a liberação controlada de pesticidas foi realizado por Meng e colaboradores⁴¹ no ano de 2005. Foi intercalado o herbicida glifosato em HDL do sistema Mg-Al e seus resultados demonstraram o potencial que estes materiais apresentam para a liberação controlada destes tipos de compostos.

Outro estudo de grande importância para a área foi realizado por Cardoso e colaboradores⁴², no qual foi estudado a incorporação dos herbicidas 2,4-D, MCPA e picloram em HDL. Seus resultados demonstraram claramente que os herbicidas intercalados nas matrizes de HDL eram liberados lentamente para a solução e também diminuía a lixiviação em solos.

Entretanto, a quantidade de informações relacionadas a incorporação de herbicidas em matrizes para a liberação controlada destes compostos ainda é muito pequena, principalmente quando se leva em consideração o grande número de substâncias existentes que são utilizadas e a descoberta de novos compostos. Não há informações de estudos na literatura da incorporação dos herbicidas ácidos triclopir, quinclorac, fluroxipir em matrizes de liberação lenta. Por isso, cada vez mais é necessário que estudos de impacto ambiental e métodos alternativos de aplicação dos pesticidas que estão sendo utilizados no meio ambiente.

I.6.2) Tratamento de águas contaminadas

Pesquisas focadas no desenvolvimento de métodos eficazes para a monitoração e eliminação de pesticidas do solo e água utilizando processos de degradação e retenção estão sendo realizadas.¹⁴

Vários processos para o tratamento de águas têm sido estudados quanto à sua eficiência na remoção de herbicidas presentes em amostras de água. Alguns destes processos são:

- Degradação anaeróbica
- Degradação eletroquímica por reações foto-Fenton
- Adsorção em carvão ativado
- Adsorção em argilas
- Sorção em HDL

A degradação anaeróbica de herbicidas utilizando cultura mista de microrganismos foi estudada e demonstrou que é dependente da quantidade do composto e que um elevado conteúdo orgânico nos efluentes pode reduzir a taxa de degradação.⁴³

O processo foto-Fenton é baseado na geração de radicais hidroxila através da 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 pesticidas.^{44,45}

O processo de adsorção é um dos métodos mais conhecidos e utilizados na remoção de compostos químicos tóxicos presentes em águas contaminadas. O carvão ativado é o material adsorvente mais amplamente utilizado para este propósito devido à sua eficiência e viabilidade econômica. E remoção de vários pesticidas por meio de adsorção em carvão ativado já foi estudada.⁴⁶

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. Porém, sua capacidade de sorção para moléculas orgânicas é pequena para compostos muito 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 em sua superfície. Estes materiais são fortemente hidratados na presença de água, resultando em meio hidrofílico na superfície da argila. O tratamento destas argilas com reagentes pode aumentar sua capacidade de sorção. Assim, os cátions orgânicos podem ser trocados por íons metálicos na

superfície, sendo estes cátions liberados para a solução. Também pode ocorrer a troca iônica com os cátions presentes entre as lamelas do material.⁴⁷ A remoção de pesticidas presentes em águas contaminadas utilizando argilas e argilominerais já foi estudada.⁴⁸⁻⁵⁰

I.7) Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL)

I.7.1) Características gerais

Nas últimas décadas, os hidróxidos duplos lamelares têm sido estudados pelo potencial de aplicação em diversas áreas como catálise, troca-iônica e sensores eletroquímicos.⁵¹⁻⁵⁹ Estes materiais costumam ser chamados de várias formas, entre elas estão compostos do tipo de a hidrotalcita, argilas aniônicas e hidróxidos metálicos mistos.

A mineralogia reporta minerais da classe das argilas aniônicas desde o início do século passado. Os principais relatos datam de 1926 (Kurnakov e Chernykh); 1930 (Aminoff e Broomè); 1933 (Read e Dixon) e 1941 (FrondeU). Entretanto, o primeiro relato que trata da existência desses materiais ocorreu na Suécia em 1842, com a descoberta de um mineral branco que podia ser facilmente macerado resultando em um pó semelhante ao talco, daí o nome hidrotalcita. Ao mesmo tempo outro hidroxicarbonato foi descoberto, um misto de magnésio e ferro, e foi chamado de piroaurita. Mais tarde descobriu-se que a piroaurita tinha estrutura semelhante a da hidrotalcita.^{60,61}

A primeira síntese dos compostos do tipo da hidrotalcita foi realizada em 1942 por Feitknecht. Ele os chamou de estruturas em dupla camada. Entretanto, longo tempo se passou até que fosse publicada a estrutura real da hidrotalcita, pelo fato destes materiais apresentarem propriedade não estequiométrica e da dificuldade para a obtenção de cristais suficientemente grandes para o estudo em monocristal.

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) são materiais relativamente fáceis de obter em escala laboratorial, sendo também encontrados na natureza em

depósitos salinos, não sendo necessárias altas condições de temperatura e pressão para a sua obtenção. Entretanto, são minerais pouco abundantes na natureza, sendo o mais comum a hidrotalcita, que é um hidróxido duplo lamelar de magnésio e alumínio, contendo carbonato intercalado em seu domínio interlamelar.

A fórmula geral utilizada para representar os hidróxidos duplos lamelares é:

Onde:

- M^{II} representa um cátion divalente;
- M^{III} representa um cátion trivalente;
- A^{m-} representa o ânion intercalado com carga m-.

Esta fórmula pode ser simplificada e representada por:

Os HDL apresentam estrutura bidimensionalmente organizadas e poros flexíveis como os argilominerías. São compostos derivados estruturais da brucita ($Mg(OH)_2$), cuja estrutura é formada por lamelas onde os íons Mg^{2+} são coordenados octaédricamente por íons hidroxila, com os octaedros compartilhando arestas para formar camadas planares, que interagem entre si por ligações de hidrogênio, como representado na *Figura I.7*.

Figura I.7: Representação esquemática de uma lamela de brucita.

A substituição isomórfica de cátions metálicos bivalentes por cátions metálicos trivalentes nos sítios octaedros, da estrutura da brucita, resulta em uma carga residual positiva nas camadas, que para ser neutralizada necessita de

ânions interlamelares juntamente com moléculas de água, que ajudam no empilhamento das camadas. Deste modo, espécies inseridas nos espaços interlamelares podem adquirir estabilidade extra através de interações eletrostáticas. Uma representação esquemática da estrutura dos HDL é apresentada na *Figura 1.8*. Uma enorme variedade de ânions, orgânicos ou inorgânicos, pode ocupar o domínio interlamelar dos HDL.

Este tipo de estrutura organizada em camadas carregadas positivamente neutralizadas por ânions é comum a todos os hidróxidos duplos lamelares.²² O sistema cristalino dos HDL é geralmente o sistema hexagonal, sendo que sistemas ortorrômbicos são encontrados para os casos em que a proporção M^{II}/M^{III} é igual a 1.

Figura I.8: Representação esquemática das estruturas dos HDL.⁶³

A análise por difração de raios-X no pó resulta em difratogramas com padrões característicos, apresentando reflexões (00ℓ) relacionadas com o empilhamento das camadas, reflexões $(hk0)$ associadas à organização da estrutura no interior das lamelas e reflexões $(0k\ell)$ relacionadas com a ordenação de uma lamela em relação à outra. Conforme a ordenação do empilhamento no

sistema hexagonal são possíveis três polítipos: 3R, com distância interlamelar igual a $c/3$, encontrados na maioria dos HDL naturais ou sintéticos; 2H, com distância interlamelar igual a $c/2$, mais raro e associado à formação em altas temperaturas e pressões e 1H, com distância interlamelar igual a c , bastante raro e associado a HDL altamente hidratados, freqüentemente intercalados com ânion sulfato ($d = 11 \text{ \AA}$).^{63,64} A *Figura I.9* ilustra a diferença entre os polítipos apresentados.

Figura I.9: Representação esquemática dos polítipos obtidos para os HDL.

Um HDL com simetria 3R apresenta espaçamento basal (d) sendo a soma da espessura da camada com o tamanho do ânion interlamelar. Dependendo da composição dos cátions, a espessura da camada pode variar em uma faixa de 4,5 a 4,8 $\text{\AA}$. A distância interlamelar depende da dimensão, da orientação dos ânions entre as camadas, da hidratação e da interação entre os mesmos. Para as simetrias do tipo 1H ou 2H, o resultado da soma da espessura da lamela com o tamanho do ânion interlamelar é menor que o espaçamento basal obtido. Feitknecht atribui este fato à presença de moléculas de água entre o ânion e a lamela.⁶⁵

Um número grande de HDL naturais e sintéticos contendo vários cátions metálicos tem sido estudados. A *Tabela I.4* apresenta alguns dos HDL mais comumente encontrados.⁶⁶ Os cátions metálicos que formam as lamelas devem apresentar um raio iônico na faixa de 0,50 a 0,74 $\text{\AA}$ e ter coordenação octaédrica. Íons como o Be^{2+} são muito pequenos para coordenação octaédrica, ao passo que, íons como o Ba^{2+} são muito grandes.^{67,68} Usualmente os cátions metálicos

bivalentes que são utilizados são Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} ou Fe^{2+} e os cátions metálicos trivalentes são Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} ou Ni^{3+} .

Tabela I.4: Resumos dos HDL mais comumente encontrados na literatura⁶⁶

M^{2+}	M^{3+}	Ânion Interlamelar	Composição Química
Ca	Al	CO_3	$[\text{Ca}_{0,66}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,17} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Ca	Al	NO_3	$[\text{Ca}_{0,66}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_{0,33} \cdot 0,66\text{H}_2\text{O}$
Ca	Al	OH	$[\text{Ca}_{0,66}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2](\text{OH})_{0,33} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Cd	Al	CO_3	$[\text{Cd}_{0,67}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_{1,67}](\text{CO}_3)_{0,33} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
Cd	Al	NO_3	$[\text{Cd}_{0,67}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_{1,67}](\text{NO}_3)_{0,67} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
Co	Al	Cl	$[\text{Co}_{0,66}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0,33} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Co	Al	OH	$[\text{Co}_{0,75}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2](\text{OH})_{0,13} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Cu	Al	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$[\text{Cu}_{0,75}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,33} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Cu	Cr	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,4-(CO}_2)_2$	$[\text{Cu}_{0,6}\text{Cr}_{0,4}(\text{OH})_2][\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,4-(CO}_2)_2]_{0,2} \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$
Cu	Cr	Cl	$[\text{Cu}_{0,69}\text{Cr}_{0,31}(\text{OH})_2]\text{Cl}_{0,31} \cdot 0,61\text{H}_2\text{O}$
Cu	Cr	Dodecil Sulfato	$[\text{Cu}_{0,66}\text{Cr}_{0,33}(\text{OH})_2](\text{DS})_{0,33} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Li	Al	BR	$[\text{Li}_{0,33}\text{Al}_{0,66}(\text{OH})_2]\text{Br}_{0,66} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Li	Al	Cl	$[\text{Li}_{0,33}\text{Al}_{0,66}(\text{OH})_2]\text{Cl}_{0,66} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Li	Al	Cl (romboédrico)	$[\text{Li}_{0,33}\text{Al}_{0,66}(\text{OH})_2]\text{Cl}_{0,66} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Li	Al	CO_3	$[\text{Li}_{0,33}\text{Al}_{0,66}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Li	Al	NO_3	$[\text{Li}_{0,33}\text{Al}_{0,66}(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_{0,33} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Li	Al	OH	$[\text{Li}_{0,33}\text{Al}_{0,66}(\text{OH})_2](\text{OH})_{0,33} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Li	Al	$\text{SiO}(\text{OH})_3$	$[\text{Li}_{0,33}\text{Al}_{0,66}(\text{OH})_2][(\text{OH})_3\text{SiO}]_{0,33} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Li	Al	SO_4	$[\text{Li}_{0,33}\text{Al}_{0,66}(\text{OH})_2](\text{SO}_4)_{0,17} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Mg	Al	Cl	$[\text{Mg}_{0,66}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2]\text{Cl}_{0,33} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Mg	Al	ClO_4	$[\text{Mg}_{0,75}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2](\text{ClO}_4)_{0,18}(\text{CO}_3)_{0,018} \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$
Mg	Al	CO_3	$[\text{Mg}_{0,66}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,17} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Mg	Al	$\text{Fe}(\text{CN})_6$	$[\text{Mg}_{0,74}\text{Al}_{0,26}(\text{OH})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,067}(\text{CO}_3)_{0,002} \cdot 1,05\text{H}_2\text{O}$
Mg	Al	NO_3	$[\text{Mg}_{0,66}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_{0,33} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Mg	Al	$\text{SiO}(\text{OH})_3$	$[\text{Mg}_{0,75}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2][(\text{OH})_3\text{SiO}]_{0,25} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Mg	Cr	CO_3	$[\text{Mg}_{0,71}\text{Cr}_{0,29}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,145} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
Mg	Cr	$\text{Fe}(\text{CN})_6$	$[\text{Mg}_{0,56}\text{Cr}_{0,44}(\text{OH})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,15} \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$
Mg	Cr	Oxalato	$[\text{Mg}_{0,61}\text{Cr}_{0,39}(\text{OH})_2](\text{C}_2\text{O}_4)_{0,0975} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
Mg	Fe	CO_3	$[\text{Mg}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,125} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
Mg	Al, Fe	CO_3	$[\text{Mg}_{0,74}\text{Fe}_{0,11}\text{Al}_{0,15}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,13} \cdot 0,70\text{H}_2\text{O}$
Mg, Pd	Al	CO_3	Raios Atômicos 66 : 5 : 29
Mg, Pt	Al	CO_3	Raios Atômicos 67 : 4 : 29
Mg	Al, Rh	CO_3	Raios Atômicos 71 : 24 : 5
Mg	Al, Ir	CO_3	Raios Atômicos 71 : 24 : 5
Mg	Al, Ru	CO_3	Raios Atômicos 71 : 24 : 5
Mg	Al, Zr	CO_3	Raios Atômicos 3 : 0,52 : 0,50
Mg	V	CO_3	$[\text{Mg}_{0,52}\text{V}_{0,48}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,24} \cdot 0,86\text{H}_2\text{O}$
Mn	Al	Cl	$[\text{Mn}_{0,66}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2]\text{Cl}_{0,33} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Ni	Al	Cl	$[\text{Ni}_{0,75}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2]\text{Cl}_{0,25} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Ni	Al	CO ₃	[Ni _{0,75} Al _{0,25} (OH) ₂](CO ₃) _{0,125} . <i>n</i> H ₂ O
Ni	Al	NO ₃	[Ni _{0,67} Al _{0,33} (OH) ₂](NO ₃) _{0,20} (CO ₃) _{0,066} . 0,7H ₂ O
Ni	Co	CO ₃	[Ni _{0,75} Co _{0,25} (OH) ₂](CO ₃) _{0,125} . 0,38H ₂ O
Ni	Fe	CO ₃	[Ni _{0,75} Fe _{0,25} (OH) ₂](CO ₃) _{0,125} . 0,38H ₂ O
Ni	Fe	SO ₄	[Ni _{0,7} Fe _{0,3} (OH) ₂](SO ₄) _{0,17} . <i>n</i> H ₂ O
Ni	V	CO ₃	[Ni _{0,82} V _{0,18} (OH) ₂](CO ₃) _{0,09} . 0,96H ₂ O
Ni, Cu	Al	CO ₃	[Ni _{0,30} Cu _{0,38} Al _{0,32} (OH) ₂](CO ₃) _{0,16} . 1,23H ₂ O
Zn	Al	Cl	[Zn _{0,66} Al _{0,33} (OH) ₂]Cl _{0,33} . 0,66H ₂ O
Zn	Al	CO ₃	[Zn _{0,75} Al _{0,25} (OH) ₂](CO ₃) _{0,13} . <i>n</i> H ₂ O
Zn	Al	NO ₃	[Zn _{0,66} Al _{0,33} (OH) ₂](NO ₃) _{0,33} . 0,66H ₂ O
Zn	Cr	BR	[Zn _{0,66} Cr _{0,33} (OH) ₂]Br _{0,33} . 0,66H ₂ O
Zn	Cr	Cl	[Zn _{0,66} Cr _{0,34} (OH) ₂]Cl _{0,34} . 0,71H ₂ O
Zn	Cr	ClO ₄	[Zn _{0,66} Cr _{0,34} (OH) ₂](ClO ₄) _{0,33} . 0,66H ₂ O
Zn	Cr	F	[Zn _{0,66} Cr _{0,33} (OH) ₂]F _{0,33} . 0,66H ₂ O
Zn	Cr	HPO ₄	[Zn _{0,66} Cr _{0,33} (OH) ₂](HPO ₄) _{0,17} . 0,66H ₂ O
Zn	Cr	I	[Zn _{0,66} Cr _{0,33} (OH) ₂]I _{0,33} . 0,66H ₂ O
Zn	Cr	NO ₃	[Zn _{0,66} Cr _{0,33} (OH) ₂](NO ₃) _{0,33} . 0,66H ₂ O
Zn	Cr	SO ₄	[Zn _{0,66} Cr _{0,33} (OH) ₂](SO ₄) _{0,17} . 0,66H ₂ O
Zn	Cr	n-C _a H _{2a+1} SO ₄	[Zn _{0,66} Cr _{0,33} (OH) ₂](n-C _a H _{2a+1} SO ₄) _{0,33} . 0,66H ₂ O

Os HDL apresentam razão entre os cátions metálicos (M^{II}/M^{III}) variando entre um valor de 1 a 6, correspondendo a variação do parâmetro x ($x = M^{III}/(M^{II}+M^{III})$) de $0,14 \leq x \leq 0,5$, entretanto só existem fases puras para $0,2 \leq x \leq 0,33$. Em HDL como os de Mg e Al formados com valores de x menores que 0,33, os octaedros de Al não são vizinhos. Quando o valor de x aumenta, ocorre um aumento no número de octaedros de Al vizinhos, conduzindo à formação de $Al(OH)_3$. Do mesmo modo, baixos valores de x produzem uma alta densidade nos octaedros de Mg das lamelas do HDL, que atuam como um núcleo para a formação de $Mg(OH)_2$. A razão entre os cátions metálicos determina a densidade de carga da lamela do HDL e tem influência sobre propriedades como organização estrutural e capacidade de troca iônica. Uma redução nesta razão resulta num aumento da densidade de carga da lamela e, conseqüentemente, a intercalação de uma quantidade relativamente maior de ânions, uma vez que para cada cátion trivalente tem-se na intercamada uma quantidade equivalente (em termos de cargas) de ânions.

Todos os íons metálicos bivalentes desde o Mg^{2+} ao Mn^{2+} , com exceção do Cu^{2+} , formam compostos do tipo da hidrotalcita. O Cu^{2+} somente forma

compostos deste tipo na presença de outros metais bivalentes possuindo o efeito Jahn-Teller. Este efeito leva a formação de octaedros distorcidos mais favorecidos energeticamente quando a razão do Cu^{2+} para o outro íon metálico é maior do que 1. Todos os íons metálicos trivalentes formam compostos do tipo da hidrotalcita, com exceção do Ti^{3+} , devido à instabilidade deste estado de oxidação.^{69,70}

A região interlamelar também contém moléculas de água e é altamente desordenada. A quantidade de água presente nessa região é determinada por fatores como a natureza dos ânions intercalados, a pressão de vapor da água e a temperatura. As moléculas de água são ligadas a ambas as camadas dos hidróxidos dos metais e aos ânions interlamelares através de ligações de hidrogênio. O conceito de que essas ligações de hidrogênio estão se quebrando e reformando continuamente e que as moléculas de água estão em um estado de fluxo contínuo é suportado por experimentos de RMN. Desta forma, a natureza exata da região interlamelar é extremamente complexa.⁷¹⁻⁸¹

Os ânions que podem ser intercalados, compensando a carga residual positiva das lamelas dos HDL, são muito variados e sua natureza é quase ilimitada. Porém, não é fácil a obtenção de tais materiais de forma pura e cristalina. Principalmente pelo fato de ser difícil evitar a contaminação de carbonato proveniente da atmosfera quando são preparados ânions diferentes deste.⁸² Isto se deve a capacidade do ânion a ser intercalado de estabilizar a estrutura lamelar. Quanto maior esta capacidade mais facilmente o HDL se formará. Ânions inorgânicos simples seguem a seguinte sequência como estabilizadores da estrutura, e consequentemente facilidade de intercalação lamelar:

A estrutura dos HDL é altamente influenciada pela natureza (tamanho, carga, geometria) e a distribuição (orientação em relação às lamelas) dos ânions intercalados, determinando o espaçamento interlamelar.^{83,84}

A relação abaixo apresenta alguns ânions que já foram intercalados:

- Ânions inorgânicos: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , $(ClO_4)^-$, $(NO_3)^-$, $(ClO_3)^-$, $(IO_3)^-$, OH^- , $(CO_3)^-$, $(SO_4)^-$, $(S_2O_3)^{2-}$, $(WO_4)^{2-}$, $(CrO_4)^{2-}$;
- Ânions complexos: $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[SiO(OH)_3]^-$;
- Ânions organo-inorgânicos: sulfatos, sulfonatos, fosfonatos;
- Carboxilatos: tereftalato, benzoato, ânions de ácidos graxos;
- Polímeros aniônicos: poli(acrilato), poli(acrilonitrila), poli(estireno-sulfonato);
- Macrociclos: ftalocianinas e porfirinas;
- Biomoléculas: peptídeos, ATP;
- Compostos lamelares: $(Mg_2Al(OH)_6)^{6+} \cdot [Mg_3(OH)_2/Si_3AlO_{10}]^-$.

Os HDL não apresentam propriedades de expansão interlamelar para intercalar moléculas neutras e grandes quantidades de água, devido à forte interação eletrostática entre as lamelas e os ânions interlamelares.⁸⁵ A inserção de moléculas polares é possível, quando as lamelas são separadas por ânions volumosos intercalados, como o composto $Zn_2Cr(OH)_6(C_{12}H_{25}SO_4) \cdot 12H_2O$, com espaçamento basal de 26,15 Å, que expande este espaçamento para 44,9 Å em presença de $C_{16}H_{33}OH$.⁸⁶ No caso de tensoativos aniônicos, a orientação do ânion ocorre de modo que a cabeça polar fique próxima da lamela e a calda apolar, voltada para o interior do domínio interlamelar gerando uma região hidrofóbica na intercamada.⁸⁴ Existe ainda na literatura uma revisão que trata da presença de sais neutros como $MgSO_4$, $NiSO_4$ e Na_2SO_4 , em argilas aniônicas naturais.⁸⁵

1.7.2) Síntese dos Hidróxidos Duplos Lamelares

Desde o primeiro trabalho⁸⁷, publicado em 1942, vários métodos foram desenvolvidos e vêm sendo empregados na síntese de HDL. Apesar de serem raros na natureza, a preparação de HDL em escala laboratorial ou industrial é relativamente simples e economicamente viável. Os métodos de síntese de HDL podem ser escolhidos em função da composição requerida e classificados em duas categorias:

- **Métodos diretos:** método sal-base, método sal-óxido, síntese hidrotérmica, hidrólise induzida, síntese eletroquímica, método sol-gel;^{88,89}
- **Métodos indiretos:** método de troca iônica em solução, troca iônica em meio ácido, troca iônica por regeneração de material calcinado e troca aniônica por substituição em fase dupla.⁹⁰⁻⁹³

➤ *Métodos de Síntese Direta*

O método do *sal-base* ou *coprecipitação* é o mais utilizado na síntese de HDL. Este consiste na precipitação simultânea do hidróxido de dois ou mais cátions metálicos di e trivalentes. Pode ser empregado de duas maneiras diferentes: coprecipitação a pH variável (crescente ou decrescente) e coprecipitação a pH constante.⁹⁴

O método de *coprecipitação a pH crescente*, menos utilizado, consiste na titulação de uma solução alcalina (NaOH e/ou Na₂CO₃) contendo o ânion a ser intercalado sobre uma solução de sais dos cátions. Sua desvantagem é a dificuldade em se obter HDL puros.⁹⁴ Na *coprecipitação a pH decrescente*, uma solução contendo os sais dos cátions é adicionada sobre outra, contendo base e o ânion a ser intercalado. É um método simples que apresenta ótimos resultados, principalmente na síntese de HDL contendo ânions simples como carbonato.

Dentre todos os métodos de síntese direta, a *coprecipitação a pH constante* é o mais utilizado para preparar HDL, quando se faz necessário um bom controle das condições de síntese. Consiste na adição de uma solução contendo sais dos cátions sobre uma solução contendo o ânion a ser intercalado, onde o pH é mantido constante pela adição concomitante de uma solução de NaOH ou KOH. Esse método permite a obtenção de condições ótimas para a síntese de materiais cristalinos e fases puras.

Para se obter um material mais bem ordenado, é importante controlar variáveis como: concentração, velocidade de adição, grau de agitação, o pH final da suspensão obtida (método de pH variável), o pH durante a adição (método de pH constante) e a temperatura durante a síntese. Na maioria dos casos, a

coprecipitação é feita à temperatura ambiente (inferior a 303 K). A adição é normalmente realizada sob forte agitação.

Muitas vezes, a otimização dos métodos de síntese não basta para a obtenção de HDL bem ordenados e com boa pureza de fase. O tratamento hidrotérmico (TH) é normalmente empregado para melhorar a organização estrutural do precipitado. Para isto, logo após a precipitação, o sólido é lavado para retirada dos precursores não reagidos e outros possíveis contaminantes. Em seguida, é suspenso novamente em água deionizada (ou em uma solução concentrada do ânion de interesse) e colocado em um reator, onde é mantido sobre temperatura e pressão controladas.⁹⁵ Na maioria dos casos, o tratamento hidrotérmico, na presença do vapor de água, aumenta muito a organização estrutural do HDL, desde que a temperatura de decomposição do material intercalado não seja atingida.

Miyata e colaboradores estudaram o efeito do tratamento hidrotérmico em HDL do sistema [Mg-Al-CO₃]. Os resultados indicaram um aumento no tamanho dos cristais com o aumento da temperatura e tempo de tratamento.⁹⁴

O método do sal-óxido⁹⁶ consiste na reação entre uma suspensão formada pelo óxido do metal divalente que é titulada com uma solução de um sal formado pelo ânion que se deseja intercalar e o cátion trivalente, mantendo-se o pH levemente ácido (entre 5 e 6), propiciando a hidrólise lenta do óxido do cátion bivalente. Apresenta excelentes resultados, porém algumas limitações o tornam restrito a poucas combinações de cátions e ânions, sendo impossível a síntese de HDL contendo carbonato, hidroxila ou carboxilatos intercalados por este método.

Na síntese hidrotérmica, os cátions di e trivalentes, na forma de seus óxidos, são suspensos em água e sobre essa suspensão é adicionada uma solução do ácido, cuja base conjugada é o ânion que se pretende intercalar. Essa reação é realizada sempre em altas pressões e temperaturas. Apesar de ser um método eficiente, é pouco utilizado, pois existem métodos mais simples com resultados semelhantes. Sua principal vantagem é evitar a presença de sais.^{97,98}

Na *hidrólise induzida*⁹⁹, a síntese é realizada com uma solução do cátion que precipita em pH mais baixo (normalmente M^{III}) e elevando-se o pH até um valor pouco abaixo (0,2 unidades) daquele em que o outro cátion precipitaria formando hidróxido. Então, uma solução contendo o M^{II} é adicionada. A hidrólise, com a incorporação do cátion M^{III} à estrutura do hidróxido ocorre lentamente, provocando uma redução no pH, que é corrigido pela adição de NaOH ou KOH até ficar constante. As principais desvantagens são: baixa organização estrutural dos materiais obtidos, longo tempo de síntese e a presença de impurezas.

No método de *síntese eletroquímica*, um eletrodo de níquel metálico (ou platina) é colocado em uma solução contendo nitrato de níquel e nitrato do metal trivalente. O nitrato é reduzido, formando hidroxila e precipitando o hidróxido duplo lamelar na superfície deste eletrodo. Os HDL assim obtidos não são de boa qualidade, principalmente quanto à organização estrutural, porém existe a possibilidade de aplicação posterior do eletrodo formado.^{100,101}

No método *sol-gel*, ocorre a reação de uma solução alcoólica de etóxido de magnésio dissolvida em HCl com uma solução contendo tri-sec-butóxido de alumínio. A mistura é aquecida em refluxo e agitada até formação do gel. Os materiais preparados por este método têm tamanho de poro controlado e elevada área superficial específica, sendo o único método, diferente da coprecipitação, utilizado industrialmente para síntese de HDL, pois tem a vantagem de produzir materiais mais puros.^{102,103}

➤ *Métodos de Síntese Indireta*

A estrutura dos HDL, baseada no empilhamento, por atração eletrostática de camadas positivamente carregadas com ânions hidratados intercalados, torna favorável a difusão dos ânions. Essa característica tem sido amplamente utilizada na síntese de HDL, pela substituição do ânion interlamelar de um precursor previamente preparado. Tal substituição pode ser realizada de diferentes maneiras e envolve a capacidade do ânion para estabilizar a estrutura lamelar. Os métodos indiretos são particularmente úteis na intercalação de ânions que apresentam tendência a formar sais insolúveis ou complexar com os cátions di

ou trivalente, ou ainda quando o ânion a ser intercalado não é estável na faixa de pH ideal para a precipitação do HDL. A equação geral que representa este equilíbrio é:

Baseado na mobilidade do ânion interlamelar, através da competição entre o ânion a ser intercalado e aquele do precursor, o método de *troca aniônica em solução* se utiliza de um HDL precursor (intercalado com ânions cloreto ou nitrato) que é suspenso em uma solução concentrada ($\geq 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) do ânion de interesse. O ânion substituinte deve apresentar maior capacidade de estabilização da lamela e estar em maior proporção que o ânion do material precursor, deslocando o equilíbrio no sentido da troca. A principal desvantagem é a baixa eficiência de troca e a existência de impurezas resultantes do precursor.¹⁰⁴

O método de *troca aniônica em meio ácido* é baseado no deslocamento de equilíbrio causado pela reação do ânion interlamelar com ácido. Para isto é necessário suspender o HDL precursor e adicionar sobre esta suspensão uma solução do ácido cuja base conjugada deseja-se intercalar. O pH da solução do ácido deve ser suficientemente baixo para protonar o ânion e substituí-lo, mas não para destruir a estrutura das lamelas, sendo que o precursor deve ter ânions suscetíveis a ataque ácido (carbonato ou carboxilato). Esse método é muito eficiente, entretanto o ataque ácido pode provocar destruição parcial das lamelas.¹⁰⁵

A *troca aniônica por regeneração de um precursor calcinado* requer a preparação de um HDL contendo carbonato que deve submeter-se a um tratamento térmico (calcinação), em temperatura adequada (determinada por análise termogravimétrica), de modo a produzir um óxi-hidróxido. Os HDL do sistema [Mg-Al-CO₃] normalmente são calcinados à temperatura 773 K durante 4 horas. Outros ânions também poderiam ser empregados como o Cl⁻ e o NO₃⁻, entretanto o uso do CO₃²⁻ é justificado pelo fato deste se decompor em temperaturas mais baixas e o gás resultante da decomposição não ser oxidante,

como o gás Cl_2 ou gás NO_2 . O processo ocorre devido à propriedade chamada “efeito memória” características de alguns HDL.¹⁰⁶ O oxi-hidróxido duplo obtido é então colocado em contato com uma solução do ânion a ser intercalado, normalmente em temperatura abaixo de 353 K. A hidrólise deste óxido ocorre com regeneração da estrutura do HDL e intercalação do ânion. O processo é acompanhado por um aumento no pH que pode atingir valores superiores a 12, que em muitos casos deve ser corrigido, para evitar a competição entre as hidroxilas e o ânion de interesse. Este método é particularmente útil na preparação de HDL intercalados com o ânions hidroxila, dificilmente obtidos em sua forma pura por outros métodos, entretanto, está limitado aos HDL dos sistemas Mg-Al-HDL e Zn-Al-HDL, até agora os únicos capazes de regenerar sua estrutura lamelar.¹⁰⁶ Outro fator importante para que a troca seja realizada com sucesso é evitar o contato do material calcinado com o CO_2 do ar, o que levaria à regeneração da estrutura com a intercalação de carbonato.

Existe também um método de síntese indireta, que foi desenvolvido em nosso laboratório, a *troca aniônica por substituição em fase dupla*, que consiste na preparação de um HDL precursor intercalado com ânions de tensoativos aniônicos sulfatados ou sulfonados, onde a troca do ânion intercalado pelo ânion de interesse ocorre através da adição de uma solução de um tensoativo catiônico em uma suspensão aquosa do HDL precursor contendo o ânion de interesse em contato com uma fase orgânica imiscível. Assim, forma-se um sal entre os tensoativos aniônicos e catiônicos, insolúvel em água e altamente solúvel na fase orgânica, para a qual é extraído, deslocando os ânions previamente intercalados do domínio interlamelar, permitindo a entrada do ânion de interesse, presente na fase aquosa, tornando a substituição rápida e eficiente. Os HDL assim obtidos apresentam alta organização estrutural e pureza de fase.¹⁰⁷

1.7.3) Aplicações dos HDL

Os hidróxidos duplos lamelares apresentam aplicabilidade em diversas áreas. Tais materiais apresentam alta variedade dos tipos de cátions que podem

ser utilizados para a sua formação, assim como os tipos de ânions que podem ser intercalados. As estabilidades química, térmica e fotoquímica de muitos compostos também podem ser aumentadas através da intercalação destes entre lamelas de HDL. O sinergismo entre as propriedades do composto de interesse e as propriedades dos HDL, geralmente melhora as características de aplicação destes compostos. Entre as várias aplicações dos HDL, podemos citar alguns exemplos:

- Catalisadores: catálise básica, hidrogenação, polimerização, decomposição de N_2O ;
- Suporte para catalisadores: Ziegler-Nata, complexos, etc ;
- Indústria: retardante de chama, peneiras moleculares, trocadores iônicos;
- Adsorventes: halogênios, tratamento de efluentes;
- Medicina: antiácidos, antipépticos, estabilizadores e suporte para liberação controlada de fármacos;

Dentre as várias áreas que os HDL podem ser aplicados, a área de catálise está entre umas das mais estudadas. Estes compostos são aplicados como catalisadores heterogêneos devido à grande superfície básica que apresentam. Também podem ser utilizados como suporte para catalisadores sendo o catalisador adsorvido na superfície ou intercalado entre as lamelas. Atualmente, estes materiais foram utilizados como precursores para a síntese de óxidos mistos de La/Mg(Al), que são aplicados como catalisadores básicos importantes para as indústrias farmacêutica e de perfumes.¹⁰⁸

Os HDL também são utilizados em aplicações industriais como estabilizantes e retardantes de chama em polímeros. Estes materiais neutralizam as espécies ácidas residuais formadas pela ação do calor e desenvolvem maior estabilidade térmica, maior resistência a chama e maior estabilidade frente à radiação ultravioleta aos polímeros. Estudos demonstraram que a adição de HDL de magnésio alumínio contendo carbonato em copolímeros de acetato/etileno/vinil, provoca um melhor efeito de retardamento de chama do que os hidróxidos simples dos metais.¹⁰⁹

O tratamento de efluentes industriais pode ser realizado pela utilização dos HDL para a remoção de espécies aniônicas. Estes materiais podem adsorver, sorver ou realizar a troca iônica com o ânion de interesse a ser removido. Estudos da remoção de ânions fosfato de soluções aquosas foram realizados com o HDL calcinado de magnésio alumínio contendo carbonato e demonstraram sua eficiência para a remoção deste ânion, que é muito utilizado em processos industriais, como por exemplo na produção de fertilizantes.¹¹⁰

A remoção de herbicidas como o 2,4D também foi estudada por Legrouri e colaboradores.¹¹¹ O mecanismo de remoção identificado foi através de processo de troca iônica. O trabalho demonstrou que quando o composto orgânico estava em concentrações baixas, ocorria primeiramente a adsorção na superfície dos HDL. Em concentrações mais elevadas, a remoção do composto orgânicos ocorria pelos dois processos, adsorção na superfície e troca iônica. Os resultados para o HDL do sistema zinco alumínio contendo cloreto apresentou uma taxa de remoção do herbicida de 98%.

A preparação de eletrodos modificados também tem sido realizada com a utilização de hidróxidos duplos lamelares. Sua aplicação está relacionada com a mobilidade que os ânions apresentam no domínio interlamelar. Estes sistemas apresentam vantagens, em relação aos eletrodos comerciais, como maior estabilidade química e mecânica, melhor capacidade de transferência de carga, tornando a reação mais facilmente reversível, além de apresentar superfície de recobrimento do eletrodo bastante homogênea. Recentes estudos sobre a produção de um nanocompósito de HDL com nanopartículas de ouro, como um eletrodo modificado, reportaram uma melhora significativa na atividade catalítica da reação de oxidação do metanol. Tal reação é importante para células a combustível direta de metanol.¹¹²

Uma área de aplicação dos HDL que têm crescido atualmente é a área de diagnóstico clínico, sendo utilizados como biossensores. A enzima urease foi imobilizada em HDL do sistema zinco alumínio pelo método de troca iônica, e a enzima fosfatase alcalina foi imobilizada em HDL do sistema magnésio alumínio pelo método de coprecipitação. Outra enzima que também foi imobilizada em

HDL e apresentou boa resposta foi a enzima glicose oxidase para a detecção de glicose.¹¹³⁻¹¹⁶

Ainda na área medicinal, os HDL vêm sendo estudados para o transporte de moléculas bioativas. Em algumas vezes, proporcionam até mesmo um aumento da estabilidade destes compostos assim como a facilitação da transferência dos mesmos para dentro das células.¹¹⁷ A inserção de moléculas bioativas nos HDL ocorre pela interação entre as cargas, sendo cargas aniônicas para as moléculas de interesse e catiônicas para as lamelas carregadas. Um dos exemplos desta interação ocorre entre os HDL e a molécula de DNA. Recentemente, foi reportado por Nakayama e colaboradores¹¹⁸ a intercalação de nucleotídeos e molécula de DNA em HDL, sendo apontados como atrativos candidatos como carregadores destes compostos. A interação repulsiva que ocorre entre o DNA e a membrana celular é minimizada quando este é intercalado nos HDL, permitindo a penetração para dentro das células de forma mais facilitada. Os HDL que são utilizados para o transporte de moléculas bioativas são os dos sistemas de magnésio alumínio e zinco alumínio contendo carbonato intercalado. Como exemplo, estudos realizados com estes sistemas avaliaram a toxicidade destas composições sobre células do pulmão normal e células cancerígenas do fígado e mama.¹¹⁹ Os resultados demonstraram que os HDL apresentam baixa toxicidade às membranas das células, sendo o HDL que apresenta magnésio na composição o menos danoso. Em testes de hemólise os HDL não causaram a ruptura das células vermelhas.

Os HDL podem até mesmo ser aplicados na área farmacêutica no tratamento de úlceras gástricas devido a sua capacidade de inibição da produção de HCl e da pepsina do suco gástrico. A hidrotalcita, um HDL de magnésio alumínio contendo carbonato intercalado, vem sendo empregada para esta função há algum tempo com o nome comercial de Talcid®, patenteado pela empresa Bayer AG.^{120,121} Tal material é recomendado por ser biocompatível e por apresentar melhores propriedades como antiácido se comparada com outros compostos que exercem a mesma função, como é observado na *Figura I.10*.

Figura I.10: Curvas da medida do pH em função do tempo para vários antiácidos comerciais.

Retirado da ref.63.

A hidrotalcita, assim como outros antiácidos, é recomendada quando problemas como azia, refluxo gastroesofágico e dispepsia funcional são identificados. Isto por causa de apresentar propriedades de rápido efeito de neutralização e de longa duração, alta capacidade tamponante na faixa de pH 3-5 e atividade estável mesmo na presença de outros componentes do suco gástrico. Este material apresenta alta atividade antipéptica pelo fato de adsorver a pepsina na superfície e por apresentar o efeito tamponante em pH 4,0 por um longo período de tempo.

A administração de fármacos imobilizados em HDL pode ser realizada através dos meios tópico, enteral e parenteral.⁶³ Quando a via de administração é tópica (absorção através da pele) o HDL libera o fármaco pela troca aniônica com moléculas presentes no suor, como o NaCl. Quando a via de administração é enteral (absorção pelo trato digestivo) o HDL se dissolve no suco gástrico do estômago e libera o fármaco, protegendo a mucosa gástrica e evitando uma alta concentração local do fármaco, o que diminui os efeitos colaterais. Também pode ser revestido com uma camada protetora para a chegada no intestino delgado, liberando então o fármaco através de troca iônica. Quando a via de administração é parenteral (intravenosa) o híbrido é englobado pela célula por endocitose, por ser reconhecido pelo organismo como um corpo estranho, causando uma resposta imunológica. O híbrido pode liberar o fármaco dentro dos endossomas

em razão da presença de íons H^+ e Cl^- . O HDL ainda intacto pode escapar do endossoma, alojando-se no citoplasma. Outra possibilidade é a fusão dos endossomas com os lisossomos, promovendo a lenta dissolução em função da acidez do meio (pH aproximadamente 4-5). Parte do material híbrido não dissolvido pode sofrer reações de troca iônica entre a espécie intercalada e aquelas espécies aniônicas presentes no citosol (pH aproximadamente 7,4).

Ainda dentro da área farmacêutica, outra propriedade que os HDL apresentam é a liberação sustentada de fármacos. Estes materiais podem combinar as propriedades tanto dos fármacos como dos HDL, resultando em uma forma alternativa de administração das drogas. A liberação pode ocorrer pela destruição da lamela inorgânica pelo ataque ácido ou devido à troca iônica entre o fármaco intercalado e os ânions presentes em solução. Desta forma, a velocidade de liberação é dependente do pH do meio.^{122,123} A superfície da matriz dos HDL pode ainda ser modificada para evitar liberação de espécies no estômago e promover liberação sustentada no intestino.¹²⁴ O estudo da liberação de vários fármacos já foi reportado na literatura, como os antiinflamatórios não-esteroidais¹²⁵⁻¹²⁸ e drogas anti-cancerígenas.¹²⁹⁻¹³¹

Um exemplo de um fármaco que foi intercalado nos hidróxidos duplos lamelares e seu perfil de liberação *in vitro* estudado foi o antiinflamatório ibuprofeno.¹²⁶ Os experimentos foram realizados com um HDL com o fármaco intercalado, uma mistura física do sal de sódio do ibuprofeno com o HDL contendo Cl^- e com a forma comercial do ibuprofeno, o Neo-Mindol®. Também foi utilizado o pH do intestino delgado, valor de pH de 7,5, para simular as condições deste meio, devido as condições do meio gástrico não favorecerem uma liberação sustentada pela rápida dissolução das lamelas do HDL. Os resultados apresentaram perfis de liberação diferentes, sendo a liberação quase que imediata para a forma comercial e a mistura física, e um perfil de liberação de 60% do fármaco durante 20 minutos e o restante liberado após 100 minutos. Foi confirmado que houve troca iônica entre o fármaco os ânions fosfato da solução.

A liberação de agentes anticancerígenos intercalados em HDL em células humanas doentes também foi estudada.¹³¹ O agente utilizado foi o 5- fluorouracil. Segundo os resultados obtidos, o HDL sem o fármaco não causa efeito sobre o crescimento das células, indicando a não toxicidade dos HDL.

O estudo da liberação sustentada de ânions de interesse farmacêutico, imobilizados em HDL, foi realizado por Tronto e colaboradores na liberação *in vitro* de ânions citrato e de aminoácidos.^{132,133} Seus resultados demonstraram que os híbridos dos ânions com os HDL são ideais para a aplicação como antiácidos devido ao efeito tamponante produzido por estes materiais, aliado ao perfil de liberação sustentada *in vitro*.

II. OBJETIVOS

II.1) Objetivo Geral

Dentro da área ambiental, este trabalho investiga a possibilidade de aplicação dos Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) como suporte para a liberação de herbicidas ácidos utilizados na agricultura brasileira.

II.2) Objetivos Específicos

- i. Síntese e caracterização dos HDL dos sistemas Mg-Al e Zn-Al contendo os princípios ativos triclopyr, quinclorac e fluroxypyr em sua forma aniônica.
- ii. Estudo da liberação dos herbicidas em meio aquoso utilizando os compostos livres de cada herbicida estudado, bem como os mesmos intercalados nas matrizes dos HDL.
- iii. Estudo da liberação dos herbicidas em suspensão solo/água utilizando os compostos livres de cada herbicida estudado, bem como os mesmos intercalados nas matrizes dos HDL.
- iv. Estudo da lixiviação em colunas de solo, empacotado manualmente, dos herbicidas livres e intercalado nas matrizes de HDL.
- v. Estudo de bioensaios com plantas para a verificação da eficácia, visando o uso de HDL como matrizes para a liberação lenta dos herbicidas estudados.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1) Materiais

Todos os reagentes utilizados para a execução deste trabalho apresentavam grau de pureza analítica e, portanto, foram utilizados sem purificação prévia. Os nitratos de magnésio, zinco e alumínio, por serem reagentes higroscópios, foram previamente secos sob vácuo em presença de sílica gel ativada. A água utilizada nos experimentos foi destilada, e sempre que necessário utilizou-se água deionizada através de sistema de purificação Milipore MilliQ®. Durante os experimentos de síntese, a água foi fervida e resfriada utilizando borbulhamento de gás nitrogênio (N₂) para eliminar o dióxido de carbono dissolvido. Os herbicidas livres, com padrão analítico, foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich. Todos os reagentes utilizados estão listados no Apêndice A, contendo nome, fórmula molecular, marca e grau de pureza.

Todas as medidas de pH que serão mencionadas neste trabalho foram realizadas utilizando um potenciômetro Analyser pH 300 associado a eletrodo combinado de vidro.

Os solos utilizados nos experimentos eram originários da região de Sevilha - Espanha. Eles foram coletados em 3 áreas diferentes a uma profundidade de 0 - 20 cm da superfície da camada de solo, secos a ar e peneirados (2 mm) antes de serem utilizados. Suas características principais estão apresentados na *Tabela III.1*.

Tabela III.1: Características dos solos tomados em Sevilha (Espanha)

Solo	Areia Fina (%)	Areia Grossa (%)	Silte (%)	Argila (%)	pH	Classificação Textural
A	2,4	70,8	7,3	19,4	8,32	Franco-arenoso
B	9,8	75,0	7,5	7,7	8,59	Areia-Franco
C	15,9	34,2	29,0	20,9	8,34	Franco

III.2) Síntese dos híbridos de HDL com herbicidas

A síntese dos HDL contendo um dos três ânions orgânicos dos herbicidas foi realizada utilizando o método de síntese direta de coprecipitação à pH constante. Este método de síntese tem sido muito utilizado em nosso grupo de trabalho e se mostrado efetivo para a intercalação de ânions orgânicos e produção de HDL com boa organização estrutural.¹³⁴

O material foi preparado em quantidade suficiente para ser utilizado durante todo o projeto, garantindo assim a homogeneidade do material e a reprodutibilidade dos resultados obtidos das análises químicas e testes posteriores.

A síntese foi realizada a partir de duas soluções. A solução 1 foi preparada pela dissolução de nitrato de magnésio ou nitrato de zinco ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) e de nitrato de alumínio ($0,05 \text{ mol dm}^{-3}$) em água deionizada (MilliQ®) de forma que a razão molar (M^{2+}/M^{3+}) entre o cátion bivalente (Mg^{2+} ou Zn^{2+}) e o cátion trivalente (Al^{3+}) se mantivesse em 2,0. A solução 2 foi preparada pela dissolução do herbicida em sua forma livre em água deionizada, de forma que houvesse um excesso de 100% em mol em relação ao cátion trivalente (Al^{3+}). A solução 1 foi adicionada lentamente à solução 2, com velocidade de aproximadamente $1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, sob vigorosa e constante agitação, à temperatura ambiente (aproximadamente 298K) em atmosfera inerte mantida através de borbulhamento de gás nitrogênio (N_2) no meio aquoso. O pH foi mantido próximo de 10,0 para as sínteses dos sistemas MgAl-HDL e 8,0 para as sínteses dos sistemas ZnAl-HDL por adição concomitante de solução básica de hidróxido de sódio (NaOH) de concentração $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$. A representação esquemática da montagem experimental é apresentada na Figura III.1.

Figura III.1: Representação esquemática da síntese dos híbridos de HDL com os herbicidas.

Após a precipitação, as suspensões resultantes foram submetidas à tratamento hidrotérmico, por um período de 24 h sob agitação, à temperatura de 358 K em atmosfera inerte de argônio (pressão de $2,47 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}$).

Após o tratamento, os sólidos resultantes foram separados por filtração à vácuo, lavados com água destilada até obtenção de pH neutro no sobrenadante, secos à vácuo em temperatura ambiente na presença de sílica gel ativada, triturados a pó em almofariz de ágata e estocados para análises posteriores.

III.3) Estudo da Liberação de Herbicidas em Solução Aquosa

O estudo da liberação dos herbicidas foi realizado para cada um destes em sua forma livre e dos híbridos dos mesmos com HDL.

Para os estudos de liberação dos herbicidas em forma livre foram adicionados 20 mg de $\text{MgAl-CO}_3\text{-HDL}$ e aproximadamente 15 mg dos herbicidas livres a 200 cm^3 de solução HCl (pH 5,0) em frascos de vidro fechados, mantidos sob agitação constante e temperatura de 25 °C. Para os estudos de liberação dos

herbicidas a partir de seus híbridos com HDL foram adicionados 20 mg dos compostos sintetizados conforme descrito na seção III.2 a 200 cm³ de solução HCl (pH 5,0) em frascos de vidro fechados, mantidos a agitação constante e temperatura de 25 °C. Após as adições, foram tomadas amostras de 3,0 cm³ da solução sobrenadante em intervalos de tempos preestabelecidos durante um período de 72 h. O mesmo volume removido de sobrenadante foi repostado aos frascos com a mesma solução de HCl inicial. As amostras foram filtradas (0,45 µm de poro) e a concentração dos herbicidas em solução foi determinada através de espectrofotometria UV-Vis. Os experimentos foram realizados em duplicata e considera-se que não há influência no perfil de liberação com a retirada periódica de amostras do sobrenadante em pequenas quantidades.¹³⁵

III.4) Estudo da Liberação de Herbicidas em Suspensões Solo/Água

O estudo da liberação dos herbicidas intercalados nas matrizes de HDL dos sistemas Mg/Al e Zn/Al foi realizado em suspensões de solo e água destilada. Para isso, 1 mg dos híbridos de HDL-herbicida foi adicionado em frascos de vidro contendo 200 g de solo e 200 cm³ de água destilada. Após a adição dos sólidos, amostras de 3 cm³ da solução sobrenadante foram coletadas em duplicatas em tempos predeterminados durante 72 h de experimento. Em seguida, os frascos foram agitados manualmente. As amostras em triplicata coletadas foram filtradas e analisadas por HPLC para determinar a quantidade de herbicida que foi liberada para a solução.

Este estudo foi realizado para cada um dos três solos distintos descritos na seção III.1.

III.5) Estudo da Lixiviação dos Herbicidas em Colunas de Solo

O processo de lixiviação dos herbicidas livres e dos intercalados nas matrizes de Mg/Al e Zn/Al HDLs foi estudado utilizando colunas de vidro com 30 cm de comprimento e 3 cm de diâmetro interno. As colunas foram preenchidas

na base com lã de vidro e 10 g de areia de mar, para evitar a perda de solo, e depois com 195 g de solo. Em seguida, foram saturadas com 90 cm³ de água destilada e drenadas por um período de 24 h. As amostras dos herbicidas livres e dos híbridos de HDL-herbicida foram adicionados no topo das colunas e em seguida foram adicionados novamente 10 g de areia de mar. Um experimento utilizando os compostos de MgAl-HDL-herbicida em subsolo também foi realizado através da adição de 10 g de solo após a adição do composto no topo da coluna. As colunas foram montadas em triplicatas para todas as amostras investigadas.

Figura III.2: Representação esquemática e fotografia das colunas utilizadas para os estudos de lixiviação.

O estudo de lixiviação das colunas foi realizada através da adição de água destilada no topo com velocidade de 15 cm³/dia. Os lixiviados foram coletados diariamente e a quantidade de herbicida presente foi determinada por HPLC.¹³⁵

A quantidade dos herbicidas aplicados no topo das colunas foi calculada utilizando as doses reais recomendadas de aplicação no campo para cada destes compostos. As doses de aplicação foram 2 kg ha^{-1} , 1 kg ha^{-1} e $0,5 \text{ kg ha}^{-1}$ para os herbicidas triclopir, quinclorac e fluroxipir respectivamente. O solo escolhido para todos os experimentos de lixiviação em colunas foi o solo que apresentou maior taxa de lixiviação, o solo B (areia-franco).

III.6) Bioensaios com os herbicidas livres e suportados nos híbridos HDL

A atividade herbicida das matrizes de HDL contendo cada um dos três herbicidas foi estudada com sementes de agrião frisado alenóis (*Lepidium sativum*). Para este estudo foram preparados, em triplicata, potes plásticos de 36 cm^2 de área superficial, preenchidos com 60 g de areia de mar e 100 g de solo, saturados com água destilada e drenados por 24 horas (Figura III.3). Após esse período, 12 sementes foram distribuídas simetricamente na superfície dos potes, os quais foram regados diariamente com água destilada. A aplicação dos herbicidas se deu de maneira pré-emergencial sendo que os herbicidas livres e intercalados nas matrizes de Mg/Al e Zn/Al HDL foram aplicados no mesmo dia da semeadura. As doses de aplicação foram as mesmas utilizadas nos estudos de lixiviação em colunas de solo: 2 kg ha^{-1} , 1 kg ha^{-1} e $0,5 \text{ kg ha}^{-1}$ para os herbicidas triclopir, quinclorac e fluroxipir respectivamente. Foram preparados também 3 potes controle sem a aplicação dos herbicidas. Após dez dias da semeadura, as plantas foram cortadas na superfície do solo e pesadas para a determinação de sua biomassa.

Figura III.3: Fotografia do pote preenchido com solo utilizado nos estudos de bioensaio.

III.7) Métodos de Caracterização

III.7.1) Difração de Raios-X no Pó (DRXP)

As análises de difração de raios X no pó (DRXP) foram realizadas em um difratômetro modelo “Siemens D 5005”, utilizando monocromador de grafite e fonte de cobre, selecionando a radiação $K\alpha_1$ do cobre com comprimento de onda de $1,5406 \text{ \AA}$. Os difratogramas foram obtidos a uma velocidade de passo de $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$ na faixa de ângulo (2θ) de 2 a 70° . As amostras dos materiais sólidos foram previamente maceradas para a obtenção de partículas de tamanho uniforme.^{63,64}

III.7.2) Análise Termogravimétrica e Térmica Diferencial

As análises termogravimétrica e térmica diferencial (ATG/ATD) simultâneas foram realizadas em uma microbalança térmica “SDT 2960 Simultaneous TGA-DTA”, acoplada ao microcomputador (analisador) com o programa “Thermal Analyst 2100”, ambos da “TA Instruments”, que permitem a realização simultânea das análises termogravimétrica e térmica diferencial. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 K min^{-1} , com fluxo de $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de ar sintético superseco (White Martins, $80\% \text{ N}_2$, $20\% \text{ O}_2$, pureza $> 99,997\%$), utilizando uma faixa de aquecimento desde a temperatura ambiente até 1073 K .

Foi utilizada uma quantidade de aproximadamente 10 mg de amostra por análise.^{65,66}

III.7.3) Espectroscopia na Região do Infravermelho

As análises por espectroscopia na região do infravermelho (IV-TF) foram realizadas em pastilhas de KBr (misturas sólidas de 2,5% em peso da amostra em KBr) com 60 varreduras por espectro, de 400 a 4000 cm^{-1} utilizando um equipamento ABB Bomem MB 100.⁶⁷

III.7.4) Quantificação dos Cátions

A quantificação dos cátions Mg^{2+} , Zn^{2+} e Al^{3+} presentes nos HDL sintetizados foi realizada por espectroscopia de absorção atômica utilizando-se um espectrômetro de alta resolução e fonte contínua, modelo contrAA 700 (Analytik Jena, Jena, Alemanha), utilizando chama como atomizador. A fonte de radiação é constituída por uma lâmpada de arco-curto de xenônio sob alta pressão operando em hot-spot a 300 W. Os comprimentos de onda empregados para as determinações de Al, Mg e Zn foram, respectivamente, 309,271; 285,212; 213,857 nm; com detecção do pixel central (correspondente à linha analítica) e seus dois adjacentes. Com exceção do Al, para o qual utilizou-se uma chama de óxido nitroso-acetileno, para os outros elementos empregou-se uma chama de ar-acetileno.

Para a análise dos HDL sintetizados, 10 mg de cada amostra foi dissolvida em 1 cm^3 ácido clorídrico concentrado. Em seguida foram adicionados 5 cm^3 de acetonitrila para facilitar a dissolução dos ânions orgânicos e depois diluído para 50 cm^3 com água deionizada.

III.7.5) Quantificação dos Herbicidas

A determinação da concentração dos herbicidas triclopir, fluroxipir e quinclorac presentes nos HDL sintetizados e nos sobrenadantes resultantes dos experimentos de liberação em solução aquosa foi realizada através de espectrofotometria UV-Vis utilizando um aparelho Hewlett Packard HP 8453

UV-Vis. Os herbicidas triclopir, fluroxipir e quinclorac foram quantificados pela medição das soluções nos comprimentos de onda iguais a 295, 210 e 238 nm, respectivamente. Os valores de absorbância foram convertidos nas concentrações dos herbicidas utilizando curvas de calibração adequadas.

A concentração dos herbicidas nas amostras dos experimentos de liberação em suspensão solo/água e lixiviação em colunas de solo foi determinada através de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). As amostras foram analisadas em um aparelho Waters Chromatograph equipado com um injetor Waters 717 plus Autosample, detector de fotodiodo Waters 2996 e bomba Waters 515. Foram utilizadas as seguintes condições para realizar as análises: coluna C₁₈ Novapack (150 mm de comprimento x 3,9 mm de diâmetro); fase móvel de acetonitrila:H₃PO₄ (pH = 2) nas proporções em volume de 50:50, 40:30 e 35:65 para triclopir, quinclorac e fluroxipir respectivamente; fluxo de 1 cm³ min⁻¹, volume de injeção de 25 µL; e comprimentos de onda de: 230 (triclopir); 226 (fluroxipir) e 213 nm (quinclorac). As curvas de calibração utilizadas para os cálculos foram contruídas com soluções padrão de concentração entre 0,1 e 50 mg L⁻¹.

III.8) Forma de Análise dos Resultados

Dentre os vários tipos de análise realizadas com os materiais obtidos, a difração de raios-x no pó (DRXP) é de grande importância, pois é a partir desta análise que se identifica a formação do material lamelar. Um padrão de DRXP de um HDL contendo carbonato intercalado apresenta picos basais 00l que caracterizam a lamelaridade do material, e picos não basais relacionados as estruturas das lamelas e sua sequência de empilhamento: 01l, 10l e 11l.

As distâncias interlamelares foram calculadas utilizando a equação de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta$$

Onde n é a ordem de “reflexão” do pico, d_{hkl} é o espaçamento basal para o pico hkl e θ o ângulo de Bragg, determinado pelo pico de difração. Estes cálculos foram realizados com o auxílio do programa computacional Diffrac Plus Basic, versão 1.70, específico para o equipamento de raios-X utilizado (Seção III.6.1). A partir do valor de d assim calculado, descontando-se o valor da espessura da lamela, que para HDL deste sistema é de $4,8 \text{ \AA}$, determina-se o valor das distâncias entre as lamelas. Este valor pode ser comparado com valores estimados, utilizando softwares de simulação (ChemSketch), para a dimensão do ânion intercalado.

A avaliação da estabilidade térmica foi realizada através de duas técnicas de análise: 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 técnicas, também se pode utilizar a derivada da análise termogravimétrica (DTG) calculando a derivada da mudança de massa em função do tempo ou da temperatura, tendo como resultado uma curva que é a primeira derivada da curva de variação de massa. Vários picos podem ser obtidos e suas áreas são proporcionais à variação de massa daquele determinado evento. Um mínimo na curva de DTG indica o início do processo de decomposição, que atinge a velocidade máxima quando a curva da ATG apresenta um ponto de inflexão quando a velocidade de perda de massa é máxima (indicado pelo máximo no pico da curva de DTG). Assim, a definição de picos e vales na curva DTG foi utilizada para determinar as etapas de decomposição dos HDL preparados. A análise da curva de ATD fornece informações sobre as etapas de decomposição, podendo estas ser endo ou exotérmicas. Picos altamente exotérmicos nestas curvas indicam reações de combustão.

Nos HDL intercalados com ânions orgânicos, as etapas de decomposição térmica não são bem definidas, pois muitas vezes ocorre a sobreposição das

mesmas. Portanto, para melhor distinguir as etapas de decomposição térmica utilizou-se a curva DTG.

A espectroscopia na região do infravermelho (IV-TF) foi utilizada para avaliar e confirmar a presença ou não de espécies orgânicas e inorgânicas nos materiais preparados, através da identificação das bandas de absorção relacionadas a grupos característicos. A análise foi realizada pela comparação das bandas obtidas com dados de referências gerais sobre esta técnica assim como de trabalhos específicos sobre HDL.

Após a quantificação dos cátions Mg^{2+} , Zn^{2+} e Al^{3+} por espectroscopia de absorção atômica e a determinação da quantidade de água de hidratação por análise termogravimétrica, foi possível determinar a fórmula mínima aproximada de cada um dos HDL preparados, considerando a fórmula geral:

Os estudos de liberação dos herbicidas em solução aquosa e em suspensões solo/água fornecem informações sobre os perfis de liberação destes compostos assim como das quantidades liberadas. Além disso, através de análise comparativa das curvas de liberação pode-se inferir se o tipo de solo altera os perfis de liberação.

Os resultados dos experimentos de lixiviação em colunas de solo são apresentados na forma de gráficos concentração dos herbicidas nos lixiviados versus volume total de água adicionado no topo da coluna (curvas de chegada); e gráficos da quantidade total de herbicida liberado nos lixiviados em função do volume de água adicionado (curvas de chegada cumulativas).

Nestes estudos, a água se comporta como um solvente, mobilizando as substancias químicas e transportando-as para outros sítios de sorção dos solos nas colunas. Nestes sítios, as substancias podem ou não ser imobilizadas.

A forma dos picos nas curvas de chegada é dependente das propriedades físico-químicas das substancias e do solo e da estrutura do solo através do qual estas substancias se movem. Assim, as curvas de chegadas serão mais baixas e

largas quanto mais reativos forem o soluto e/ou a superfície de sorção, apresentando maior tempo de retenção na coluna. Solos de sistemas dominados por macroporos são caracterizados por curvas de chegadas rápidas, apresentando picos mais altos e com caudas longas.¹³⁶

Os bioensaios são de grande importância para a comparação da atividade dos híbridos HDL-herbicidas com a dos herbicidas livres. Desta forma, pode-se obter informações sobre a capacidade relativa para aplicações dentes materiais em futuras formulações. Estes experimentos tentam simular ao máximo as condições reais de aplicação dos herbicidas no campo, utilizando inclusive suas doses de aplicação recomendadas. Também se utiliza potes de controle sem a aplicação dos herbicidas para a comparação da atividade através da biomassa obtida no fim dos experimentos. Quando mais ativo sobre a planta alvo for o herbicida, menor será a biomassa obtida.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1) Caracterização dos Híbridos

IV.1.1) Caracterização dos Híbridos: HDL-triclopir

Os HDL dos sistemas Mg/Al e Zn/Al contendo o herbicida triclopir (MgAl-HDL-Tri e ZnAl-HDL-Tri) foram preparados como descrito na *Seção III.2*, utilizando-se o método de síntese direta por coprecipitação. A representação estrutural e as características da molécula do herbicida triclopir estão descritas na *Seção I.5.1*.

Os padrões de difração de raios-X no pó (PDRX) das amostras obtidas após a síntese são apresentadas na *Figura IV.1*.

Figura IV.1: PDRX no pó para o herbicida triclopir livre e para as amostras de MgAl-HDL-Tri e ZnAl-HDL-Tri.

A partir dos difratogramas apresentados é possível observar que a síntese por coprecipitação seguida de 24 h de tratamento hidrotérmico resultou em materiais com boa organização estrutural e que podem ser caracterizados como lamelares devido à repetição dos picos basais (00*l*) e presença dos picos (012) e (110). Os HDL do sistema Zn/Al apresentaram picos mais bem definidos

indicando uma maior organização estrutural do material. Segundo Manzi-Nshuti¹³⁷ e colaboradores isso ocorre porque os HDL deste sistema formam partículas de tamanho médio maiores do que as partículas dos HDL do sistema Mg/Al, refletindo em um maior número de lamelas ordenadas na direção-c, o que gera picos mais bem definidos.

O valor do espaçamento basal médio calculado, utilizando a equação de Bragg descrita na *Seção III.7*, foi de 19,4 Å para o MgAl-HDL-Tri e de 19,2 Å para o ZnAl-HDL-Tri. Não há dados na literatura sobre a intercalação de triclopir em HDL, no entanto estes resultados podem ser comparados com a intercalação de moléculas similares ao herbicida triclopir, como por exemplo o herbicida 2,4-D. Lakraimi e colaboradores¹³⁸ intercalaram este herbicida em HDL do sistema Zn/AL e obtiveram um valor de espaçamento basal de 19,0 Å. A proximidade entre os valores de espaçamento basal calculados e o encontrado na literatura indica a intercalação do ânion do herbicida triclopir entre as lamelas dos HDL preparados. Segundo Lakraimi, esse valor de espaçamento basal indica uma orientação perpendicular das moléculas orgânicas na região interlamelar. Baseado na proximidade entre os espaçamentos basais aqui obtidos com o da literatura, o modelo da orientação molecular para o ZnAl-HDL-Tri foi construído e está apresentado na *Figura IV.2*. Com a ajuda de programas computacionais (ACD/ChemSketch 2012) estimou-se a distância longitudinal da molécula de triclopir em 9,2 Å. Considerando a espessura das lamelas de HDL (4,8 Å) e comparando com os espaçamentos basais calculados, conclui-se que se a intercalação tivesse ocorrido com uma única camada de moléculas orgânicas, o espaçamento basal esperado seria de aproximadamente 14,0 Å enquanto que intercalados em bicamada o valor esperado seria de 23,2 Å. Portanto, podemos inferir que os ânions estão dispostos na região interlamelar de maneira alternada, com os grupos carboxilatos voltados para as lamelas com as partes mais apolares das moléculas, interagindo hidrofobicamente, voltadas para o centro da região interlamelar, mas sem formar uma dupla camada, como mostrado na *Figura IV.2*.

Figura IV.2: Representação esquemática da orientação dos ânions triclopir na região interlamelar do ZnAl-HDL-Tri.

Os espectros na região do infravermelho para o herbicida triclopir livre (forma ácida) e para os híbridos sintetizados estão apresentados na *Figura IV.3*.

Figura IV.3: Espectros no infravermelho para o herbicida triclopir livre e para as amostras dos híbridos MgAl-HDL-Tri e ZnAl-HDL-Tri.

Os espectros das amostras dos híbridos são similares ao espectro do herbicida livre. Apresentam uma larga banda característica na região de 3450 cm^{-1} (1) referente ao estiramento OH das moléculas de água de hidratação e grupos

hidroxilas presentes nas lamelas. No espectro do herbicida livre há uma banda na região de 2915 cm^{-1} (2) referente ao estiramento C-H que também pode ser observada nos espectros dos HDL. A banda na região de 1710 cm^{-1} (3) referente ao grupo COOH do herbicida triclopir em sua forma ácida aparece deslocada para 1610 cm^{-1} (4) nos espectros dos híbridos. Isto ocorre porque nos híbridos este grupo está ionizado na forma de COO^- . Ainda pode-se observar bandas na região de 760 cm^{-1} (5) em todos os espectros referentes à ligação C-Cl. A ocorrência de todas estas bandas nos espectros vibracionais dos híbridos confirma a presença do herbicida triclopir nos HDL preparados.¹³⁹

As curvas de análise termogravimétrica para o herbicida triclopir livre e para os híbridos MgAl-HDL-Tri e ZnAl-HDL-Tri (*Figura IV.4*) demonstraram que o composto livre se decompõe em uma única etapa, de 100 a 250 °C aproximadamente, enquanto que os híbridos apresentam várias etapas de decomposição. A primeira etapa de decomposição dos híbridos ocorre entre a temperatura ambiente (TA) e 215 °C para o MgAl-HDL-Tri e TA-250 °C para ZnAl-HDL-Tri, e é atribuída a perda de água adsorvida e interlamelar presente nos materiais. A etapa seguinte é atribuída a decomposição de parte das hidroxilas presentes nas lamelas e ocorre nas faixas de 215-300 °C e 250-365 °C para os híbridos MgAl-HDL-Tri e ZnAl-HDL-Tri respectivamente. O restante da decomposição das hidroxilas e a decomposição do herbicida triclopir ocorrem na terceira etapa, correspondendo a faixa de 300-480 °C para o híbrido MgAl-HDL-Tri e a de 365-600 °C para o ZnAl-HDL-Tri. Por fim ocorre a formação dos óxidos metálicos nas temperaturas acima do fim da terceira etapa de decomposição.

A estabilidade térmica do herbicida triclopir apresentou relevante aumento quando intercalado nos híbridos de HDL, alterando a temperatura de início de sua decomposição de 100 °C para 300 °C, no caso de MgAl-HDL-Tri e para 365 °C no caso de ZnAl-HDL-Tri. Isto ocorre porque o ânion intercalado é protegido pelas lamelas dos HDL, aumentando sua temperatura de decomposição.

Figura IV.4: Curvas de análise termogravimétrica para o herbicida triclopir livre e para os híbridos MgAl-HDL-Tri e ZnAl-HDL-Tri.

A quantificação dos cátions presentes nos híbridos (*Seção III.6.4*) revelou que a razão molar ($M^{II}:M^{III}$) foi 1,7:1 para o híbrido MgAl-HDL-Tri e 1,9:1 para o ZnAl-HDL-Tri. Essas razões molares são muito próximas da razão inicialmente utilizada para a síntese destes materiais, que foi de 2:1. A quantificação dos cátions e do pesticida triclorpir juntamente com a quantidade de água perdida durante a primeira etapa de decomposição térmica foram utilizadas para determinar as fórmulas mínimas aproximadas dos híbridos, que são apresentadas na *Tabela IV.1*.

Tabela IV.1: Principais características dos híbridos sintetizados

Híbrido	Fórmula Mínima	Temperatura de decomposição do ânion (°C)	Quantidade de Pesticida (%)
MgAl-HDL-Tri	$[Mg_{0,63}Al_{0,37}(OH)_2]Tri_{0,37} \cdot 1,2H_2O$	300 – 480	39,0 ($\pm 0,8$)
ZnAl-HDL-Tri	$[Zn_{0,66}Al_{0,34}(OH)_2]Tri_{0,34} \cdot 1,8H_2O$	365 – 600	38,2 ($\pm 2,8$)

As fórmulas mínimas são muito similares para os dois híbridos, indicando que não há diferença significativa na densidade de carga dos materiais. Portanto, as interações entre o herbicida e as lamelas são semelhantes para ambos os híbridos.

IV.1.2) Caracterização dos Híbridos: HDL-quinclorac

Os híbridos dos sistemas Mg/Al e Zn/Al contendo o herbicida quinclorac (MgAl-HDL-Quin e ZnAl-HDL-Quin) também foram preparados como descrito na *Seção III.2*, utilizando-se o método de síntese direta por coprecipitação. A representação estrutural e as características da molécula do herbicida quinclorac estão descritas na *Seção I.5.1*.

A síntese dos híbridos contendo o herbicida quinclorac também resultou em sólidos com boa organização estrutural e que podem ser caracterizados como lamelares devido à repetição dos picos basais (001) e presença dos picos (012) e (110) nos difratogramas de PDRX (*Figura IV.5*). Novamente foi observado maior organização estrutural dos híbridos do sistema Zn/Al através da ocorrência de

picos mais bem definidos para este material, como observado para os híbridos contendo o herbicida triclopir (*Figura IV.1*).

O valor do espaçamento basal médio calculado foi de 16,3 Å para o MgAl-HDL-Quin e 16,2 Å para o ZnAl-HDL-Quin. A proximidade entre os valores de espaçamento basal calculados indica que o herbicida está disposto no domínio interlamelar da mesma maneira para ambos os híbridos. O espaçamento basal foi menor do que o calculado para os híbridos contendo o herbicida triclopir intercalado (19,4 e 19,2 Å). Esse resultado já era esperado devido à diferença de tamanho entre as moléculas de ambos os herbicidas. O herbicida quinclorac possui distância longitudinal de 5,7 Å enquanto que o herbicida triclopir possui 9,2 Å.

Figura IV.5: PDRX no pó para o herbicida quinclorac livre e para os híbridos MgAl-HDL-Quin e ZnAl-HDL-Quin.

Utilizando o mesmo tratamento dado aos resultados encontrados para os híbridos contendo o herbicida triclopir, conclui-se que o modelo do arranjo das moléculas do ânion no domínio interlamelar (*Figura IV.6*) é compatível com uma bicamada. O espaçamento basal calculado (16,2 Å) é igual a soma da distância longitudinal de duas moléculas de quinclorac (11,4 Å) com a espessura das

lamelas (4,8 Å). Portanto, cada camada molecular possui os grupos carboxilatos voltados para as lamelas e a parte hidrofóbica voltada para o centro da região interlamelar.

Figura IV.6: Representação esquemática da orientação dos ânions quinclorac na região interlamelar do ZnAl-HDL-Quin.

A formação da estrutura do tipo bicamada para a intercalação deste herbicida pode ser entendida através de uma análise comparativa das moléculas dos herbicidas. Sabe-se que moléculas orgânicas aromáticas tem a capacidade de interagirem entre si, através de um empilhamento $\pi - \pi$ que é uma interação atrativa não covalente entre anéis aromáticos. Neste tipo de empilhamento há pareamento dos anéis aromáticos de modo que os orbitais π possam interagir. O herbicida quinclorac possui uma molécula mais planar e com maior número de elétrons livres para fazer a ressonância do que a molécula do herbicida triclopir, pelo fato de apresentar dois anéis aromáticos conjugados. Portanto este composto favorece empilhamentos $\pi - \pi$ com interações mais fortes do que as esperadas pelo empilhamento dos herbicidas triclopir, ou seja, a estrutura de bicamada molecular, que fornece um melhor emparelhamento dos anéis aromáticos, indica esta interação mais forte para o caso do herbicida quinclorac. De fato, dados da literatura comprovam que a força da interação intermolecular de compostos orgânicos que possuem dois anéis aromáticos é maior do que aqueles que possuem somente um.^{140,141}

Os espectros no infravermelho dos híbridos sintetizados contendo o herbicida quinclorac (Figura IV.7) são similares aos espectros dos materiais contendo o herbicida triclopir (Figura IV.3). Também apresentam a banda

característica na região de 3450 cm^{-1} (1) referente ao estiramento OH das moléculas de água de hidratação e grupos hidroxilas presentes nas lamelas, juntamente com as bandas na região de 1610 cm^{-1} (2) referentes aos estiramentos antissimétricos dos grupos COO^- ionizados e as bandas na região de 760 cm^{-1} (3) referentes à ligação C-Cl. A presença destas bandas nos espectros dos híbridos confirma a presença do ânion do herbicida quinclorac nos materiais.¹³⁹

Figura IV.7: Espectros no infravermelho para o herbicida quinclorac livre e para as amostras dos híbridos MgAl-HDL-Quin e ZnAl-HDL-Quin.

A decomposição térmica do herbicida quinclorac (*Figura IV.8*) ocorre em 3 etapas, sendo a primeira etapa (200 a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$) a mais acentuada com perda de 80 % de massa. As curvas de análise termogravimétrica para os híbridos MgAl-HDL-Quin e ZnAl-HDL-Quin (*Figura IV.8*) demonstraram que a decomposição térmica é similar àquelas dos híbridos contendo o herbicida triclopir (*Figura IV.4*), ocorrendo em 4 etapas. A primeira etapa ocorre entre a temperatura ambiente e $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ aproximadamente para o MgAl-HDL-Quin e $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ para ZnAl-HDL-Quin, e é atribuída a perda de água adsorvida e interlamelar presente nos materiais. A etapa seguinte é atribuída a decomposição de parte das hidroxilas

presentes nas lamelas ocorrendo nas faixas de 200-300 °C e 250-400 °C para os híbridos MgAl-HDL-Quin e ZnAl-HDL-Quin respectivamente. O restante da decomposição das hidroxilas e a decomposição do herbicida quinclorac ocorrem na terceira etapa, correspondente à faixa de 300-600 °C para o híbrido MgAl-HDL-Quin e de 400-700 °C para o ZnAl-HDL-Quin. Por fim ocorre a formação dos óxidos metálicos nas temperaturas acima do fim da terceira etapa de decomposição. Nestes casos também se observa um aumento da estabilidade térmica dos híbridos em relação ao herbicida livre, um pouco maior no caso do ZnAl-HDL-Quin. Também se pode observar que para este sistema a eliminação da água interlamelar está bem separada da eliminação de água adsorvida, o que está coerente com um melhor empilhamento das lamelas, identificado pelo PDRX.

Figura IV.8: Curvas de análise termogravimétrica para o herbicida quinclorac livre e para os híbridos MgAl-HDL-Quin e ZnAl-HDL-Quin.

A quantificação dos cátions presentes nos híbridos contendo o herbicida quinclorac revelou que a razão molar ($M^{II}:M^{III}$) foi 1,8:1 para o material MgAl-HDL-Quin e 1,9:1 para o ZnAl-HDL-Quin. Essas razões molares são muito próximas das analisadas para os híbridos contendo o herbicida triclopir e da razão utilizada no início da síntese destes materiais, que foi de 2:1. As fórmulas mínimas aproximadas (*Tabela IV.II*) foi muito semelhante para ambos os híbridos, como ocorrido no caso dos materiais contendo o herbicida triclopir.

Tabela IV.2: Principais características dos híbridos sintetizados

Híbrido	Fórmula Mínima	Temperatura de decomposição do ânion (°C)	Quantidade de Pesticida (%)
MgAl-HDL-Quin	$[Mg_{0,70}Al_{0,30}(OH)_2]Quin_{0,37} \cdot 0,9H_2O$	300 – 600	36,5 ($\pm 1,5$)
ZnAl-HDL-Quin	$[Zn_{0,69}Al_{0,31}(OH)_2]Quin_{0,34} \cdot 1,8H_2O$	400 – 700	32,6 ($\pm 0,5$)

IV.1.3) Caracterização dos Híbridos: HDL-fluroxipir

A síntese dos híbridos dos sistemas Mg/Al e Zn/Al contendo o herbicida fluroxipir (MgAl-HDL-Flu e ZnAl-HDL-Flu) também resultou na formação de sólidos lamelares com boa organização estrutural (*Figura IV.9*), devido à repetição dos picos basais (00l) e presença dos picos (012) e (110) nos

difratogramas de PDRX. Os híbridos ZnAl-HDL-Flu apresentaram picos mais bem definidos, como ocorrido para nos casos dos híbridos contendo os herbicidas triclopir e quinclorac.

Os valores de espaçamento basal médio calculados foram de 19,1 Å para o MgAl-HDL-Flu e 18,9 Å para o ZnAl-HDL-Flu. A proximidade entre os valores de espaçamento basal calculados indica que os arranjos das moléculas dos herbicidas no domínio interlamelar são muito similares para os dois híbridos. Estes espaçamentos basais também são muito próximos dos espaçamentos calculados para os híbridos contendo o herbicida triclopir (19,4 e 19,2 Å). Esse resultado já era esperado devido à semelhança de tamanho e tipo de estrutura das moléculas de ambos os herbicidas. O herbicida fluroxipir possui distância longitudinal de 5,7 Å enquanto que o herbicida triclopir possui 9,2 Å. Portanto, o modelo de arranjo para a molécula deste herbicida no domínio interlamelar será o mesmo modelo proposto para o arranjo do herbicida triclopir; com os ânions dispostos na região interlamelar de maneira alternada, com os grupos carboxilatos voltados para as lamelas e a parte hidrofóbica voltada para o centro da região interlamelar (*Figura IV.10*).

Figura IV.9: PDRX no pó para o herbicida fluroxipir livre e para os híbridos MgAl-HDL-Flu e ZnAl-HDL-Flu.

Figura IV.10: Representação esquemática da orientação dos ânions fluroxipir na região interlamelar do ZnAl-HDL-Flu.

Os espectros no infravermelho para o herbicida fluroxipir livre (*Figura IV.11*) livre apresenta as bandas referentes as ligação N-H do grupo amino (*). As bandas referentes as ligações C-F (3) e C-Cl (4), nas regiões de 1100 e 760 cm^{-1} respectivamente, estão presentes também nos espectros dos híbridos MgAl-HDL-Flu e ZnAl-HDL-Flu, os quais possuem as bandas características na região de 3450 cm^{-1} (1), referente ao estiramento OH das moléculas de água de hidratação e grupos hidroxilas presentes nas lamelas, assim como as bandas na região de 1610 cm^{-1} (2) referentes aos estiramentos antissimétricos dos grupos COO^- ionizados. A presença destas bandas nos espectros vibracionais dos híbridos confirma a presença do ânion do herbicida fluroxipir nos materiais sintetizados. As bandas referentes a ligação N-H provavelmente estão sobrepostas à banda larga no caso dos espectros do híbridos.¹³⁹

Figura IV.11: Espectros no infravermelho para o herbicida fluroxipir livre e para as amostras dos híbridos MgAl-HDL-Flu e ZnAl-HDL-Flu.

As curvas de análise termogravimétrica para o herbicida fluroxipir livre e para os híbridos MgAl-HDL-Flu e ZnAl-HDL-Flu (*Figura IV.12*) demonstraram que o herbicida se decompõe em duas etapas, com perda rápida de 45 % de massa na primeira etapa (180 a 283 °C) e uma perda mais lenta na segunda etapa (283 a 680 °C). O híbrido MgAl-HDL-Flu apresentou as mesmas 4 etapas de decomposição vistas para os materiais com os herbicidas triclopir e quinclorac intercalados, sendo a primeira relacionada a perda de água adsorvida e interlamelar (TA-213 °C), a etapa seguinte atribuída a decomposição de parte das hidroxilas presentes nas lamelas (213-245 °C), a decomposição do composto orgânico (245-500 °C) e a formação dos óxidos metálicos (temperaturas acima de 500 °C). O híbrido ZnAl-HDL-Flu apresentou sobreposição da desidroxilação das lamelas com o início da decomposição do herbicida. As faixas de temperatura foram TA-270 °C (perda de água de hidratação e intercalação, 270-430 °C (desidroxilação das lamelas e início da decomposição do ânion).

A estabilidade térmica do herbicida fluroxipir apresentou aumento quando intercalado nos híbridos de HDL, alterando a temperatura de início de

sua decomposição de 180 °C para 245 °C no caso do MgAl-HDL-Flu e para 270 °C no caso do ZnAl-HDL-Flu. Isto ocorre porque o ânion intercalado é protegido pelas lamelas dos HDL, aumentando a temperatura de decomposição do composto orgânico. Também neste caso o aumento é maior para o híbrido ZnAl-HDL-Flu, concordando com os dados de difração de raios X.

Figura IV.12: Curvas de análise termogravimétrica para o herbicida fluroxipir livre e para os híbridos MgAl-HDL-Flu e ZnAl-HDL-Flu.

A quantificação dos cátions presentes nos híbridos contendo o herbicida fluroxipir revelou que a razão molar ($M^{II}:M^{III}$) foi 2,2:1 para o material MgAl-HDL-Flu e 2,0:1 para o ZnAl-HDL-Flu. Essas razões molares são muito próximas das analisadas para os híbridos anteriores e da razão utilizada durante a síntese destes materiais, que foi de 2:1. A fórmula mínima aproximada (*Tabela IV.III*) foi muito semelhante para ambos os híbridos, como ocorrido no caso dos materiais híbridos anteriores.

Tabela IV.3: Principais características dos híbridos sintetizados

Híbrido	Fórmula Mínima	Temperatura de decomposição do ânion (°C)	Quantidade de Pesticida (%)
MgAl-HDL-Flu	$[Mg_{0,64}Al_{0,36}(OH)_2]Flu_{0,36} \cdot 1,0H_2O$	245 – 500	33,2 ($\pm 4,1$)
ZnAl-HDL-Flu	$[Zn_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2]Flu_{0,33} \cdot 1,8H_2O$	270 – 420	31,6 ($\pm 5,2$)

IV.2) Liberação em Solução Aquosa

O estudo de liberação em solução aquosa para os herbicidas livres foi realizado utilizando uma mistura física do herbicida em sua forma ácida com um

HDL do sistema Mg/Al intercalado com o ânion carbonato, escolhido por ser um HDL muito estável, nas mesmas quantidades utilizadas para os experimentos de liberação dos herbicidas a partir dos híbridos sintetizados (*Seção III.3*). Assim, a *Figura IV.13* representa as curvas de liberação dos herbicidas em solução aquosa, a partir dos híbridos, bem como para os mesmo em sua forma livre.

Todos os híbridos do sistema Mg/Al apresentaram uma liberação rápida de aproximadamente 60 % do herbicida para a solução até o período de 5 h. Após esse período houve uma liberação mais lenta dos ânions intercalados, ou seja, os híbridos apresentaram liberação de forma sustentável. Já os híbridos do sistema Zn/Al apresentaram liberação mais lenta desde o início do experimento, diferentemente do comportamento apresentado pelos herbicidas livres, onde ocorreu uma liberação praticamente instantânea, observada pela liberação de mais de 90 % do ânion durante as primeiras 5 horas de experimento.

A liberação de ânions orgânicos a partir de matrizes de HDL pode ser atribuída ao processo de troca entre os ânions intercalados e ânions em solução que possuam maior afinidade com os HDL, pela capacidade de estabilizar as lamelas, como por exemplo ânions hidroxila e ânions carbonato. Esta hipótese já foi confirmada na literatura, principalmente a troca com o ânion carbonato dissolvido proveniente do dióxido de carbono atmosférico.¹⁴²⁻¹⁴⁴

Uma observação comum foi que os herbicidas livres apresentaram leve decaimento da curva de liberação durante as últimas horas de análise. Tal comportamento pode ser explicado por uma possível adsorção da molécula de herbicida na superfície do HDL de carbonato. Os HDL são materiais conhecidos por sua capacidade de adsorção de compostos, sendo utilizados também em estudos para o tratamento de efluentes contaminados.

Figura IV.13: Curvas de liberação em solução aquosa para os herbicidas livres e dos mesmos a partir dos híbridos com HDL.

Os híbridos do sistema Zn/Al apresentaram liberação mais lenta dos herbicidas do que os híbridos do sistema Mg/Al. Isto pode ser explicado devido à diferença do tamanho médio de partícula entre os dois sistemas, já discutido na análise de DRX dos materiais preparados. As partículas dos híbridos do sistema Mg/Al apresentam menor empacotamento de lamelas na direção *c*, com interação mais fraca entre os ânions do herbicida no domínio interlamelar e as lamelas.

Os perfis de liberação dos herbicidas triclopir e fluroxipir são muito similares para os híbridos de ambos os sistemas. Ao final do período monitorado, houve liberação de 75 e 80 % para o MgAl-HDL-Tri e MgAl-HDL-Flu; e 45 e 50 % para o ZnAl-HDL-Tri e ZnAl-HDL-Flu respectivamente. Em contraste, os híbridos contendo o herbicida quinclorac apresentaram liberação de cerca de 95

e 35 % para o caso do MgAl-HDL-Quin e ZnAl-HDL-Tri. Estes resultados indicam que a liberação da substância intercalada é dependente do tipo estrutural, tamanho do ânion e das interações intermoleculares na região interlamelar e entre o ânion e a lamela. O fato do herbicida quinclorac apresentar um arranjo do tipo de bicamada no domínio interlamelar, com interações $\pi - \pi$ mais fortes do que os herbicidas triclopir e fluroxipir, é um fator que dificulta a liberação deste ânion para a solução.

Cardoso e colaboradores⁴² estudaram a liberação dos herbicidas 2,4-D, MCPA e Picloram suportados em matrizes de HDL preparados por diferentes métodos de síntese. Seus resultados demonstraram que a liberação do ânion intercalado era independente da forma de síntese do híbrido e todos os materiais preparados apresentaram liberação mais lenta do herbicida do que em sua forma livre. Os resultados referentes a liberação dos herbicidas a partir de HDL, obtidos por estes pesquisadores, concordam com os obtidos neste trabalho.

Resultados sobre a liberação de herbicidas podem ser encontrados na literatura, entretanto com a utilização de argilas catiônicas como matrizes. Celis e colaboradores¹⁴⁵ estudaram a liberação do herbicida Picloram suportados em argilas catiônicas preparadas através de mistura física e química. Seus resultados demonstraram que a liberação do herbicida ocorria mais lentamente na mistura química do que na mistura física, no entanto, os materiais preparados por ambos processos apresentavam liberação mais lenta em relação ao produto comercial.

Alguns estudos reportam a liberação de fármacos suportados em matrizes de HDL e apontam a boa capacidade destes materiais de transportar moléculas bioativas.^{132,146} No entanto, o uso dos HDL como matrizes para a liberação de pesticidas ainda é uma área pouco estudada e com potencial de aplicabilidade no campo.

IV.3) Liberação em Suspensões Solo/Água

O estudo de liberação dos herbicidas triclopir, quinclorac e fluroxipir em suspensões solo/água foi efetuado com os híbridos dos sistemas Mg/Al e Zn/Al,

devidamente caracterizados, utilizando 3 tipos de solos distintos, conforme descrito na *Seção III.4*. Assim, a *Figura IV.14* apresenta as quantidades dos herbicidas liberadas em solução para os 2 sistemas nos 3 tipos de solos utilizados.

Uma observação comum foi que os híbridos com ambos os tipos de HDL liberaram os herbicidas triclopir, quinclorac e fluroxipir para a solução de forma lenta no período de 72 h para as 3 suspensões utilizadas, apesar das características distintas dos solos. Este resultado indica que a liberação dos herbicidas a partir dos híbridos não sofre influência significativa do solo utilizado. Assim, em tese, os híbridos poderiam ser aplicados em vários tipos de solos distintos mantendo o mesmo perfil de liberação do herbicida triclopir. Isto ocorre porque os herbicida ácidos apresentam fraca interação e alta mobilidade na maioria dos solos.³⁴

Outro fator indicativo de que a liberação não é dependente do tipo de solo utilizado é que as quantidades finais liberadas de cada herbicida dos sistemas Mg/Al foram muito próximas independentemente do tipo de solo utilizado no estudo. Este resultado também é observado para a liberação dos híbridos do sistema Zn/Al.

Em todas as curvas, primeiramente ocorre a liberação do ânion em uma velocidade mais acentuada durante os períodos de amostragem inferiores a 10 h. Após esse período a liberação ocorre com uma velocidade mais lenta.

Os híbridos do sistema Zn/Al apresentaram curvas de liberação mais lentas do que os híbridos do sistema Mg/Al para todas as suspensões, concordando com os resultados obtidos para a liberação em solução aquosa. Isto pode ser explicado devido à diferença do tamanho médio de partícula entre os dois híbridos, como já discutido anteriormente. As partículas dos híbridos do sistema Mg/Al apresentam um pior empilhamento de lamelas na direção c, devido a interação mais fraca entre os ânions do herbicida no domínio interlamelar e as lamelas.

Figura IV.14: Curvas de liberação dos herbicidas a partir dos híbridos do sistema Mg/Al e Zn/Al em 3 solos distintos.

As curvas de liberação dos híbridos contendo os herbicidas triclopir e fluroxipir apresentaram perfis de liberação muito semelhantes. Conforme

discutido anteriormente, esses materiais apresentaram espaçamentos basais próximos indicando o mesmo tipo de ordenamento dos ânions na região interlamelar. Entretanto, a liberação do herbicida quinclorac foi muito mais lenta do que a obtida para os outros herbicidas, apresentando 60 % e 20 % da quantidade de quinclorac liberada para MgAl-HDL-Quin e ZnAl-HDL-Quin respectivamente. Este resultado pode ser explicado pelo tipo de ordenamento em bicamada que este herbicida apresentou na intercalação, aumentando as interações intermoleculares na região interlamelar. Este comportamento também pode estar relacionado com a capacidade de estabilização da estrutura lamelar que cada ânion apresenta. Há resultados na literatura indicando que a estrutura e o tamanho do ânion têm um papel importante na interação específica entre o HDL e o ânion intercalado.¹⁴⁷ Portanto, a semelhança estrutural entre as moléculas de triclopir e fluroxipir leva à perfis de liberação similares, enquanto que o herbicida quinclorac apresenta um perfil de liberação distinto, como já discutido para a liberação em solução aquosa.

IV.4) Lixiviação em Colunas de Solo

Como os resultados obtidos no estudo da liberação do herbicida triclopir em suspensões de solo/água foram muito similares, foi selecionado somente um tipo de solo para o estudo de lixiviação dos herbicidas em colunas. Assim, para realizar este estudo foi selecionado o solo que apresentava maiores indicações para ocorrência de lixiviação, no caso o selecionado foi o solo B por apresentar maior teor de areia em sua composição (84,8 %).

As curvas de chegada e as de chegada cumulativas, discutidas na *Seção III.7*, obtidas para o herbicida triclopir livre, os híbridos MgAl-HDL-Tri, ZnAl-HDL-Tri e MgAl-HDL-Tri aplicados em subsolo estão representadas na *Figura IV.15*.

O herbicida triclopir livre apresentou pico bem definido, mais fino e deslocado para a esquerda em sua curva de chegada (*Figura IV.15 – A*). Além disso, apresentou lixiviação de 100 % de sua quantidade no volume de 150 mL

de água adicionada. (Figura IV.15 – B). Esses resultados indicam uma retenção muito pequena do herbicida livre nas colunas de solo e pequena degradação, e estão de acordo com resultados descritos na literatura.¹⁴⁸ Portanto, o herbicida triclopir livre apresenta alto risco de lixiviação através do solo.

Figura IV.15: Curvas de chegada (A) e de chegada cumulativas (B) para o herbicida livre e para os híbridos dos mesmo com HDL.

Comparado com o herbicida livre, os híbridos apresentaram redução do pico de concentração máxima nas curvas de chegada, ocasionando uma alargamento dos mesmos. Também houve deslocamento dos picos 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 o tempo de permanência dos herbicidas nas colunas.

A semelhança nos perfis das curvas de chegada e de chegada cumulativa entre o híbrido MgAl-HDL-Tri aplicado na superfície e no subsolo indica que não há influência do tipo de aplicação no solo na lixiviação do herbicida.

O híbrido ZnAl-HDL-Tri apresentou pico de concentração máxima menor e na mesma posição do que o obtido para o híbrido MgAl-HDL-Tri. Esta diferença já foi discutida e tem relação com a diferença de capacidade de liberação do ânion entre os dois sistemas, devido ao tamanho de partícula de cada um.

A presença dos herbicidas em concentrações moderadas, estendidas para maiores volumes de água adicionados produz um efeito de alargamento do pico de concentração máxima nas curvas de chegada. Esta é uma das características mais desejáveis em formulações a serem utilizadas para liberação lenta de substâncias e indica um movimento mais lento dos herbicidas através do solo. Isto é desejável para prolongar a presença destes compostos na superfície das camadas de solo e ao mesmo tempo maximizar a eficácia e reduzir o risco de contaminação em águas subterrâneas. Como o tempo de permanência do herbicida na camada superficial do solo é maior, não é necessário a aplicação de elevadas quantidades, portanto a utilização dos híbridos de HDL contendo herbicidas diminuiria o risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas.¹³⁵

Os resultados obtidos para a lixiviação do herbicida quinclorac livre e suportado nos HDL (*Figura IV.16*) seguiram a mesma tendência que os daqueles obtidos no caso do herbicida triclopir.

Figura IV.16: Curvas de chegada (A) e de chegada cumulativas (B) para o herbicida quinclorac livre e para os híbridos dos mesmos com HDL.

O herbicida quinclorac livre apresentou uma rápida lixiviação através da coluna, indicada pelo pico fino e bem definido na curva de chegada. Houve a redução e alargamento do pico de concentração máxima do herbicida liberado a partir dos híbridos nestas curvas, indicando a diminuição da taxa de lixiviação.

As quantidades de herbicida nos lixiviados foram menores do que as obtidas para a lixiviação do herbicida triclopir. Este resultado é condizente com o resultado encontrado para liberação em suspensões solo/água, no qual o tipo de arranjo em bicamada destes ânions na região interlamelar favorece as interações intermoleculares, dificultando sua liberação.

Os resultados obtidos para a lixiviação do herbicida fluroxipir livre e suportado nos HDL (*Figura IV.17*) seguiram a mesma tendência daqueles obtidos nos estudos anteriores. Os híbridos diminuíram a taxa de lixiviação em relação a do herbicida livre e apresentaram os mesmos perfis das curvas de chegada e cumulativa no caso de aplicação em superfície e em subsolo.

As curvas de chegada cumulativas de todos os híbridos apresentaram um crescimento lento das quantidades dos herbicidas nos lixiviados. Todavia, os herbicidas livres foram lixiviados completamente de forma rápida, com a adição de 100 mL de água nas colunas. Estes resultados estão de acordo com a literatura, onde a lixiviação dos herbicidas 2,4-D, MCPA e Picloram suportados em matrizes de HDL apresentaram perfis de acumulação dos herbicidas similares com os encontrados neste trabalho.⁴²

Portanto, de acordo com os resultados obtidos, espera-se que as matrizes de HDL possam reter os herbicidas nas camadas superficiais do solo por períodos maiores do que quando aplicados como formulações comerciais onde a liberação ocorre de forma rápida pelo fato do ingrediente ativo estar imediatamente disponível.

Os resultados da lixiviação indicam que as matrizes dos HDL dos sistemas Mg/Al e Zn/Al retardam o lixiviamento dos herbicidas através do solo, mantendo a liberação de quantidades razoáveis.

Figura IV.17: Curvas de chegada (A) e de chegada cumulativas (B) para o herbicida fluroxipir livre e para os híbridos dos mesmos com HDL.

IV.5) Bioensaios

A eficácia da atividade herbicida dos híbridos sintetizados foi comparada com aquela para o mesmo herbicida em sua forma livre, com aplicação de forma pré-emergencial.

Na *Figura IV.18* são apresentadas imagens fotográficas no fim do período experimental, após 10 dias da semeadura, em que se observa que não houve germinação de nenhuma semente nos potes com aplicação do herbicida triclopir livre e nos potes com aplicação dos híbridos MgAl-HDL-Tri e ZnAl-HDL-Tri.

Figura IV.18: Fotografia dos potes no final do período experimental.

As taxas de aplicação utilizadas neste experimento, 2 kg ha^{-1} para triclopir, 1 kg ha^{-1} para quinclorac e $0,5 \text{ kg ha}^{-1}$ para fluroxipir foram as taxas recomendadas para a aplicação no campo, nas devidas proporções.

O fato de não ocorrer germinação em nenhum dos potes indica que a liberação do herbicida triclopir a partir dos híbridos HDL é efetiva, demonstrando que o crescimento da planta foi impedido pela liberação do herbicida intercalado nos HDL.

Houve germinação no caso dos potes aplicados com os híbridos contendo os herbicidas quinclorac e fluroxipir. A massa das plantas germinadas ao final do período experimental foi medida e está apresentada na *Figura IV.19*. Apesar de haver germinação, a biomassa obtida dos potes com a aplicação dos híbridos foi menor do que a dos potes de controle. Esse resultado indica que houve diminuição do crescimento das plantas devido à ação destes herbicidas. Além disso, as biomassas foram muito próximas das obtidas dos potes com a aplicação dos herbicidas livres. Portanto, os híbridos apresentaram eficácia herbicida similar à dos herbicidas livres.

Figura IV.19: Biomassa das plantas obtidas nos estudos de bioensaio.

Há na literatura alguns estudos envolvendo bioensaios de herbicidas com argilas, no entanto a maioria deles se utiliza de argilas catiônicas. Hermosín e colaboradores¹⁴⁹ realizaram bioensaios com o herbicida fenuron suportados em argilas catiônicas. Seus resultados demonstraram que para aplicação pré-emergencial os compostos apresentaram eficácia herbicida similar com a do herbicida livre.

A eficácia do herbicida hexazinona suportada em argilas catiônicas foi estudada através de bioensaios utilizando sementes de agrião. O controle do crescimento do agrião foi regulado de forma efetiva tanto pelos herbicidas suportados nas argilas quanto nas formas livre.¹³⁵

Nossos resultados comprovaram a eficácia dos herbicidas de todos os híbridos contendo os herbicidas triclopir, quinclorac e fluroxipir, apresentando dados similares aos obtidos por esses compostos em sua forma livre.

V. CONCLUSÕES

No presente trabalho, a preparação por síntese direta dos Hidróxidos Duplos Lamelares dos sistemas Mg/Al e Zn/Al contendo os ânions dos herbicidas triclopir, quinclorac e fluroxipir, ainda não reportada na literatura, foi realizada com sucesso. O espaçamento basal encontrado para os híbridos contendo os herbicidas triclopir e fluroxipir foi atribuído à uma disposição dos ânions no domínio interlamelar de forma alternada, formada pelo arranjo das moléculas orgânicas na posição vertical, com a parte polar voltada para as lamelas e a parte apolar voltada para o centro da região interlamelar. Este tipo de arranjo é descrito na literatura para a intercalação de outros herbicidas em HDL. No caso dos híbridos contendo o herbicida quinclorac, foi atribuído um arranjo de forma bicamada molecular dos ânions no domínio interlamelar, de forma que a parte polar das moléculas é voltada para as lamelas e a parte apolar voltada para o centro da região interlamelar. Esse tipo de arranjo é explicado pelo fato das interações $\pi - \pi$ entre anéis aromáticos adjacentes serem mais fortes no caso deste herbicida, por apresentar duplo anel aromático. Nossos resultados apontam uma tendência de que estruturas de intercalação mais compactas, como por exemplo a bicamada, são favorecidas para o caso de interações intermoleculares mais fortes entre os ânions na região interlamelar.

No estudo de liberação em solução aquosa foi observado que os herbicidas intercalados nas matrizes de HDL apresentaram liberação para a solução mais lenta do que quando comparados os respectivos em forma livre. Os HDL do sistema Zn/Al são melhores neste sentido, por apresentarem taxa de liberação menor do que os respectivos do sistema Mg/Al. Este resultado é explicado pelo fato dos híbridos deste sistema apresentarem melhor ordenamento na direção-c, com maior empilhamento das lamelas, levando a uma maior estabilização dos ânions intercalados. Através do estudo de liberação em suspensões solo/água foi observado que solos de diferentes tipos não influenciam significativamente na liberação dos herbicidas intercalados nos híbridos. Este é um resultado importante que indica que os híbridos podem ser utilizados em solos de diferentes tipos sem sofrerem alteração da quantidade de herbicida liberados com o tempo.

Nos estudos de lixiviação através de colunas de solo verificou-se que os herbicidas intercalados nos híbridos apresentam baixa taxa de lixiviação dos ingredientes ativos. Isto é observado através do alargamento do pico de concentração máxima nas curvas de chegadas dos híbridos e deslocamento do mesmo para volumes maiores de água adicionada. Além disso, após o pico de concentração máxima, foram detectadas concentrações moderadas dos herbicidas nos lixiviados, diferentemente do ocorrido para a lixiviação dos herbicidas livres. Sendo assim, o tempo de residência dos herbicidas nas colunas de solo foi aumentado, o que pode auxiliar na eficácia herbicida destes compostos em tempos maiores, quando comparadas com formulações comerciais com os herbicidas livres.

A eficácia herbicida dos híbridos foi comprovada através dos estudos de bioensaios com plantas. Os herbicidas triclopir, quinclorac e fluroxipir foram liberados para a superfície do solo e absorvidos pelas sementes. Observou-se que a eficácia herbicida foi a mesma que a dos compostos livres aplicados em doses recomendadas para a aplicação no campo. O híbridos contendo o herbicida triclopir impediram a germinação das sementes da mesma forma que o composto livre. Já os híbridos contendo os herbicidas quinclorac e fluroxipir diminuíram a taxa de crescimento das plantas, nas mesmas proporções vistas para os herbicidas livres. Consequentemente, os HDL apresentam propriedades interessantes, que demonstram que estes materiais podem ser utilizados para a liberação lenta destes herbicidas ácidos, reduzindo a perda destes compostos por lixiviação enquanto mantem um controle eficiente do crescimento das ervas daninhas.

Os resultados apresentados neste trabalho confirmam a possibilidade da utilização de hidróxidos duplos lamelares como suporte para a liberação lenta de herbicidas, diminuindo o potencial de contaminação do meio ambiente mantendo a mesma eficácia encontrada para os mesmos em formulações comerciais na forma livre.

VI. PERSPECTIVAS FUTURAS

A utilização dos Hidróxidos Duplos Lamelares como suporte para a liberação lenta de pesticidas é uma área ainda pouco explorada. Por isso, há a possibilidade de estudos futuros sobre a intercalação de outras moléculas de pesticidas, principalmente com aqueles produtos utilizados no Brasil.

Além disso, estudos de lixiviação que utilizam solos brasileiros onde os específicos compostos são aplicados podem ser realizados no futuro, bem como as plantas utilizadas nos bioensaios.

Como nossos resultados demonstraram que há uma correlação entre a força das interações intermoleculares dos ânions intercalados e o tipo de intercalação proposto, estudos da intercalação de uma série de compostos que possuam interações moleculares distintas poderiam ser realizados. Desta forma, poderá ser avaliado como estas interações estão modificando o tipo de arranjo de intercalação.

Nossos resultados abrem uma perspectiva futura de estudos destes híbridos diretamente no campo, assim como a comparação com as formulações comerciais.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Judeinstein, P.; Sanchez, C. *Journal of Materials Chemistry* 1996, 6 (4), 511-525.
2. Okamoto, H.; Kato, M.; Hasegawa, N.; Usuki, A.; Sato, N. Production of polymer composite material from organic-modified clay and polymer, for injection molding, extrusion, press molding etc. WO9950340-A; WO9950340-A1; DE19882437-T; JP11549147-X; JP3284552-B2; US6472460-B1; DE19882437-B4.
3. LeBaron, P. C.; Wang, Z.; Pinnavaia, T. J. *Applied Clay Science* 1999, 15 (1-2), 11-29.
4. Usuki, A.; Kojima, Y.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. *Journal of Materials Research* 1993, 8 (5), 1179-1184.
5. Alexandre, M.; Dubois, P. *Materials Science & Engineering R-Reports* 2000, 28 (1-2), 1-63.
6. Kojima, Y.; Usuki, A.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. *Journal of Materials Research* 1993, 8 (5), 1185-1189.
7. Fukushima, Y.; Inagaki, S. *Journal of Inclusion Phenomena* 1987, 5 (4), 473-482.
8. Fischer, H. *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems* 2003, 23 (6-8), 763-772.
9. Sanchez, C.; Julian, B.; Belleville, P.; Popall, M. *Journal of Materials Chemistry* 2005, 15 (35-36), 3559-3592.
10. Gomez-Romero, P. *Advanced Materials* 2001, 13 (3), 163-174.
11. Paschoal, A.D. Pragas, praguicidas e a crise ambiental: problemas e soluções, Rio de Janeiro, 1979.
12. Pelaez, V.; da Silva, L.R.; Araújo, E.B. *Science and Public Policy* 2013, 1-13.
13. ANVISA, Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA) - Relatório de Atividades de 2012.
14. Legrouri, A.; Lakraimi, M.; Barroug, A.; de Roy, A.; Besse, J.P. *Water Res.* 2005, 39, 3441.
15. Sinha, S.N.; Vishnu Vardhana Rao, M.; Vasudev, K. *Food Res. Int.* 2012, 45, 161-169.
16. Rose, D.; Pearson, C.M.; Zuker, M.; Roberts, J.R. *National Research Council Canada, Ottawa*, 1980, 18469.
17. Jose, S.; Jayesh, P.; Mohandas, A.; Philip, R.; Bright Singh, I.S. *Mar. Environ. Res.* 2011, 71, 169-177.
18. Lagaly, G. *Appl. Clay Sci.* 2001, 18 205.
19. Trovo, A.G.; Villa, R.D.; Nogueira, R.F.P. *Quim. Nova* 2005, 28, 847.

20. Inacio, L.; Taviot-Gueho, C.; Forano, C.; Besse, J.P. *Appl. Clay Sci.* 2001, 18, 255.
21. Spiewak, R. *Ann. Agr. Env. Med.* 2001, 8, 1.
22. Kookana, R.S.; Baskaran, S.; Naidu, R. *Aust. J. Soil Res.* 1998, 36, 715.
23. Oliveira-Silva, J.J.; Alves, S.R.; Meyer, A.; Perez, F.; Sarcinelli, P.D.; Matos, R.D.; Moreira, J.C. *Revista de Saúde Publica* 2001, 35, 19.
24. Carrizosa, M.J.; Koskinen, W.C.; Hermosin, M.C.; Cornejo, J. *Appl. Clay Sci.* 2001, 18, 223.
25. Spadotto, C.A. *Comportamento e Destino Ambiental de Herbicidas*. Embrapa, 2002.
26. Van Es, H.M.; Trautmann, N.M. *Pesticide Management for Water Quality, Principles and Practices*.
<https://ecommons.library.cornell.edu/bitstream/1813/3414/2/Pesticide%20Management%20for%20Water%20Quality.pdf> (acessado 2014).
27. Dich, J.; Zahm, S.H.; Hanberg, A.; Adami, H.O. *Cancer Causes Control* 1997, 8, 420.
28. Pignatello, J.J. *Sorption dynamics of organic chemicals in soils and sediments*, Ed. B.L. Sawkney e K. Brown, 2006.
29. Jury, W.A.; Grover, R.; Spencer, W. F.; Farmer, W.J. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1980, 44, 445.
30. Cheng, H.H.; Lehmann, R.G. *Weed Sci.* 1985, 33, 7.
31. Calvet, R. *Environ Health Perspect.* 1989, 83, 145.
32. Walker, A.; Welch, S.J. *Weed Res.* 1989, 29, 375.
33. Weber, J.B.; Whitacre, D.M. *Weed Sci.* 1982, 30, 579.
34. Pavlovic, I.; Barriga, C.; Hermosin, M.C.; Cornejo, J.; Ulibarri, M.A. *Appl. Clay Sci.* 2005, 30, 125.
35. Wells, M.J.M.; Yu, L.Z. *J. Chromatogra. A* 2000, 885, 237.
36. Cox, L.; Hermosin, M.C.; Cornejo, J. *Eur. J. Soil Sci.* 1995, 46, 431.
37. Gish, T.G.; Shirmohammadi, A.; Wienhold, B.J. *J. Environ. Qual.* 1994, 23, 355.
38. Baur, J.R. *J. Environ. Qual.* 1980, 9, 379.
39. Cox, L.; Walker, A. *Chemosphere* 1999, 38, 2707.
40. Gerstl, Z.; Nasser, A.; Mingelgrin, U, J. *Agric. Food Chem.* 1998, 46, 3797.
41. Meng, J.H.; Zhang, H.; Evans, D.G.; Duan, X. *Chinese Science Bulletin* 2005, 50 (8), 745-751.

42. Cardoso, L.P.; Celis, R.; Cornejo, J.; Valim, J.B. *J. Agric. Food Chem.* 2006, 54, 5968-5975.
43. Ghosh, P.K.; Philip, L. *Water Res.* 2004, 38, 2277.
44. Oturan, M.A. *J. Appl. Electrochem.* 2000, 30, 475.
45. Brillas, E.; Boye, B.; Sires, I.; Garrido, J.A.; Rodriguez, R.M.; Arias, C.; Cabot, P.L.; Comninellis, C. *Electrochim. Acta* 2004, 49, 4487.
46. Ayranci, E.; Hoda, N. *Chemosphere* 2005, 60, 1600.
47. Akcay, G.; Yurdakov, K. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 2000, 28, 300.
48. Hermosin, M.C.; Cornejo, J. *Chemosphere* 1992, 24, 1493.
49. Socias-Viciano, M.M.; Hermosin, M.C.; Cornejo, J. *Chemosphere* 1998, 37, 289.
50. Villa, M.V.; Sanchez-Martin, M.J.; Sanchez-Camazano, M. *J. Environ. Sci. Health Part B* 1999, 34, 509.
51. Shumaker, J. L.; Crofcheck, C.; Tackett, S. A.; Santillan-Jimenez, E.; Morgan, T.; Ji, Y.; Crocker, M.; Toops, T. J. *Applied Catalysis B-Environmental* 2008, 82 (1-2), 120-130.
52. Dula, R.; Wcislo, K.; Stoch, J.; Grzybowska, B.; Serwicka, E. M.; Kooli, F.; Bahranowski, K.; Gawel, A. *Applied Catalysis A-General* 2002, 230 (1-2), 281-291.
53. Thompson, H. A.; Parks, G. A.; Brown, G. E. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 1998, 215, 004-CATL.
54. Qiu, J. B.; Villemure, G. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1995, 395 (1-2), 159-166.
55. Da Silva, L. F.; Tronto, J.; Oliveira, H. P.; Valim, J. B. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 2003, 46 (3-4), 187-193.
56. Yin, H. S.; Cui, L.; Ai, S. Y.; Fan, H.; Zhu, L. S. *Electrochimica Acta* 2010, 55 (3), 603-610.
57. Fogg, A. M.; Dunn, J. S.; Shyu, S. G.; Cary, D. R.; O'Hare, D. *Chemistry of Materials* 1998, 10 (1), 351-355.
58. Lei, L.; Vijayan, R. P.; O'Hare, D. *Journal of Materials Chemistry* 2001, 11 (12), 3276-3280.
59. Liang, J. B.; Ma, R. Z.; Iyi, N. B. O.; Ebina, Y.; Takada, K.; Sasaki, T. *Chemistry of Materials* 2010, 22 (2), 371-378.
60. Cavani, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A. *Catalysis Today* 1991, 11 (2), 173-301.

61. deRoy, A.; Forano, C.; Besse, J. P. Abstracts of Papers of the American Chemical Society 1991, 202, 127-ETR.
62. Taylor, H. F. W. Segregation and Cation-Ordering in Sjögrenite and Pyroaurite. *Mineralogical Magazine* 1969, 37 (287), 338-&.
63. Cunha, V. R. R.; Ferreira, A. M. d.; Constantino, V. R. L.; Tronto, J.; Valim, J. B. *Química Nova* 2010, 33, 159-171.
64. Crepaldi, E. L.; Pavan, P. C.; Valim, J. B. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 2000, 11 (1), 64-70.
65. Feitknecht, W. *Helvetica Chimica Acta* 1938, 21, 766-784.
66. Khan, A. I.; O'Hare, D. *Journal of Materials Chemistry* 2002, 12 (11), 3191-3198.
67. Feitknecht, W. *Helvetica Chimica Acta* 1942, 25, 555-569.
68. Miyata, S.; Kumura, T. *Chemistry Letters* 1973, (8), 843-848.
69. Roussel, H.; Briois, V.; Elkaim, E.; de Roy, A.; Besse, J. P. *Journal of Physical Chemistry B* 2000, 104 (25), 5915-5923.
70. Rives, V.; Kannan, S. *Journal of Materials Chemistry* 2000, 10 (2), 489-495.
71. Wang, J. A.; Morales, A.; Bokhimi, X.; Novaro, O.; Lopez, T.; Gomez, R. *Chemistry of Materials* 1999, 11 (2), 308-313.
72. Vanderpol, A.; Mojet, B. L.; Vandeven, E.; Deboer, E. *Journal of Physical Chemistry* 1994, 98 (15), 4050-4054.
73. Allmann, R. *Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 1968, B 24, 972-&.
74. Deroy, A.; Forano, C.; Besse, J. P. Abstracts of Papers of the American Chemical Society 1991, 202, 127-ETR.
75. Deroy, A.; Besse, J. P.; Bondot, P. *Materials Research Bulletin* 1985, 20 (9), 1091-1098.
76. Pesic, L.; Salipurovic, S.; Markovic, V.; Vucelic, D.; Kagunya, W.; Jones, W. *Journal of Materials Chemistry* 1992, 2 (10), 1069-1073.
77. Marcelin, G.; Stockhausen, N. J.; Post, J. F. M.; Schutz, A. *Journal of Physical Chemistry* 1989, 93 (11), 4646-4650.
78. Bish, D. L. *Bulletin de Mineralogie* 1980, 103 (2), 170-175.
79. Brindley, G. W.; Kikkawa, S. *American Mineralogist* 1979, 64 (7-8), 836-843.
80. Miyata, S. *Clays and Clay Minerals* 1975, 23 (5), 369-&.

81. Rouxhet, P. G.; Taylor, H. F. W. *Chimia* 1969, 23 (12), 480-&.
82. Frondel, C. *American Mineralogist* 1941, 26, 295.
83. de Roy, A.; Forano, C.; Besse, J. P. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 1991, (202), 127-ETR.
84. Newman, S. P.; Jones, W. *New Journal of Chemistry* 1998, 22 (2), 105-115.
85. Vaccari, A. *Catalysis Today* 1998, 41 (1-3), 53-71.
86. El Malki, K.; de Roy, A.; Besse, J. P. *Nanostructured Materials* 1993, 2 (2), 169-173.
87. Feitknecht, W. *Helvetica Chimica Acta* 1942, 25, 131.
88. Crepaldi, E. L.; Valim, J. B. *Quimica Nova* 1998, 21 (3), 300-311.
89. Pinnavaia, T. J. *Materials Chemistry* 1995, 245, 283-300.
90. Bish, D. L. *Bulletin de Mineralogie* 1980, 103 (2), 170-175.
91. Crepaldi, E. L.; Pavan, P. C.; Valim, J. B. *Journal of Materials Chemistry* 2000, 10 (6), 1337-1343.
92. Lal, M.; Howe, A. T. *Journal of Solid State Chemistry* 1981, 39 (3), 377-386.
93. Crepaldi, E. L.; Pavan, P. C.; Valim, J. B. *Chemical Communications* 1999, (2), 155-156.
94. Cavani, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A. *Catalysis Today* 1991, 11, 173-301.
95. De Paula, C. C.; Crepaldi, E. L.; Tronto, J.; Pavan, P. C.; Valim, J. B. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 2001, 356, 327-335.
96. Boehm, H. P.; Steinle, J.; Vieweger, C. *Angewandte Chemie-International Edition in English* 1977, 16 (4), 265-266.
97. Reichle, W. T.; Kang, S. Y.; Everhardt, D. S. *Journal of Catalysis* 1986, 101 (2), 352-359.
98. Reichle, W. T. *Chemtech* 1986, 16 (1), 58-63.
99. Taylor, R. M. *Clay Minerals* 1984, 19 (4), 591-603.
100. Indira, L.; Kamath, P. V. *Journal of Materials Chemistry* 1994, 4 (9), 1487-1490.
101. Indira, L.; Dixit, M.; Kamata, P. V. *Journal of Power Sources* 1994, 52 (1), 93-97.
102. Wang, J. A.; Morales, A.; Bokhimi, X.; Novaro, O.; Lopez, T.; Gomez, R. *Chemistry of Materials* 1999, 11 (2), 308-313.
103. Lopez, T.; Bosch, P.; Ramos, E.; Gomez, R.; Novaro, O.; Acosta, D.; Figueras, F. *Langmuir* 1996, 12 (1), 189-192.

104. Reichle, W. T. *Solid State Ionics* 1986, 22 (1), 135-141.
105. Rives, V.; Ulibarri, M. A. *Coordination Chemistry Reviews* 1999, 181, 61-120.
106. Kooli, F.; Depege, C.; Ennaqadi, A.; deRoy, A.; Besse, J. P. *Clays and Clay Minerals* 1997, 45 (1), 92-98.
107. Crepaldi, E. L.; Pavan, P. C.; Valim, J. B. *Chemical Communications* 1999, (2), 155-156.
108. Cota, I.; Ramírez, E.; Medina, F.; Sueiras, J. s. E.; Layrac, G.; Tichit, D. *Applied Catalysis A: General* 2010, 382 (2), 272-276.
109. Jiao, C. M.; Wang, Z. Z.; Ye, Z.; Hu, Y.; Fan, W. C. *Journal of Fire Sciences* 2006, 24 (1), 47-64.
110. Hosni, K.; Srasra, E. *Colloid Journal* 2010, 72 (3), 423-431.
111. Legrouri, A.; Lakraimi, M.; Barroug, A.; de Roy, A.; Besse, J. P. *Water Res.* 2005, 39 (15), 3441-3448.
112. Wang, Y.; Zhang, D.; Tang, M.; Xu, S.; Li, M. *Electrochimica Acta* 2010, 55 (12), 4045-4049.
113. Guadagnini, L.; Mignani, A.; Scavetta, E.; Tonelli, D. *Electrochimica Acta* 2010, 55 (3), 1217-1220.
114. Geraud, E.; Prevot, V.; Forano, C.; Mousty, C. *Chemical Communications* 2008, (13), 1554-1556.
115. Vial, S.; Prevot, V.; Forano, C. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2006, 67 (5-6), 1048-1053.
116. Barhoumi, H.; Maaref, A.; Rammah, A.; Martelet, C.; Jaffrezic, N.; Mousty, C.; Vial, S.; Forano, C. *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems* 2006, 26 (2-3), 328-333.
117. Choy, J. H.; Kwak, S. Y.; Jeong, Y. J.; Park, J. S. *Angewandte Chemie-International Edition* 2000, 39 (22), 4042-4045.
118. Nakayama, H.; Hatakeyama, A.; Tsuhako, M. *International Journal of Pharmaceutics* 2010, 393 (1-2), 105-112.
119. Choi, S. J.; Oh, J. M.; Park, T.; Choy, J. H. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2007, 7 (11), 4017-4020.
120. Peterson, C. L.; Perry, D. L.; Masood, H.; Lin, H. H.; White, J. L.; Hem, S. L.; Fritsch, C.; Haeusler, F. *Pharmaceutical Research* 1993, 10 (7), 998-1004.
121. Serna, C. J.; White, J. L.; Hem, S. L. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 1978, 67 (3), 324-327.

122. Del Hoyo, C. *Applied Clay Science* 2007, 36 (1-3), 103-121.
123. Choy, J. H.; Choi, S. J.; Oh, J. M.; Park, T. *Applied Clay Science* 2007, 36 (1-3), 122-132.
124. Li, B. X.; He, J.; Evans, D. G.; Duan, X. *International Journal of Pharmaceutics* 2004, 287 (1-2), 89-95.
125. Khan, A. I.; Lei, L. X.; Norquist, A. J.; O'Hare, D. *Chemical Communications* 2001, (22), 2342-2343.
126. Ambroggi, V.; Fardella, G.; Grandolini, G.; Perioli, L. *International Journal of Pharmaceutics* 2001, 220 (1-2), 23-32.
127. Ambroggi, V.; Fardella, G.; Grandolini, G.; Nocchetti, M.; Perioli, L. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 2003, 92 (7), 1407-1418.
128. bin Hussein, M. Z.; Zainal, Z.; Yahaya, A. H.; Foo, D. W. V. *Journal of Controlled Release* 2002, 82 (2-3), 417-427.
129. Choy, J. H.; Jung, J. S.; Oh, J. M.; Park, M.; Jeong, J.; Kang, Y. K.; Han, O. J. *Biomaterials* 2004, 25 (15), 3059-3064.
130. Tyner, K. M.; Schiffman, S. R.; Giannelis, E. P. *Journal of Controlled Release* 2004, 95 (3), 501-514.
131. Choi, S. J.; Oh, J. M.; Choy, J. H. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2008, 69 (5-6), 1528-1532.
132. Tronto, J.; dos Reis, M. J.; Silverio, F.; Balbo, V. R.; Marchetti, J. M.; Valim, J. B. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2004, 65 (2-3), 475-480.
133. Tronto, J.; Cardoso, L. P.; Valim, J. B.; Marchetti, J. M.; Bentley, M. V. B. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 2003, 390, 79-89.
134. Crepaldi, E.L.; Tronto, J.; Cardoso, L.P.; Valim, J.B. *Colloid Surf. A – Physicochem. Eng. Asp.* 2002, 211, 103.
135. Celis, R.; Hermosin, M.C.; Carrizosa, M.J.; Cornejo, J. J. *Agric. Food Chem.* 2002, 50, 2324.
136. Beck, A.J.; Johnston, A.E.; Jones, K.C. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 1993, 23, 219.
137. Manzi-Nshuti, C.; Chen, D.; Su, S.; Wilkie, C.A. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94 (8), 1290-1297.
138. Lakraimi, L.; Legrouiri, A.; Barroug, A. A.; de Roy, A.; Bese, J.P. *J. Mater. Chem.* 2000, 10, 1007.
139. Pavia, D.L.; Lampman, G.M.; Kriz, G.S. *Introduction to Spectroscopy*, 3rd ed.; Brooks/Cole, Thompson Learning: Australia, 2001.

140. Wheeler, S.E. *Accounts of Chemical Research* 2013, 46 (4), 1029-1038.
141. Sato, T.; Tsuneda, T.; Hirao, K. *The Journal of Chemical Physics* 2005, 123, 104307.
142. Ulibarri, M.A.; Pavlovic, I.; Hermosin, M.C.; Cornejo, J. J. *Appl. Clay Sci.* 1995, 10, 131.
143. Bin Hussein, M.Z.; Yahaya, A.H.; Zainal, Z.; Kian, L.H. *Science and Tchonology of Advanced Materials* 2005, 6, 956.
144. Sato, T.; Okuwaki, A. *Solid State Ion.* 1991, 45, 43.
145. Celis, R.; Hermosin, M.C.; Cornejo, L.; Carrizosa, M.J.; Cornejo, J. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2002, 82, 503.
146. 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.
147. Kuk, W.K.; Huh, Y.D. *Bull Korean Chem. Soc.* 1998, 19, 1032.
148. Baglieri, A.; Nègre, M.; Trotta, F.; Bracco, P.; Gennari, M. *J. of Env. Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes* 2013, 48:9, 784-792.
149. Hermosin, M.C.; Calderon, M.J.; Aguer, J.P. Cornejo, J. *Pest Management Science* 2001, 57, 803.
150. Pesticides Properties Database
<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm>;

Apêndice A - Reagentes

Reagentes	Fórmula Molecular	Marca	Pureza (%)
Acetona	C ₃ H ₆ O	Mallinkrodt	> 99
Acetonitrila	CH ₃ CN	Fisher	>98
Ácido Clorídrico	HCl	Merck	> 37
Ácido Fórmico	HCOOH	Merck	>98
Ácido Nítrico	HNO ₃	Merck	> 30
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	EM Science	> 95
Alumínio (Padrão)	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Carlo Erba	> 99
Ar Sintético	80% N ₂ , 20% O ₂	White-Martins	99,997
Argônio	Ar	AGA	99,999
Brometo de Potássio	KBr	Mallinckrodt	>37
Carbonato de Sódio	Na ₂ CO ₃	Mallinckrodt	> 99
Cloreto de Sódio	NaCl	Mallinkrodt	> 99
Etanol	C ₂ H ₆ O	Merck	> 99
Fluoropir	C ₇ H ₅ Cl ₂ FN ₂ O ₃	Sigma-Aldrich	> 99
Fosfato de Sódio Dibásico Heptahidratado	Na ₂ HPO ₄ ·7H ₂ O	Mallinckrodt	101,3
Fosfato de Sódio Monobásico	NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O	Mallinckrodt	101,4
Hidrato de Morina	C ₁₅ H ₁₀ O ₇ ·XH ₂ O	Acros	> 95
Hidróxido de Sódio	NaOH	Mallinckrodt	> 98
Metanol	CH ₃ OH	Fisher	>98
Nitrato de Alumínio(III) Nonahidratado	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Riedel-de-Haën	> 98
Nitrato de Magnésio (II) Hexahidratado	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Mallinckrodt	> 99
Nitrogênio	N ₂	White-Martins	>99,997
Óxido de Magnésio	MgO	Fisons	> 96
Oxigênio	O ₂	White-Martins	>99,9
Quinclorac	C ₁₀ H ₅ Cl ₂ NO ₂	Sigma-Aldrich	> 99
Triclopir	C ₇ H ₄ Cl ₃ NO ₃	Sigma-Aldrich	> 99

Formação acadêmica/titulação

- 2010 -2014** Doutorado em Química.
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP,
FFCLRP/USP, Brasil
Título: Estudo da Intercalação e Liberação de Herbicidas em Hidróxidos
Duplos Lamelares
Orientador: João Barros Valim
Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de
Nível Superior
- 2008 - 2010** Mestrado em Química.
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP,
FFCLRP/USP, Brasil
Título: Materiais híbridos de hidróxidos duplos lamelares com
ácido cólico: estudo da liberação em meio aquoso,
Ano de obtenção: 2010
Orientador: João Barros Valim
Bolsista do(a): Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São
Paulo
- 2004 - 2007** Graduação em Química Bacharelado com Atribuições
Tecnológicas.
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP,
FFCLRP/USP, Brasil
Título: Estudo das Propriedades de Intercalação e Liberação
Sustentada do Ânion Colato em Hidróxidos Duplos Lamelares de
Magnésio e Alumínio
Orientador: João Barros Valim
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico
e Tecnológico

Formação complementar

- 2012 - 2012** Curso de curta duração em Programa de Aperfeiçoamento de
Ensino - PAE.
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP,
FFCLRP/USP, Brasil
- 2011 - 2011** Curso de curta duração em Programa de Aperfeiçoamento de
Ensino - PAE.
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP,
FFCLRP/USP, Brasil

2008 - 2008 Curso de curta duração em Programa de Aperfeiçoamento de Ensino - PAE.
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP, FFCLRP/USP, Brasil

Atuação profissional

1. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP - FFCLRP/USP

Vínculo institucional

2010 - Atual Vínculo: Bolsista , Enquadramento funcional: Doutorando , Carga horária: 40, Regime: Dedicação exclusiva
Outras informações:
Título do projeto: Estudo da Intercalação e Aplicações de Herbicidas Ácidos em Hidróxidos Duplos Lamelares

2008 - 2010 Vínculo: Bolsista, Enquadramento funcional: Mestrando, Carga horária: 40, Regime: Dedicação exclusiva
Outras informações:
Título do Projeto: Materiais híbridos de hidróxidos duplos lamelares com ácido cólico: estudo da liberação em meio aquoso

2005 - 2007 Vínculo: Bolsista, Enquadramento funcional: Estagiário de Iniciação Científica, Carga horária: 20, Regime: Parcial
Outras informações:
Título do Projeto: Estudo das Propriedades de Intercalação e Liberação Sustentada do Ânion Colato em Hidróxidos Duplos Lamelares de Magnésio e Alumínio.

2. Instituto de Recursos Naturales y Agrobiologia de Sevilla - IRNAS (Espanha)

Vínculo institucional

2013 - 2014 Vínculo: Bolsista, Enquadramento funcional: Estagiário de doutorado sanduíche CNPQ, Carga horária: 40, Regime: Dedicação exclusiva
Outras informações:
Título do Projeto: Using Layered Double Hydroxides for Herbicides Intercalation and Sustained Release

Áreas de atuação

1. Físico-Química
2. Química de Interfaces

Idiomas

Inglês Compreende Bem, Fala Razoavelmente, Escreve Razoavelmente, Lê Bem

Espanhol Compreende Bem, Fala Bem, Escreve Razoavelmente, Lê Bem

Produção

Produção bibliográfica

Eventos

Participação em eventos

1. Apresentação Oral no(a) **XV International Clay Conference**, 2013. (Congresso)
Intercalation of Herbicides into Layered Double Hydroxides and Sustained Release Studies.
2. Apresentação de Poster / Painel no(a) **IV International Workshop on Layered Materials**, 2012. (Congresso)
Intercalation of Herbicides into Layered Double Hydroxides and Release into Aqueous Medium.
3. Apresentação de Poster / Painel no(a) **34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2011. (Congresso)
Intercalação de Triclopyr em hidróxidos duplos lamelares de Magnésio e Alumínio.
4. Apresentação de Poster / Painel no(a) **33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2010. (Congresso)
Efeito Tamponante do MgAlCol-HDL: Comparação entre materiais obtidos por diferentes métodos de síntese.
5. Apresentação de Poster / Painel no(a) **15th International Symposium on Intercalation Compounds**, 2009. (Simpósio)
"The Study of the Sustained Release of Cholate from the Intercalated Compound in Magnesium Aluminium Layered Double Hydroxide".
6. Apresentação de Poster / Painel no(a) **30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2007. (Congresso)
Estudo da Intercalação do Ânion do Ácido Cólico em Hidróxidos Duplos Lamelares de Mg(II) e Al(III).

7. Apresentação de Poster / Paineis no(a) **15º SIICUSP**, 2007. (Simpósio)
Intercalação e Liberação Sustentada do Ânion Colato em Hidróxidos Duplos Lamelares de Mg^{2+} e Al^{3+} .

8. Apresentação de Poster / Paineis no(a) **14º SIICUSP**, 2006. (Simpósio)
Intercalação de Ácido Cólico em HDLs de Mg e Al.