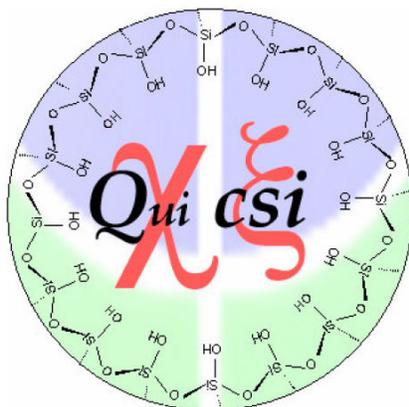


**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**

***Síntese e Aplicação de  
Magadiíta na Liberação  
Controlada de Herbicidas***



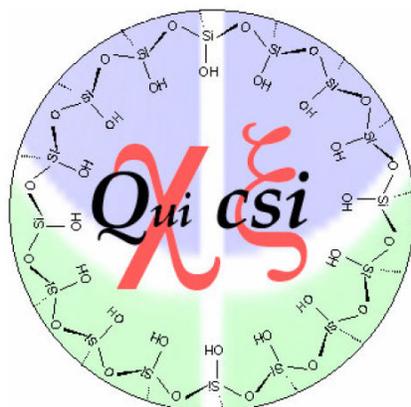
**Aluna:** Aline Oliveira Moura

**Orientador:** Alexandre Gustavo Soares do Prado

Brasília  
2008

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**

***Síntese e Aplicação de Magadiíta na  
liberação controlada de herbicidas***



Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como exigência parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

**Aluna:** Aline Oliveira Moura

**Orientador:** Alexandre Gustavo Soares do Prado

Brasília  
2008



## Agradecimentos

A Deus por dar-me saúde, força e alegria.

Aos meus pais, Maíza e Cesário, com quem sempre posso contar e confiar.

A minha irmã Venília, grande amiga e incentivadora.

Ao Fagner, cúmplice e amigo, pelo apoio, carinho e dedicação.

Ao amigo e orientador Alexandre, pela amizade, por estimular meu crescimento e pela confiança depositada.

Aos colegas do *Grupo  $\chi$   $\xi$  (QuiCSI)*: Jonas, Alécio, Elaine, Rômulo, Jocilene, Paolla, Ellen, Jéssica, Carol, Sheila, Augusto, Edimar, Honorato, Leonardo, pela ajuda, distração e amizade.

Ao Wagner, pelas incansáveis difrações de raios-x

Ao professor Osvaldo Serra, pelas análises de MEV.

A Betânia, Teles, Reginaldo, Eduardo, Wilson e a todos os outros funcionários do Instituto de Química que colaboraram para a execução desta dissertação.

E a todos aqueles que em diferentes oportunidades, contribuíram de forma direta e/ou indireta para a realização deste trabalho.

MUITO OBRIGADA!!!

## Resumo

O silicato lamelar alcalino hidratado Na-Magadiíta foi sintetizado e caracterizado por DRX, MEV, FTIR, adsorção de N<sub>2</sub>, análise térmica, RMN de <sup>29</sup>Si e densidade de carga superficial. O efeito causado pela desidratação e re-hidratação da Na-magadiíta foi investigado por análise térmica, DRX, adsorção de N<sub>2</sub>, SEM e RMN de <sup>29</sup>Si. O comportamento de inchamento da Na-magadiíta foi estudado por desidratação em 150 °C e 300°C, seguida da re-hidratação. As difrações de raios-X mostraram que a desidratação da Na-magadiíta em 150 e 300°C provocou a diminuição do espaço basal. As difrações também mostram que apenas o material tratado em 150°C pode retornar a estrutura original com a re-hidratação. Os estudos cinéticos mostraram que a desidratação da magadiíta é baseada no mecanismo de contração de área, explicada pela esfoliação das lamelas, observado nas imagens de MEV. A H-Magadiíta foi usada como hospedeira para remoção dos herbicidas 2,4-D, diuron e atrazina de água por adsorção. As isotermas foram ajustadas a equação modificada de Langmuir. A interação foi acompanhada termodinamicamente. Todas as interações foram espontâneas, sendo entalpicamente e entropicamente favoráveis. Formulações de liberação controlada de herbicidas foram obtidas pela intercalação do 2,4-D, diuron e atrazina em H-Magadiíta. Os materiais obtidos foram caracterizados por FTIR, DRX e área superficial. O processo de intercalação provocou o aumento do espaço basal e uma diminuição da área superficial, mostrando o sucesso da reação. A liberação controlada foi acompanhada em água com vários valores de pH e determinada em um espectrômetro de UV-VIS. A liberação foi mais lenta em pH 5. Os herbicidas imobilizados em magadiíta apresentaram liberação lenta e controlada. Isto mostra que a magadiíta tem um futuro promissor na liberação controlada e pode reduzir o aporte de pesticidas no ambiente.

## **Abstract**

Hydrated layer crystalline magadiite has been synthesized and characterized by SEM,  $^{29}\text{Si}$ -NMR, TGA, XRD, FTIR,  $\text{N}_2$  adsorption, surface charge density. The effect caused by dehydration and re-hydration of the synthetic Na-Magadiite was investigated by TGA, XRD, SEM, surface area and  $^{29}\text{Si}$  NMR. Swelling behavior of Na-Magadiite was studied by thermal dehydration data obtained at 150 and 300 °C, and respective re-hydration by water addition. X-ray pattern presented that dehydration of Na-Magadiite at 150 °C and 300 °C resulted on the basal spacing decreasing. XRD also showed that only the material treated at 150°C returns to original structure with the re-hydration. Kinetic studies of thermal decomposition showed the dehydration of magadiite is based on phase boundary controlled reaction, caused by contracting area, explained by exfoliation of lamellas with thermal treatment as observed in SEM images. The H-Magadiite was used as host to remove the herbicides 2,4-D, diuron and atrazine from water. The series of adsorption isotherms were adjusted to a modified Langmuir equation. The same interaction was followed by calorimetric titration. All interaction processes were spontaneous and were accompanied by an increase of entropy and enthalpy. Controlled release formulations of herbicides were obtained by intercalated the herbicides 2,4-D, diuron and atrazine in H-Magadiite. The materials obtained were investigated by FTIR, DRX and surface area. Intercalation caused an increasing on basal spacing and a surface area decreasing, showing the success of the reaction. The release rates of herbicides were determined in different pH media by UV analyses. The release rate was the lowest in pH 5. Herbicides supported in Magadiite presented a slowly and controlled release.

# Sumário

Índice de Tabelas .....	ix
Índice de Figuras .....	x
1 Introdução .....	1
1.1 Sílica Gel .....	1
1.2 Silicatos .....	4
1.2.1 Filossilicatos .....	6
1.2.2 Silicatos lamelares alcalinos hidratados .....	8
1.2.3 Na-magadiíta .....	11
1.3 Agroquímicos .....	13
1.4 Agronegócio .....	18
1.5 Problemas ambientais causado pelo uso dos agroquímicos .....	21
1.6 Liberação Controlada .....	23
2 Objetivos .....	27
3 Procedimento Experimental .....	28
3.1 Reagentes e solventes .....	28
3.2 Síntese da Na-magadiíta .....	28
3.3 Estudo da desidratação e re-hidratação da Na-magadiíta .....	28
3.4 Caracterização dos compostos lamelares .....	28
3.4.1 Difração de Raios-X .....	29
3.4.2 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR) .....	29
3.4.3 Análise Termogravimétrica .....	29
3.4.4 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	29
3.4.5 Espectroscopia de RMN de <sup>29</sup> Si no estado sólido .....	29
3.4.6 Área Superficial .....	30
3.4.7 Estudo da densidade de carga superficial .....	30
3.5 Síntese da H-Magadiíta .....	31
3.6 Ancoramento H-magadiíta-Herbicidas .....	31
3.7 Caracterização da H-magadiíta e H-magadiíta-herbicidas .....	32
3.7.1 Difração de Raios-X .....	32
3.7.2 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR) .....	32

3.7.3	Área Superficial .....	32
3.8	Utilização da Magadiíta na remoção de herbicidas da água .....	32
3.8.1	Adsorção de herbicidas .....	32
3.8.2	Calorimetria .....	33
3.9	Estudo da liberação controlada dos herbicidas .....	35
4	Resultados e discussão .....	36
4.1	Caracterização da Na-Magadiíta .....	36
4.1.1	Difração de Raios-X .....	36
4.1.2	Espectroscopia na região do infravermelho .....	37
4.1.3	Análise Térmica .....	38
4.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	40
4.1.5	Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>29</sup> Si no estado sólido .....	41
4.1.6	Área superficial .....	42
4.1.7	Estudo da densidade de carga superficial .....	43
4.2	Estudo de desidratação e re-hidratação da Na-Magadiíta .....	47
4.2.1	Difração de Raios-X .....	47
4.2.2	Análise térmica .....	49
4.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	51
4.2.4	Estudos cinéticos .....	52
4.2.5	Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>29</sup> Si no estado sólido .....	56
4.2.6	Área superficial .....	58
4.2.7	Considerações sobre o estudo da desidratação e re-hidratação da Na-Magadiíta .....	60
4.3	Caracterização da H-Magadiíta .....	61
4.3.1	Difração de Raios-X .....	61
4.3.2	Espectroscopia na região do infravermelho .....	62
4.3.3	Área superficial .....	63
4.4	Caracterização dos materiais H-Magadiíta-herbicida .....	64
4.4.1	Difração de Raios-X .....	65
4.4.2	Espectroscopia na região do infravermelho .....	66
4.4.3	Área superficial .....	67
4.5	Utilização da Magadiíta na remoção de herbicidas da água .....	69

4.5.1	Isoterma de Langmuir .....	70
4.5.2	Adsorção de herbicidas em magadiíta .....	72
4.5.3	Calorimetria .....	78
4.5.4	Considerações finais sobre a remoção de herbicidas por magadiíta.....	86
4.6	Estudo da liberação controlada dos herbicidas.....	87
4.6.1	Efeito do pH na liberação .....	91
4.6.2	Aspectos gerais da aplicação da magadiíta na liberação controlada de herbicidas .....	94
5	Conclusão .....	95
6	Referências Bibliográficas .....	97
Anexo	.....	107

## Índice de Tabelas

Tabela 1. Classificação dos silicatos conforme arranjo dos grupos tetraédricos SiO <sub>4</sub> . .....	4
Tabela 2. Espaço basal dos silicatos alcalinos lamelares hidratados.....	9
Tabela 3. Perda de massa dos materiais lamelares a 300°C.....	50
Tabela 4. Funções $g(\alpha)$ utilizadas para determinação dos mecanismos cinéticos de reações de estado sólido de reação. ....	54
Tabela 5. O quadrado dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) calculados para as nove formas de $g(\alpha)$ para MAG, M150, M300, M150R e M300R. ....	55
Tabela 6. Coeficientes angulares e energias de ativação obtidos pela aplicação da equação de Coats-Redfern dos materiais lamelares.....	56
Tabela 7. Razões do sinal $Q^3/Q^4$ para os materiais lamelares.....	58
Tabela 8. Espaço basal dos materiais lamelares H-MAG, MAG-2,4-D, MAG-DIU e MAG-ATRA.....	66
Tabela 9. Valores de quantidade máxima de pesticida adsorvido por grama de magadiíta (Ns) e constante de equilíbrio (b) para a adsorção de 2,4-D, diuron e atrazina em H-MAG.....	76
Tabela 10. Dados termodinâmicos $\Delta H$ , $\Delta G$ e $\Delta S$ para a adsorção de 2,4-D, diuron e atrazina em magadiíta. ....	85
Tabela 11. Porcentagem da concentração de herbicida liberado após 42 dias de liberação controlada. ....	89

# Índice de Figuras

Figura 1. Formação de sílica gel. ....	2
Figura 2. Composição típica da sílica gel composta de grupos silanóis livres (1), silanóis geminais (2) e grupos siloxanos (3). ....	3
Figura 3. Arranjos dos tetraedros de SiO <sub>4</sub> : (a) isolados, (b) duplos, (c) anéis, (d) cadeias simples, (e) cadeias duplas e (f) folhas. ....	5
Figura 4. Estrutura da (a) caulinita e da (b) montmorillonita. ....	7
Figura 5. Estrutura de um silicato. ....	9
Figura 6. Estrutura da Makatita apresentando os tetraedros de SiO <sub>4</sub> , íons sódio (círculos vazios) e átomos de oxigênio da água (círculos cheios). ....	10
Figura 7. Tetraedros formados pelo silício/oxigênio (A), formando as folhas tetraédricas do composto lamelar com as cargas negativas do espaço interlamelar contrabalancedas pela presença de cátions (B). ....	12
Figura 8. Fórmula estrutural da Atrazina. ....	15
Figura 9. Fórmula estrutural do diuron. ....	16
Figura 10. Fórmula estrutural do 2,4-D. ....	17
Figura 11. Fluxo do agronegócio. ....	19
Figura 12. O impacto do agronegócio na economia brasileira em 2004. ....	20
Figura 13. Destino de agroquímicos no ambiente. ....	21
Figura 14. Perfis de liberação controlada de drogas em função do tempo: convencional (a) e controlada (b). ....	24
Figura 15. Representação esquemática de nanocápsulas e nanoesferas poliméricas: a) fármaco dissolvido no núcleo oleoso de nanocápsula; b) fármaco adsorvido ou disperso molecularmente em matriz polimérica de nanoesfera. ....	25
Figura 16. Esquema da determinação da densidade de carga. ....	31

Figura 17. Representação do calorímetro (a) e detalhes do Dewar (b). .....	34
Figura 18. Difração de raios-X da Na-Magadiíta. ....	36
Figura 19. Espectro na região do infravermelho para sílica gel (A) e Na-Magadiíta (B). ....	38
Figura 20. Curva termogravimétrica da MAG. ....	39
Figura 21. Curvas de DTG e DTA da MAG. ....	40
Figura 22. Imagem de MEV da Na-Magadiíta. ....	41
Figura 23. Espectro de RMN de <sup>29</sup> Si da MAG. ....	42
Figura 24. Isoterma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> para MAG.....	43
Figura 25. Titulação potenciométrica (■) e condutimétrica (○) da Na-magadiíta.....	45
Figura 26. Variação da densidade de carga superficial (■) em função do pH.....	46
Figura 27. Difração de Raios X dos materiais lamelares. ....	47
Figura 28. Variação do espaço basal, d <sub>001</sub> , dos materiais lamelares. ....	48
Figura 29. Curva termogravimétrica dos materiais MAG, M150 e M150R (A) e MAG, M300 e M300R (B). ....	49
Figura 30. Imagem de MEV do material lamelar M150R (A) e M300R (B) .....	51
Figura 31. Espectro de RMN de <sup>29</sup> Si dos materiais MAG, M150 e M150R (A) e MAG, M300 e M300R (B). ....	57
Figura 32. Isoterma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> . para M150R (A) e M300R (B).....	59
Figura 33. Esquema da desidratação e re-hidratação da Na-Magadiíta. ....	60
Figura 34. Esquema da protonação da Na-Magadeíta. ....	61
Figura 35. Difração de raios-X da Na-Magadiíta (A) e H-Magadiíta(B). ....	62
Figura 36. Espectro na região do infravermelho para Na-Magadiíta (A) e H-Magadiíta (B). ....	63

Figura 37. Isoterma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> para MAG (A) e H-MAG (B).....	64
Figura 38. Difração de raios-x dos materiais H-MAG (A); MAG-DIU (B); MAG- 2,4-D (C) e MAG-ATRA (D). .....	65
Figura 39. Espectro na região do infravermelho para H-MAG (A); MAG-DIU (B); MAG- 2,4-D (C) e MAG-ATRA (D).....	67
Figura 40. Isoterma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> para MAG-ATRA. ....	68
Figura 41. Isoterma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> para MAG-DIU. ....	68
Figura 42. Isoterma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> para MAG-2,4-D.....	69
Figura 43. Efeito do pH na adsorção dos herbicidas atrazina, diuron e 2,4-D na superfície da magadiíta.....	73
Figura 44. Isoterma de adsorção de diuron (■) em magadiíta. ....	74
Figura 45. Isoterma de adsorção de atrazina (o) em magadiíta.....	74
Figura 46. Isoterma de adsorção de 2,4-D (▲) em magadiíta.....	74
Figura 47. Forma linear da isoterma de Langmuir para adsorção de diuron (■) em H-MAG.....	75
Figura 48. Forma linear da isoterma de Langmuir para adsorção de atrazina (o) em H-MAG.....	75
Figura 49. Forma linear da isoterma de Langmuir para adsorção de 2,4-D (▲) em H-MAG.....	76
Figura 50. Esquema da interação dos herbicidas 2,4-D (A), diuron (B) e atrazina (C) em H-MAG.....	77
Figura 51. Titulação calorimétrica ( $\Sigma Q_{tit}$ ) de 2,4-D (□) em H-MAG e o efeito térmico da diluição ( $\Sigma Q_{dil}$ ) de 2,4-D (■). .....	80
Figura 52. Titulação calorimétrica ( $\Sigma Q_{tit}$ ) de atrazina (o) em H-MAG e o efeito térmico da diluição ( $\Sigma Q_{dil}$ ) da atrazina (●). .....	80

Figura 53. Titulação calorimétrica ( $\Sigma Q_{tit}$ ) de diuron ( $\Delta$ ) em H-MAG e o efeito térmico da diluição ( $\Sigma Q_{dil}$ ) do diuron ( $\blacktriangle$ ). .....	80
Figura 54. Efeito térmico da interação total ( $\Sigma Q_{int}$ ) do 2,4-D ( $\blacksquare$ ) em magadiíta. ....	81
Figura 55. Efeito térmico da interação total ( $\Sigma Q_{int}$ ) da atrazina ( $\bullet$ ) em magadiíta. ....	81
Figura 56. Efeito térmico da interação total ( $\Sigma Q_{int}$ ) do diuron( $\blacktriangle$ ) em magadiíta. ....	81
Figura 57. Isoterma da entalpia integral para a adsorção de diuron( $\blacksquare$ ) em H-MAG. ...	82
Figura 58. Isoterma da entalpia integral para a adsorção de atrazina(o) em H-MAG. ....	83
Figura 59. Isoterma da entalpia integral para a adsorção de 2,4-D ( $\blacktriangle$ ) em H-MAG... ..	83
Figura 60. Forma linear da equação modificada de Langmuir para a interação de diuron ( $\blacksquare$ ) em H-MAG.....	84
Figura 61. Forma linear da equação modificada de Langmuir para a interação de atrazina (o) em H-MAG. ....	84
Figura 62. Forma linear da equação modificada de Langmuir para a interação de 2,4-D ( $\blacktriangle$ ) em H-MAG. ....	84
Figura 63. Liberação cumulativa (%) de 2,4-D. ....	87
Figura 64. Liberação cumulativa (%) de diuron. ....	88
Figura 65. Liberação cumulativa (%) de atrazina.....	88
Figura 66. Representação esquemática da interação dos herbicidas 2,4-D (A), diuron (B) e atrazina (C) em pH 1. ....	92
Figura 67. Representação esquemática da interação dos herbicidas 2,4-D (A), diuron (B) e atrazina (C) em pH 5. ....	93
Figura 68. Representação esquemática da interação dos herbicidas 2,4-D (A), diuron (B) em pH 9.....	94

# 1 Introdução

O desenvolvimento do agronegócio tem proporcionado ao Brasil o crescimento de renda e de divisas. Para a obtenção de altos lucros no agronegócio, há a necessidade do aumento da produção agropecuária. Para atender a essa demanda, grandes quantidades de agroquímicos são utilizadas.

O uso indiscriminado destes compostos pode provocar danos graves ao ambiente e à saúde humana, visto que os mesmos são tóxicos ou carcinogênicos.

Uma das formas de manter a alta produtividade agropecuária e reduzir o impacto ambiental seria a utilização de agroquímicos provenientes de sistemas de liberação controlada.

O desenvolvimento da tecnologia de liberação controlada de agroquímicos tem despertado o interesse de muitos pesquisadores nos últimos anos. Uma das formas de obtenção desses sistemas consiste no ancoramento de agroquímicos comerciais na superfície de sílica.

A liberação controlada de agroquímicos permite a diminuição das perdas e melhoria da ação do pesticida, o que contribui para a redução da contaminação ambiental.

## 1.1 Sílica Gel

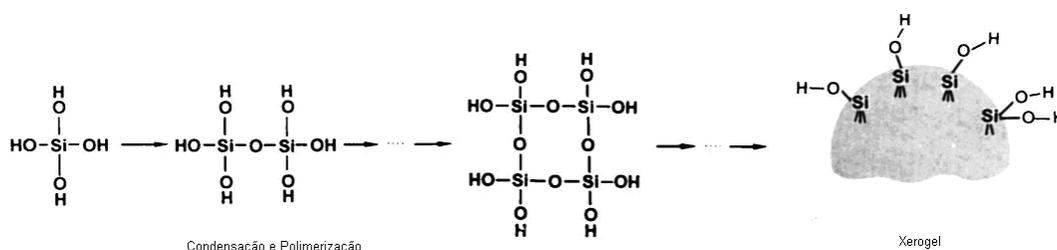
O silício é o elemento mais abundante da crosta terrestre depois do oxigênio.<sup>1</sup>

Na natureza, o silício nunca é encontrado isolado, mas combinado com o oxigênio, formando a sílica ( $\text{SiO}_2$  - dióxido de silício) ou com oxigênio e outros elementos (como, por exemplo, alumínio, magnésio, cálcio, sódio, potássio ou ferro), formando os silicatos.<sup>1,2</sup>

O dióxido de silício,  $\text{SiO}_2$ , pode ser encontrado na forma cristalina ou amorfa. O quartzo, cristobalita, tridimita, coesita e stishovita são exemplos da forma cristalina, enquanto, a sílica vítrea, a opala e a sílica gel são exemplos da forma amorfa.<sup>1-3</sup>

A sílica gel pode ser obtida a partir da condensação do ácido silícico,  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . O método mais comum consiste na acidificação de uma solução de silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ). Os íons silicatos são convertidos em monômeros de ácido silícico que se polimerizam por condensação, formando o ácido polissilícico. Ao cessar a polimerização, as partículas se agrupam formando um hidrogel, que se contrai, gerando um gel consistente, que é lavado e purificado. Ao ser aquecido a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  o hidrogel forma um produto amorfo e poroso, denominado xerogel (Figura 1).<sup>2</sup>

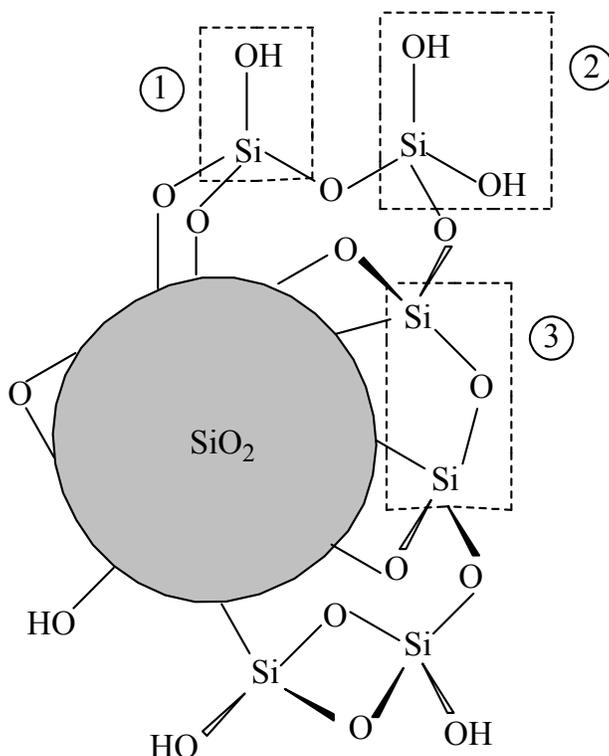
As condições de preparação como pH do meio reacional e o tratamento do hidrogel, afetam as propriedades da sílica gel como a área superficial, o tamanho e volume dos poros.<sup>3</sup>



**Figura 1.** Formação de sílica gel.<sup>4</sup>

A sílica gel é um polímero inorgânico, amorfo com alta porosidade, é um material de baixo custo e de fácil manuseio, constituído de grupos siloxanos ( $\text{Si-O-Si}$ ) em seu interior e grupos silanóis ( $\text{Si-O-H}$ ) em sua superfície<sup>5-7</sup>, conforme a Figura 2.

A reatividade química da sílica é determinada principalmente pelos grupos silanóis que são fracamente ácidos, exibindo uma acidez de Bronsted<sup>8,9</sup> com  $\text{pK}_a \approx 7$ , os quais podem ser classificados em isolados, vicinais e geminais, conforme a Figura 2.



**Figura 2.** Composição típica da sílica gel composta de grupos silanóis livres (1), silanóis geminais (2) e grupos siloxanos (3).<sup>10</sup>

Nos grupos silanóis isolados (livres), os átomos de silício na superfície possuem três ligações a estrutura principal e uma quarta ligação unida a um grupo  $-\text{OH}$ . Nos silanóis vicinais, dois grupos silanóis livres, ligados a dois diferentes átomos de silício próximos, estão unidos entre si por ligações de hidrogênio. Já, os silanóis geminais consistem de dois grupos hidroxilas que estão ligados a um átomo de silício. Os grupos siloxanos também são encontrados na superfície da sílica gel, porém em menores proporções.<sup>10</sup>

Visto que a reatividade da sílica depende da presença dos grupos hidroxilas na superfície, vários estudos foram desenvolvidos com o intuito de se calcular o número de grupos silanóis por unidade de área em sua superfície ( $a_{\text{OH}}/\text{OH nm}^{-2}$ ). Zhuravlev<sup>4</sup> estudando uma centena de diferentes amostras de sílica, através do método de troca de deutério acoplado a espectrometria de massa, concluiu que  $a_{\text{OH}}$  é aproximadamente igual a  $5,0 \text{ OH nm}^{-2}$ , independentemente da origem ou das diferentes características estruturais da sílica analisada.<sup>4</sup>

Os grupos silanóis são responsáveis pela propriedade adsortiva e polar da sílica, desta forma este material pode ser modificado quimicamente, produzindo novos compostos com propriedades relacionadas às espécies ligadas a sua superfície.<sup>11</sup> Entre as diversas aplicações da sílica modificada pode-se destacar a capacidade de troca catiônica<sup>12,13</sup>, a quelação de espécies<sup>14</sup>, a pré-concentração<sup>15-18</sup>, fase estacionária para cromatografia<sup>19</sup>, adsorção de pesticidas<sup>20</sup> e de íons metálicos, catálise<sup>21</sup>, sensores eletroquímicos<sup>22,23</sup> e desenvolvimento de pesticidas de menor toxicidade<sup>24,25</sup>.

## 1.2 Silicatos

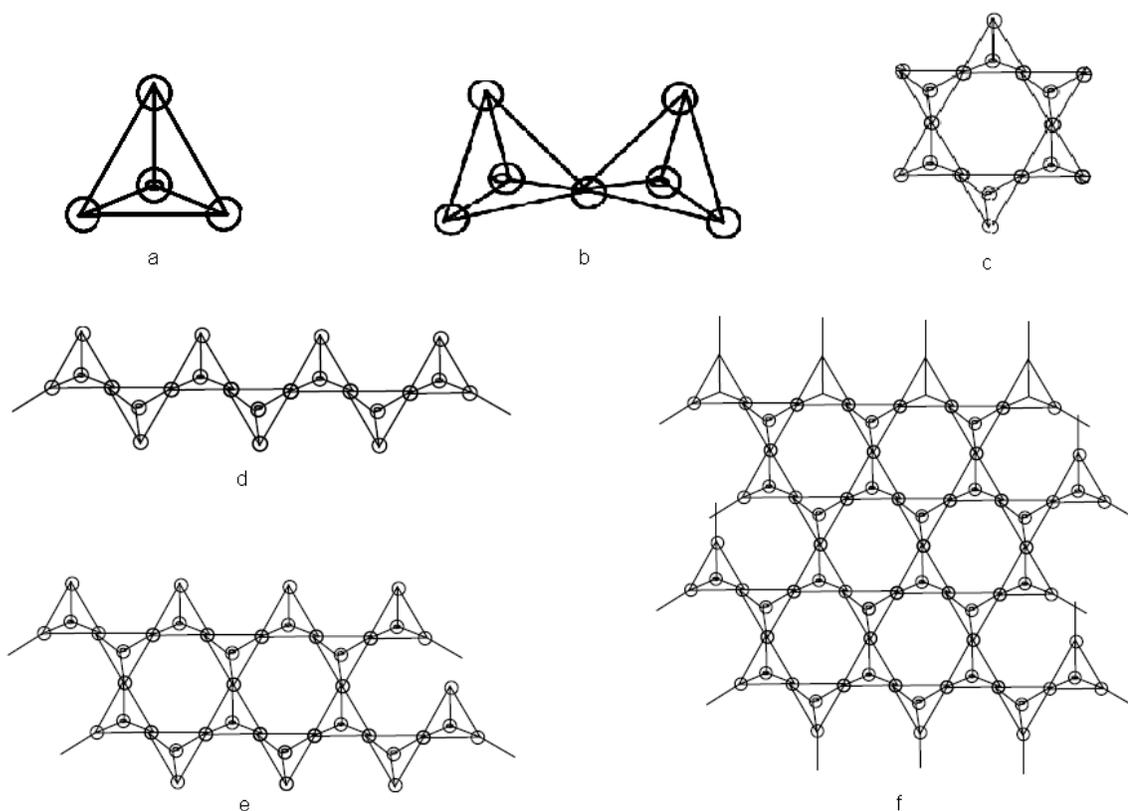
A associação da sílica com outros elementos tais como magnésio, alumínio, ferro, cálcio, forma os silicatos. Os silicatos são a principal classe de minerais em toda a crosta terrestre, eles representam 25% dos minerais conhecidos.<sup>26</sup>

Os silicatos são compostos formados por unidades estruturais extremamente estáveis contendo tetraedros, representados por  $\text{SiO}_4$ , que, dependendo do tipo de polimerização envolvido, pode formar diferentes grupos de compostos.<sup>26</sup>

A estrutura dos silicatos pode consistir em tetraedros independentes, cadeias simples, cadeias duplas, folhas ou armações tridimensionais.<sup>1</sup> Assim, conforme o arranjo, os silicatos podem ser agrupados em classes, conforme Figura 3 e Tabela 1.

**Tabela 1.** Classificação dos silicatos conforme arranjo dos grupos tetraédricos  $\text{SiO}_4$ .<sup>26</sup>

Classe	Arranjos dos tetraedros $\text{SiO}_4$
Nesosilicatos	Isolados
Sorosilicatos	Duplos
Ciclossilicatos	Anéis
Inossilicatos	Cadeias simples ou duplas
Filossilicatos	Folhas
Tectossilicatos	Estruturas tridimensionais



**Figura 3.** Arranjos dos tetraedros de  $\text{SiO}_4$ : (a) isolados, (b) duplos, (c) anéis, (d) cadeias simples, (e) cadeias duplas e (f) folhas.

Os orto ou nesossilicatos são formados por grupos independentes de tetraedros de  $\text{SiO}_4^{-4}$ . As cargas negativas dos tetraedros são neutralizadas por cátions. As olivinas,  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ , e o zircão,  $\text{ZrSiO}_4$ , são exemplos dessa classe.<sup>27,28</sup>

Os sorossilicatos<sup>27,28</sup> são formados quando dois tetraedros  $\text{SiO}_4^{-4}$  estão interligados, compartilhando um átomo de oxigênio gerando o íon  $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ . Estes minerais aparecem no thortveítita,  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , e hemimorfita,  $\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{H}_2\text{O}$ .

Os ciclossilicatos são formados quando tetraedros de  $\text{SiO}_4$  se polimerizam gerando uma estrutura com forma de anéis. O berilo e a turmalina são exemplos desta classe.<sup>27,28</sup>

Quando várias unidades  $\text{SiO}_4^{-4}$  se unem em cadeia infinita, a unidade estrutural é o grupo piroxênio  $(\text{SiO}_3)^{2-}$  que dá origem aos minerais piroxênios

como o hiperstênio,  $(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$ . A ligação de duas cadeias  $(\text{SiO}_3)^{2-}$  produz uma cadeia dupla, com estrutura unitária  $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$  gerando os minerais anfibólios como a tremolita  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$ . Esta classe é denominada de inossilicatos.<sup>27,28</sup>

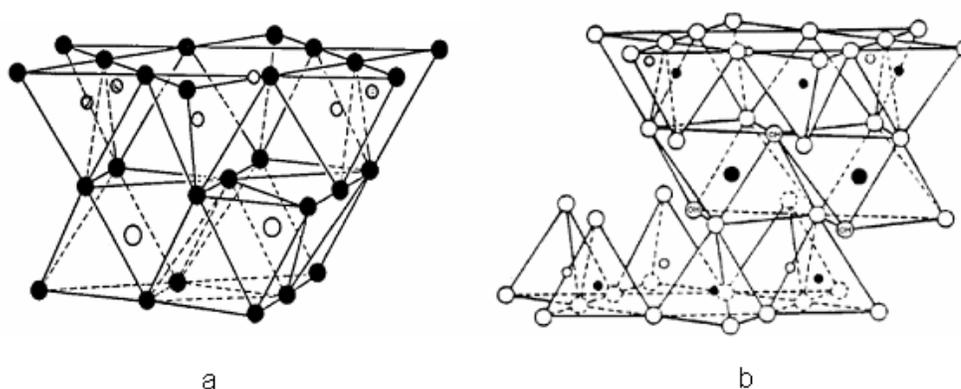
O compartilhamento de três átomos de oxigênio dos vértices por átomo de silício resulta em estruturas lamelares, os filossilicatos, cuja unidade é  $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ . As argilas e as micas são exemplos desta classe.<sup>27,28</sup>

O compartilhamento de todos os átomos de oxigênio por silício significa a formação de uma estrutura tridimensional, os tectossilicatos. O quartzo, a tridimita, os feldspatos são exemplos desta classe.<sup>27,28</sup>

### 1.2.1 Filossilicatos

As espécies de filossilicatos (do grego *phyllos*), são, atualmente, uma das que mais despertam interesses de pesquisadores da área de materiais lamelares.<sup>26</sup> Os filossilicatos constituem um grupo de minerais, com grande importância para a geologia, pedologia e para a indústria.

Os silicatos lamelares são classificados conforme o tipo de lamela, 1:1 ou 2:1, esta nomenclatura se prende ao número de camadas de tetraedros e de octaedros, respectivamente. As folhas tetraédricas são formadas por átomos de silício coordenados tetraedricamente a átomos de oxigênio. Nesses tetraedros de  $\text{SiO}_4^{4-}$ , três dos quatro átomos de oxigênio são compartilhados com outras unidades tetraédricas, formando um arranjo hexagonal. O quarto átomo de oxigênio é compartilhado pelo silício da folha tetraédrica e pelo alumínio (ou magnésio) da folha octaédrica. Desta forma, as unidades octaédricas podem ligar-se à camada tetraédrica, formando uma estrutura do tipo 1:1 ou duas camadas tetraédricas podem unir-se em sanduíche com uma octaédrica originando as estruturas denominadas 2:1.<sup>27,29</sup> A Figura 4 mostra a estrutura da caulinita (1:1) e da montmorillonita (2:1).



**Figura 4.** Estrutura da (a) caulinita e da (b) montmorillonita.

Nos octaedros, seis grupos OH estão localizados nos vértices, e cátions ocupam o centro. Os cátions octaédricos mais comumente encontrados nestes tipos de compostos são  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ , mas outros cátions como os de Li, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu e Zn também podem ocorrer em algumas espécies.<sup>26</sup>

Quando as folhas de octaedros estão ocupadas por cátions  $M^{2+}$  todos os sítios octaedros são preenchidos para manter a neutralidade das folhas, o filossilicato é classificado como trioctaédrico. Quando as folhas são ocupadas por íons  $M^{3+}$ , somente dois terços dos sítios octaédricos são preenchidos para manter a neutralidade da camada, temos o filossilicato dioctaédrico.<sup>30</sup>

A ocorrência de substituições isomórficas de íons de carga distinta na rede faz com que as camadas 1:1 e 2:1 não estejam eletricamente neutras. Assim, o excesso de carga é neutralizado por vários tipos de espécies interlamelares como cátions individuais, cátions hidratados e grupos de hidróxidos. Quando as lamelas são eletricamente neutras, a região interlamelar se encontra vazia e as lamelas adjacentes são mantidas através de interações fracas, do tipo Van der Waals.<sup>31</sup>

Inseridos nesta classe encontram-se os minerais argilosos, que são mais extensamente investigados. Devido ao seu baixo custo, eles podem ser utilizados nas indústrias de plástico, tintas, inseticidas, produtos farmacêuticos e veterinários.<sup>27</sup>

De uma maneira geral, o termo argila significa um material natural de textura terrosa e de baixa granulometria, que desenvolve plasticidade quando misturado com uma quantidade limitada de água. Os argilominerais são os

minerais constituintes das argilas; quimicamente são compostos por silicatos de alumínio ou magnésio hidratados, podendo conter elementos como ferro, potássio, lítio e outros, sendo que na composição geral, invariavelmente acompanham moléculas de água. As espécies pertencentes aos grupos da caulinita e da esmectita são as mais abundantes.<sup>27</sup>

Outras formas de compostos lamelares bidimensionais são os silicatos lamelares alcalinos hidratados.<sup>32</sup> Estes silicatos são formados por folhas constituídas exclusivamente de tetraedros de sílica. Esta classe de compostos incluem a kanemita, a makatita, keniaíta, octossilicato e a magadiíta.<sup>33</sup> Os materiais lamelares alcalinos são raros na natureza, ocorrendo apenas em lagos de alta alcalinidade. Dentre esses compostos, a magadiíta tem sido amplamente estudada.<sup>34-40</sup>

## 1.2.2 Silicatos lamelares alcalinos hidratados

Os materiais com estrutura lamelar são sólidos bidimensionais que possuem átomos firmemente ligados entre si em duas direções do espaço formando lamelas (planos) e fracamente ligados na direção perpendicular a estas lamelas. A região de interação fraca entre as lamelas, é conhecida como região interlamelar.<sup>41-43</sup>

Quando as lamelas são eletricamente neutras, as camadas estão em contato através de interações de Van der Waals. Quando as lamelas possuem carga, o excesso de carga é compensado por íons, normalmente solvatados por água que ocupam a região. As moléculas de água podem causar o inchamento da estrutura na direção perpendicular às lamelas.<sup>42-43</sup>

Os silicatos lamelares alcalinos hidratados podem ser obtidos em laboratório através de sínteses hidrotérmicas que podem demorar de 50 a 400 horas em altas temperaturas em estufas. A síntese consiste da reação de uma solução aquosa de hidróxido de sódio com sílica em várias razões molares de  $\text{SiO}_2/\text{NaOH}$ . A variação da pressão, tempo, temperatura e relação estequiométrica dos reagentes determinam a formação do produto final.<sup>42-46</sup>

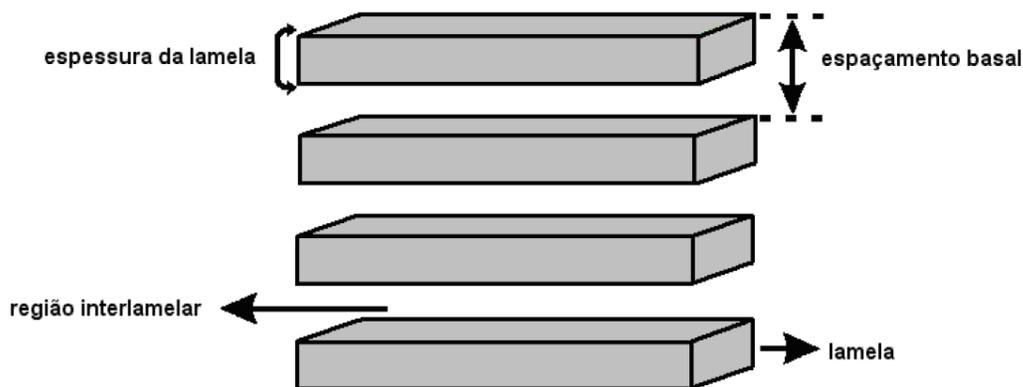
A fórmula geral é  $\text{Na}_2\text{O}(4-22)\text{SiO}_2.(5-10)\text{H}_2\text{O}$ .<sup>47</sup> Geralmente, a estrutura destes materiais compreende silicatos lamelares separados por íons sódio

hidratados. Cada um dos materiais é caracterizado pela variação do espaço basal de 0,9 a 2,0 nm (Tabela 2) e pela espessura da camada lamelar.<sup>48</sup>

**Tabela 2.** Espaço basal dos silicatos alcalinos lamelares hidratados.<sup>47</sup>

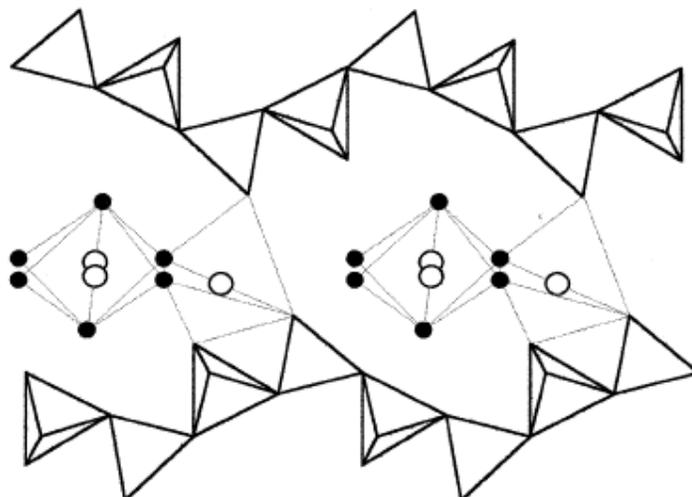
Silicato	Espaço basal (nm)
Makatita	0,90
Kanemita	1,00
Octossilicato	1,10
Magadiíta	1,56
Keniaíta	2,00

O espaçamento basal indica a distância entre planos basais sucessivos, compreendendo a espessura da lamela do silicato mais o espaço interlamelar, conforme Figura 5.



**Figura 5.** Estrutura de um silicato.

De todos os silicatos alcalinos hidratados apenas a estrutura da makatita é conhecida com precisão.<sup>49</sup> A Figura 6 mostra que as lamelas são separadas por íons sódio hidratados.



**Figura 6.** Estrutura da Makatita apresentando os tetraedros de  $\text{SiO}_4$ , íons sódio (círculos vazios) e átomos de oxigênio da água (círculos cheios).

Mesmo com inúmeros estudos para compreender a estrutura dos silicatos alcalinos hidratados, a sua estrutura ainda não foi totalmente resolvida. As informações obtidas por métodos espectroscópicos, difração de raios-X, RMN contribuíram para compreender o comportamento das reações desses silicatos.<sup>47, 50-53</sup>

Estes silicatos lamelares alcalinos hidratados apresentam as propriedades de adsorção e troca iônica, o que possibilita a aplicação destes materiais como trocadores iônicos, adsorvente, catalisadores e peneiras moleculares.<sup>50</sup>

Além disso, estes silicatos podem ser transformados em ácidos silícicos. Os ácidos silícicos lamelares podem ser usados como matriz para a formação de diversos materiais, devido a existência dos grupos silanóis reativos em seu espaço interlamelar.<sup>44, 50,54</sup>

Uma rota de síntese comumente utilizada para a obtenção de ácido silícico, é a síntese de silicatos de sódio ou potássio lamelares, promovendo-se, em seguida, a troca iônica do  $\text{Na}^+$  do silicato cristalino, por íons  $\text{H}^+$ , provenientes de uma solução de HCl. A troca iônica anteriormente mencionada, é promovida dispersando-se o silicato cristalino alcalino em um excesso de solução de HCl.<sup>55</sup>

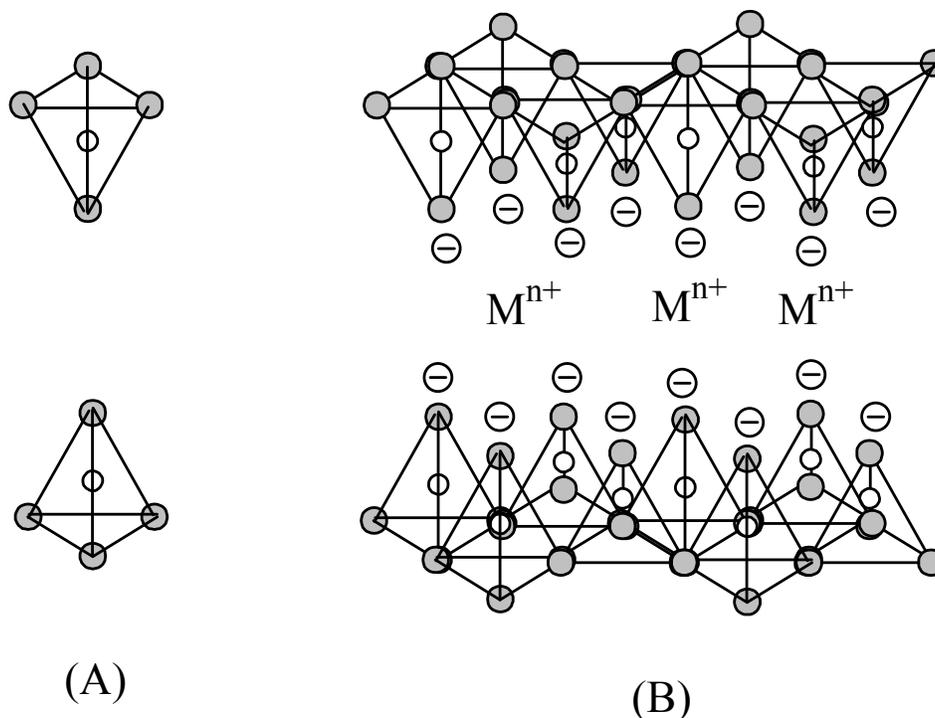
O ácido silícico, obtido a partir de troca iônica promovida em silicatos alcalinos, exibe uma elevada reatividade intracristalina, mostrando-se capaz de funcionar como hospedeiro para a formação de compostos de intercalação envolvendo álcoois, alquil e aril aminas, nitrilas, cetonas e aminoácidos. A intercalação geralmente é efetuada em solução, mas pode também acontecer com a matriz do ácido silícico e a espécie química a ser intercalada no estado sólido.<sup>55</sup>

A inserção de moléculas no interior das lamelas através da intercalação permite manipular a reatividade desses materiais para diferentes aplicações, como pode ser constatado em suportes catalíticos e adsorventes de moléculas orgânicas.<sup>33, 56-58</sup>

### 1.2.3 Na-magadiíta

A Magadiíta natural foi descoberta em 1967 no lago Magadi no Kenia.<sup>59</sup> A Na-magadiíta apresenta um espaço interlamelar em torno de 1,56 nm e cerca de 15 % em massa de água interlamelar que sustenta juntamente com a presença dos íons  $\text{Na}^+$  a estrutura lamelar.<sup>44</sup>

A composição química da Na-magadiíta<sup>59</sup> foi determinada como  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Na estrutura da Na-magadiíta há apenas a presença de silício, oxigênio, hidrogênio e como contra-íon  $\text{Na}^+$ . Nesta estrutura, o silício se apresenta no centro de um tetraedro ligado a 4 átomos de oxigênio<sup>60</sup>, apresentando na superfície interlamelar um excesso de carga negativa contrabalanceada pelos íons  $\text{Na}^+$ , conforme a Figura 7.



**Figura 7.** Tetraedros formados pelo silício/oxigênio (A), formando as folhas tetraédricas do composto lamelar com as cargas negativas do espaço interlamelar contrabalançadas pela presença de cátions (B).

Este material apresenta muitas propriedades, tais como: adsorção de água e moléculas orgânicas no espaço interlamelar, troca iônica, inchamento (swelling), enxertia (grafting), transformação em ácido silícico.<sup>61,62</sup> Assim, este material pode ser aplicado como adsorvente<sup>63</sup>, catalisador<sup>64</sup>, trocador iônico, peneira molecular<sup>65</sup>. O espaço interlamelar da magadiíta,  $d_{001}$ , muda com o conteúdo de água e pela troca de íons, e apresenta também capacidade de hidratação reversível.<sup>42,66</sup>

Devido a sua alta capacidade de troca iônica, a magadiíta tem sido extensivamente aplicada na remoção de contaminantes inorgânicos<sup>67-70</sup> e orgânicos<sup>71-73</sup> de águas e outros solventes.

A alta habilidade deste material na remoção dos contaminantes e o seu baixo custo fazem da magadiíta uma das principais opções de adsorventes.

### 1.3 Agroquímicos

As substâncias químicas utilizadas para prevenir e/ou combater formas de vida vegetal ou animal indesejáveis nas culturas agrícolas, na pecuária, nas casas, nos jardins e na saúde pública, recebem várias denominações, dentre elas, defensivos agrícolas, biocidas, pesticidas, praguicidas, agrotóxicos e agroquímicos.<sup>74</sup>

O termo agrotóxico foi introduzido pela legislação brasileira, significando aquilo que é tóxico ou venenoso para as plantas, incluindo todos os compostos químicos usados na agricultura. Esse termo coloca em evidência a toxicidade desses produtos ao ambiente e à saúde.<sup>75</sup>

Segundo o decreto 4.074, de 04 de janeiro de 2002, que dispõe sobre a regulamentação da lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, define agrotóxicos e afins como:

“Produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos; bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento”.<sup>76</sup>

Segundo sua finalidade<sup>77,78</sup>, os agroquímicos são divididos nas seguintes classes de uso:

- 1) Acaricidas: destinados ao controle de ácaros;
- 2) Fungicidas: destinados a eliminar fungos;
- 3) Herbicidas: destinados a eliminar ou impedir o crescimento de ervas daninhas, são normalmente utilizados para substituir a capina manual;
- 4) Inseticidas: destinados a eliminar insetos;

5) Raticidas: destinados a eliminar ratos, marmotas, toupeiras, preás e camundongos;

6) nematicidas: ação de combate a nematóides;

7) molusquicidas: ação de combate a moluscos.

Existem registros de diferentes substâncias utilizadas como agroquímicos desde a Antiguidade. As civilizações grega, romana e chinesa utilizavam as propriedades do arsênico e do enxofre para controle dos insetos. O controle de pragas, era constituído de compostos inorgânicos, como acetoarsenito de sódio, conhecido como “*verde Paris*”, arseniato de chumbo, arseniato de cálcio, arsênio branco, e de extratos vegetais, como a nicotina e os piretros (macerados de flores de *Chrysantemu*).<sup>75</sup>

O ano de 1939, marca uma brusca transição na metodologia de combate as pragas, graças a descoberta das propriedades inseticidas do DDT [1,1,1-tricloro-2-bis-(p-clorofenila)-etano]. A descoberta do poder do DDT contra as traças, besouros, mosquitos e uma grande variedade de insetos, proporcionou a Paul Müller, em 1948, o prêmio Nobel de medicina.<sup>75</sup>

As propriedades inseticidas dos agroquímicos foram exploradas durante a Segunda Guerra Mundial (1939-1945), o DDT, por exemplo, foi aplicado nos banhos de prisioneiros dos campos de concentração nazista.<sup>79</sup>

Após a Segunda Guerra, algumas substâncias com propriedades inseticidas conhecidas, passaram a ser empregadas na agricultura, proporcionando o desenvolvimento em ritmo acelerado da indústria de agroquímicos.<sup>74</sup>

O setor de agroquímicos é uma das maiores indústrias do mundo, na última década, apresentou consumo superior a US\$ 32,5 bilhões de dólares por ano, sendo os herbicidas responsáveis por 40% do mercado.<sup>80,81</sup>

Existem cerca de 600 ingredientes ativos registrados para uso específico na agricultura. Destes, 350 contribuem com 98% dos pesticidas mais utilizados, sendo que 80% deles são rotineiramente usados na agricultura de países da América do Sul, como o Brasil.<sup>82</sup>

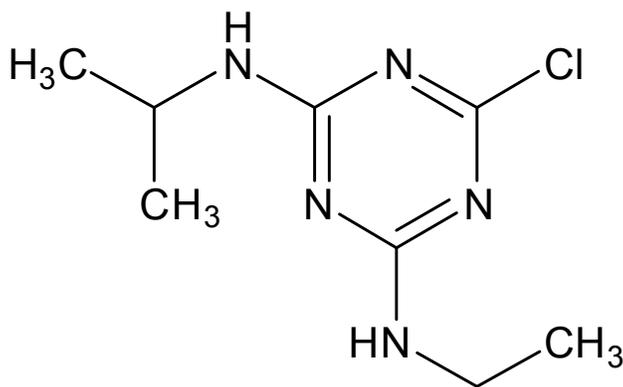
Dentre os herbicidas largamente utilizados no cultivo dos principais produtos agrícolas brasileiros, destacam-se a atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-

isopropilamino-s-triazina), o diuron (3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia) e o 2,4-D (ácido diclorofenoxiacético).

### – Atrazina

A atrazina, 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina, é um herbicida seletivo utilizado no controle de ervas daninhas, principalmente em culturas de milho, cana-de-açúcar e soja. É classificado como um herbicida sistêmico, seletivo e utilizado no controle pré e pós-emergente de ervas de folhas largas.<sup>83-85</sup>

A atrazina é solúvel em alguns solventes orgânicos como éter, acetona, benzeno, clorofórmio, etanol e acetato de etila, mas apresenta baixa solubilidade em água (30 mg L<sup>-1</sup>). Possui massa molar de 215,69 g mol<sup>-1</sup> e ponto de fusão de 175 °C, sua fórmula estrutural é apresentada na Figura 8.



**Figura 8.** Fórmula estrutural da Atrazina.

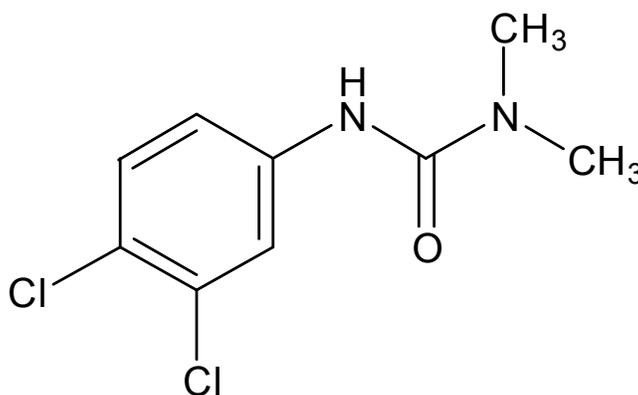
A atrazina pertence a família das triazinas. O modo de ação das triazinas consiste na inibição da fotossíntese.<sup>83</sup> Os herbicidas triazínicos são considerados moderadamente persistentes no meio ambiente, decompondo-se num período de um a oito meses.<sup>75</sup>

A exposição a atrazina pode provocar irritação nos olhos e na pele, dermatite, fraqueza, hipotermia e lesões hepáticas. Sua dose letal (DL<sub>50</sub>) oral é de 1750 mg kg<sup>-1</sup> em camundongos.<sup>86</sup>

## – Diuron

O diuron, 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia, é utilizado como herbicida de ação pré e pós-emergência das plantas infestantes nas culturas de abacaxi, alfafa, algodão, banana, cacau, café, cana-de-açúcar, citros, seringueira e uva. Também é aplicado em ferrovias, rodovias, pistas de aeroportos, oleodutos, subestações elétricas, pátios industriais.<sup>87</sup>

O diuron possui massa molar de 233,10 g mol<sup>-1</sup>, apresenta ponto de fusão de 158-159°C e baixa solubilidade em água (42 mg L<sup>-1</sup>). Sua fórmula estrutural está representada na Figura 9.<sup>86</sup>



**Figura 9.** Fórmula estrutural do diuron.

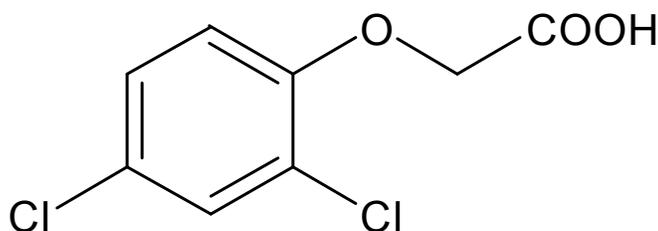
O diuron é um herbicida pertencente à classe das uréias. O modo de ação dos herbicidas pertencente a esta classe é baseado, predominantemente, na absorção dos herbicidas pelas raízes e translocadas para o resto da planta. Os compostos derivados da uréia se decompõem por hidrólise e são classificados como moderadamente persistentes no meio ambiente. Sua dose letal (DL<sub>50</sub>) oral é de 3400 mg kg<sup>-1</sup> em ratos. A exposição a este herbicida provoca irritação dos olhos, pele, nariz, garganta.<sup>75, 83,86</sup>

## – 2,4-D

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético, conhecido por 2,4-D, é utilizado no controle pós-emergente de ervas daninhas, sendo muito usado nas culturas de trigo, arroz, milho, sorgo e principalmente cana-de-açúcar, em reflorestamentos, acostamentos de estradas, caminhos de jardim, na manutenção de ferrovias e nas áreas das linhas de alta tensão elétrica.<sup>75,88</sup>

O 2,4-D age como um herbicida seletivo, matando ervas daninhas de folhas largas por contato ou absorção, sem prejudicar o desenvolvimento de plantas de folhas finas. É absorvido pelas raízes, sendo transportado até as folhas, inibindo o crescimento das plantas.<sup>83</sup>

O herbicida ácido 2,4-D possui massa molar de 221,04 g mol<sup>-1</sup>, com ponto de fusão de 140,5 °C e possui uma solubilidade de 620 mg L<sup>-1</sup> em água. Sua fórmula estrutural é apresentada na Figura 10.<sup>86</sup>



**Figura 10.** Fórmula estrutural do 2,4-D.

Este herbicida é cancerígeno acarretando danos ao fígado, rins, baço, pâncreas, cérebro e ao coração, concentra-se especialmente no tecido adiposo e músculos, ataca o sistema nervoso central, provocando convulsões. Sua dose letal (DL<sub>50</sub>) oral é de 370 mg kg<sup>-1</sup> (em coelhos) e por via derme é de 1400 mg kg<sup>-1</sup> (em camundongos).<sup>89</sup>

De um modo prático, os agroquímicos são substâncias usadas para aumentar a produção agrícola e pecuária através do controle de pragas. Assim, os agroquímicos são uma alternativa viável para o aumento da produção, e conseqüentemente, geram crescimento de recursos e renda aos

países exportadores de matéria-prima. Deste modo, o aumento da produção agrícola é importante para a estabilidade política, econômica e social destes países, não se limitando ao puro e simples aumento da produção de alimentos.<sup>90,91</sup>

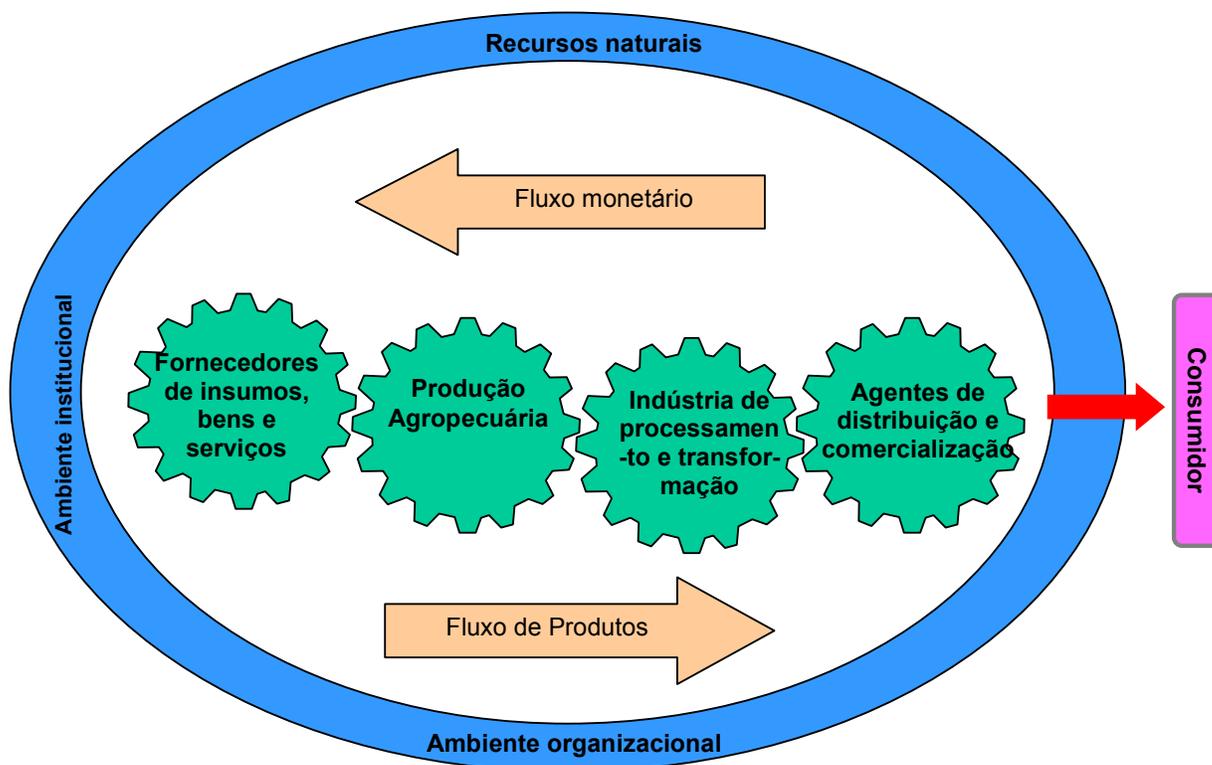
Neste sentido, o agronegócio é, sem dúvidas, uma das áreas em que o nosso país pode ter a maior competitividade, graças às especificidades e oportunidades de questões vinculadas ao nosso clima e área territorial disponível para agricultura tropical.<sup>92,93</sup>

#### **1.4 Agronegócio**

O agronegócio<sup>94</sup> é definido como “a soma total das operações de produção e distribuição de suprimentos agrícolas; as operações de produção nas unidades agrícolas; e o armazenamento, o processamento e a distribuição dos produtos agrícolas e itens produzidos com eles.”

Desta forma, o agronegócio é um sistema constituído de cadeias produtivas compostas de fornecedores de insumos e serviços, produção agropecuária, indústria de processamento e transformação, agentes de distribuição e comercialização, tendo como objetivo comum suprir o consumidor com produtos de origem agropecuária.<sup>94</sup>

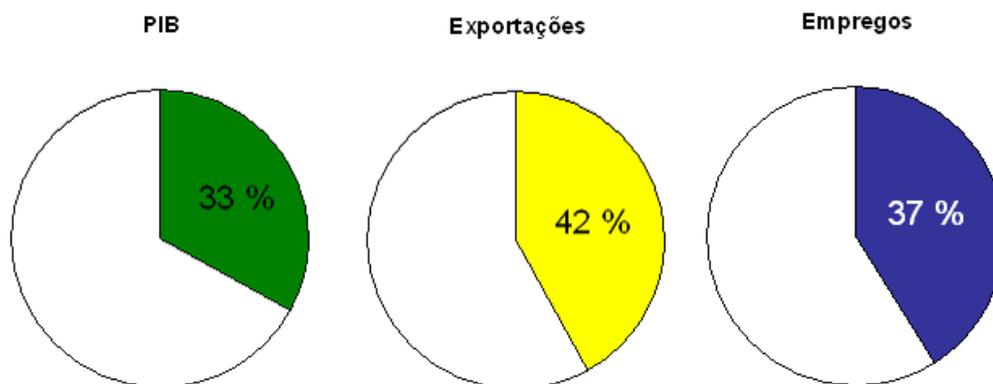
A Figura 11 ilustra os principais componentes e fluxos do agronegócio. É possível identificar o mercado consumidor, composto pelos indivíduos que consomem o produto final (e pagam por ele), a rede de atacadistas e varejistas, a indústria de processamento e/ou transformação do produto, as propriedades agrícolas, com seus diversos sistemas produtivos agropecuários ou agroflorestais e os fornecedores de insumos (adubos, defensivos, máquinas, implementos e outros serviços). Esses componentes estão relacionados a um ambiente institucional (leis, normas, instituições normativas) e a um ambiente organizacional (instituições de governo, de crédito), que em conjunto exercem influência sobre os componentes da cadeia.<sup>94</sup>



**Figura 11.** Fluxo do agronegócio.<sup>95</sup>

O Brasil possui 388 milhões de hectares de terras agricultáveis férteis e de alta produtividade, dos quais 90 milhões ainda não foram explorados, conta com um clima diversificado, chuvas regulares, energia solar abundante e quase 13% de toda a água doce disponível no planeta. Estes fatores proporcionam ao país grande potencial para o desenvolvimento do agronegócio.<sup>93</sup>

Os dados estatísticos de 2004 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) mostram que o agronegócio brasileiro é responsável por 33 % do Produto Interno Bruto (PIB), 42 % das exportações totais e 37 % dos empregos brasileiros (Figura 12).<sup>92,93</sup>



**Figura 12.** O impacto do agronegócio na economia brasileira em 2004. <sup>92,93</sup>

Nos últimos anos, poucos países tiveram um crescimento tão expressivo no comércio internacional do agronegócio quanto o Brasil. Tanto que a Conferência das Nações Unidas para o Comércio e Desenvolvimento (UNCTAD) prevê que o país será o maior produtor mundial de alimentos na próxima década. O Brasil é o primeiro produtor e exportador de café, açúcar, álcool e sucos de frutas. Além disso, lidera o ranking das vendas externas de soja, carne bovina, carne de frango, tabaco, couro e calçados de couro. <sup>92,93</sup>

Os aumentos da produtividade agrícola brasileira nas últimas décadas devem-se, em grande parte, à introdução de tecnologias e insumos, destacando-se entre estes o uso de agroquímicos.

O Brasil se destaca como um dos maiores consumidores mundiais de agroquímicos. De acordo com um estudo realizado pelo Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola (SINDAG), as vendas de defensivos agrícolas no Brasil, em 2006, totalizaram US\$ 3,920 bilhões, o que corresponde a aproximadamente 12% do consumo mundial de agroquímicos. <sup>96,97</sup>

A eficácia dos agroquímicos na erradicação de pragas agrícolas tem relação direta com a produtividade, conseqüentemente, com a diminuição do preço dos alimentos na mesa do consumidor. Por outro lado, deve-se lembrar que grande parte dos pesticidas é tóxico e/ou carcinogênico. Assim, o uso inadequado destes defensivos agrícolas pode acarretar sérias conseqüências para o homem e ao meio ambiente, como a contaminação de águas subterrâneas através do seu lixiviamento e/ou águas superficiais pelo seu escoamento. <sup>98</sup>

## 1.5 Problemas ambientais causado pelo uso dos agroquímicos

Os agroquímicos e seus produtos de decomposição são encontrados em todas as áreas do mundo, quer habitadas pelo homem ou não. O DDT, por exemplo, aparece no óleo de peixes apanhados distante das costas das Américas, Europa e Ásia, em concentrações que variam de 1 a 300 ppm. O tecido adiposo dos esquimós, habitantes de áreas isoladas e sem a presença da agricultura, tem revelado uma média de 1,4 ppm de DDT. Foram encontrados também águias, ursos polares, pingüins da Antártida e peixes do Pacífico contendo DDT nos tecidos adiposos.<sup>99</sup>

Desta forma, o uso indiscriminado dos agroquímicos tem causado problemas ao meio ambiente, contaminando águas, solo, ar, alimentos, provocando efeitos negativos aos organismos terrestres e aquáticos, intoxicação humana pelo consumo de água e alimentos contaminados, bem como danos à saúde das pessoas que manipulam e aplicam os agrotóxicos no campo.<sup>100</sup>

O destino de agroquímicos no ambiente é governado por processos de retenção (adsorção, absorção), de transformação (decomposição, degradação) e de transporte (volatilização, lixiviação, escoamento superficial), e por interações desses processos, conforme Figura 13.<sup>101</sup>

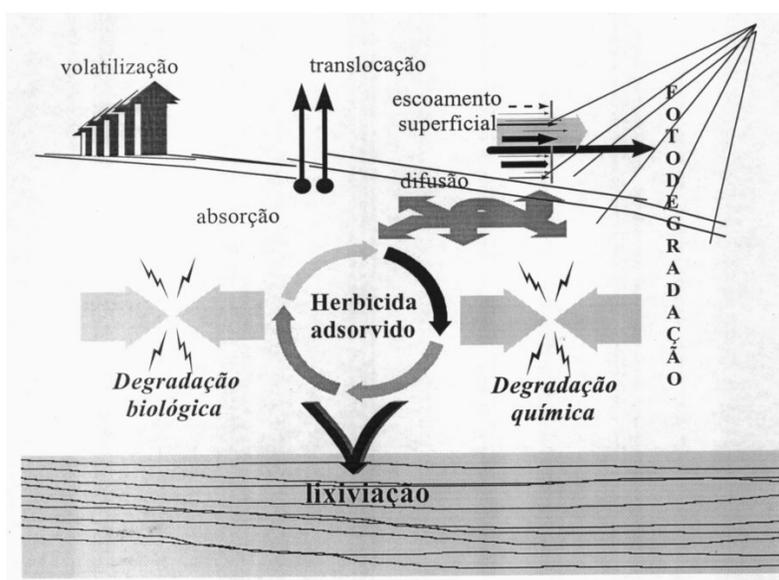


Figura 13. Destino de agroquímicos no ambiente.<sup>102</sup>

O escoamento superficial é o transporte físico do poluente presente na superfície do solo pela água de chuva ou de irrigação que não percolou através do perfil desse, e lixiviação é o transporte do herbicida pela água no perfil do solo. Assim, quanto mais água de chuva ou irrigação sobre a lavoura, mais as moléculas dos herbicidas adsorvidas à superfície das partículas do solo podem ser desorvidas ou arrastadas para outro ambiente.<sup>104</sup>

A decomposição química, a fotodecomposição e a degradação microbiológica são processos em que os agroquímicos são transformados em outros compostos. A degradação microbiológica é causada por fungos e bactérias ou outros microrganismos que utilizam o herbicida como fonte de alimento. A degradação química é a transformação do herbicida por processos como a temperatura, umidade, pH. A degradação fotoquímica é a quebra da molécula do herbicida pela ação da luz solar. Através dos processos de transformação, os agroquímicos podem resultar em compostos de maior ou menor toxicidade que a molécula original, ou ter como compostos finais água, CO<sub>2</sub> e sais minerais.

No ar, as moléculas na forma de gás ou de vapor podem ser transportadas por muitos quilômetros, atingindo áreas muito distantes da região de aplicação.<sup>101,104,105</sup>

Além disso, os agroquímicos podem contaminar águas subterrâneas e cursos d'água pela lavagem de embalagens e máquinas utilizadas nas aplicações, manuseio impróprio e descarga de restos de formulações em rios e lagos, e através de efluentes industriais.<sup>104</sup>

As aplicações aéreas de agroquímicos poluem o ar e afetam populações das cidades próximas as culturas tratadas, provocando dor de cabeça, tonturas e náuseas aos moradores da região.<sup>106</sup>

A aplicação dos agroquímicos diretamente na água para controlar larvas e mosquitos ou a contaminação da água por escoamento superficial ou lixiviamento pode provocar a morte de peixes. Além disso, os agroquímicos, principalmente os organoclorados, podem ser bioacumulados na cadeia alimentar (plâncton, microcrustáceos, peixes, homens), por meio de sua acumulação nos tecidos adiposos dos seres vivos expostos a contaminação.

Os agroquímicos podem permanecer no solo por anos, impedindo o desenvolvimento de novas culturas. Além disso, podem ser transferidos do

solo para as culturas seguintes, passando também para as pastagens que venham a ocupar estes solos, assim, podem contaminar o leite da vaca e a carne bovina, proveniente do gado que se alimenta desses pastos.<sup>106</sup>

O grande problema do uso de agroquímicos é que grande parte da quantidade aplicada é perdida antes de atingir o seu alvo. Cerca de 90 % da quantidade aplicada dos pesticidas é perdida por evaporação, lixiviação, escoamento, degradação biológica.<sup>91,107</sup> Estes fatos induzem o uso dos pesticidas em quantidades muito maiores que a necessária para combater as pragas, como consequência das perdas esperadas.<sup>90,91</sup>

Para contornar este problema de perdas de pesticidas e diminuir a contaminação do meio ambiente, sistemas de liberação controlada de agroquímicos podem ser desenvolvidos.

## **1.6 Liberação Controlada**

A primeira proposta de um sistema direcionado de transporte de fármacos data do início do século XX, quando Paul Ehrlich propôs um modelo em que o fármaco é ligado ao transportador direcionado, que exibirá a sua atividade farmacológica apenas no tecido alvo, conhecido por "Bala Mágica de Ehrlich" (Ehrlich's Magic Bullet). Assim, os efeitos indesejáveis resultantes da ação do fármaco em outros tecidos são diminuídos, enquanto o aumento da eficiência permite o decréscimo da dose administrada.<sup>108</sup>

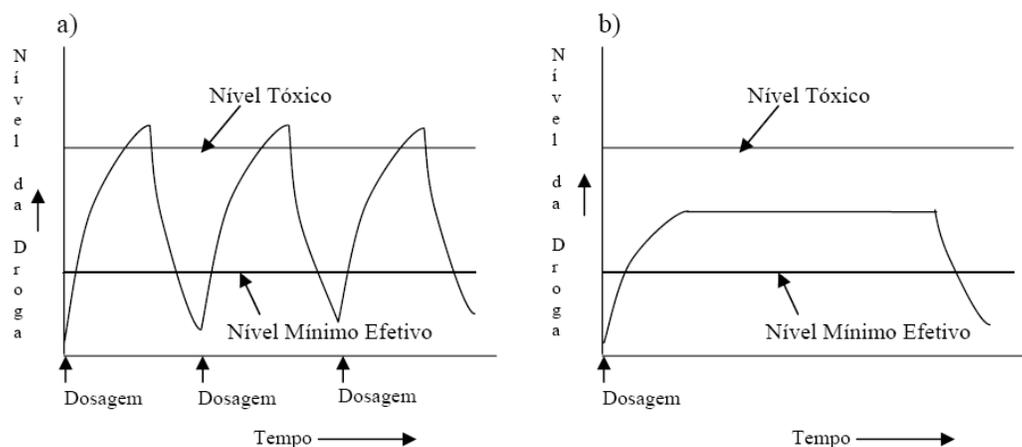
Desde então, vários esforços têm sido aplicados para o desenvolvimento da tecnologia de liberação controlada. Esta área tem se expandindo rapidamente e apresenta, atualmente, inúmeros produtos tanto no mercado quanto em desenvolvimento.<sup>109</sup>

Esses sistemas têm sido desenvolvidos visando inúmeras aplicações terapêuticas, dentre elas, aumentar a biodisponibilidade do fármaco com a proteção de fármacos degradáveis no trato gastrointestinal, como peptídeos, proteínas e hormônios, bem como, diminuir os efeitos colaterais de certos fármacos, como os antiinflamatórios não-esteróides (diclofenaco, indometacina), que podem causar irritação à mucosa gastrointestinal.<sup>110</sup>

A liberação controlada de fármacos tem contribuído para controlar as velocidades de liberação de drogas no organismo, modulando a velocidade com que estas substâncias atravessam as barreiras biológicas, penetram na circulação e atingem o alvo farmacológico. O direcionamento do fármaco ao seu sítio de ação contribui para a redução da dose administrada, possibilitando a redução de seus efeitos colaterais.<sup>111</sup>

Para que a droga alcance o efeito desejado, ela deve permanecer no organismo numa concentração abaixo do nível tóxico e acima do nível em que não há efeito da mesma. Essa faixa de concentração é conhecida como nível terapêutico.

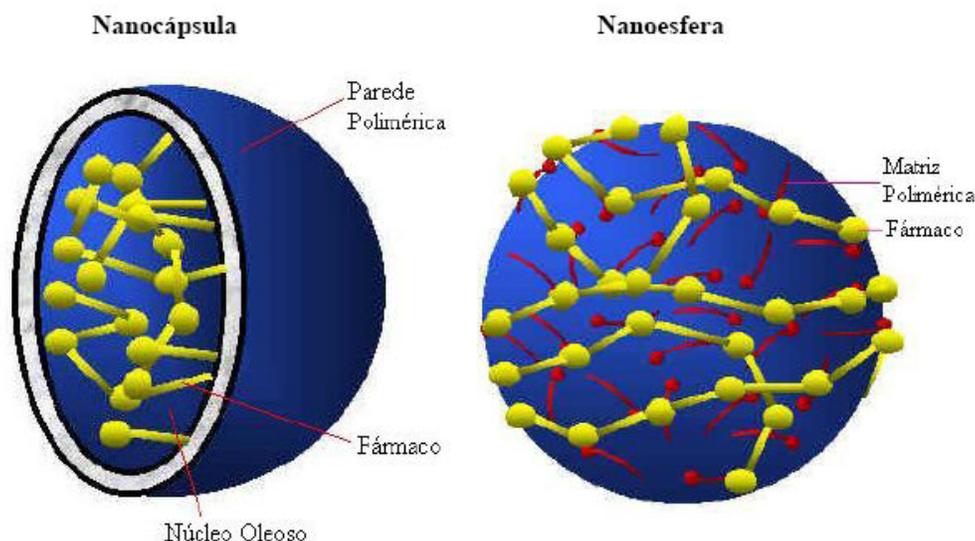
A liberação controlada possibilita a manutenção da droga/pesticida por um tempo prolongado, através de uma única dosagem. Assim, a droga mantém-se acima do nível no qual é eficaz e abaixo do nível no qual é tóxica, diferindo da administração convencional em que a concentração da droga atinge um pico máximo, e então, diminui, conforme Figura 14.<sup>112,113</sup>



**Figura 14.** Perfis de liberação controlada de drogas em função do tempo: convencional (a) e controlada (b).

Sistemas de liberação controlada de fármacos podem ser obtidos através de diversos suportes como lipossomas, polímeros biodegradáveis, sílicas mesoporosas modificadas, peneiras moleculares, etc.<sup>113-119</sup> Dentre os sistemas de vetorização de fármacos, as nanopartículas preparadas a partir de polímeros biodegradáveis merecem destaque, pois seu tamanho reduzido possibilita a aplicação parenteral e o alcance do seu alvo específico.<sup>111</sup>

As nanocápsulas são constituídas por um invólucro polimérico disposto ao redor de um núcleo oleoso no qual o fármaco pode estar dissolvido ou adsorvido à parede polimérica (Figura 15). Por outro lado, as nanoesferas, que não apresentam núcleo oleoso em sua composição, são formadas por uma matriz polimérica onde o fármaco pode ficar retido ou adsorvido (Figura 15). Estes sistemas têm sido desenvolvidos visando inúmeras aplicações terapêuticas, sendo planejados, principalmente, para administração parenteral, oral ou oftálmica.<sup>111,112</sup>



**Figura 15.** Representação esquemática de nanocápsulas e nanoesferas poliméricas: a) fármaco dissolvido no núcleo oleoso de nanocápsula; b) fármaco adsorvido ou disperso molecularmente em matriz polimérica de nanoesfera.<sup>112</sup>

Enfim, a tecnologia de liberação controlada de fármacos possui as seguintes vantagens:<sup>120</sup>

- Aumenta a eficácia terapêutica;
- Reduz a toxicidade;
- Diminui a quantidade de doses;
- Diminui a concentração de droga administrada e aumento da eficiência.
- Direcionamento do fármaco ao seu sitio de ação;
- Proteção da droga à hidrólise e à degradação enzimática.

A extensão dessa tecnologia de liberação controlada para a agricultura, permitirá o uso dos pesticidas de forma sustentável, permitindo ao agricultor o controle de pragas de maneira efetiva, sem degradação e contaminação de solo, rios e florestas.<sup>121</sup>

Assim, a aplicação de sistemas de liberação controlada de pesticidas pode promover a redução da contaminação do meio ambiente, pois uma menor quantidade de pesticida é necessária para atingir o alvo. Estes sistemas possibilitam que a liberação ocorra em velocidade controlada e que a concentração do pesticida seja mantida em níveis eficientes por um maior tempo de permanência no solo e com diminuição significativa da toxicidade e de efeitos indesejáveis para organismos não-alvos, além de permitir a administração segura para o aplicador e a redução de impactos ambientais.<sup>122</sup>

A tecnologia de liberação controlada também protegerá o pesticida dos fatores externos de perda, como a lixiviação, escoamento superficial e degradação microbiana, possibilitando a diminuição da dose aplicada e do efeito tóxico ao meio ambiente.<sup>123</sup>

Além disso, a redução da quantidade de pesticida utilizada na agricultura é economicamente mais viável do que decompor o pesticida em sua forma não tóxica, portanto, a tecnologia de liberação controlada se torna uma das principais alternativas para a descontaminação ambiental.<sup>124</sup>

O objetivo da liberação controlada de pesticida é permitir que a concentração do pesticida seja mantida, por tempo prolongado, numa concentração eficaz, abaixo do nível em que a concentração é tóxica e acima do nível em que o pesticida é ineficaz, utilizando-se uma única aplicação (dose).

Para isso, muitos esforços têm sido aplicados no desenvolvimento de sistemas de liberação controlada para a agricultura, utilizando como suportes zeolitas, lignina, celulose, hidróxidos lamelares Mg/Al, sílica lamelares, combinações de polímeros biodegradáveis, sílicas mesoporosas.<sup>122, 123, 125-132</sup>

Enfim, a liberação controlada contribui para o desenvolvimento sustentável, pois permite que a melhoria da ação dos pesticidas aumentando a sua durabilidade e evitando a aplicação de quantidades excedentes nos campos agrícolas, sem afetar drasticamente a microbiota dos solos onde os agroquímicos são aplicados.

## 2 Objetivos

Visto que a tecnologia de liberação controlada pode ser estendida a agricultura, este trabalho visa estudar o material lamelar Na-Magadiíta e aplicá-lo como matriz inerte num sistema de liberação controlada dos herbicidas atrazina, 2,4-D e diuron.

Desta forma, este trabalho visa desenvolver um material capaz de diminuir a poluição ao meio ambiente. Para isso, esta dissertação tem como objetivos específicos:

- Sintetizar a Na-magadiíta e obter sua caracterização;
- Estudar o efeito da desidratação e da re-hidratação da Na-Magadiíta;
- Obter a forma ácida da magadiíta.
- Imobilizar os herbicidas 2,4-D, diuron e atrazina na estrutura da magadiíta ácida;
- Determinar o efeito térmico da adsorção dos herbicidas 2,4-D, diuron e atrazina em H-magadiíta;
- Aplicar a magadiíta contendo herbicidas na liberação controlada.

### **3 Procedimento Experimental**

Esta seção contém os procedimentos utilizados na síntese dos materiais lamelares e as técnicas de caracterização empregadas. Além disso, contém os procedimentos utilizados para a remoção dos herbicidas da água e para os ensaios de liberação controlada.

#### **3.1 Reagentes e solventes**

Foram utilizados sílica gel (Merck), ácido clorídrico (Vetec), hidróxido de sódio (Vetec), atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina) (Sigma), diuron (3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia) (Sigma), 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético) (Sigma) e metanol (Vetec) sem prévia purificação.

#### **3.2 Síntese da Na-magadiíta**

A Na-magadiíta foi preparada pela reação de 30,0 g de  $\text{SiO}_2$  suspensa em 150,00 mL de  $\text{NaOH}$  1,10 mol  $\text{L}^{-1}$ . A suspensão ficou em uma autoclave a 150 °C por 48 h sem agitação. O sólido foi filtrado e lavado com água destilada para remover o excesso de  $\text{NaOH}$ . Em seguida, o material foi seco a temperatura ambiente e denominado MAG.

#### **3.3 Estudo da desidratação e re-hidratação da Na-magadiíta**

4,00 g de MAG foi tratada termicamente a 150 °C e 300 °C em uma mufla por 3 h, formando o material desidratado denominado de M150 e M300. 2,00 g de M150 e M300 foram suspensas em 5,00 mL de água durante 24 h, formando os materiais re-hidratados chamados de M150R e M300R.

#### **3.4 Caracterização dos compostos lamelares**

Os materiais lamelares MAG, M150, M150R, M300 e M300R foram caracterizados utilizando as técnicas de difração de raios-x, espectroscopia na região do infravermelho, análise termogravimétrica, análise por microscopia

eletrônica de varredura, espectroscopia de RMN de  $^{29}\text{Si}$  no estado sólido, área superficial e densidade de carga superficial.

### 3.4.1 Difração de Raios-X

As análises foram realizadas em um difratômetro de raios-X Rigaku, modelo D/Max-2A/C, usando irradiação de  $\text{CuK}\alpha$ . A faixa de varredura ( $2\theta$ ) foi de 2 a  $40^\circ$ , com velocidade de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ .

### 3.4.2 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho da sílica gel e da Na-magadiíta foram obtidos em pastilhas de KBr na região de  $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$  com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e 32 varreduras, em um Espectrofotômetro FTIR MB-100 Bomem.

### 3.4.3 Análise Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas foram obtidas em um analisador termogravimétrico TA-2960 em atmosfera dinâmica, sob fluxo de nitrogênio, na faixa de temperatura de 25 a  $800^\circ\text{C}$ , com razão de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  usando aproximadamente 10,00 mg de MAG, M150, M300, M150R, M300R.

Os parâmetros cinéticos foram calculados com a equação de Coats-Redfern.<sup>133</sup>

### 3.4.4 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens das amostras MAG, M150R e M300R foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO 50. As amostras foram fixadas com fita adesiva dupla face em suporte e submetidas à metalização em ouro em um metalizador Baltec SCD 50. O equipamento foi operado com um feixe de elétrons de 20 keV.

### 3.4.5 Espectroscopia de RMN de $^{29}\text{Si}$ no estado sólido

A Ressonância Magnética Nuclear dos materiais lamelares foi obtida em um espectrômetro Varian Mercury Plus 300 à temperatura ambiente. Para cada

análise, aproximadamente 1,00 g de material foi compactado dentro de um rotor de nitreto de silício de 7 mm. As medidas foram obtidas numa frequência de 59,61 MHz para silício, com a velocidade do ângulo mágico de spin de 3 KHz. Neste processo, utilizou-se a técnica CP/MAS para aumentar o sinal da taxa de ruído dos espectros de  $^{29}\text{Si}$  no estado sólido. Os espectros de  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS foram obtidos com repetição de pulso de 1 s e tempo de contato de 1 ms.

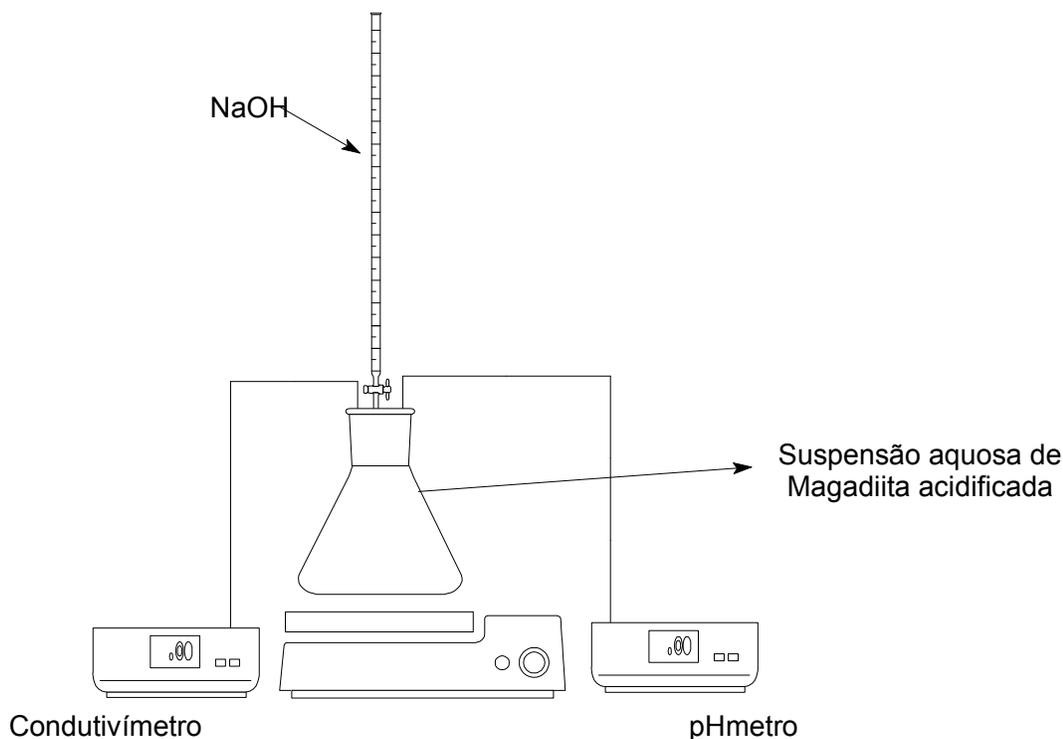
### **3.4.6 Área Superficial**

A área superficial dos materiais MAG, M150R e M300R foi obtida por meio da isoterma de adsorção de nitrogênio usando a equação de BET em um analisador Quantachrome Nova 2200. As amostras foram previamente secas a vácuo a 80 °C.

### **3.4.7 Estudo da densidade de carga superficial**

Titulações condutimétricas e potenciométricas simultâneas foram realizadas, utilizando 50,0 mL de uma suspensão aquosa de Na-magadiíta 40,0 g L<sup>-1</sup>. A Na-magadiíta foi totalmente protonada pela adição de 5,0 mL de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Em seguida, a suspensão foi titulada com uma solução de NaOH 0,05 mol L<sup>-1</sup>.

As medidas potenciométricas foram obtidas em um pHmetro PHTEK PHS-3B, enquanto as condutimétricas foram obtidas num condutímetro Metrom 712, conforme esquematizado na Figura 16.



**Figura 16.** Esquema da determinação da densidade de carga.

### 3.5 Síntese da H-Magadiíta

A H-magadiíta foi preparada pela reação de 1,0 g de Na-magadiíta em 50,00 mL de HCl 0,20 mol L<sup>-1</sup>. A suspensão ficou em agitação a 25 °C por 24 horas. O sólido foi filtrado e lavado com água destilada para remover o excesso de HCl. Em seguida, o material foi seco a temperatura ambiente e denominado H-MAG.

### 3.6 Ancoramento H-magadiíta-Herbicidas

O ancoramento dos herbicidas em HMAG foi realizado em uma autoclave a 75 °C por 24 horas. Para efetuar o ancoramento, 33,0 mL de metanol foi adicionado a 1,10 g de mistura de HMAG e herbicida (contendo 9% de herbicida). Foram utilizados os seguintes herbicidas 2,4-D, diuron e atrazina que formaram os materiais denominados MAG-2,4-D, MAG-DIU e MAG-ATRA, respectivamente.

### **3.7 Caracterização da H-magadiíta e H-magadiíta-herbicidas**

Os materiais lamelares H-MAG, MAG-DIU, MAG-ATRA e MAG-2,4-D foram caracterizados utilizando as técnicas de difração de raios-x, espectroscopia na região do infravermelho e área superficial.

#### **3.7.1 Difração de Raios-X**

As análises de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro de raios-X Rigaku, modelo D/Max-2A/C, usando irradiação de  $\text{CuK}\alpha$ . A faixa de varredura ( $2\theta$ ) foi de 2 a  $20^\circ$  com velocidade de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ .

#### **3.7.2 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)**

Os espectros de infravermelho da H-MAG, MAG-2,4-D, MAG-DIU e MAG-ATRA foram executados em pastilhas de KBr na região de  $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$  com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e 32 varreduras, em um Espectrofotômetro FTIR MB-100 Bomem.

#### **3.7.3 Área Superficial**

A área superficial dos materiais foi obtida por meio da isoterma de adsorção de nitrogênio usando um analisador Quantachrome Nova 2200. As amostras foram previamente secas a vácuo a  $80^\circ \text{C}$ .

### **3.8 Utilização da Magadiíta na remoção de herbicidas da água**

O estudo da utilização da magadiíta na remoção de herbicidas da água foi realizada por meio do processo de adsorção e a interação magadiíta-herbicida foi acompanhada termodinamicamente.

#### **3.8.1 Adsorção de herbicidas**

Os estudos de efeito do pH na adsorção foram realizados em batelada a  $25^\circ \text{C}$  durante 24 h, em soluções com pH 1,5, 4,5 e 8,0, utilizando 0,05 g de MAG e 50,0 mL dos herbicidas atrazina, 2,4-D e diuron com concentração de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

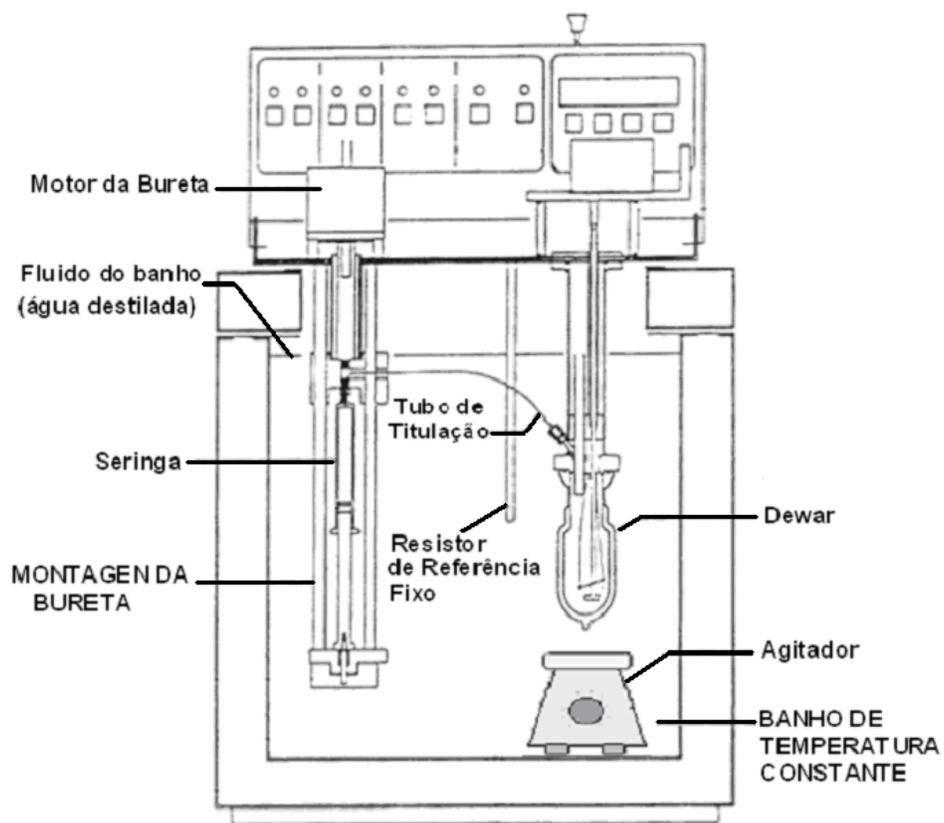
Os estudos de adsorção foram realizados em batelada a 25 °C durante 24 h. Foram utilizadas 0,05 g de H-MAG e 50,00 mL dos herbicidas Atrazina, 2,4-D e Diuron em diversas concentrações, variando de 0 a  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>.

As concentrações dos herbicidas nas soluções foram determinadas em um espectrofotômetro ThermoSpectronic Genesys 10UV na região do UV-Vis a 221, 227 e 248 nm para Atrazina, 2,4-D e Diuron, respectivamente, com base em uma curva de calibração dos herbicidas feita no mesmo comprimento de onda.

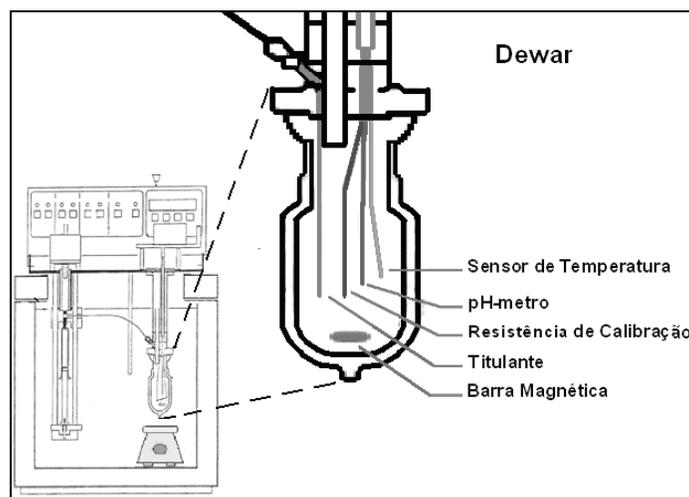
### 3.8.2 Calorimetria

As titulações calorimétricas foram realizadas em um Calorímetro Isoperibólico ISC-4300, cujos detalhes estão esquematizados na Figura 17. A temperatura do banho foi mantida a  $25 \pm 0,01$  °C. Para determinar a entalpia da interação da H-MAG com os herbicidas, 100,00 mg de H-MAG foram suspensas em 50,00 mL de água e titulada com soluções de atrazina em metanol, diuron em metanol e 2,4-D em etanol. As soluções de herbicidas foram adicionadas em incrementos de 0,5 mL a suspensão sob agitação. As adições foram feitas automaticamente pelo aparelho em intervalos de cinco minutos. A titulação calorimétrica também foi acompanhada na ausência de H-MAG para observar as variações de calor da diluição dos herbicidas em 50,00 mL de água.

O calor liberado em cada ponto da titulação é calculado através da calibração elétrica do calorímetro onde, um sinal elétrico conhecido é gerado à resistência para o aquecimento da solução dentro do Dewar, com a variação da temperatura medida é calculada a energia equivalente do sistema em J °C<sup>-1</sup>.



A



B

Figura 17. Representação do calorímetro (a) e detalhes do Dewar (b).

### **3.9 Estudo da liberação controlada dos herbicidas**

Para realizar o estudo de liberação controlada, 100,0 mg do material magadiíta-herbicida foi adicionado a 250,0 mL de água em valores de pH iguais a 1,5, 5,0 e 9,0. Os experimentos de liberação foram realizados em temperatura ambiente.

A cada intervalo de tempo pré-determinado foram retiradas alíquotas e medida a quantidade de herbicida liberado. Após a medida a alíquota era devolvida a solução de origem, para não alterar o volume da solução. Os ensaios de liberação controlada foram acompanhados por 42 dias.

As concentrações dos herbicidas nas soluções foram determinadas em um espectrofotômetro ThermoSpectronic Genesys 10uv na região do UV-Vis a 221,227 e 248 nm para Atrazina, 2,4-D e Diuron, respectivamente, com base em uma curva de calibração dos herbicidas feita no mesmo comprimento de onda.

## 4 Resultados e discussão

Esta seção descreve os resultados da síntese e da caracterização dos compostos lamelares obtidos. Além disso, discute o estudo da desidratação e re-hidratação da Na-magadiíta, descreve os dados obtidos na remoção de herbicidas da água, bem como, os dados obtidos na liberação controlada de herbicidas.

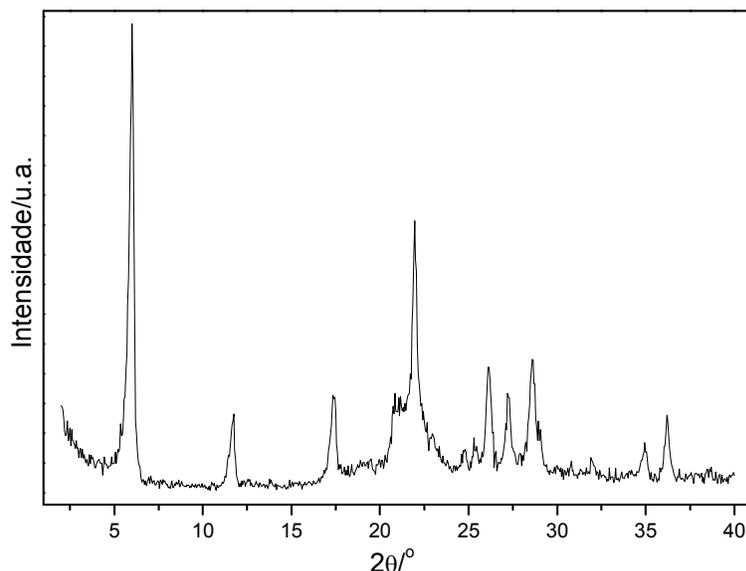
### 4.1 Caracterização da Na-Magadiíta

A Na-Magadiíta, denominada MAG, foi sintetizada sob condições altamente alcalinas resultando em uma argila contendo íons sódio hidratados entre as lamelas.<sup>48, 134</sup>

#### 4.1.1 Difração de Raios-X

O espaçamento basal das lamelas foi calculado aplicando a equação de Bragg ( $\lambda=2d \sin \theta$ ) para o resultado de difração de raios-X.<sup>135</sup>

Pode-se observar no difratograma da MAG (Figura 18), o pico relativo ao plano de reflexão  $d_{001}$  em  $5,9^\circ 2\theta$ , que corresponde a um espaço interlamelar de 1,54 nm, que está de acordo com a literatura.<sup>44,54</sup>



**Figura 18.** Difração de raios-X da Na-Magadiíta.

#### 4.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho

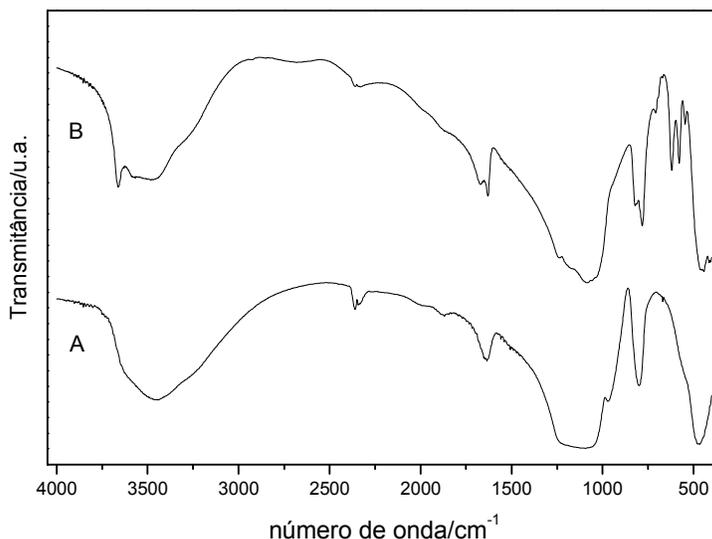
Pode-se observar no espectro na região do infravermelho da Na-Magadiíta e da sílica gel (Figura 19), bandas características de materiais silícicos tais como: uma larga e ampla banda na região entre 3600 a 3200  $\text{cm}^{-1}$ , referente à presença de estiramentos O-H dos grupos silanóis, e à água remanescente adsorvida; um pico em 1630  $\text{cm}^{-1}$  atribuído às deformações angulares de moléculas de água ligadas ao esqueleto inorgânico ( $\delta$  HOH).

No espectro da sílica gel (Figura 19A) pode-se identificar picos relacionados ao estiramento assimétrico do siloxano ( $\nu_{\text{as}}$  Si-O-Si) em 1140 e 1050  $\text{cm}^{-1}$ ; à deformação do grupo Si-O-H em 915  $\text{cm}^{-1}$ ; e o pico em 480  $\text{cm}^{-1}$  atribuído a deformação angular  $\delta$  O-Si-O.<sup>6,7,10</sup>

Já para o espectro da Na-Magadiíta (Figura 19B) pode-se verificar a presença da região característica de silicatos lamelares, entre 1400 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . A região entre 1400-950  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento assimétrico do siloxano ( $\nu_{\text{as}}$  Si-O-Si) e às ligações silício-oxigênio terminais ( $\nu$  Si-O-). A região entre 950 e 700  $\text{cm}^{-1}$  se refere ao estiramento simétrico do siloxano ( $\nu_{\text{s}}$  Si-O-Si). As bandas entre 700 e 400  $\text{cm}^{-1}$  são relacionadas às deformações das ligações Si-O-Si e O-Si-O  $\delta$ (SiO).<sup>50, 56,136</sup>

No espectro de infravermelho da Na-magadiíta pode-se verificar a presença de um pico em 3660  $\text{cm}^{-1}$ , este pico está relacionado aos grupos OH isolados da superfície da magadiíta, o que sugere que nem todos os grupos silanóis estão formando ligações de hidrogênio com as moléculas de água presentes na região interlamelar.<sup>50</sup>

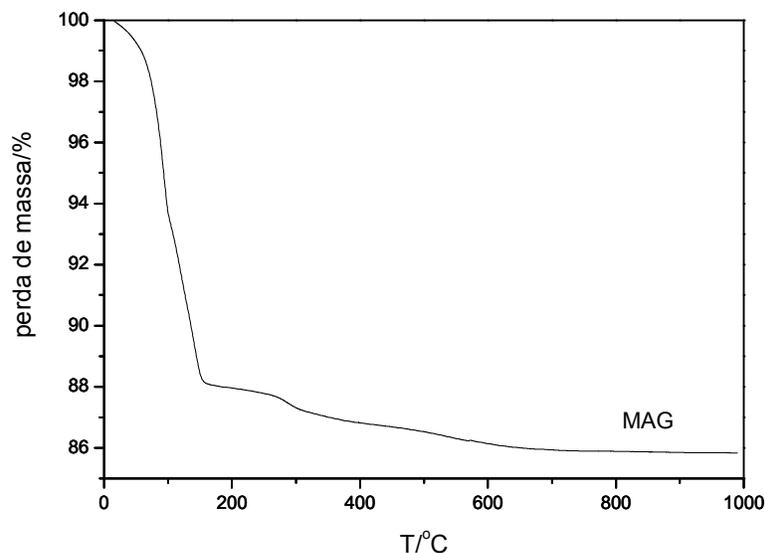
O aparecimento da região característica dos silicatos confirma a síntese da Na-Magadiíta.



**Figura 19.** Espectro na região do infravermelho para sílica gel (A) e Na-Magadiíta (B).

#### 4.1.3 Análise Térmica

A Figura 20 mostra a curva de termogravimetria (TG) para a Na-Magadiíta. A curva TG exibe três fases de degradação térmica, apresentando uma perda de massa de 14,2%, entre 25 e 1000 °C. A principal perda de massa (primeira fase) ocorreu entre 25 e 191 °C, correspondendo a 12,1%, atribuída a perda de água adsorvida, de moléculas de água do complexo  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6$  e de água interlamelar. A segunda fase ocorreu entre 191 e 315 °C, apresentando uma pequena perda de massa de 1%, atribuída à perda de água de cristalização. A última fase apresentou uma perda de massa de 1%, entre 315 °C e 1000 °C, referente à condensação dos grupos silanóis a siloxanos que pode levar a conversão da Na-Magadiíta a forma cristalina tridimita.<sup>43,137-139</sup>

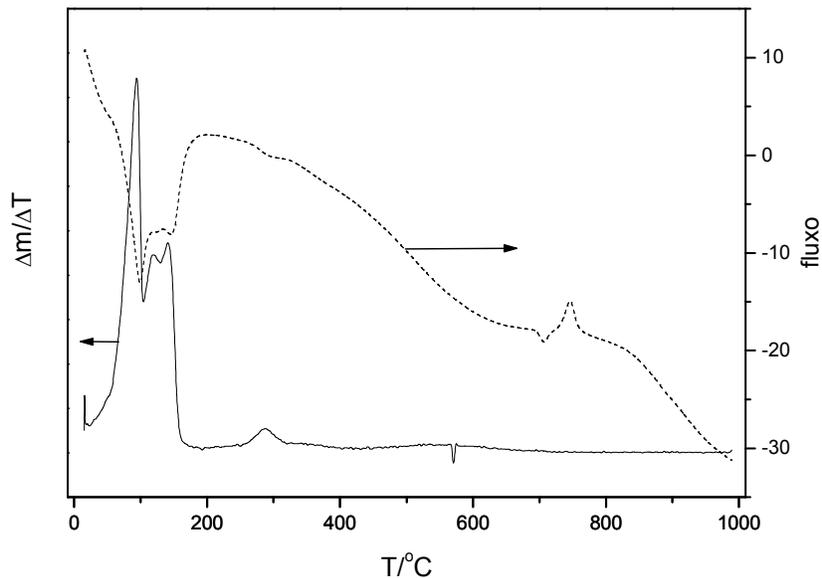


**Figura 20.** Curva termogravimétrica da MAG.

A Figura 21 apresenta as curvas da termogravimetria derivada – DTG – e análise térmica diferencial – DTA – para a Na-Magadiíta. A curva de DTA mostra o fluxo de calor da TG.

Ao analisar a curva DTA é possível identificar dois picos exotérmicos entre 25 e 200 °C, sugerindo a existência de duas fases distintas para a desidratação da Na-Magadiíta. A primeira fase está relacionada à liberação de água fisicamente adsorvida e a segunda fase se refere à liberação de moléculas de água intercaladas e ligadas aos íons sódio.<sup>62,138, 140</sup>

A presença de um pequeno pico exotérmico em 289 °C está relacionado com a condensação dos grupos silanóis, sugerindo que a partir desta temperatura ocorre o colapso da estrutura da Na-Magadiíta provocada pela desidratação. Já o pico endotérmico em 728 °C é atribuído a conversão da Na-Magadiíta a tridimita.<sup>43,139</sup>

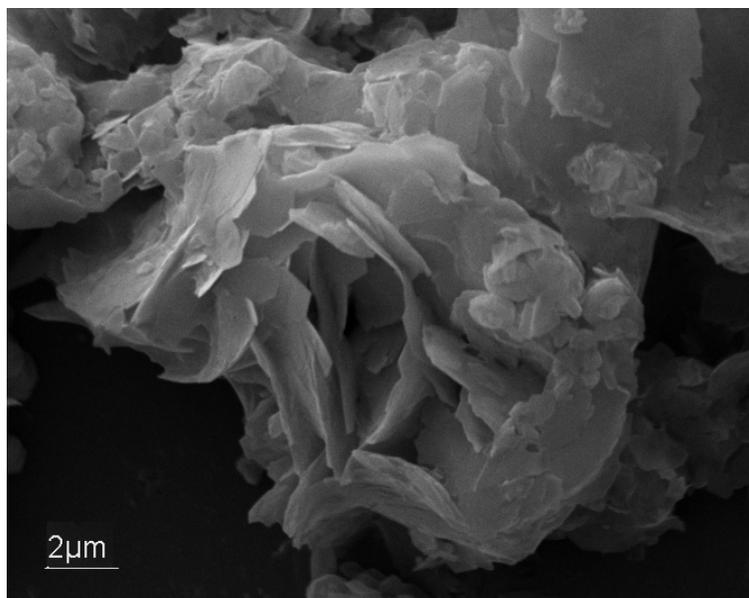


**Figura 21.** Curvas de DTG e DTA da MAG.

#### 4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é amplamente utilizada para análises da morfologia de materiais.

A Imagem de MEV mostra que Na-Magadiíta (Figura 22) exibe uma estrutura em camadas, característica de um composto lamelar. O material contém alguns agregados distribuídos de forma aleatória. Além disso, a Na-Magadiíta apresenta uma morfologia em que as placas crescem em forma de uma rosa.<sup>44,140</sup>



**Figura 22.** Imagem de MEV da Na-Magadiíta.

#### **4.1.5 Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de $^{29}\text{Si}$ no estado sólido**

Os espectros de RMN (Figura 23) da Na-Magadiíta apresenta picos em -97 e -107, -112 e -115 ppm. O primeiro pico é atribuído ao sinal dos grupos silanóis  $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$  e dos grupos  $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{ONa}$ , denominados de  $\text{Q}^3$ . Já, os outros 3 picos são relacionados aos sinais dos grupos siloxanos  $\text{Si}(\text{OSi})_4$ , indicados por  $\text{Q}^4$ . A presença de três picos para o ambiente químico  $\text{Q}^4$  pode estar relacionado aos diferentes ângulos de ligação dos grupos Si-O-Si, estes grupos estão ligados entre si formando anéis, contendo cinco ou seis membros.

141-144

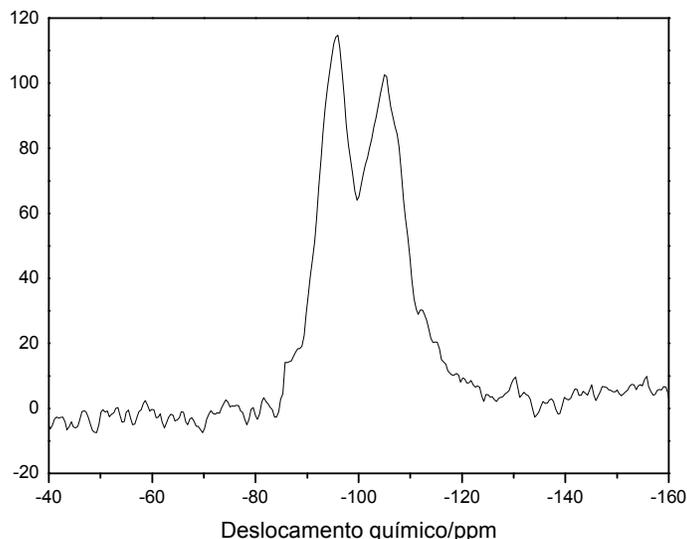


Figura 23. Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  da MAG.

#### 4.1.6 Área superficial

As isotermas de adsorção/dessorção são obtidas a partir dos valores de volume de nitrogênio adsorvido no material em função da pressão relativa  $P/P_0$ , em que  $P_0$  é a pressão de saturação do gás. Deste modo, a isoterma mostra a relação entre a quantidade molar  $n$  de gás adsorvida ou dessorvida por um sólido, a uma temperatura constante em função da pressão do gás.<sup>145</sup>

A isoterma de adsorção/dessorção da Na-Magadiíta (Figura 24) apresenta um lento aumento de volume de  $\text{N}_2$  até a pressão relativa de 0,3, comportamento característico de um material microporoso. Entre  $P/P_0$  de 0,4 a 0,7, há o aparecimento de uma pequena histerese, causada pela estrutura desordenada de poros e pela condensação capilar (condensação de um líquido nos poros de um sólido a uma pressão relativa  $P/P_0$  menor que a unidade), evidenciando a presença de alguns aglomerados mesoporosos como os espaços intergrãos e anéis maiores (evidenciado pelos picos  $\text{Q}^4$  no RMN  $^{29}\text{Si}$ ).  
43, 145

Assim, a Na-Magadiíta é predominante microporosa contendo alguns sítios mesoporosos atribuídos a porosidade interna.

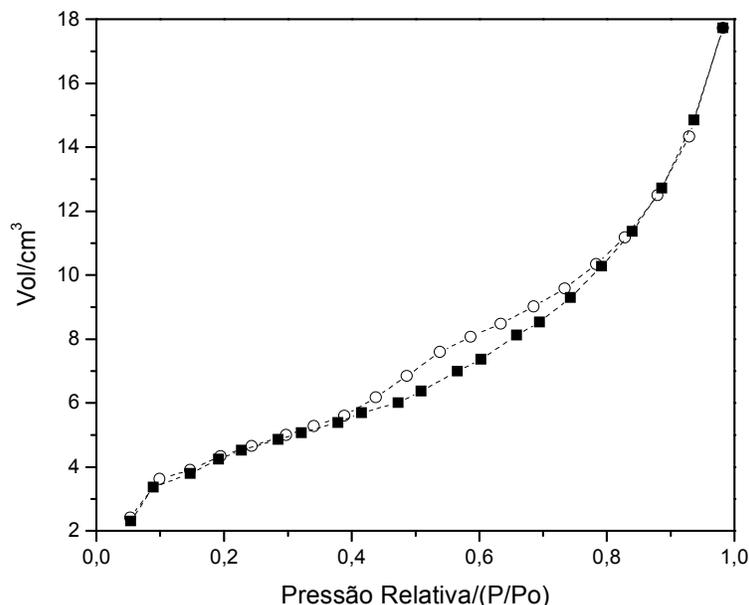


Figura 24. Isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para MAG.

#### 4.1.7 Estudo da densidade de carga superficial

A interação entre a interface sólido-líquido é fundamental para compreender a química dos solos e aquíferos. O transporte e a disponibilidade de nutrientes nos solos, a mobilidade de metais e compostos orgânicos, o tratamento da água e de resíduos, são alguns exemplos de processos que estão intimamente relacionados a essa interação.<sup>146-148</sup>

Outro exemplo fundamental de reações que ocorrem na superfície sólido-líquido é a influência que a interação entre a superfície das argilas e íons exerce sobre a fertilidade do solo, a agregação do solo e a especiação química.<sup>149</sup>

A compreensão do mecanismo de adsorção na interface sólido-líquido permite prever o destino dos poluentes nas águas. Além disso, a adsorção nas interfaces sólido-líquido é importante em diversos processos tecnológicos e produtos tais como catalisadores, ultracapacitores nanoparticulados, peneiras moleculares e na fabricação de semicondutores.<sup>147, 150</sup>

A carga eletrostática formada na interface aquosa dos óxidos é gerada pelas interações dos sítios superficiais com o potencial dos íons determinantes

que é parcialmente compensada pelo efeito de contra-íon. A carga superficial gerada pela protonação e/ou de desprotonação dos sítios superficiais, é resultante da força iônica e do pH da solução.<sup>151,152</sup>

De acordo com o modelo de complexação da superfície, o mecanismo do carregamento da superfície será interpretado pelo modelo de 2-pk no qual o óxido imerso em água é representado como uma série de sítios anfotéricos que são tratados como ácidos dipróticos.<sup>148,151,152</sup> Assim, a carga superficial é resultado da protonação e desprotonação da superfície do óxido, gerando três diferentes sítios superficiais, conforme as equações 1 e 2:



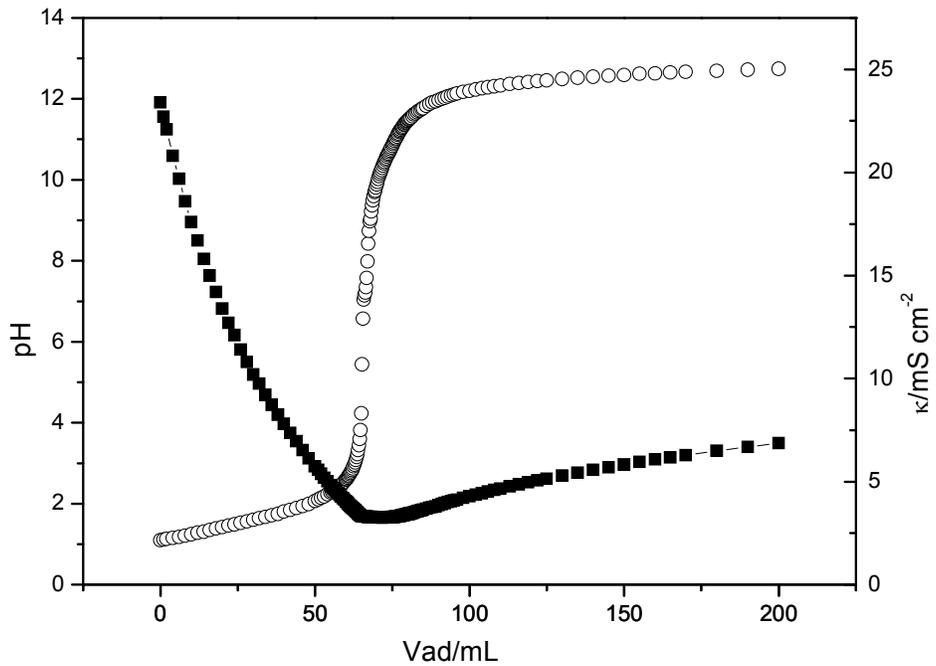
em que M é a superfície da Na-magadiíta e K a constante de equilíbrio de cada reação.

A partir dos dados das titulações condutimétricas e potenciométricas, Figura 25, foram determinados o  $pK_1$  e o  $pK_2$ , cujos valores foram  $1,64 \pm 0,13$  e  $7,58 \pm 0,13$ , respectivamente. O valor do pH no ponto de carga zero ( $pH_{PZC}$ ) é prontamente relacionado à constante de equilíbrio para os sítios superficiais, e são calculas por meio da equação de Henderson-Hasselbach<sup>153</sup>:

$$pK_1 + pK_2 = 2pH - \log [MO^-]/[MOH_2^+] \quad (4)$$

onde  $[MO^-]$  é a concentração da magadiíta desprotonada e  $[MOH_2^+]$  é a concentração da magadiíta protonada.

No ponto de carga zero<sup>154</sup>,  $[MO^-] = [MOH_2^+]$  e a equação, conseqüentemente, fornece o  $pH_{PZC}$  da magadiíta como a média do  $pK_1$  e do  $pK_2$ , que é igual a 4,6.

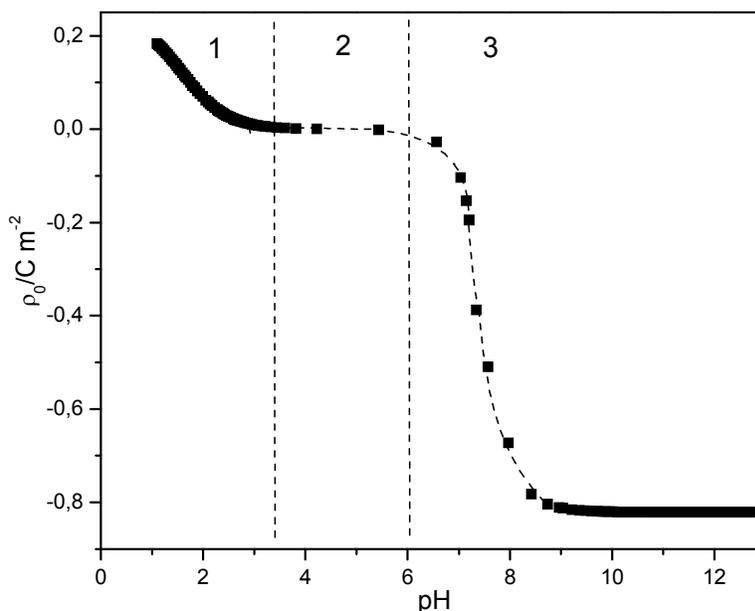


**Figura 25.** Titulação potenciométrica (■) e condutimétrica (○) da Na-magadiíta.

Com os valores das constantes de equilíbrio, a densidade de carga superficial em função do pH da Na-magadiíta pode ser determinada pela equação<sup>155</sup>:

$$\rho_0 = \frac{F}{A} \left( \frac{10^{-2 \text{pH}} - K_1 K_2}{10^{-2 \text{pH}} + K_1 \cdot 10^{-\text{pH}} + K_1 K_2} \right) N_T \quad (5)$$

em que  $\rho_0$  é a densidade de carga superficial,  $F$  é a constante de Faraday,  $A$  é a área superficial específica obtida através da isoterma de adsorção/dessorção de  $N_2$  e  $N_T$  o número total de moles dos sítios superficiais.



**Figura 26.** Variação da densidade de carga superficial (■) em função do pH.

A Figura 26 apresenta o gráfico da densidade de carga superficial em função do pH e mostra três regiões distintas. A primeira região é relacionada à superfície protonada, correspondente aos sítios ácidos  $\text{SiOH}_2^+$  (bulk solution), em que a densidade cai até  $\text{pH} = 3,4$ . Entre os valores de  $\text{pH} 3,4$  e  $6,0$ , pode-se observar que a densidade de carga se mantém praticamente constante, esta região corresponde aos sítios anfotéricos silanóis  $\text{SiOH}$  (região 2), em que a densidade mantém um valor de  $\rho_0 \approx 0$ . Acima do valor de  $\text{pH} 6,0$ , pode-se verificar que a densidade de carga superficial decresce drasticamente, chegando a completa desprotonação dos sítios ativos acima do valor de  $\text{pH} 9,0$ , esta região se refere aos sítios básicos  $\text{SiO}^-$  (região 3).<sup>155</sup>

O estudo da densidade de carga da magadiíta permite compreender a capacidade de adsorção deste material. Desta forma, podemos verificar que nas regiões de alta densidade de carga (ácida e básica) há uma interação mais efetiva entre o sólido (adsorvente) e o seu adsorbato.

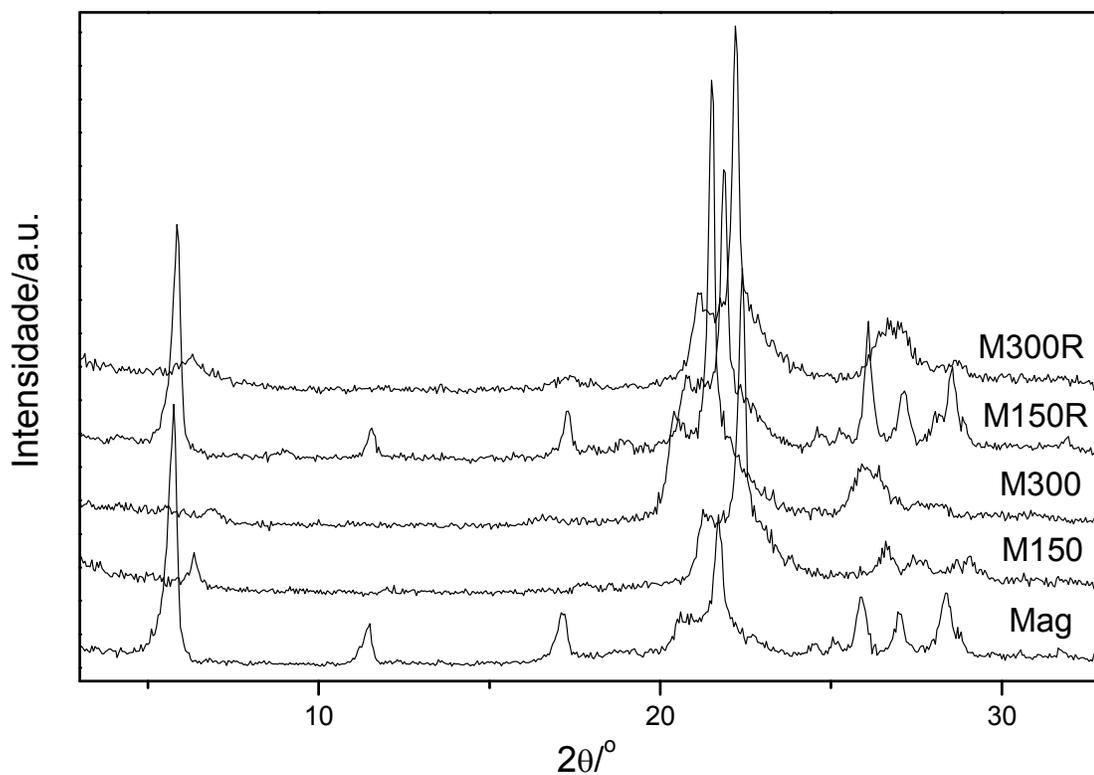
Assim, a interação adsorvente-adsorbato deve ocorrer por meio de ligação de hidrogênio quando a superfície estiver protonada, e por interações eletrostáticas, quando a superfície estiver desprotonada.

## 4.2 Estudo de desidratação e re-hidratação da Na-Magadiíta

Partindo dos dados da análise térmica da Na-Magadiíta, foi possível estudar o efeito da desidratação e re-hidratação do silicato lamelar, para isso, o material lamelar MAG foi tratado a 150 e 300 °C (temperaturas relacionadas à desidratação e ao colapso da estrutura, respectivamente) por 3 horas a fim de se conhecer as características estruturais da Na-Magadiíta a estas temperaturas. Em seguida, os materiais foram suspensos em água por 24 horas, para efetuar a re-hidratação.

### 4.2.1 Difração de Raios-X

Para verificar o efeito que o tratamento térmico pode provocar sobre a estrutura lamelar do silicato, foram obtidos difratogramas da Na-Magadiíta, MAG, dos materiais desidratados M150 e M300, e dos materiais re-hidratados M150R e M300R, apresentados na Figura 27.



**Figura 27.** Difração de Raios-X dos materiais lamelares.

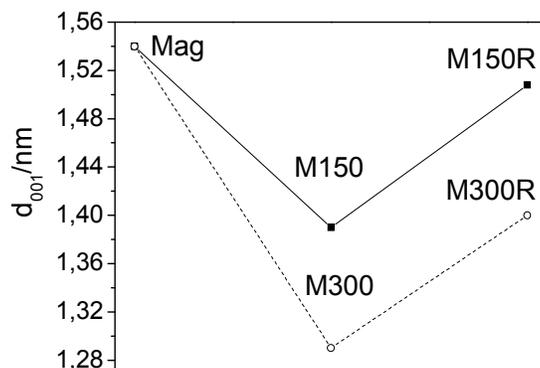
O processo de desidratação provocou a perda da estrutura lamelar, como se pode verificar nas difrações de raios-x (Figura 27), os picos  $d_{001}$  para os materiais M150 e M300, perderam a intensidade e praticamente desapareceram com a desidratação.

A re-hidratação proporcionou ao material M150R o restabelecimento da estrutura lamelar, conforme difração de raios-x que mostra o pico  $d_{001}$  com intensidade semelhante a MAG.

Conforme Figura 27, a difração de raios-x do material MAG apresentou um espaço basal para o plano de reflexão 001 de 1,54 nm. Ao ser calcinada a 150 °C, M150, a Na-Magadiíta apresentou a distância de 1,39 nm, que corresponde a uma diminuição do espaço basal de 0,15 nm em relação ao silicato inicial. A re-hidratação do material calcinado a 150°C, M150R, provocou o aumento do espaço basal para 1,51 nm, valor muito próximo ao da Na-Magadiíta sem tratamento.

A Na-Magadiíta calcinada a 300 °C, M300, apresentou um espaço basal de 1,29 nm, que corresponde a uma diminuição do espaço basal de 0,25 nm em relação ao silicato inicial. A re-hidratação do material calcinado a 300°C, M300R, provocou o aumento do espaço basal para 1,40 nm, valor inferior à distância basal da Na-Magadiíta original.

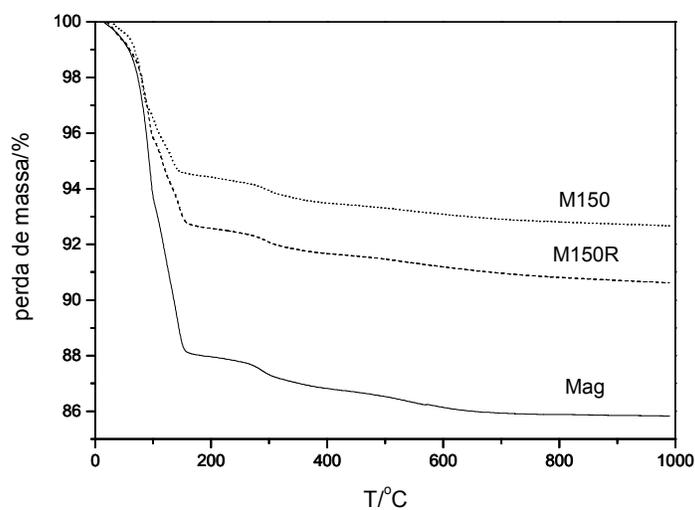
A Figura 28 apresenta a variação do espaço basal para todos os materiais. As difrações de raios-X indicam que a da Na-Magadiíta tratada a 150°C pode voltar a sua estrutura inicial por meio da re-hidratação, enquanto que a Na-Magadiíta tratada a 300 °C perde sua estrutura.



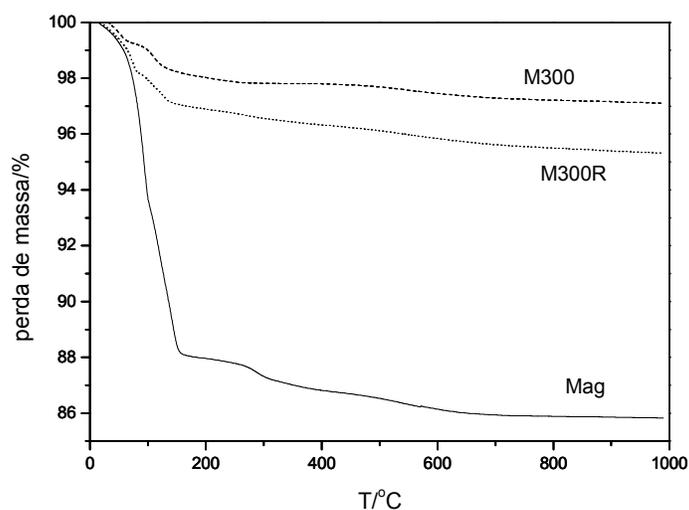
**Figura 28.** Variação do espaço basal,  $d_{001}$ , dos materiais lamelares.

## 4.2.2 Análise térmica

As análises térmicas para MAG, M150, M150R, M300 e M300R (Figura 29) mostram que todos os materiais apresentam o mesmo comportamento de perda de massa na faixa de temperatura entre 25-300 °C, relacionada à perda de água interlamelar, de água adsorvida e de água ligada aos íons sódio. Até 150 °C ocorre uma rápida perda de massa, relacionada à perda de água adsorvida, seguida de uma perda de massa mais lenta, próximo a 300 °C, correspondente à desidratação devido à água interlamelar e a água ligada aos íons sódio.<sup>43,137-139</sup>



**A**



**B**

**Figura 29.** Curva termogravimétrica dos materiais MAG, M150 e M150R (A) e MAG, M300 e M300R (B).

De acordo com os dados de análise térmica do material lamelar MAG, a partir de 289°C, ocorre a condensação dos grupos silanóis, processo que resulta na completa desidratação da Na-magadiíta. Desta forma, pode-se verificar que a temperatura de 300 °C corresponde à temperatura em que ocorre o colapso da estrutura.

**Tabela 3.** Perda de massa dos materiais lamelares a 300°C.

<b>Material</b>	<b>Perda de massa T=300°C/%</b>	<b>Perda de água T=300°C/mol</b>
MAG	12,04	6,86
M150	5,60	2,97
M150R	7,50	4,06
M300	2,00	1,02
M300R	3,44	1,79

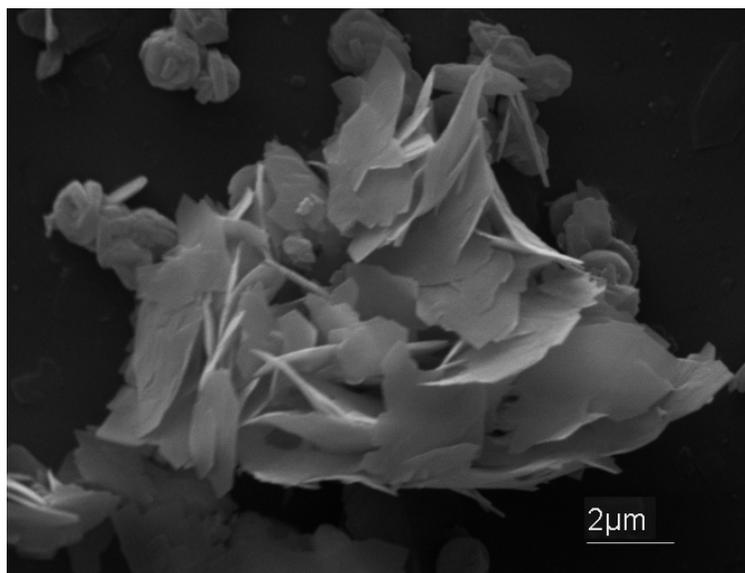
As perdas de massa de cada material lamelar até a temperatura de 300°C estão presentes na Tabela 3. Estes dados mostram que a Na-Magadiíta tratada termicamente não pode intercalar a mesma quantidade de água da Na-Magadiíta original após uma simples re-hidratação.

Pode-se verificar que o processo de desidratação causou uma diminuição da quantidade de moles de água da Na-Magadiíta que passou de 6,86 para 2,97 e 1,02 moles de água para M150 e M300, respectivamente. Já a re-hidratação não proporcionou a reestruturação do material lamelar que apresentou apenas 4,06 e 1,79 moles de água para os materiais re-hidratados M150R e M300R, respectivamente.

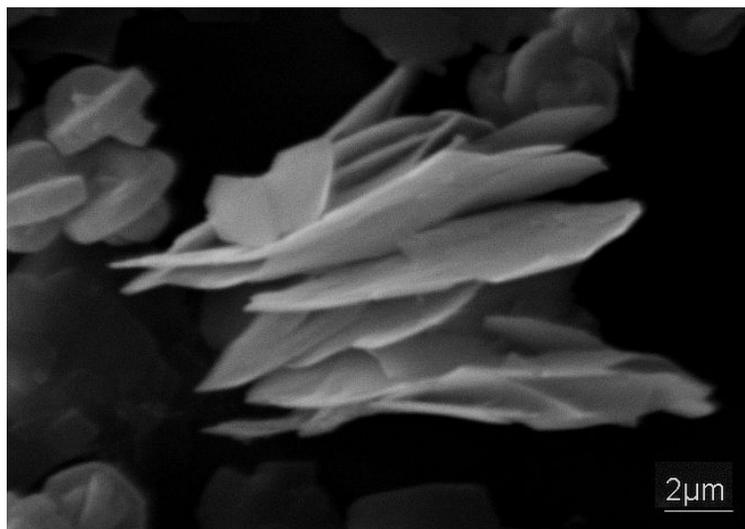
Estes dados estão de acordo com as difrações de raios-X que mostram que os materiais re-hidratados apresentam espaços basais inferiores a Na-Magadiíta inicial. O tratamento termicoa

### 4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Já as imagens dos materiais calcinados re-hidratados M150R (Figura 30A) e M300R (Figura 30B) mostram claramente a esfoliação das lamelas, apresentando as placas paralelas mais afastadas que na estrutura original.



A



B

**Figura 30.** Imagem de MEV do material lamelar M150R (A) e M300R (B)

#### 4.2.4 Estudos cinéticos

Os estudos cinéticos foram feitos para compreender o mecanismo de desidratação da Na-Magadiíta.

A análise térmica pode ser definida como “um grupo de técnicas na qual uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura ou tempo, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura” <sup>153</sup>

A análise térmica pode ser empregada na determinação e identificação dos materiais, mudança de fase, em estudos sobre desidratação e decomposição térmica, bem como, em estudos cinéticos para reações do estado sólido. <sup>156</sup>

A determinação da cinética de reações no estado sólido por meio da análise térmica pode ser realizada por métodos sob condições isotérmicas ou não-isotérmicas (dinâmicas). <sup>156, 157</sup>

Dentre as diversas técnicas envolvidas na análise térmica, pode-se destacar a Termogravimetria (TG) que mede o ganho ou perda de massa em função do tempo (com a temperatura constante) ou em função da temperatura, utilizando-se um programa controlado de temperatura. <sup>153</sup>

Por meio de artifícios matemáticos, os dados obtidos por experimentos, como a termogravimetria sob condições não-isotérmicas, podem ser utilizados para a determinação de parâmetros cinéticos.

Os cálculos cinéticos podem ser determinados por meio da equação 5, em que a taxa de conversão de massa é uma função linear da perda de massa em função do tempo e é independente da temperatura <sup>138,158,159</sup>.

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \tag{6}$$

onde  $d\alpha/dt$  é a velocidade da reação,  $f(\alpha)$  a fração decomposta e  $K$  a constante de velocidade específica ( $k$ ).

A dependência de  $k$  com a temperatura é expressa pela equação de Arrhenius:

$$K = Ae^{\frac{-Ea}{RT}} \quad (7)$$

em que A é fator pré-exponencial, Ea é a energia de ativação, T é a temperatura absoluta e R a constante dos gases ideais.<sup>135</sup>

Substituindo o valor de k e considerando que temperatura da amostra tem sua intensidade gradualmente aumentada por uma razão de aquecimento<sup>158,159</sup>,  $\beta$ , a equação pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-E/RT} f(\alpha) \quad (8)$$

Ao integrar esta equação tendo como limites o valor inicial da temperatura  $T_0$ , correspondente ao ponto zero da conversão até o pico da temperatura obtido pela derivada da curva de termogravimetria (DTG),  $T_p$ , e assumindo  $\alpha = \alpha_p$ , a equação tem a seguinte forma<sup>133,160,161</sup>:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^{T_p} e^{-E/RT} dT \quad (9)$$

em que  $g(\alpha)$  é a integral da conversão de massa e é dependente do mecanismo de reação. Na decomposição térmica, vários modelos têm sido propostos para representar os diferentes mecanismos cinéticos de reações de estado sólido<sup>159,162,163</sup>, desta forma  $g(\alpha)$  assume diversas expressões conforme Tabela 4.

Vários métodos têm sido desenvolvidos e aplicados para determinar os parâmetros cinéticos como energia de ativação (Ea) e fator pré-exponencial (A) para experimentos realizados com termogravimetria com aumento gradual da temperatura com taxa de aquecimento,  $\beta$ . Um dos métodos mais utilizados é baseado na equação de Coats-Redfern:<sup>133,160, 161, 164,165</sup>

$$\log\left[\frac{g(\alpha)}{T^2}\right] = \log\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{2.303RT} \quad (10)$$

em que  $g(\alpha)$  é função utilizada para determinação dos mecanismos cinéticos de reações de estado sólido de reação,  $\beta$  é taxa de aquecimento,  $A$  é o fator pré-exponencial,  $E_a$  é a energia de ativação,  $T$ , é a temperatura absoluta (K) e  $R$  a constante dos gases ideais.

**Tabela 4.** Funções  $g(\alpha)$  utilizadas para determinação dos mecanismos cinéticos de reações de estado sólido de reação.<sup>162</sup>

<b>Funções <math>g(\alpha)</math></b>	<b>Mecanismos das reações:</b>
$g_1 = \alpha^2$	<i>Difusão unidimensional</i>
$g_2 = \alpha + (1 - \alpha) \ln(1 - \alpha)$	<i>Difusão bidimensional</i>
$g_3 = \left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right]^2$	<i>Difusão tridimensional (equação de Jander)</i>
$g_4 = \left[1 - \frac{2}{3}\alpha\right] - (1 - \alpha)^{2/3}$	<i>Difusão tridimensional (equação de Ginstling - Brounshtein)</i>
$g_5 = -\ln(1 - \alpha)$	<i>Nucleação caótica, único núcleo por partícula (Lei de decaimento unimolecular - Mampel)</i>
$g_6 = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	<i>Nucleação caótica seguido do crescimento nuclear à velocidade constante, sem superposição de núcleos (equação de Avrami 1)</i>
$g_7 = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$	<i>Nucleação caótica seguido do crescimento nuclear à velocidade constante, sem superposição de núcleos (equação de Avrami 2)</i>
$g_8 = 1 - (1 - \alpha)^{1/2}$	<i>Reação na fase limítrofe, crescimento nuclear bidimensional, simetria cilíndrica, contração de área.</i>
$g_9 = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	<i>Reação na fase limítrofe, crescimento nuclear tridimensional, simetria esférica, contração de volume.</i>

Neste método, o mecanismo da reação pode ser determinado por meio de uma regressão linear aplicando a equação de Coats-Redfern à curva de decomposição térmica.

A designação para o mecanismo de decomposição térmica esta baseada na função  $g(\alpha)$ . Nessa análise nove funções  $g(\alpha)$  foram usadas para determinar

o mecanismo da decomposição térmica para MAG, M150, M150R, M300 e M300R. Os coeficientes de correlação foram obtidos para as nove funções a partir dos gráficos obtidos para  $g(\alpha)$  em função de  $1/T$ , a função que apresentou o melhor coeficiente de correlação, ou seja, mais próximo de 1, corresponde ao mecanismo da reação de decomposição térmica. Os valores dos coeficientes de correlação para todas as funções analisadas estão presentes na Tabela 5. Para todos os materiais estudados, a função  $g_8 = 1 - (1 - \alpha)^{1/2}$  apresentou o melhor coeficiente de correlação.

Esta função está relacionada a um mecanismo controlado por reações de fase limítrofe, com crescimento nuclear bidimensional e simetria cilíndrica. Este mecanismo envolve a contração de área, o qual pode ser comprovado pela diminuição do espaço basal (Figura 27) causado pela remoção da água interlamelar durante o tratamento térmico.<sup>133,161,162</sup>

**Tabela 5.** O quadrado dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) calculados para as nove formas de  $g(\alpha)$  para MAG, M150, M300, M150R e M300R.

Funções $g(\alpha)$	MAG	M150	M300	M150R	M300R
$g_1$	0,9575	0,9500	0,9679	0,9082	0,8689
$g_2$	0,9655	0,9605	0,9793	0,9282	0,9182
$g_3$	0,9479	0,9350	0,9446	0,8813	0,7634
$g_4$	0,9600	0,9507	0,9679	0,9092	0,8679
$g_5$	0,9501	0,9365	0,9449	0,8830	0,7662
$g_6$	0,9175	0,8801	0,6942	0,7850	0,5532
$g_7$	0,8456	0,7219	0,5223	0,5499	0,5069
$g_8$	<b>0,9989</b>	<b>0,9989</b>	<b>0,9988</b>	<b>0,9984</b>	<b>0,9989</b>
$g_9$	0,9978	0,9978	0,9978	0,9973	0,9977

A partir do coeficiente angular obtido pela equação de Coats-Redfern, a energia de ativação para a desidratação térmica pode ser calculada. Os valores

dos coeficientes angulares e energia de ativação dos materiais lamelares estão presentes na Tabela 6.

**Tabela 6.** Coeficientes angulares e energias de ativação obtidos pela aplicação da equação de Coats-Redfern dos materiais lamelares.

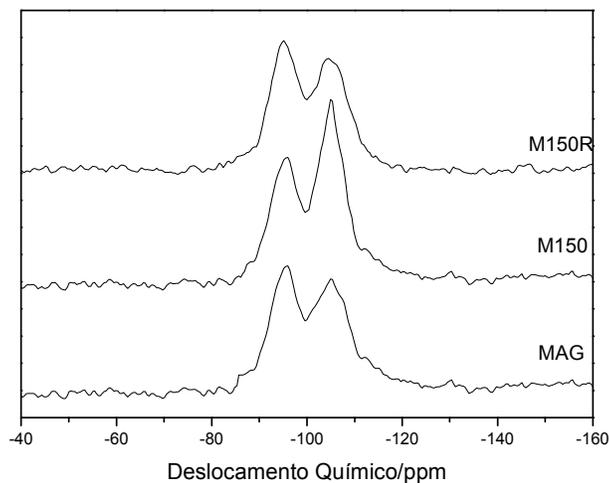
Material	Coefficiente angular	Energia de ativação/ kJ mol <sup>-1</sup>
MAG	-2,572	49,61
M150	-2,455	47,01
M150R	-2,444	46,80
M300	-2,372	45,42
M300R	-2,350	44,99

Os valores de energia de ativação encontrados são muito próximos, mas podemos identificar a seguinte tendência: a energia de ativação tende a diminuir com a desidratação, MAG > M150 > M300. Este fato pode ser explicado pela esfoliação das lamelas apresentada pelos materiais calcinados re-hidratados, M300R e M150R, observado pelas difrações de raios-x (Figura 27) e imagens de MEV (Figura 30), pois quanto mais esfoliados, maior será a facilidade de perda de água interlamelar.

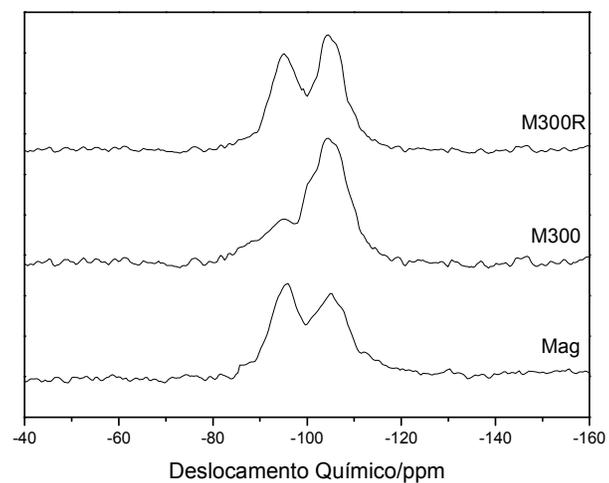
#### 4.2.5 Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>29</sup>Si no estado sólido

A Figura 31 apresenta os espectros de RMN de <sup>29</sup>Si para todos os materiais. Os espectros mostram que o tratamento térmico da Na-Magadiíta, em ambas temperaturas, provocou queda na intensidade do pico Q<sup>3</sup> e um crescimento do pico Q<sup>4</sup>, porém para o material calcinado em 300 °C, M300, o decréscimo do pico Q<sup>3</sup> foi mais intenso. A diminuição no pico Q<sup>3</sup> se deve ao tratamento térmico que provocou a condensação dos grupos silanóis formando os grupos siloxanos.

Com a hidratação, houve um crescimento da intensidade do pico  $Q^3$  para ambos materiais, mas somente o material M150R apresentou o pico  $Q^3$  com intensidade superior ao sinal  $Q^4$ . O aumento do sinal  $Q^3$ , com a re-hidratação, é devido à quebra da ligação Si-O dos grupos siloxanos presentes na superfície, pelas moléculas de água, formando grupos silanóis livres.<sup>141-144</sup>



A



B

**Figura 31.** Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  dos materiais MAG, M150 e M150R (A) e MAG, M300 e M300R (B).

A drástica diferença entre as intensidades em  $Q^3$  e  $Q^4$  para o material M300 e o fato do material M300R apresentar a intensidade do pico  $Q^4$  superior ao pico dos grupos silanóis indica a predominância de grupos siloxanos na estrutura destes materiais. A predominância de siloxanos em 300 °C está associada ao colapso da estrutura da Na-magadiíta, pois a essa temperatura ocorre a condensação dos grupos silanóis a siloxanos, conforme análises termogravimétricas e difratogramas.

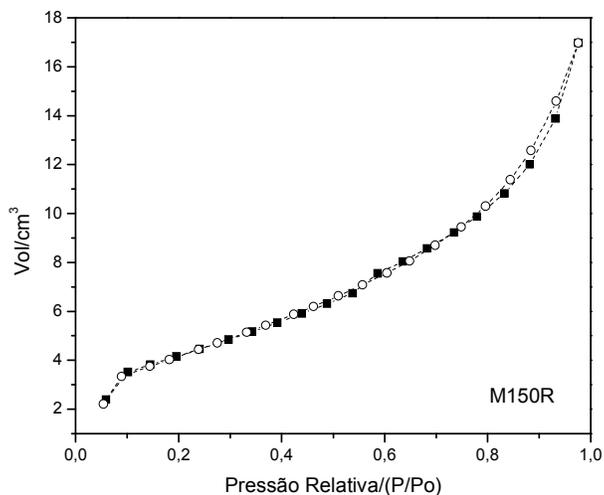
As razões dos sinais  $Q^3/Q^4$  são apresentadas na Tabela 7. Estes dados revelam que os tetraedros de silício sofrem modificações com a desidratação e hidratação. As razões  $Q^3/Q^4$  para os materiais re-hidratados M150R e MAG tem o mesmo valor, enquanto que as razões entre a MAG e M300R são divergentes. Estes dados sugerem que apenas o material tratado em 150 °C pode retornar a estrutura original da Na-Magadiíta, conforme análise de difração de raios-X.

**Tabela 7.** Razões do sinal  $Q^3/Q^4$  para os materiais lamelares.

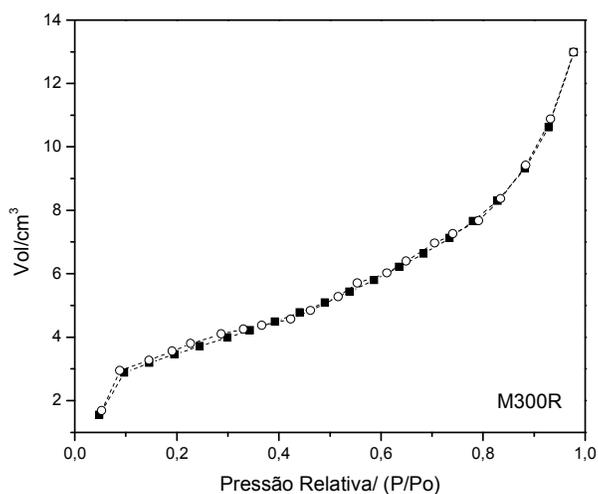
Materiais	Razão $Q^3/Q^4$
MAG	1,11
M150	0,67
M150R	1,11
M300	0,47
M300R,	0,87

#### 4.2.6 Área superficial

As isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  para M150R (Figura 32A) e para M300R (Figura 32B), não apresentam significativa histerese, fato que caracteriza estes materiais como microporosos.<sup>166</sup>



A



B

**Figura 32.** Isotherma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>. para M150R (A) e M300R (B).

A partir da equação de BET, foi determinada a área superficial dos materiais. A Na-Magadiíta tem uma área superficial de 35,22 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, esta baixa área se deve ao fato da adsorção ocorrer exclusivamente sobre os sítios microporosos presentes na superfície externa.<sup>44</sup> Os materiais tratados termicamente apresentaram uma diminuição da área atingindo 21,68 e 11,18 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> para M150R e M300R. Este fato pode ser explicado pela desorganização das lamelas provocada pelo tratamento térmico, conforme análises de MEV e difrações de raios-X.

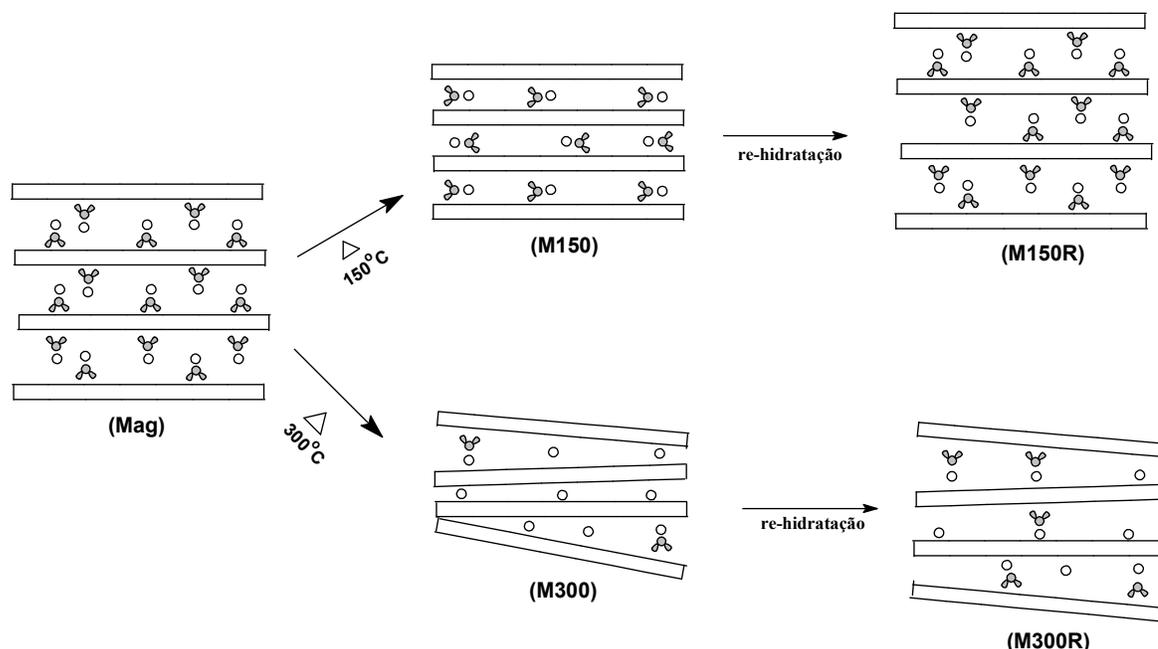
#### 4.2.7 Considerações sobre o estudo da desidratação e re-hidratação da Na-Magadiíta

O tratamento térmico da Na-magadiíta a 150 °C não provoca destruição da estrutura do material, podendo retornar a estrutura original com uma simples hidratação. Entretanto, o tratamento térmico a 300 °C provoca o colapso da estrutura, conforme análises de raios-X e RMN de  $^{29}\text{Si}$ .

As imagens de MEV revelam que o tratamento térmico provoca a esfoliação das lamelas. A área superficial mostra que o tratamento térmico resulta na diminuição da área superficial da magadiíta, conforme a seqüência  $\text{MAG} > \text{M150R} > \text{M300R}$ .

O estudo cinético mostra que a desidratação térmica da magadiíta é baseada no mecanismo de contração de área, confirmado pelas imagens de MEV e área superficial.

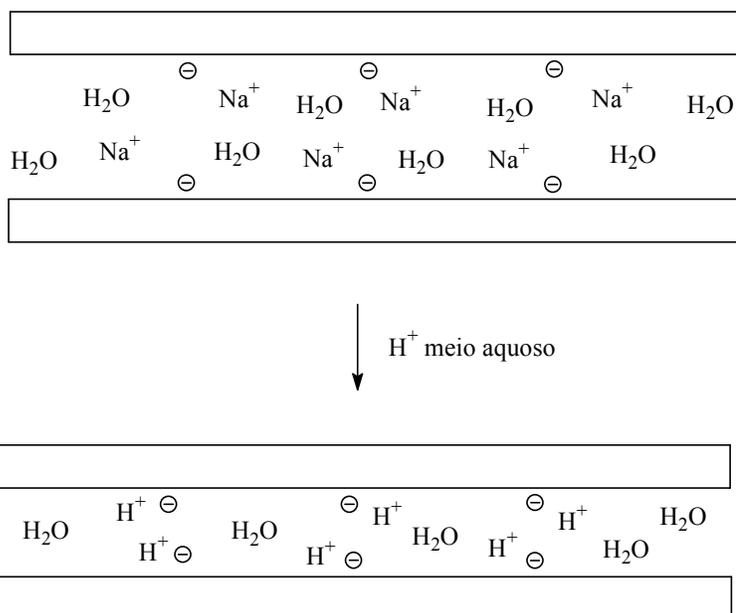
Enfim, as análises nos permitem concluir que o tratamento térmico resultou na perda de água interlamelar para ambos os materiais. A hidratação do material calcinado a 150°C permitiu formar um material com características semelhantes as da Na-Magadiíta original, enquanto que a hidratação do material calcinado a 300°C tende a formar lamelas desorganizadas, pois o tratamento térmico a esta temperatura provoca o colapso da estrutura, conforme esquematizado na Figura 33.



**Figura 33.** Esquema da desidratação e re-hidratação da Na-Magadiíta.

### 4.3 Caracterização da H-Magadiíta

A H-Magadiíta, denominada H-MAG, é formada devido à troca dos íons sódio pelos íons  $H^+$ , processo esquematizado na Figura 34.



**Figura 34.** Esquema da protonação da Na-Magadiíta.

#### 4.3.1 Difração de Raios-X

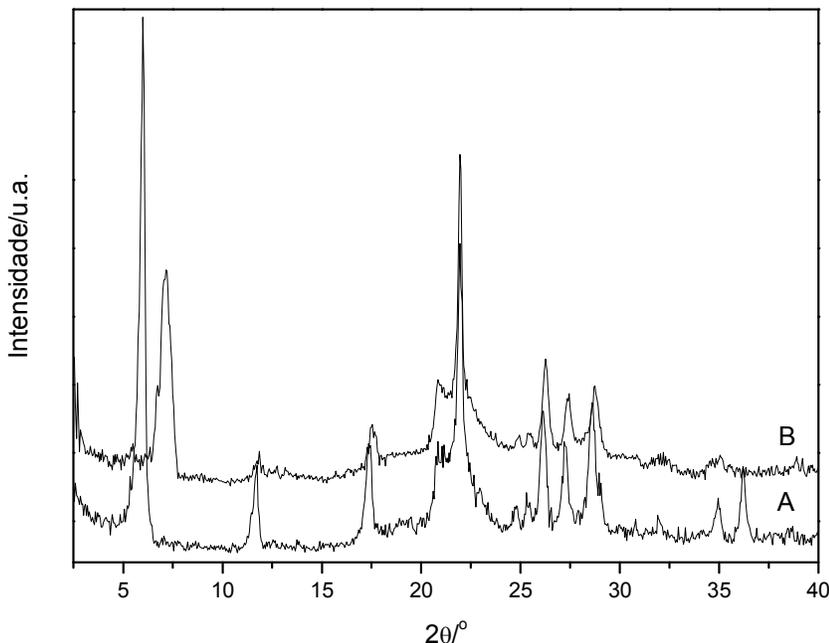
A troca iônica dos íons sódio pelos íons  $H^+$ , provoca a diminuição do espaço basal, este comportamento se deve a perda de moléculas de água presentes no espaço interlamelar durante a reação de troca iônica.<sup>60,62</sup>

A difração de raios-X da magadiíta ácida (Figura 35) mostra o pico relativo ao plano de reflexão  $d_{001}$  em  $7,2^\circ 2\theta$ , que corresponde a um espaço interlamelar de 1,36 nm, valor que está de acordo com a literatura.<sup>44,54</sup>

A troca iônica também provocou o desordenamento das lamelas na estrutura da H-magadiíta, evidenciado pelo alargamento dos picos.

A diminuição do espaço basal se deve ao fato de que os íons sódio estão hidratados na estrutura da MAG, ao ocorrer a troca iônica estes se difundem de forma hidratada o que provoca uma diminuição da quantidade de água presente no espaço interlamelar. Além disso, ocorre a formação de

ligações de hidrogênio entre as camadas adjacentes, que impedem a intercalação de moléculas de água.<sup>43,44</sup>



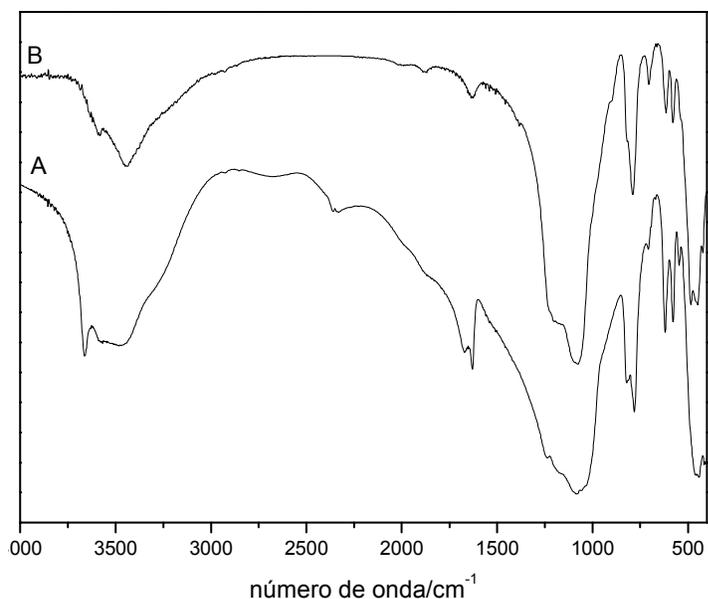
**Figura 35.** Difração de raios-X da Na-Magadiíta (A) e H-Magadiíta(B).

### 4.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho

Por meio dos espectros de infravermelho pode-se verificar que a troca dos íons  $\text{Na}^+$  por íons  $\text{H}^+$  mantém as regiões características da Na-magadiíta (Figura 36).

Pode-se verificar a presença das bandas características de materiais silícicos tais como: uma larga e ampla banda na região entre  $3600$  a  $3200\text{ cm}^{-1}$ , referente à presença de estiramentos O-H dos grupos silanóis, e à água remanescente adsorvida. Um pico em  $1630\text{ cm}^{-1}$  atribuído às vibrações angulares de moléculas de água ligadas ao esqueleto inorgânico ( $\delta\text{ HOH}$ ) e a região característica dos silicatos lamelares entre  $1400$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ .<sup>6,7,10</sup>

Porém pode-se verificar que no espectro da magadiíta ácida há um aumento de intensidade no pico em  $704\text{ cm}^{-1}$  atribuído a vibração (Si-O-Si) que está relacionado à ligação entre as camadas adjacentes do silicato.<sup>136</sup>

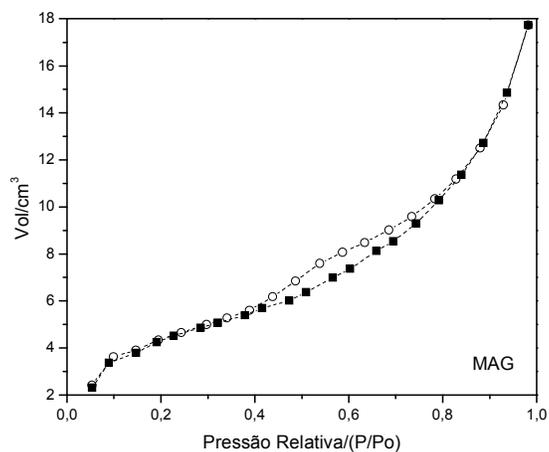


**Figura 36.** Espectro na região do infravermelho para Na-Magadiíta (A) e H-Magadiíta (B).

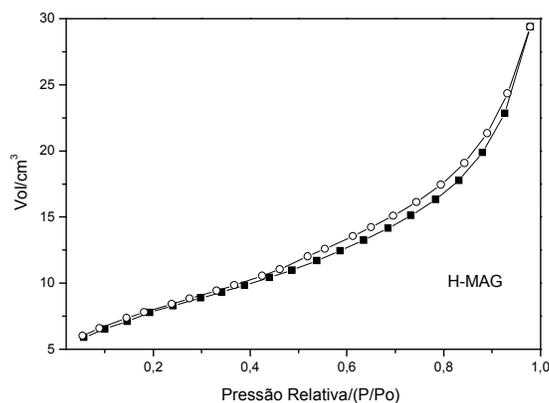
### 4.3.3 Área superficial

A H-magadiíta apresentou área superficial de  $27,95 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , valor inferior a da Na-magadiíta que apresentou de  $35,22 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Esta diminuição se deve a maior interação entre as lamelas da H-magadiíta, evidenciado pela difração de raios-x.

A isoterma de adsorção/dessorção da H-Magadiíta (Figura 37) apresenta um comportamento típico de material microporoso. Ao comparar as isotermas da magadiíta sódica com a ácida, pode-se verificar uma diminuição da histerese, que se deve a perda da porosidade interna.



A



B

Figura 37. Isotherma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para MAG (A) e H-MAG (B)

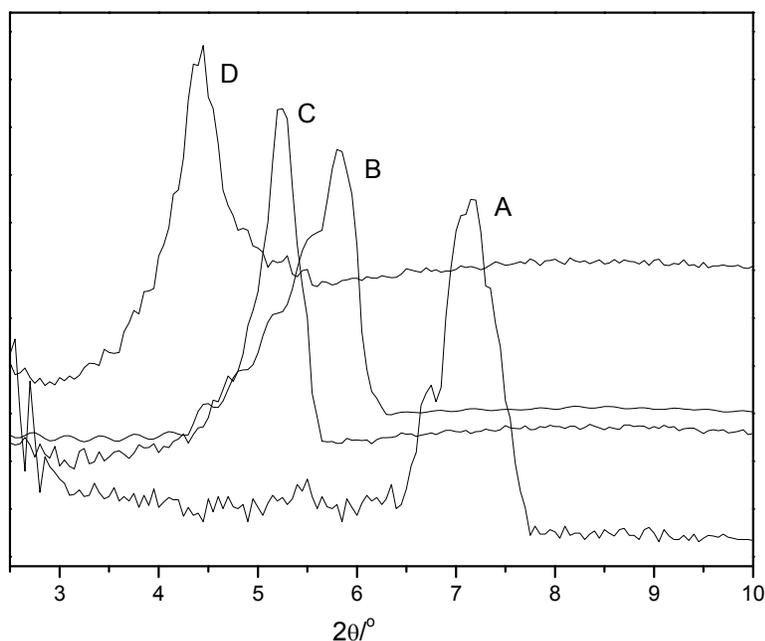
#### 4.4 Caracterização dos materiais H-Magadiíta-herbicida

A utilização da magadiíta ácida para a reação de intercalação dos herbicidas diuron, 2,4-D e atrazina pode ser justificada pelo estudo de densidade de carga superficial. Os dados de densidade de carga superficial mostram que em valores de alta densidade de carga a magadiíta pode interagir de forma mais efetiva com os herbicidas, visto que ela poderá formar ligações de hidrogênio com estes compostos.

#### 4.4.1 Difração de Raios-X

A reação de intercalação de molécula orgânica em compostos lamelares pode ser interpretada como uma interação entre as lamelas hospedeiras e as moléculas orgânicas convidadas; o acompanhamento dessa interação se dá pelo aumento da separação interlamelar da matriz hospedeira após a inserção da molécula convidada, evidenciado pelas difrações de raios-x.<sup>56</sup>

A intercalação dos herbicidas a estrutura da H-Magadiíta, provocou o deslocamento do pico relativo ao plano de reflexão  $d_{001}$ , causando o aumento do espaçamento basal na seguinte ordem: diuron < 2,4-D < atrazina (Figura 38).



**Figura 38.** Difração de raios-x dos materiais H-MAG (A); MAG-DIU (B); MAG- 2,4-D (C) e MAG-ATRA (D).

Os valores do espaço basal para os materiais lamelares contendo os herbicidas obtidos pela equação de Bragg estão na Tabela 8.

**Tabela 8.** Espaço basal dos materiais lamelares H-MAG, MAG-2,4-D, MAG-DIU e MAG-ATRA.

Material	2 $\theta$ °	d <sub>001</sub> /nm
H-MAG	7,2	1,36
MAG-DIU	5,7	1,72
MAG-2,4-D	5,2	1,88
MAG-ATRA	4,4	2,22

Este aumento do espaço basal confirma a inserção das moléculas de herbicidas no espaço interlamelar da magadiíta ácida.

A intercalação dos herbicidas a estrutura da magadiíta se deve a adsorção dos herbicidas a estrutura do silicato. Para que a adsorção ocorresse de forma eficaz, foi utilizada a magadiíta na forma ácida, pois conforme os dados de densidade de carga superficial, as regiões com alta densidade de carga permitem uma forte interação entre o adsorvente e o adsorbato.

#### 4.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho

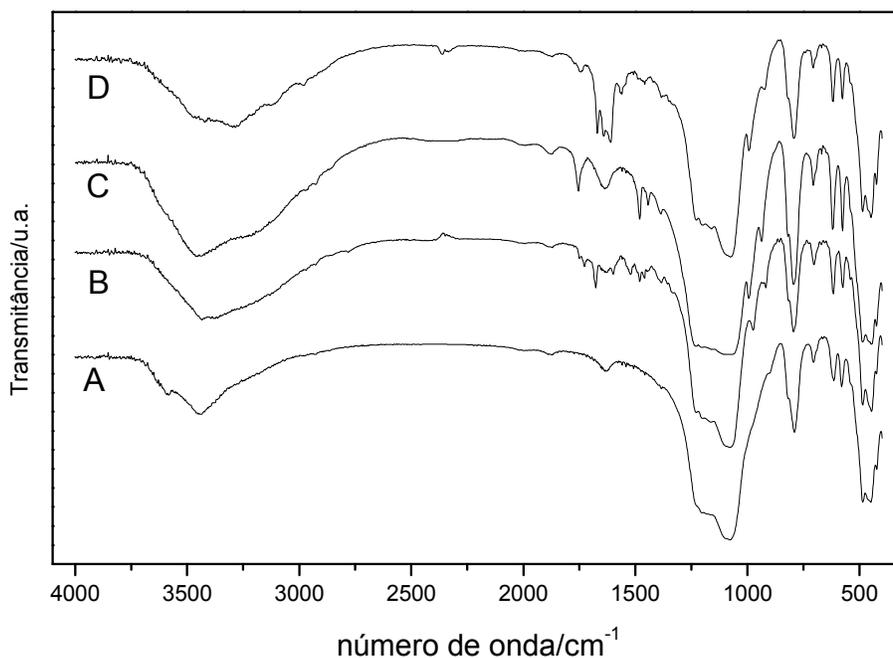
Por meio dos espectros de infravermelho (Figura 39) pode-se verificar que os materiais contendo herbicida mantêm as regiões características da magadiíta. O largo pico na região entre 3600 a 3200 cm<sup>-1</sup>, correspondente à presença de estiramentos O-H dos silanóis e da água adsorvida. O pico em 1630 cm<sup>-1</sup> atribuído às vibrações angulares da água adsorvida. A região característica dos silicatos lamelares entre 1400 a 400 cm<sup>-1</sup>.<sup>6,7,10</sup>

O espectro de MAG-2,4-D (Figura 39B) mostra um pico em 1750 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento C=O do ácido carboxílico e picos na região entre 1500 a 1450 cm<sup>-1</sup> relacionado ao estiramento das ligações C=C de aromáticos, além da banda em 2950 cm<sup>-1</sup> atribuída ao estiramento C-H do carbono sp<sub>3</sub>.<sup>167</sup>

O espectro de MAG-DIU (Figura 39C) mostra um pico em 1675 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento do grupo C=O da uréia, picos na região entre 1500 a 1450 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento das ligações C=C de aromáticos, além da banda em 2950 cm<sup>-1</sup> atribuída a ligação C-H do carbono sp<sub>3</sub>. Na região em

1560  $\text{cm}^{-1}$  pode-se verificar um pequeno sinal associado à protonação dos nitrogênios da atrazina, o aparecimento deste pico pode estar associado à interação entre o sítio ácido da estrutura da magadiíta com a atrazina.<sup>167</sup>

Já o espectro da MAG-ATRA (Figura 39D) mostra picos na região entre 1670 -1610  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas ao estiramento das ligações C=N e as moléculas de água adsorvida, bem como a banda em 2950  $\text{cm}^{-1}$  relacionado à ligação C-H de alifáticos. Na região em 1600  $\text{cm}^{-1}$  pode-se verificar um pequeno sinal referente à protonação dos nitrogênios do diuron.<sup>167</sup>



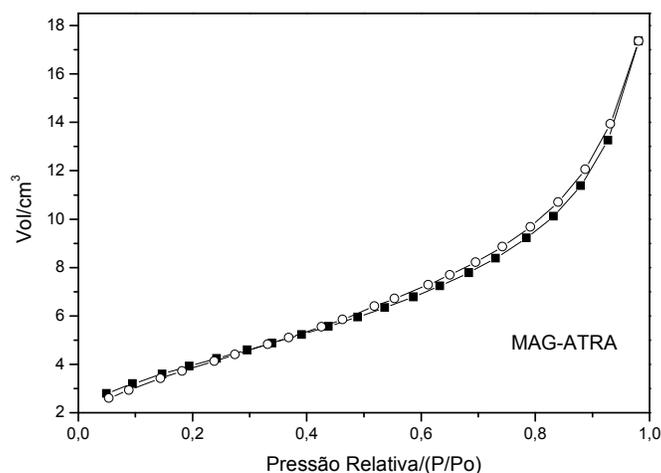
**Figura 39.** Espectro na região do infravermelho para H-MAG (A); MAG-DIU (B); MAG-2,4-D (C) e MAG-ATRA (D).

#### 4.4.3 Área superficial

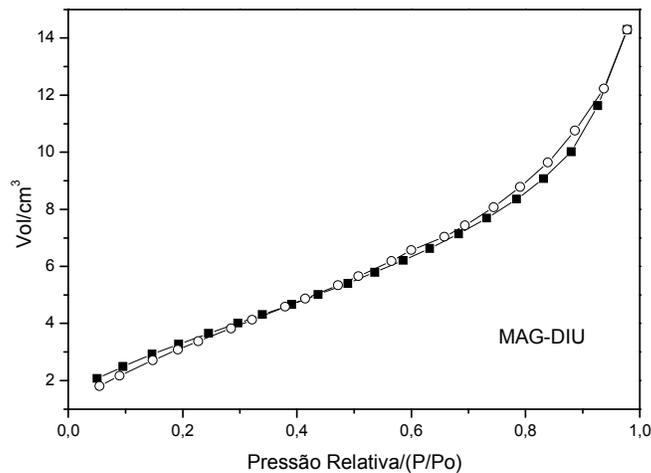
Os materiais lamelares contendo herbicida apresentaram área superficial de 13,17; 16,18 e 14,59  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  para diuron, 2,4-D e atrazina, respectivamente. Estes valores são inferiores a área superficial da magadiíta ácida.

As isotermas de adsorção/dessorção dos materiais lamelares contendo herbicida não apresentaram significativa histerese, o que caracteriza estes materiais como microporosos (Figuras 40 a 42).

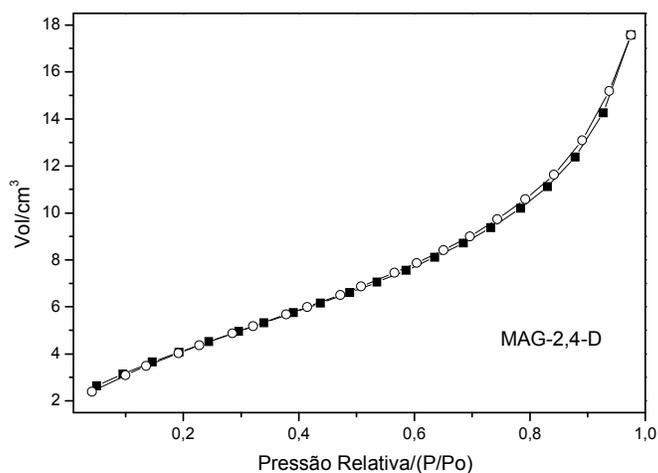
A diminuição da área superficial e o desaparecimento da histerese se devem ao fato de que com a reação de intercalação, os herbicidas ocupam o espaço interlamelar, impedindo a adsorção de outras moléculas a estrutura da magadiíta.



**Figura 40.** Isotherma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para MAG-ATRA.



**Figura 41.** Isotherma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para MAG-DIU.



**Figura 42.** Isoterma de adsorção/dessorção de  $N_2$  para MAG-2,4-D.

#### **4.5 Utilização da Magadiíta na remoção de herbicidas da água**

A contaminação do solo e da água por herbicidas é preocupante, devido aos graves efeitos tóxicos que estes compostos têm sobre os seres humanos e animais, bem como sobre o equilíbrio dos ecossistemas.<sup>168</sup> A remoção destes contaminantes do meio ambiente pode ser feita por vários processos físicos e químicos, tais como: fotodegradação, filtração, adsorção.<sup>169-172</sup>

A alta capacidade de troca iônica e alta área superficial das argilas permitem a esses materiais a alta capacidade de adsorção.<sup>168</sup> Além disso, as argilas são adsorventes de baixo custo e de fácil obtenção. Desta forma, as argilas podem ser utilizadas na remoção de compostos tóxicos do meio ambiente e para reduzir a dispersão de poluentes no solo, na água e no ar.<sup>173-175</sup>

Dentre os métodos de remoção de contaminantes, pode-se destacar a adsorção. A Adsorção pode ser avaliada por dados termodinâmicos em que informações sobre a espontaneidade da reação e a estabilidade da interação adsorvente-adsorbato podem ser obtidas.<sup>176</sup>

A adsorção consiste na ligação de partículas a uma superfície. O processo de adsorção pode ocorrer de duas maneiras: adsorção física ou química.

Na adsorção física, também denominada de fisiossorção, há uma interação de Van der Waals. A entalpia da adsorção física possui valores na faixa de 20 kJ mol<sup>-1</sup>, sendo insuficiente para romper as ligações químicas, desta forma a molécula fisicamente adsorvida mantém a sua identidade.<sup>177</sup>

Na adsorção química, também denominada de quimiossorção, as moléculas unem-se a superfície do adsorvente por ligações químicas (geralmente covalentes) e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número de coordenação máximo com o substrato. A entalpia de adsorção química é muito maior que a da adsorção física, com valores na faixa de 200 kJ mol<sup>-1</sup>.<sup>177</sup>

O processo de adsorção consiste em saturar os sítios disponíveis do adsorvente com o aumento da concentração do adsorbato. Este processo pode ser descrito quantitativamente por meio de uma isoterma que fornece o número de moles de substância adsorvida por grama de sólido ( $N_f$ ), versus a concentração de soluto em equilíbrio ( $C_s$ ).

O número de moles de contaminante adsorvido por grama do sólido ( $N_f$ ), pode ser obtido por meio da expressão:

$$N_f = \frac{n_i - n_s}{m} \quad (11)$$

em que  $n_i$  é o número de moles de adsorbato adicionado ao sistema,  $n_s$  é o número de moles em equilíbrio após a adsorção e  $m$  é a massa (g) de adsorvente.

Dentre os modelos utilizados para descrever o processo de adsorção destaca-se a isoterma de Langmuir.

#### 4.5.1 Isoterma de Langmuir

A teoria de Langmuir assume que todos os sítios de adsorção são equivalentes e a superfície é uniforme, a adsorção é limitada a uma

monocamada e a capacidade de uma molécula ser adsorvida um determinado sitio é independente da ocupação dos sítios vizinhos.

O processo de adsorção em soluções diluídas, sob temperatura e pressão constante<sup>178</sup>, pode ser descrita como:



em que **A<sub>sol</sub>** representa o soluto em solução, **B<sub>ads</sub>** corresponde o solvente adsorvido, **A<sub>ads</sub>** equivale ao soluto adsorvido e **B<sub>sol</sub>** se refere ao solvente na solução.<sup>178</sup>

Para um determinado sistema  $N_1$  e  $N_2$  são as frações molares do solvente e do soluto na solução, respectivamente. No processo de adsorção  $N_{s1}$  e  $N_{s2}$  são as frações molares do solvente e soluto na superfície do adsorvente.<sup>178</sup> Então a constante de equilíbrio  $K$  para a adsorção pode ser descrita:

$$k = \frac{N_{s2} \cdot N_1}{N_{s1} \cdot N_2} \quad (13)$$

Considerando que  $N_{s1} + N_{s2} = 1$ , a equação pode ser rearranjada da seguinte forma:

$$\frac{N_{s2}}{1 - N_{s2}} = k \frac{N_2}{N_1} \quad (14)$$

Como  $N_{s2}$  corresponde a  $N_f/N_s$  ( $N_f$  é a quantidade em moles do soluto adsorvido e  $N_s$  é o numero de sítios de adsorção), que equivale a capacidade máxima de adsorção para a formação de uma monocamada de adsorbato. A equação 13 pode ser reescrita em termos de atividade do solvente e do soluto, sendo  $a_1$  a atividade do solvente e  $a_2$  a atividade do soluto.<sup>178</sup> Porém, para uma solução diluída considera-se  $a_1$  constante, assim, a equação pode ser reescrita em termos de  $b=k/a_1$ :

$$N_f = \frac{N_s \cdot b \cdot a_2}{1 + b \cdot a_2} \quad (15)$$

A atividade  $a_2$  pode ser substituída por  $C_s$  que corresponde a concentração do soluto em equilíbrio.<sup>178</sup>

Assim a equação 15 pode ser escrita:

$$N_f = \frac{N_s \cdot b \cdot C_s}{1 + b \cdot C_s} \quad (16)$$

Desenvolvendo a equação, obtém-se a forma linearizada da isoterma de Langmuir:

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{1}{N_s \cdot b} + \frac{C_s}{N_s} \quad (17)$$

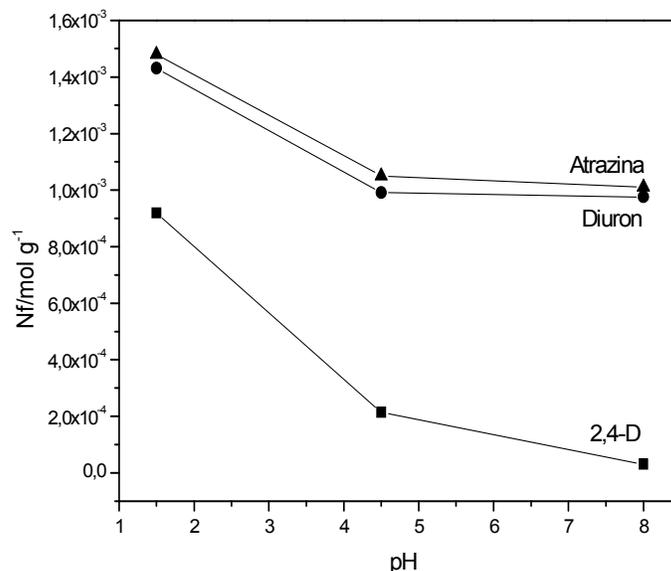
Em que  $N_f$  é a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente ( $\text{mol g}^{-1}$ ),  $C_s$  corresponde a concentração de soluto em equilíbrio ( $\text{mol L}^{-1}$ ),  $N_s$  é a capacidade máxima de adsorbato por grama de adsorvente ( $\text{mol g}^{-1}$ ) e  $b$  é a constante de equilíbrio.<sup>178</sup>

Em baixas concentrações deve-se esperar uma proporcionalidade de  $N_f$  e  $C_s$ . Porém, à medida que  $C_s$  aumenta,  $N_f$  tende a um valor constante, pois nessa situação os sítios de adsorção encontram-se saturados com o adsorbato.

#### 4.5.2 Adsorção de herbicidas em magadiíta

Visto que a magadiíta, tem grande capacidade de adsorção, este material foi aplicado na adsorção dos pesticidas 2,4-D, diuron e atrazina.

Primeiramente, foi verificada a influência do pH na adsorção. O estudo do efeito do pH na adsorção de herbicidas (figura 43) mostrou que no valor de pH 1,5 há uma maior quantidade de herbicida adsorvido do que nos valores de pH 4,5 e 8,0. Estes dados estão de acordo com os resultados de densidade de carga superficial que mostram que a magadiíta tende a interagir de forma efetiva em regiões de alta densidade de carga positiva.



**Figura 43.** Efeito do pH na adsorção dos herbicidas atrazina, diuron e 2,4-D na superfície da magadiíta.

A alta adsorção em pH 1,5 se deve ao fato da superfície da magadiíta está protonada, o que favorece a interação entre o adsorbato e o adsorvente por meio de ligações de hidrogênio, conforme resultados de densidade de carga superficial.

Já a baixa adsorção em pH 8,0 se deve ao fato de que neste valor de pH a superfície da magadiíta tende a estar desprotonada, não havendo a possibilidade de formação de ligação de hidrogênio com os herbicidas, o que impede a interação efetiva entre o sólido e os herbicidas.

A escolha do meio ácido para estudar o processo de adsorção de pesticida se deve ao fato de que neste valor de pH, as interações serão mais efetivas e ocorrerão por ligações de hidrogênio, conforme o estudo do efeito do pH na adsorção e os dados de densidade de carga superficial.

As isotermas de adsorção, contendo o número de moles adsorvido ( $N_f$ ) em função do número de moles de pesticida em solução após o equilíbrio se encontram nas Figuras 44 a 46.

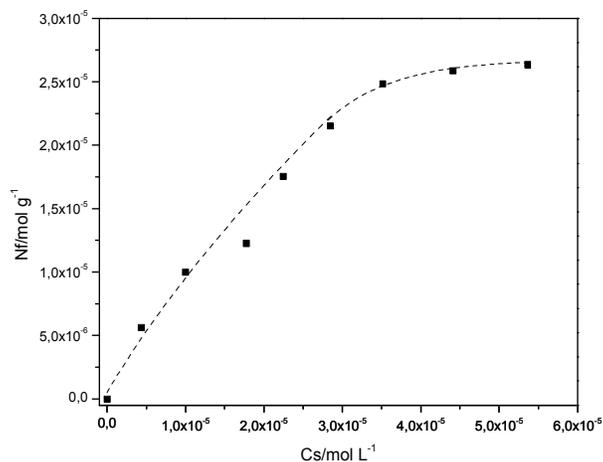


Figura 44. Isoterma de adsorção de diuron (■) em magadiíta.

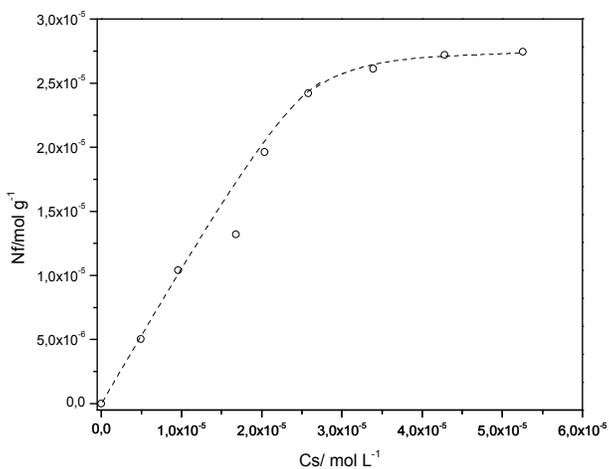


Figura 45. Isoterma de adsorção de atrazina (o) em magadiíta.

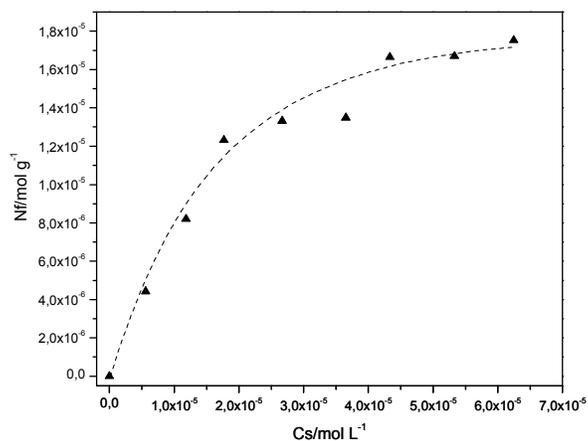
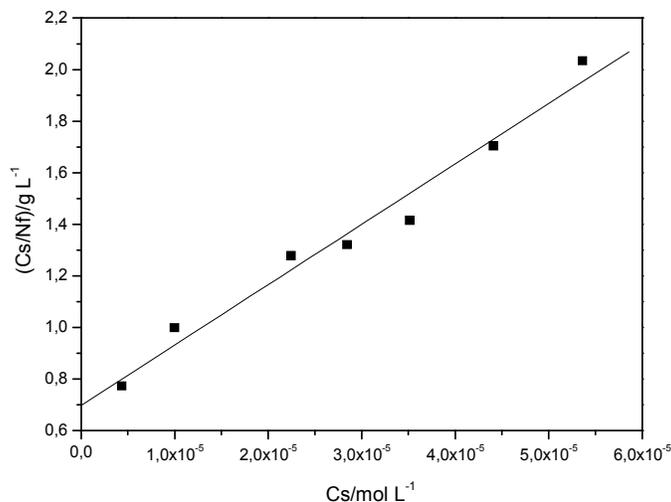
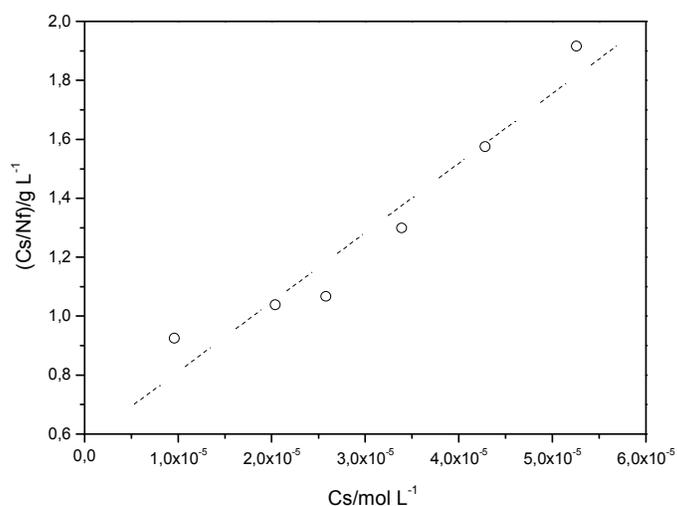


Figura 46. Isoterma de adsorção de 2,4-D (▲) em magadiíta.

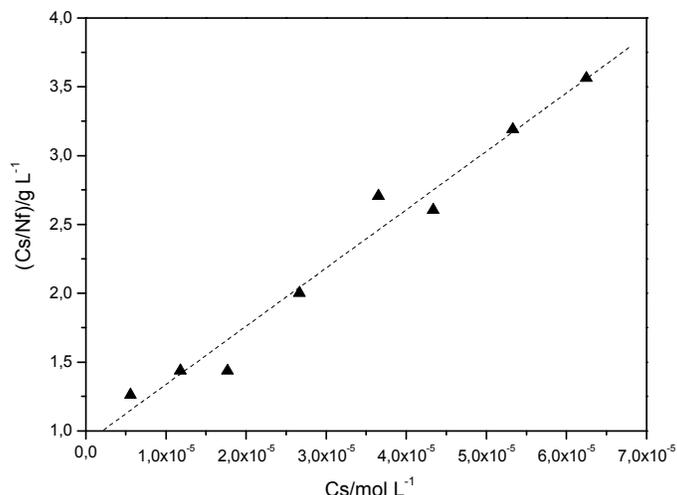
Os dados das Figuras 44 a 46, foram aplicados a forma linear da equação de Langmuir (equação 5), ou seja, os dados foram plotados em  $C_s/N_f$  em função de  $C_s$ , como mostrado nas Figuras 47 a 49. A partir da linearização da equação de Langmuir, a quantidade máxima de pesticida adsorvido por grama de magadiíta ( $N_s$ ) pode ser obtida pelo coeficiente angular e a constante de equilíbrio ( $b$ ) pode ser obtida pelo coeficiente linear.



**Figura 47.** Forma linear da isoterma de Langmuir para adsorção de diuron (■) em H-MAG.



**Figura 48.** Forma linear da isoterma de Langmuir para adsorção de atrazina (o) em H-MAG.



**Figura 49.** Forma linear da isoterma de Langmuir para adsorção de 2,4-D (▲) em H-MAG.

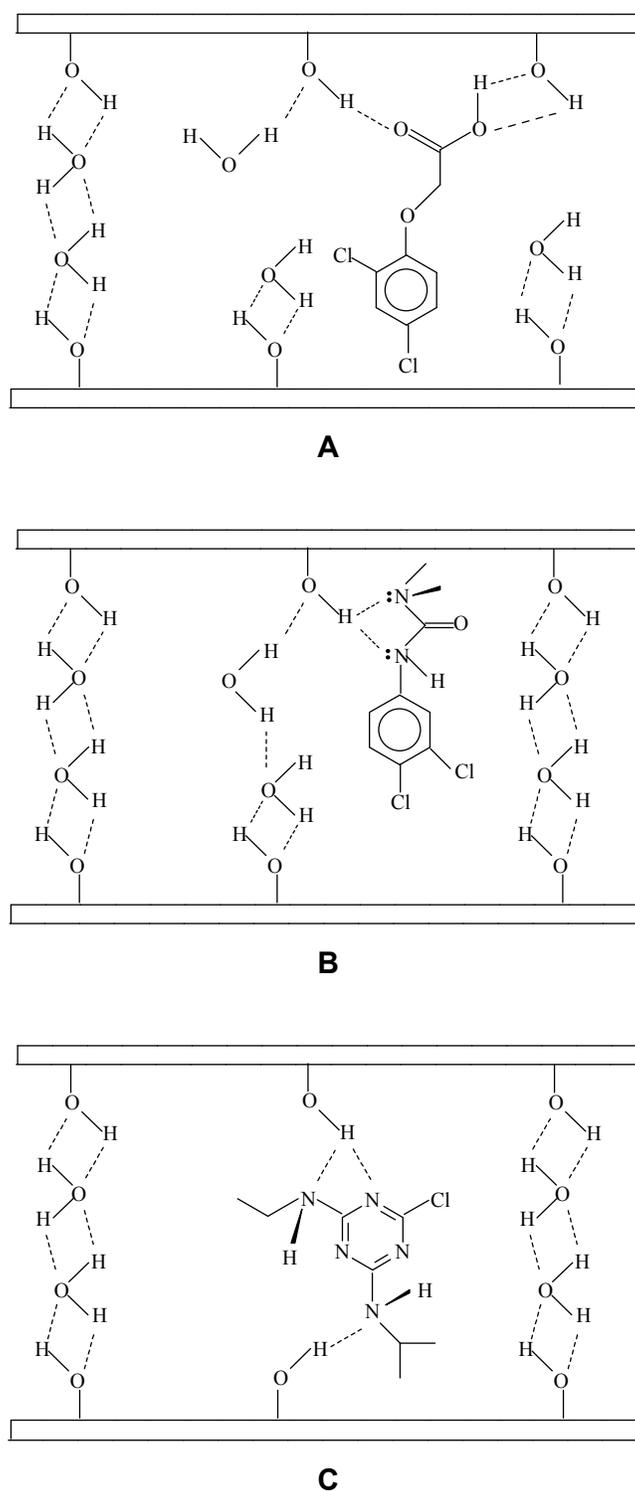
Os valores de  $N_s$  e  $b$ , para a adsorção dos herbicidas 2,4-D, diuron e atrazina em magadiíta estão presentes na Tabela 9.

**Tabela 9.** Valores de quantidade máxima de pesticida adsorvido por grama de magadiíta ( $N_s$ ) e constante de equilíbrio ( $b$ ) para a adsorção de 2,4-D, diuron e atrazina em H-MAG.

Herbicida	$N_s / 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$	$N_s / \text{mg g}^{-1}$	$K / 10^3 \text{ mol L}^{-1}$
Diuron	$4,27 \pm 0,31$	$9,95 \pm 0,72$	33,58
Atrazina	$4,24 \pm 0,22$	$9,11 \pm 0,47$	41,12
2,4-D	$2,36 \pm 0,21$	$5,22 \pm 0,46$	46,39

A H-MAG possui grupos silanóis dispersos em sua estrutura, identificados pela análise de RMN de <sup>29</sup>Si. Estes grupos são responsáveis pelo processo de adsorção, pois eles interagem com os grupos básicos dos herbicidas.

A interação da magadiíta com os herbicidas deve ocorrer por ligações de hidrogênio entre os grupos silanóis da magadiíta e os grupos amina do diuron e atrazina ou o grupo carboxila do 2,4-D. O esquema de interação magadiíta-herbicida é demonstrado na Figura 50.



**Figura 50.** Esquema da interação dos herbicidas 2,4-D (A), diuron (B) e atrazina (C) em H-MAG.

A interação herbicida-magadiíta segue a seguinte seqüência de adsorção: diuron > atrazina > 2,4-D. Os resultados de adsorção mostram que a magadiíta adsorve de forma mais eficaz os herbicidas diuron e atrazina do que o 2,4-D. Este fato sugere que a magadiíta tem preferência aos grupos amina presentes na estrutura do diuron e atrazina aos oxigênios básicos do 2,4-D.

### 4.5.3 Calorimetria

A calorimetria é uma técnica capaz de detectar as trocas de energia de processos químicos, físicos e biológicos com o ambiente. Esta técnica é baseada nos efeitos térmicos liberados e/ou adsorvidos por um dado sistema, que é proporcional a quantidade de matéria envolvida.<sup>179,180</sup>

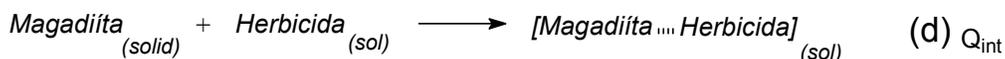
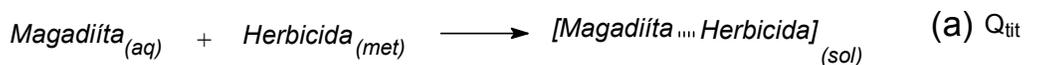
Na titulação calorimétrica, o procedimento experimental consiste em adicionar sucessivos volumes de solução titulante, previamente termostalizada, ao titulado, sempre sob agitação conveniente. O efeito térmico total de interação é então determinado pelo somatório dos efeitos térmicos obtidos durante a titulação.<sup>180</sup>

A cada adição, um efeito térmico ( $\Sigma Q$ ) é registrado pelo sistema de detecção do instrumento, que transforma num sinal eletrônico do equipamento de acordo com o gráfico de  $\Delta T$  versus tempo.

Desta forma, para conhecer o efeito térmico da interação do herbicida com magadiíta, três titulações calorimétricas foram realizadas. São elas:

- (a) titulação da suspensão de magadiíta com a solução de pesticida;
- (b) titulação da magadiíta com o solvente;
- (c) titulação da solução de herbicidas com o solvente.

O ciclo completo da interação herbicida-magadiíta pode ser resumido a seguir:



sendo  $Q_{int}$  o efeito térmico resultante,  $Q_{tit}$  o efeito térmico da titulação entre magadiíta e pesticida,  $Q_{sol}$  o efeito térmico da hidratação da magadiíta e  $Q_{dil}$  o efeito térmico da diluição da solução herbicidas

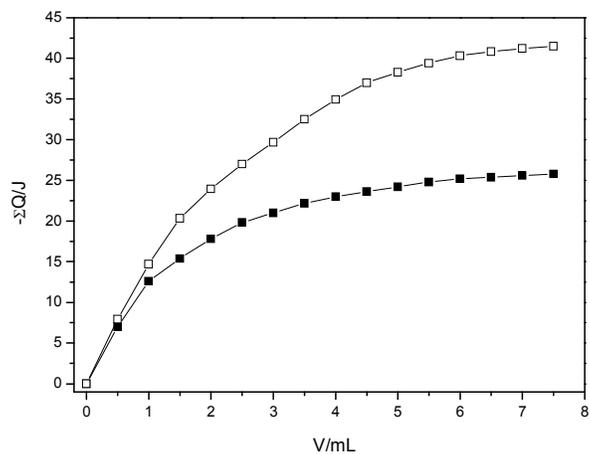
O calor total da interação  $Q_{int}$  é obtido pela equação 18:

$$\Sigma Q_{int} = \Sigma Q_{tit} + \Delta Q_{sol} - \Delta Q_{dil} \quad (18)$$

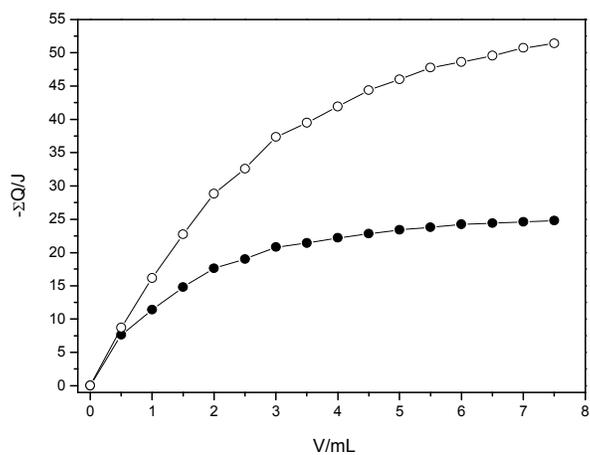
Como a titulação da magadiíta com o solvente ( $Q_{sol}$ ) possui efeito térmico igual a zero. A equação 18 pode ser reduzida a:

$$\Sigma Q_{int} = \Sigma Q_{tit} - \Delta Q_{dil} \quad (19)$$

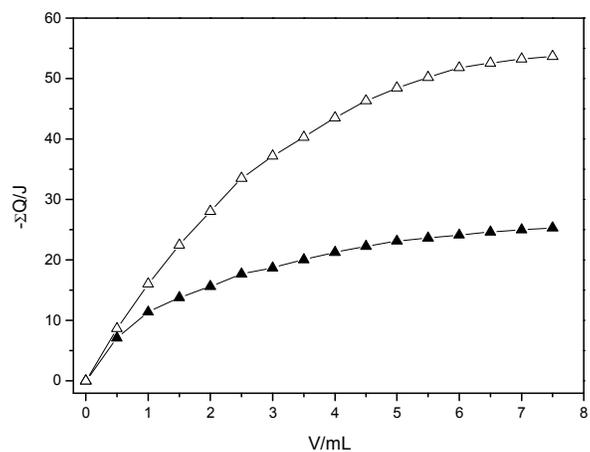
Os resultados da titulação calorimétrica do herbicida diuron, atrazina e 2,4-D em magadiíta, contendo o efeito térmico da titulação entre magadiíta e pesticida ( $Q_{tit}$ ), e o efeito térmico da diluição da solução de herbicidas ( $Q_{dil}$ ), são mostrados nas Figuras 51 a 53.



**Figura 51.** Titulação calorimétrica ( $\Sigma Q_{tit}$ ) de 2,4-D (□) em H-MAG e o efeito térmico da diluição ( $\Sigma Q_{dil}$ ) de 2,4-D (■).



**Figura 52.** Titulação calorimétrica ( $\Sigma Q_{tit}$ ) de atrazina (o) em H-MAG e o efeito térmico da diluição ( $\Sigma Q_{dil}$ ) da atrazina (●).



**Figura 53.** Titulação calorimétrica ( $\Sigma Q_{tit}$ ) de diuron (Δ) em H-MAG e o efeito térmico da diluição ( $\Sigma Q_{dil}$ ) do diuron (▲).

O efeito térmico total da interação entre pesticidas em H-MAG,  $Q_{int}$ , pode ser visualizado nas Figuras 54 a 56.

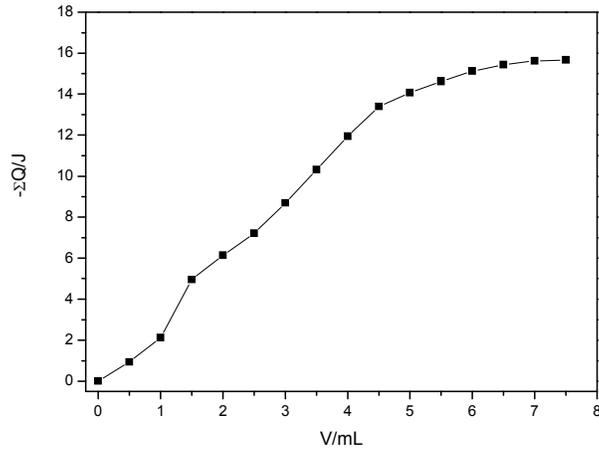


Figura 54. Efeito térmico da interação total ( $\Sigma Q_{int}$ ) do 2,4-D (■) em magadiíta.

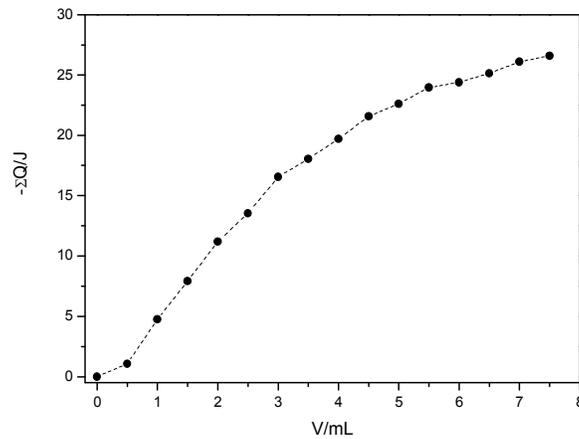


Figura 55. Efeito térmico da interação total ( $\Sigma Q_{int}$ ) da atrazina (●) em magadiíta.

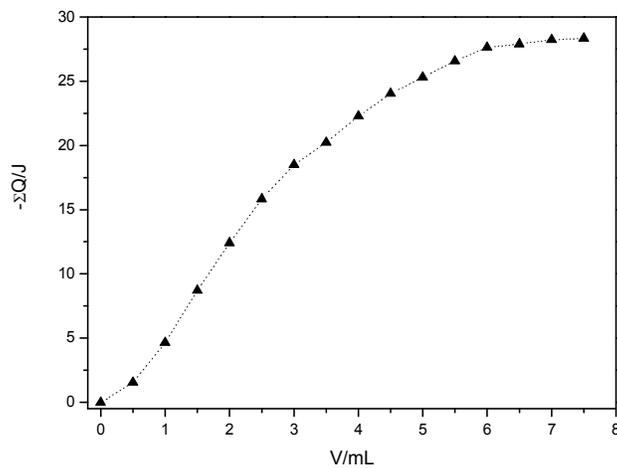


Figura 56. Efeito térmico da interação total ( $\Sigma Q_{int}$ ) do diuron (▲) em magadiíta.

A partir dos dados de efeito térmico da interação magadiíta-herbicida, os parâmetros termoquímicos podem ser determinados por meio da relação entre os dados obtidos na adsorção e os dados de calorimetria. Para isso, os resultados calorimétricos são aplicados a equação modificada de Langmuir<sup>181</sup>:

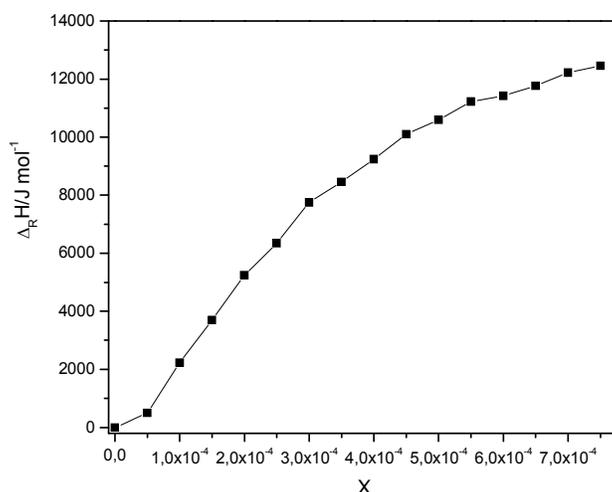
$$\frac{\Sigma X}{\Sigma \Delta_r H} = \frac{1}{(K-1)\Delta_{mono} H} + \frac{\Sigma X}{\Delta_{mono} H} \quad (20)$$

em que,  $\Sigma X$  é a soma das frações molares de pesticida em solução após a adsorção,  $\Sigma \Delta_r H$  é a integral da entalpia de adsorção ( $J g^{-1}$ ),  $K$  é uma constante de proporcionalidade que também inclui a constante de equilíbrio.

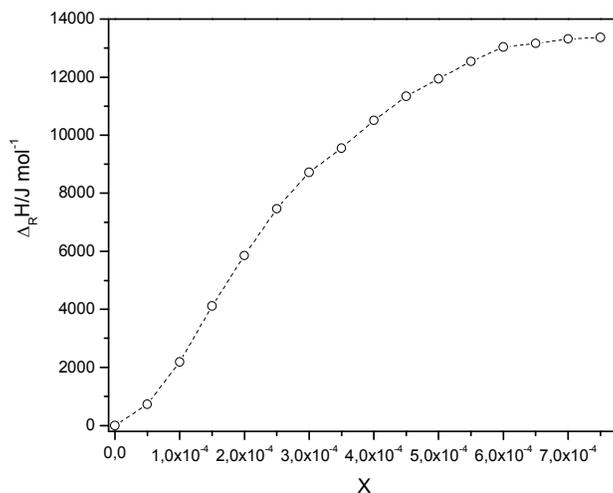
A entalpia integral ( $\Delta_r H$ ) é calculada pelo quociente entre o efeito térmico integral resultante ( $J$ ) pela massa ( $g$ ) do adsorvente utilizado no processo :

$$\Delta_r H = \frac{\Sigma Q_{int}}{m} \quad (21)$$

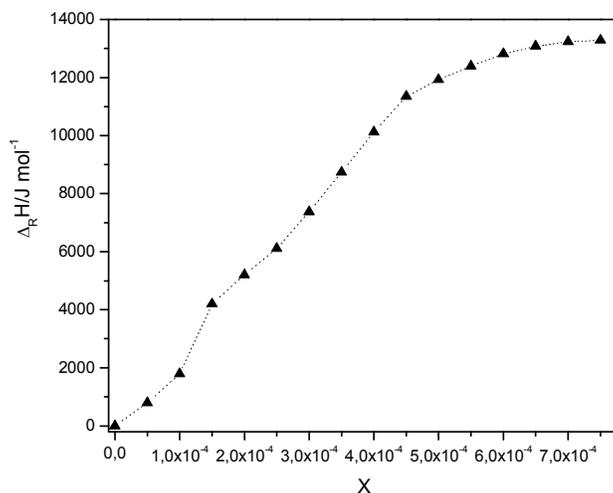
A isoterma da entalpia integral para a interação herbicida-magadiíta pode ser visualizada nas Figuras 57 a 59. A isoterma modificada de Langmuir tem mostrado ser um bom modelo para sistemas heterogêneos.<sup>182,183</sup>



**Figura 57.** Isoterma da entalpia integral para a adsorção de diuron (■) em H-MAG.

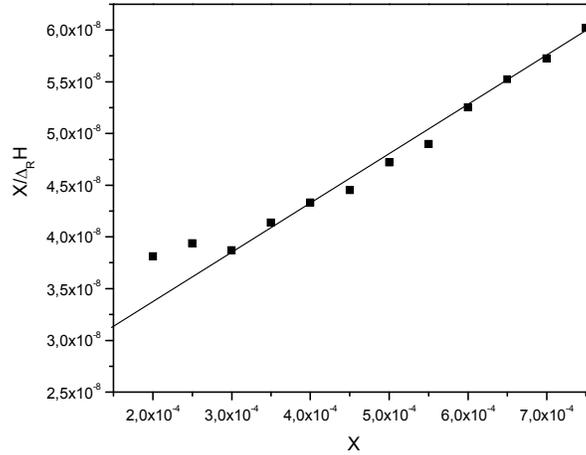


**Figura 58.** Isoterma da entalpia integral para a adsorção de atrazina (o) em H-MAG.

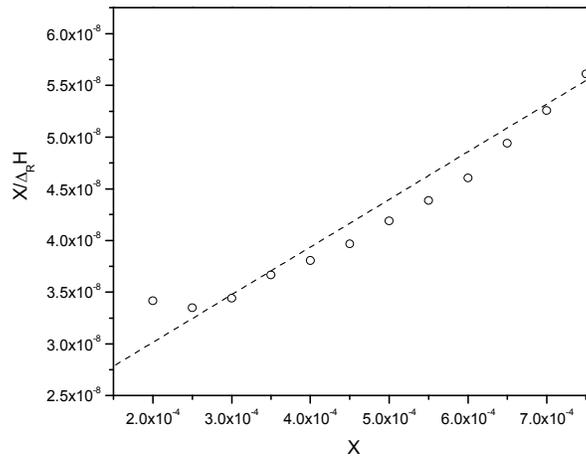


**Figura 59.** Isoterma da entalpia integral para a adsorção de 2,4-D ( $\blacktriangle$ ) em H-MAG.

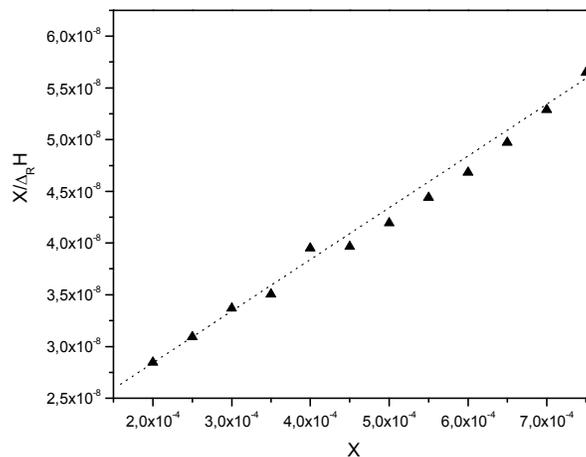
Aplicando os valores da entalpia integral a forma linear da equação modificada de Langmuir e obtendo o coeficiente angular do gráfico de  $\Sigma X/\Delta_r H$  versus  $\Sigma X$ , é possível obter o valor de entalpia envolvida na formação da monocamada por unidade de massa do adsorvente,  $\Delta_{\text{mono}}H$ . As Figuras 60 a 62 mostram a forma linear da isoterma da entalpia integral.



**Figura 60.** Forma linear da equação modificada de Langmuir para a interação de diuron (■) em H-MAG.



**Figura 61.** Forma linear da equação modificada de Langmuir para a interação de atrazina (o) em H-MAG.



**Figura 62.** Forma linear da equação modificada de Langmuir para a interação de 2,4-D (▲) em H-MAG.

Por meio do valor de  $\Delta_{\text{mono}}H$  e de  $N_s$ , presente na Tabela 9, a entalpia da reação pode ser obtida pela expressão:

$$\Delta H = \frac{\Delta_{\text{mono}}H}{N_s} \quad (22)$$

A entropia é calculada a partir da equação que relaciona os parâmetros fundamentais da termodinâmica:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (23)$$

A energia de Gibbs pode ser obtida aplicando os dados da constante de equilíbrio presente na Tabela 9 a equação 24:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (24)$$

em que R é a constante universal de gases e T é a temperatura em Kelvin.

Os valores de energia de Gibbs, entropia e entalpia para a interação magadiíta-herbicida estão contidos na Tabela 10.

**Tabela 10.** Dados termodinâmicos  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  e  $\Delta S$  para a adsorção de 2,4-D, diuron e atrazina em magadiíta.

Herbicida	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol K)
2,4-D	- 26,62 ± 2.36	-20,62± 1,08	20 ± 2
Diuron	- 25,83± 1.86	-24,04± 0,86	6 ± 1
Atrazina	- 26,34± 1.36	- 26,34± 0,93	6 ± 1

Os dados mostram que a interação para todos os herbicidas é um processo espontâneo.

Os dados termodinâmicos revelam que a entalpia de interação da magadiíta com os herbicidas diuron e atrazina foram mais exotérmicos do que interação com 2,4-D, este fato é atribuído a preferência de adsorção da magadiíta aos herbicidas diuron e atrazina, conforme valores da capacidade máxima de adsorbato por grama de adsorvente,  $N_s$  (Tabela 9).

Os dados de entropia mostram que a interação com os herbicidas possui valor positivo. Este fato pode ser explicado pela desorganização das lamelas causada pela intercalação dos herbicidas, o que é corroborado pelos dados de difração de raios-X, que mostraram que os herbicidas provocaram aumento do espaço basal da magadiíta (Figura 38). Além disso, o aumento de entropia está relacionado ao fato de que para que haja a intercalação do herbicida é necessário a eliminação de água de hidratação.

#### **4.5.4 Considerações finais sobre a remoção de herbicidas por magadiíta**

A interação da magadiíta com os herbicidas deve ocorrer por ligações de hidrogênio entre os grupos silanóis da magadiíta e os grupos amina do diuron e atrazina ou os grupos carboxila do 2,4-D.

A interação herbicida-magadiíta segue a seguinte seqüência de adsorção: diuron > atrazina > 2,4-D. Os resultados de adsorção mostram que a magadiíta adsorve de forma mais eficaz os herbicidas diuron e atrazina do que o 2,4-D. Os dados termodinâmicos mostram também esse comportamento, a entalpia da interação magadiíta-herbicida foi mais exotérmica para os herbicidas diuron e atrazina. Este fato sugere que a magadiíta tende a adsorver preferencialmente os grupos amina presentes na estrutura do diuron e atrazina.

As interações magadiíta-herbicidas são processos espontâneos, sendo entalpicamente e entropicamente favoráveis. Desta forma a magadiíta pode ser utilizada como um bom adsorvente para a remoção de herbicidas em ambientes contaminados.

#### 4.6 Estudo da liberação controlada dos herbicidas

A tecnologia de liberação controlada permite um melhor aproveitamento dos herbicidas, aumentando a sua durabilidade e prolongando o seu efeito. Assim, essa tecnologia evita a aplicação de quantidades excedentes nos campos agrícolas, diminuindo os problemas ambientais causados pelas perdas de pesticidas ao meio ambiente.

A liberação controlada dos herbicidas imobilizadas na superfície da H-magadiíta é mostrada nas Figuras 63 a 65.

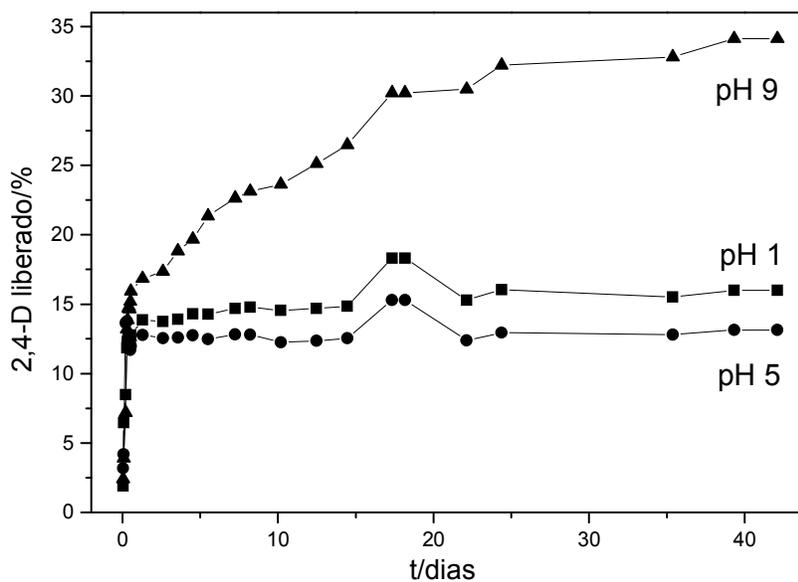


Figura 63. Liberação cumulativa (%) de 2,4-D.

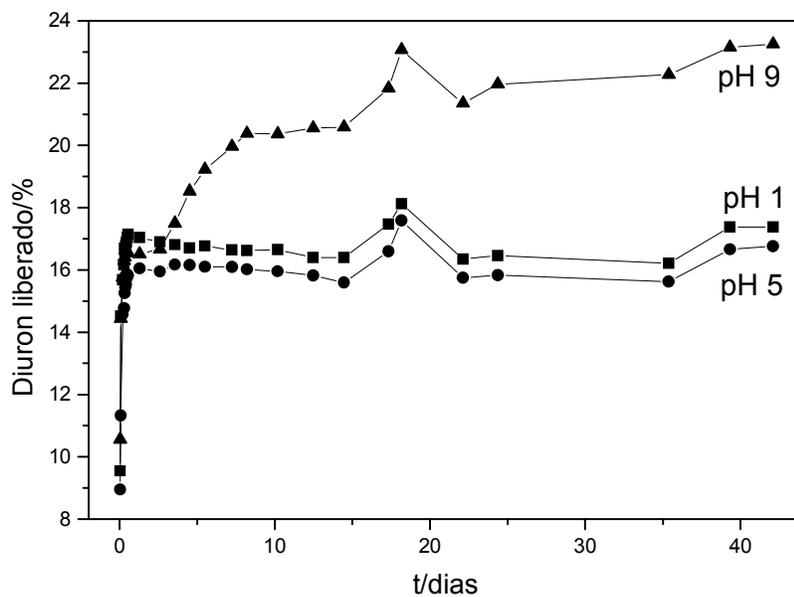


Figura 64. Liberação cumulativa (%) de diuron.

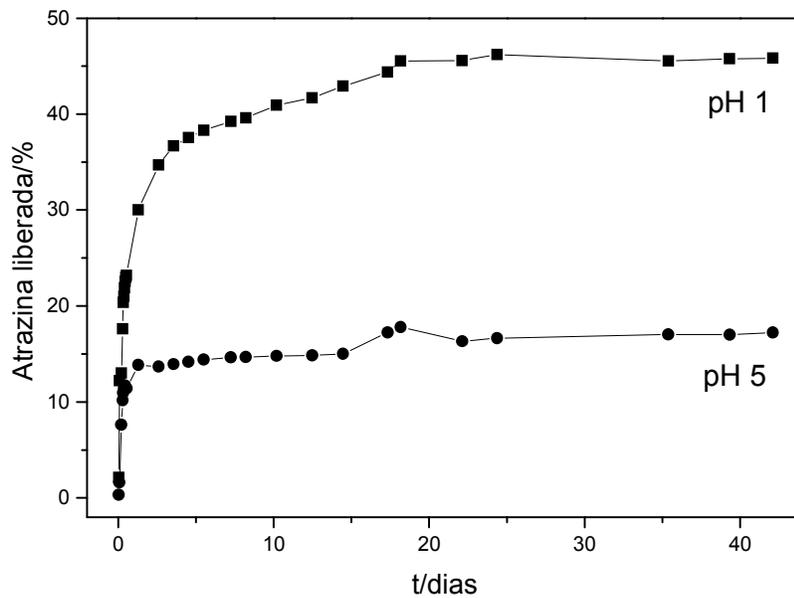


Figura 65. Liberação cumulativa (%) de atrazina.

Para todos os herbicidas estudados, a liberação ocorreu rapidamente no primeiro dia. Após, a liberação ocorreu lentamente chegando a um patamar a partir do quinto dia.

Esta rápida liberação no primeiro dia se deve a liberação das partículas presentes na superfície da magadiíta.

É desejável que haja uma liberação rápida nos primeiros dias, pois nesse período a maioria das ervas daninhas estão em processo de germinação.<sup>184</sup>

A quantidade máxima de herbicida a ser liberado seria de 36 mg L<sup>-1</sup>, porém para todos os estudos realizados, a concentração de herbicida liberado, após 42 dias, é inferior a 50% da quantidade de herbicida contida na magadiíta, conforme Tabela 11.

**Tabela 11.** Porcentagem da concentração de herbicida liberado após 42 dias de liberação controlada.

herbicida	pH 1	pH 5	pH 9
2,4-D	16,16%	13,27%	34,46%
Diuron	17,55%	16,93%	23,49%
Atrazina	46,29%	17,40%	-*

\* houve a formação de fungos

A liberação controlada de 2,4-D utilizando hidróxidos lamelares Mg/Al (2:1) mostrou que após 8 dias, o 2,4-D foi totalmente liberado em água, mas, com uma taxa de liberação mais lenta do que a formulação tradicional, na qual o herbicida está imediatamente disponível.<sup>185</sup>

A liberação controlada do 2,4-D em água utilizando como suporte a montmorilonita (SA) modificada com o hexadeciltrimetilamônio (HTDMS) mostrou após 7 dias de reação as concentrações liberadas de 2,4-D variou de 1 a 75%, conforme a forma de modificação da argila.<sup>131</sup>

A utilização de ligninas como suporte para a liberação controlada do herbicida 2,4-D em água, mostrou que o tempo necessário para a liberação total do herbicida variou de 15 a 40 dias, conforme o tipo de lignina utilizada.<sup>186</sup>

A magadiíta após 42 dias apresentou liberação de 13 a 34% de 2,4-D (variação devido o pH da solução). Estes resultados são excelentes quando comparados com a literatura, que mostra casos de liberação rápida.

A liberação controlada do herbicida diuron imobilizado em alginato e argila bentonita (tratada com ácido) mostrou que 65 dias são necessários para que haja a liberação de 50% do herbicida na água, enquanto que na formulação convencional 91,63% do herbicida livre está disponível em menos de 20 dias.<sup>126</sup>

A liberação de diuron suportado em lignina apresentou 50% de liberação em 26 dias (3,81 semanas).<sup>187</sup>

A formulação contendo diuron imobilizado em bentonita, ácido húmico e alginato mostrou que 90% do herbicida em 108 dias, enquanto que 91,6 % de diuron em sua formulação comercial é dissolvido em menos de 20 dias. Os dados mostraram que 50 % do herbicida diuron é liberado em 14 dias para a formulação baseada em alginato, 19 dias para alginato e bentonita e 43 dias para alginato, bentonita e ácido humico.<sup>188</sup>

No material magadiíta-diuron pode-se observar que 17 – 23% de diuron (variação conforme o valor de pH) foi liberado em 42 dias. A comparação deste material com outras formulações mostra que a magadiíta apresentou grande habilidade em retardar a liberação do diuron.

A utilização de formulações contendo alginato a argila bentonita (tratada com ácido) para a liberação controlada de atrazina em água mostrou que 50 % de atrazina é liberada em 36 dias, enquanto que na formulação comercial 89,78% do herbicida está disponível em menos de 6 dias.<sup>122</sup>

A liberação de atrazina contida em bentonita, ácido húmico e alginato, mostrou que 89,8 % de atrazina é liberada em 122 dias, enquanto que o ingrediente ativo é dissolvido em menos de 6 dias. Os dados mostraram que 50 % da atrazina é liberada em 9 dias para a formulação baseada em alginato, 40 dias para alginato e bentonita e 50 dias para alginato, bentonita e ácido humico.<sup>188</sup>

A liberação do herbicida atrazina imobilizado em magadiíta foi mais rápida em pH 1 do que em pH 5, apresentando a liberação de 17 % e 46 %,

respectivamente, em 42 dias. Os dados sugerem que o suporte magadiíta pode ser utilizado em formulações de liberação controlada e apresentam resultados tão eficazes quanto aqueles apresentados na literatura.

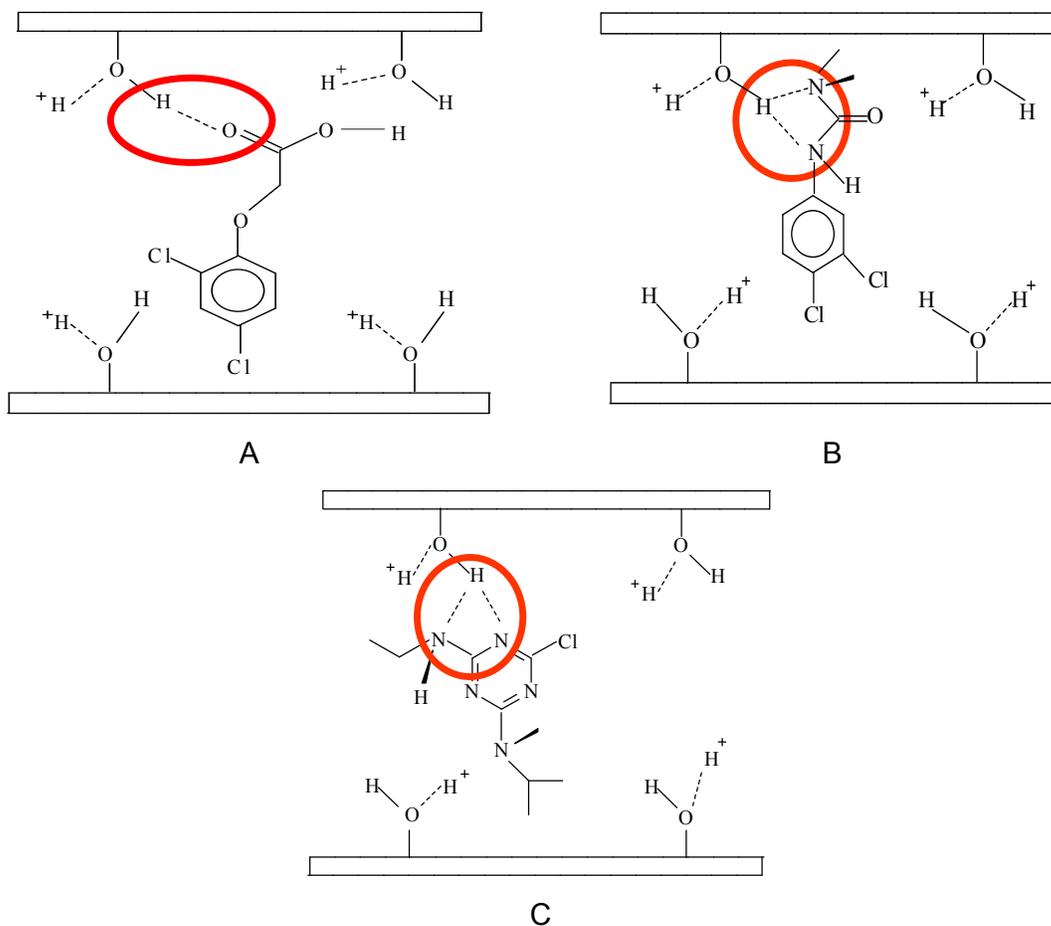
Enfim, os dados de liberação, para todos os herbicidas imobilizados em magadiíta, quando confrontados com a literatura evidenciam que a utilização da magadiíta como suporte no desenvolvimento de formulações de liberação controlada tende a ser eficaz. Visto que apresentam a liberação dos herbicidas de forma controlada e lenta, a utilização da magadiíta pode contribuir para a diminuição das doses de herbicidas utilizadas e, conseqüentemente, diminuir os impactos ambientais.

#### **4.6.1 Efeito do pH na liberação**

É possível verificar nos sistemas de liberação controlada para o 2,4-D e diuron, que a variação do pH provocou a liberação mais rápida para os sistemas com valor de pH 9,0, seguida do pH 1 e pH 5.

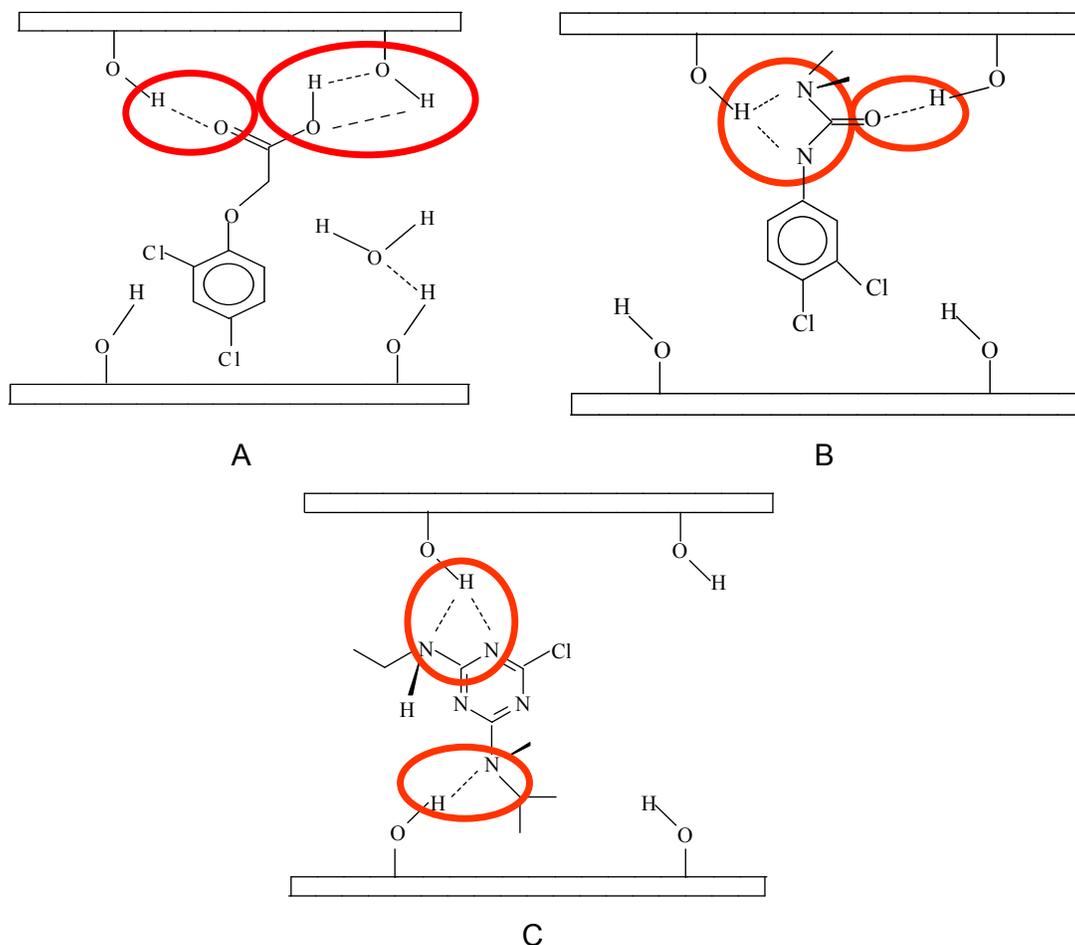
Para o sistema de liberação controlada da atrazina, a variação do pH provocou a liberação mais rápida para os sistemas com valor de pH 1,0, seguida do pH 5.

Era de se esperar que a liberação do herbicida ocorresse de forma mais lenta em valor de pH mais ácido, no caso pH 1, devido à protonação da magadiíta que iria deixar a superfície do material lamelar hidrofóbica e assim provocar a liberação de forma lenta.<sup>189</sup> Porém, em pH 1, a magadiíta tende a estar protonada, conforme dados de densidade de carga superficial, havendo uma competição entre os herbicidas e os íons  $H^+$  pelos sítios da magadiíta. A representação esquemática desta competição é apresentada na figura 66.



**Figura 66.** Representação esquemática da interação dos herbicidas 2,4-D (A), diuron (B) e atrazina (C) em pH 1.

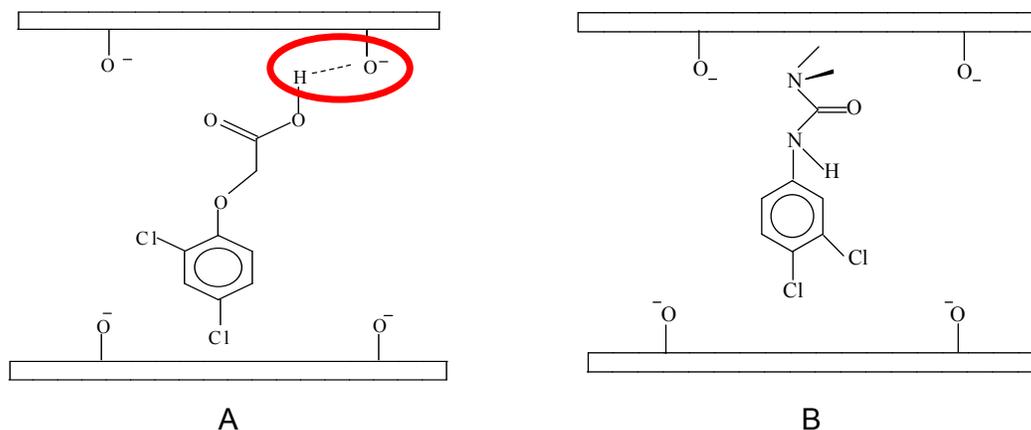
No valor de pH 5, a magadiíta está na sua forma anfotérica, ratificada com o estudo de densidade de carga superficial, o que possibilita uma interação efetiva entre os herbicidas e o material lamelar. Esta interação é representada pelo esquema da Figura 67. Desta forma a liberação dos herbicidas em valor de pH 1 foi mais rápida do que em pH 5.



**Figura 67.** Representação esquemática da interação dos herbicidas 2,4-D (A), diuron (B) e atrazina (C) em pH 5.

Já em meio básico, conforme dados de densidade de carga superficial, ocorre a desprotonação da magadiíta, o que facilita a liberação dos herbicidas, visto que as ligações de hidrogênio entre os pesticidas e a lamela são perdidas. A representação esquemática da interação em pH 9 está presente na Figura 68.

Já para o sistema de liberação para a atrazina, o aparecimento dos fungos em meio básico, evidencia que a desprotonação da matriz, provoca a perda da proteção do pesticida à degradação.



**Figura 68.** Representação esquemática da interação dos herbicidas 2,4-D (A), diuron (B) em pH 9.

#### 4.6.2 Aspectos gerais da aplicação da magadiíta na liberação controlada de herbicidas

A liberação dos herbicidas imobilizados na magadiíta ocorreu controladamente.

A liberação dos herbicidas ocorreu mais lentamente em pH 5, região na qual a magadiíta está na forma anfotérica, de acordo com os dados de densidade de carga superficial.

A utilização da magadiíta como suporte para o desenvolvimento de formulações de liberação controlada de herbicidas, mostra-se muito promissor. A magadiíta permite maior durabilidade do herbicida, evitando a aplicação de quantidades excedentes nos campos agrícolas e, conseqüentemente, possibilita a diminuição da quantidade de pesticida que contamina as águas por meio da lixiviação e escoamento.

## 5 Conclusão

A caracterização Na-magadiíta por difração de raios-X, FTIR, MEV, análise térmica, RMN de  $^{29}\text{Si}$ , área superficial e densidade de carga superficial permitem compreender a estrutura da magadiíta.

A análise térmica apresentou perdas de massa em 150 °C e em 300 °C, estas perdas estão relacionadas à perda de água interlamelar e à condensação dos grupos silanóis, respectivamente.

O tratamento térmico da Na-magadiíta a 150 °C permite a reestruturação da magadiíta com uma simples hidratação. Entretanto, o tratamento térmico a 300 °C provoca o colapso da estrutura, havendo a desorganização das lamelas, conforme análises de raios-X e RMN de  $^{29}\text{Si}$ .

O estudo cinético mostra que a desidratação térmica da magadiíta é baseada no mecanismo de contração de área, evidenciado pela esfoliação das lamelas (imagens de MEV e difração de raios-X) e diminuição da área superficial da magadiíta.

A intercalação dos herbicidas a estrutura da magadiíta ácida apresentou uma diminuição da área superficial, bem como, um aumento do espaço interlamelar, indicando que as moléculas de herbicidas estão inseridas no espaço interlamelar da magadiíta ácida.

A magadiíta possui grande potencial na remoção de herbicidas de águas contaminadas. Os dados de adsorção mostraram que a magadiíta pode adsorver  $5,22 \pm 0,46$  ;  $9,11 \pm 0,47$  e  $9,95 \pm 0,72$  mg g<sup>-1</sup> de 2,4-D, atrazina e diuron, respectivamente, da água, o que demonstra a capacidade adsortiva da magadiíta ácida.

A interação da H-magadiíta com os herbicidas deve ocorrer por ligações de hidrogênio entre os grupos silanóis da magadiíta e os grupos amina do diuron e atrazina ou os grupos carboxila do 2,4-D.

Os valores de  $\Delta H$  da interação entre H-magadiíta e os herbicidas 2,4-D, diuron e atrazina são  $-20,62 \pm 1,08$ ,  $-24,04 \pm 0,86$  -  $26,34 \pm 0,93$  kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente. As interações magadiíta-herbicidas são processos espontâneos, sendo entalpicamente e entropicamente favoráveis, o que

evidencia a possibilidade da utilização da magadiíta como adsorvente para a remoção de herbicidas em água.

Os resultados da liberação dos herbicidas imobilizados na magadiíta ocorreram de forma controlada, sendo mais lenta em pH 5, região na qual a magadiíta está na forma anfotérica.

Os dados de liberação mostram que em 42 dias, a magadiíta liberou menos de 50% dos herbicidas. Assim, a estrutura da magadiíta protege os herbicidas da degradação, apresentando grande capacidade de retenção dos mesmos.

A magadiíta tem grande potencial na formulação de liberação controlada, podendo contribuir para o desenvolvimento sustentável, reduzindo impactos ao meio ambiente.

## 6 Referências Bibliográficas

1. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.; Chemistry of The Elements, 2º ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 2002.
2. Iler, R. K.; The Chemistry of Silica, John Wiley & Sons, New York, 1979.
3. Bergna, H.E.; Colloid Chemistry of Silica: An Overview, Colloidal silica: fundamentals and applications, Taylor & Francis Group, New York, 2006.
4. Zhuravlev, L. T.; *Langmuir* **1987**, *3*, 316.
5. Prado, A.G.S.; Airoidi, C. ; *Pest Manag. Sci.* **2000**, *56*, 419.
6. Prado, A.G.S.; Airoidi, C.; *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *236*,161.
7. Sales, J.A.A.; Prado, A.G.S.; Airoidi, C., *Polyhedron* **2002**, *21*, 2647.
8. Airoidi, C.; Farias, R. F.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 496.
9. Gates, B. C.; Catalytic Chemistry, John Wiley & Sons, New York, 1992.
10. Prado, A.G.S.; Faria, E.A.; Padilha, P.M.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 544.
11. Prado, A. G. S.; Miranda, B. S.; Jacintho, G. V. M.; *Surf. Sci.* **2003**, *542*, 276.
12. Dias N. L.; Gushikem Y.; *Sep. Sci. Technol.* **1997**, *32*, 535.
13. Francisco M. S. P.; Gushikem Y.; *J. Mater Chem.* **2002**, *12*, 2552.
14. Prado, A. G. S.; Arakaki, L. N. H.; Airoidi, C.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2206.
15. Padilha, P. M.; Gomes, L. A. M.; Padilha, C. C. F.; Moreira, J. C.; Filho, N. L. D.; *Anal. Lett.* **1999**, *32*, 1807.
16. Roldan, P. S.; Alcântara, I. L.; Castro, G. R.; Rocha, J. C.; Padilha, C. C. F.; Padilha, P. M.; *Anal. Bional. Chem.* **2003**, *375*, 574.
17. Moraes, F. V.; Alcântara, I. L.; Roldan, P. S.; Castro, G. R.; Rocha, J. C.; Margionte, M. A. L.; Padilha, P, M.; *Eclét. Quim.* **2003**, *28*, 9.
18. Prado, A. G. S.; Airoidi, C.; *Anal. Chim. Acta* **2001**, *432*, 201.
19. Silva, C. R.; Jardim, I. C. S. F.; Airoidi, C.; *J. Chromatogr. A* **2001**, *913*, 65.
20. Prado, A. G. S.; Airoidi, C.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **2001**, *371*, 1028.

21. Wilson, K.; Clark, J. H.; *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 1313.
22. Fujiwara, S. T.; Pessoa, C. A.; Gushikem, Y.; *J. Electrochim. Acta* **2003**, 48, 3625.
23. Ribeiro, E. S.; Rosatto, S. S.; Gushikem, Y.; Kubota, L.T.; *J. Solid State Electrochem.* **2003**, 7, 428.
24. Prado, A. G. S.; Airoidi, C.; *Anal. Bional. Chem.* **2003**, 376, 686.
25. Prado, A. G. S.; Airoidi, C.; *Green Chem.* **2002**, 4, 288
26. Fonseca, M. G.; Airoidi, C.; *Quim. Nova* **2003**, 26, 699
27. Santos, P. S.; Tecnologia das Argilas, Ed. da USP/Edgard Bluecher Ltda: São Paulo, 1975, vol. 1.
28. Visconti, Y. S.; Argilas e Minerais Afins Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro, 1951.
29. Luna, F.J.; Schuchardt, U; *Quim. Nova* **1999**, 22, 104.
30. Neumann, M.C.; Gessner, F.; Cione, A.P.P.; Sartori, R.A.; Cavalheiro, C.C.S.; *Quim. Nova* **2000**, 23, 818
31. Pergher, S. B. C.; Corma, A.; Fornes, V.; *Quim. Nova* **1999**, 22, 693.
32. Schiwieger, W; Lagaly, G.; Alkali Silcates and Crystalline Silicic Acids, Handbook of Layered Materials, Marcel Dekker Inc, New York, Basel, 2004.
33. Wang, Z.; Pinnavaia, T. J. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1820.
34. Kooli, F.; Kiyozumi, Y.; Mizukami, F.; *Mater. Chem. Phys.* **2002**, 77, 134.
35. Ko, Y.; Kim, S.J.; Kim, M.H.; Park, J.H.; Parise, J.B.; Uh, Y.S.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, 30, 213.
36. Lok, B.M.; Cannan, T.R.; Messina, C.A.; *Zeolites* **1983**, 3, 282.
37. Davis, M.E.; Lobo, R.; *Chem. Mater.* **1992**, 4, 756.
38. Akiyama, Y.; Mizukami, F.; Kiyozumi, Y.; Maeda, K.; Izutsu, H.; Sakaguchi, K.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 10, 420.
39. Kooli, F.; Mizukami, F.; Kiyozumi, Y.; Akiyama, Y.; *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 1946.
40. Kooli, F.; Kiyozumi, Y.; Mizukami, F.; *Chem. Phys. Chem.* **2001**, 8, 549.
41. Pinnavaia, T. J, *Acs Adv. Chem. Ser.* **1995**, 245, 283.

42. Eypert-Blaison, C.; Michot, L. J.; Humbert, B.; Pelletier, M.; Villieras, F.; Caillerie, J. B. D. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *102*, 730.
43. Eypert-Blaison, C.; Michot, L. J.; Humbert, B.; Pelletier, M.; Villieras, F.; Caillerie, J. B. D. *Chem Mater* **2001**, *13*, 1480.
44. Dailey, J. S.; Pinnavaia, T. P.; *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 855.
45. Rojo, J. M.; Ruiz-Hitzky, E.; Sanz, J. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2785.
46. Pinnavaia, T. J.; Johnson, I. D.; Lipsicas, M.; *J. Solid State Chem.* **1986**, *63*, 118.
47. Almond, G. G.; Harris R. K.; Franklin, K. R.; *J. Mat. Chem.* **1997**, *7*, 681.
48. Pastore, H. O., Munsignatti, M.; Mascarenhas, A. J. S.; *Clays Clay Miner.* **2000**, *48*, 224.
49. Annehed, H.; Falth, L.; Lincoln, F. J. ;*Kristallogr.* **1982**, *159*, 203.
50. Huang, Y; Jiang, Z; Schwieger, W; *Chem Mater* **1999**, *11*, 1210.
51. Brandt, A.; Schwieger, W.; Bergk. K.H.; *Cryst Res Techn* **1988**, *23*,1201.
52. Schwieger, W.; Heidemann, D.; Bergk, K.H.; *Rev Chem Miner* **1985**, *22*, 639.
53. Schiwieger, W; Lagaly, G.; Alkali Silcates and Crystalline Silicic Acids, Handbook of Layered Materials, Marcel Dekker Inc, New York, Basel, 2004.
54. Wang, Z.; Pinnavaia, T. J. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2127.
55. Farias, R. F.; Airoldi, C.;*Quím. Nova* **2000**, *23*, 88.
56. Macedo, T.R.; Airoldi, C.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, *94*, 81.
57. Airoldi, C.; Nunes, L. M.; Farias, R. F.; *Mater. Res. Bull.* **2000**, *35*, 2081.
58. Ruiz, V. S. O.; Airoldi, C.; *Thermochim. Acta* **2004**, *420*, 73.
59. Eugster, H. P. *Science* **1967**, *157*, 1177.
60. Wang, S-F.; Lin, M-L; Shieh, Y-N, Wang, Y-R; Wang, S-J; *Ceramics International* **2007**, *33*, 681.
61. Fletcher, R. A.; Bibby, D. M. *Clays Clay Miner.* **1987**, *35*, 318.
62. Kooli, F.; Mianhui, L.; Alshahateet, S. F.; Chen, F.; Yinghuai, Z. *J. Phys. Chem. Solids* **2006**, *67*, 926.

63. Petrucelli G. C.; Meirinho M. A.; Macedo T. R.; Airoidi C. *Thermochim. Acta* **2006**, *450*, 16.
64. Schwieger, W.; Gravenhorst, O.; Selvam, T.; Roessner, F.; Schlogl, R., Su, D.; Mabande, G. T. P. *Colloid Polym. Sci.* **2003**, *281*, 584.
65. Lagaly, G.; Beneke, K. *Colloid Polym. Sci.* **1991**, *269*, 1198.
66. Schwieger W., Brenn U., Grabner P., Utschick H., J. *Therm. Anal. Calorim.* **1998**, *52*, 21.
67. Brigatti, M.F., Campana, G., Medici, L., Poppi, I., *Clays Clay Miner.* **1996**, *31*, 477.
68. Staunton, S., Roubaud, M., *Clays Clay Miner.* **1997**, *45*, 251.
69. Turner, D.R., Pabalan, R.T., Bertelli, F.P., *Clays Clay Miner.* **1998**, *46*, 256.
70. Babel, S., Kurniawan, T.A., *J. Hazardous Mat. B* **2003**, *97*, 219.
71. Yariv, S., Nasser, A., Bar-On, P., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*, 1593.
72. Breen, C., Rock, B., *Clay Miner.* **1994**, *29*, 179.
73. Rytwo, G., Serban, C., Nir, S., Margulies, L., *Clays Clay Miner.* **1991**, *39*, 551.
74. Lara, W. H.; Batista, G. C.; *Quim. Nova* **1992**, *15*, 161.
75. Larini, L. *Toxicologia dos praguicidas*. Manole, São Paulo 1999.
76. <<http://www4.anvisa.gov.br/agrosia/asp/default.asp>>. Acessado em 01/05/2007.
77. Organização Pan-Americana, da Saúde, OPAS/OMS, *Manual de de vigilância da saúde de populações expostas a agrotóxicos*. Brasília, 1996.
78. <<https://www.finep.org.br>>. Acessado em 01/05/2007.
79. Silva, P. M.; *A Poluição*, Bertrand Brasil, Rio de Janeiro, 1988.
80. Moros, J.; Armenta, S.; Garrigues, S.; Guardia, M.; *Anal. Chim. Acta* **2006**, *579*, 17.
81. Moros, J.; Armenta, S.; Garrigues, S.; Guardiaã, M.; *Talanta* **2007**, *72*, 72.
82. Galli, A.; Souza, D.; Garbellini, G. S.; Coutinho, C.F.B; Mazo, L. H.; Avaca, L. A.; Machado, S.A.S.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 105.

83. Agrochemical and Pesticide Safety Handbook, CRC Press LLC, Florida 1998.
84. Javaroni, R. C. A.; Landgraf, M. D.; Rezende, M. O. O.; *Quim. Nova* **1999**, 22, 58.
85. <<http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias/a14.pdf>> Acessado em 01/05/2007.
86. The Merck Index. 13th ed. Whitehouse Station, New Jersey, 2006.
87. <<http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias/d25.pdf>> Acessado em 01/05/2007.
88. <http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias/d027.pdf>> Acessado em 01/05/2007.
89. Vieira, E. N.; Prado, A.G.S.; Landgraf, M. D.; Rezende, M.O.O.; *Quim. Nova* **1999**, 22, 305.
90. Kenawy, E. R.; Sherrington, D.C.; *J. Eur. Polym.* **1992**, 8, 841.
91. Airoidi, C.; Prado, A.G.S.; *Thermochim. Acta* **2002**, 394, 163.
92. <<http://www.portaldoagronegocio.com.br>> . Acessado em 01/05/2007
93. <<http://www.agricultura.gov.br>> . Acessado em 01/05/2007.
94. <[http://www.temasemdebate.cnpemembrapa.br/conteudo/con\\_agronegocio.htm](http://www.temasemdebate.cnpemembrapa.br/conteudo/con_agronegocio.htm)> Acessado em 01/02/2008.
95. <[http://www.temasemdebate.cnpemembrapa.br/apresentacoes/051025\\_AGRONEGOCIO\\_CNPM.ppt](http://www.temasemdebate.cnpemembrapa.br/apresentacoes/051025_AGRONEGOCIO_CNPM.ppt)> > Acessado em 01/02/2008.
96. Primel, E. D.; Zanella, R.; Kurz, M.H.S.; Gonçalves, F. F.; Machado, S. O.; Marchezan, E.; *Quim. Nova* **2005**, 28 605.
97. <<http://www.sindag.com.br>> Acessado em 01/02/2008.
98. Cox, M.; Celis,R.; Herмосín, M. C.; Cornejo, J., M.; *J. Agric. Food Chem.* **2000**, 48, 93.
99. Paschoal, A. D.; Pragas, praguicidas e a crise ambiental: Problemas e solucoes. Rio de janeiro: Fund Getulio Vargas.
100. Teixeira, S. C. G.; Canela, M.C.; *Quim. Nova* **2007**, 30, 1830.
101. Spadotto, C.A. Comportamento e Destino Ambiental de Herbicidas. Comitê de Meio Ambiente, Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas

- Daninhas. 2002. Disponível: <http://www.cnpma.embrapa.br/herbicidas/download/comport.pdf>. Acessado em 03 de janeiro de 2008.
102. Javaroni, R. C. A.; Landgraf, M.D.; Rezende, M. O. O.; *Quim.Nova* **1999**, 22, 58.
103. Andréa, M.M. "Contaminação do solo por pesticidas". Centro de Proteção Ambiental do Instituto Biológico. Disponível em: [http://www.geocities.com/~esabio/agua/contaminacao\\_pesticidas.htm](http://www.geocities.com/~esabio/agua/contaminacao_pesticidas.htm). Acessada em 03 de janeiro de 2008.
104. Luchini, L.C.; "Comportamento de Herbicidas no Ambiente Aquático". Centro de Proteção Ambiental do Instituto Biológico. Disponível em: [http://www.geocities.com/~esabio/agua/comportamento\\_de\\_herbicidas.htm](http://www.geocities.com/~esabio/agua/comportamento_de_herbicidas.htm). Acessada em 03 de janeiro de 2008.
105. Sanches, S. M.; Silva, C.H.T.P.; Campos, S.X.; Vieira, E. M.; *Pesticidas: R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente* **2003**, 13, 58.
106. Ruegg, E.F.; Puga, F. R.; Souza, M.C.M.; Ungaro, M.T.S.; Ferreira, M.S.; Yokomizo, Y.; Almeida, W.F.; Impacto dos agrotóxicos sobre o ambiente, a saúde e a sociedade. São Paulo: Ícone, 1986.
107. Bajpai, A.K.; Giri, A.; *React. Funct. Polym.* **2002**, 53, 125.
108. Santos, N. C.; Castanho, M. A. R. B; *Quím. Nova* **2002**, 25, 1181.
109. Li, Z.; Wen, L.; Shao, L.; Chen, J.; *J. Control. Release* **2004**, 98, 245.
110. Schaffazick e, S. R.; Guterres, S. S.; Freitas, L.L; Pohlmann, A. R.; *Quim. Nova* **2003**, 26, 726.
111. Duran, N.; Mattoso, L.H.C.; de Moraes, P.C. Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação; Editora Artliber; São Paulo, 2006
112. Azevedo, M. M. M. Monografia, Nanoesferas e a liberação controlada de fármacos, Universidade de Campinas, 2003
113. Uhrich, K.E.; Cannizzaro, S. M.; Langer, R. S.; Shakesheff, K. M. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3181.
114. Tang, Q.; Xu, Y.; Wu, D. Sun, Y.; *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 1513.
115. Yang, Q.; Wang, S.; Fan, P.; Wang, L.; Di, Y.; Lin, K.; Xiao, F. S.; *Chem. Mater.* **2005**, 17, 5999.
116. Chen, J. F.; Ding, H. M.; Wang, J. X.; Shao, L.; *Biomaterials* **2004**, 25, 723.

117. Zeng, W; Qian, X. F.; Y., J.; Zhu, Z. K.; *Mater. Chem. Phys.* **2006**, *97*, 437.
118. Papazoglou, E.S.; Parthasarathy, A.; *BioNanotechnology* Morgan & Claypool, 2007.
119. Frezard, F.; Schettini, D. A.; Rocha, O. G. F.; Demicheli, C.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 511.
120. Mathiowitz, E.; *Encyclopedia of controlled drug delivery*, John Wiley & Sons, 1999.
121. Dowler, C.C; Dailey, O.D.; Mullinix, B.G.; *J. Agric. Food Chem.* **1999**, *47*, 2908.
122. Fernández-Pérez, M. Flores-Céspedes, F.; Gonzáles-Prada, E.; Villafranca-Sanchez, M.; Perez-Garcia, S.; Garrido-Herrera, F. J.; *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52*, 3888.
123. Gerstl, Z.; Nasser, A.; Mingelgrin, U.; *J. Agric. Food Chem.* **1988**, *46*, 3797.
124. Lagaly, G.; *Appl. Clay Sci.* **2001**, *18*, 205.
125. Elbahri, Z.; Taverdet, J. L.; *Polym. Bull.* **2005**, *54*, 353.
126. Fernández-Pérez, M.; Villafranca-Sánchez, M.; Gonzáles-Pradas, E.; Flores-Céspedes, F.; *J. Agric. Food Chem.* **1999**, *47*, 791
127. Zhang, H.; Kim, Y.; Dutta, P. K.; *Microp Mesop.Mater.* **2006**, *88*, 312.
128. Zhao, J.; Wilkins, R. M.; *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 4023.
129. Sopeña, F.; Cabrera, A.; Maqueda, C.; Morillo, E.; *J. Agric. Food Chem.* **2005**, *53*, 3540.
130. Celis, R.; Hermosín, M. C.; Carrizosa, M. J.; Cornejo, J.; *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *82*, 503.
131. Hermosín, M.C.; Celis, R.; Carrizosa, M.J.; Ortega-Calvo, J. J.; Cornejo, J.; *Soil Biol. Biochem.* **2006**, *38*, 2117
132. Gerstl, Z.; Nasser, A.; Mingelgrin, U.; *J. Agric. Food Chem.* **1998**, *46*, 3803.
133. Coats, A.W.; Redfern, J. P.; *Nature* **1964**, *201*, 68.
134. Ruiz, V.S.O.; Petrucelli, G.C.; Airoidi, C.; *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2338.
135. Atkins, P., Paula, J., *Physical Chemistry*, Oxford Universty Press, Oxford, 7ª ed., 2002.

136. Eypert-Blaison, C.; Humbert, B.; Michot, L.J.; Pelletier, M.; Sauzeat, E.; Villieras, F.; *Chem Mater* **2001**, 13, 4439.
137. Balek, V.; Málek, Z.; Yariv, S.; Matuschek, G.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **1999**, 56, 67.
138. Bray, H.J.; Redfern, S. A. T.; *J. Phys. Chem. Minerals* **1999**, 26, 591.
139. Lagaly, G.; Beneke, K.; Weiss, A.; *Am. Mineral.* **1975**, 60, 642.
140. Thiesen, P.H.; Beneke, K.; Lagaly, G.; *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 3010.
141. Valkenberg, M. H.; Holderich, W. F. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2002**, 44, 321.
142. Prado, A.G.S.; Airoidi, C.; *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 3823.
143. Fujita, I.; Kuroda, K.; Ogawa, M.; *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3134.
144. Guo, Y.; Wang, Y.; Yang, Q.X.; Li, G.D.; Wang, C.S.; Cui, Z.C.; Chen, J.S.; *Solid State Sci.* **2004**, 6, 1001.
145. Teixeira, V.G.; Coutinho, F.M.B.; Gomes, A.S.; *Quim. Nova* **2001**, 24, 808.
146. Stack, A.G.; Higgins, S.R.; Eggleston, C.M.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **2001**, 65, 3055.
147. Kasprzyk-Hordern, B.; *Adv. Colloid Interf. Sci.* **2004**, 110, 19.
148. Rudzinski, W.; Charnas, R.; Piasecki, W. *Langmuir* **1999**, 15, 8553.
149. Avena, M.J.; Pauli, C.P.; *J. Colloid Interf. Sci.* **1998**, 202, 195.
150. Kosmulski, M.; *Colloids Surf. A* **1995**, 81, 81
151. Kallay, N.; Madic, T.; Kucej, K.; Preocanin, T.; *Colloids Surf. A* **2004**, 3, 230
152. Gaboriaud, F.; Ehrhardt, J.J.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **2003**, 67, 9.
153. Skoog, D.A.; Holler, F. J.; Nieman, T.A.; Princípios de análise instrumental. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
154. Koopal, L.K.; *Electrochim. Acta* **1996**, 41, 2293.
155. Prado, A. G. S. ; Bolzon, L. B. ; Pedroso, C. P. ; Moura, A. O. ; Costa, L. L.; *Applied Catalysis. B, Environmental*, **2008**, 82, 219.
156. Diefallah, El-H.M.; Mousa, M.A.; El-Bellihi, A.A.; El-Mossalamy, E.-H.; El-Sayed, G.A.; Gabal, M.A.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2002**, 62, 205.
157. Pimentel; A. S.; Arbilla, G.; *Quim. Nova* **1998**, 21, 263.

158. Gotor, F.J.; Criado, J.M.; Malek, J.; Koga, N.; *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 10777.
159. Perez-Maqueda, L.A.; Criado, J.M.; Sanchez-Jimenez, P.E.; *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 12456.
160. Faria, E. A.; Prado, A. G. S.; *React. Funct. Polym.* **2007**, *67*, 655.
161. Prado, A.G.S; Torres, J.D.; Martins, P.C.; Pertusatti, J.; Bolzon, L.B.; Faria, E.A.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, *136*, 585.
162. House, J. E.; Principles of Chemical Kinetics, Elsevier Inc: 2007.
163. Nuñez, M.R.; Villanueva, M.; Rial, B.; Nuñez, L.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2001**, *66*, 209.
164. N.T. Madhu, P.K. Radhakrishnan, M. Grunert, P. Weinberger, W. Linert, *Thermochim. Acta* **2003**, *400*, 29.
165. Gabal, M.A.; *Thermochim. Acta* **2003**, *402*, 199.
166. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T.; *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.
167. Silverstein, M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, Editora Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 5ª edição, 1994.-
168. Abate, G.; Masini, J.C; *J. Agric. Food Chem.* **2005**, *53*, 1612
169. Wu, L.; Li, A.; Gao, G.; Fei, Z.; Xu, S.; Zhang, Q.; *J. Mol. Catal. A* **2007**, *269*, 183.
170. Trovó, A. L.; Villa, R.D.; Fernandes, R.; Nogueira, P.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 847.
171. Agbekodo, K. M.; Legube, B.; Dard, S.; *Wat. Res.* **1996**, *30*, 2535.
172. Carrizosa, M.J.; Calderón, M.J.; Hermosin, M.C.; Cornejo, J.; *Sci Total Environ.* **2000**, *247*, 285
173. Babel, S.; Kurniawan, T. A.; *J. Hazard. Mater. B* **2003**, *97*, 219.
174. Konstantinou, I. K.; Albanis, T. A.; Petrakis, D. E.; Pomonis, P.J.; *Wat. Res.* **2000**, *34*, 3123.
175. Bergaya, F.; Lagaly, G.; *Appl. Clay Sci.* **2001**, *19*, 1.
176. Anjos, F.S.C.; Vieira, E.F.S.; Cestari, A.R.; *J. Colloid Interf. Sci.* **2001**, *253*, 243.

177. Pertusatti, J.; Prado, A.G.S.; *J. Colloid Interf. Sci.* **2007**, 314, 484.
178. Adamson, A.W.; Physical chemistry of surface 5th, Wiley, New York, 1990.
179. Chagas, A. P. *Quim. Nova* **1992**, 15, 90.
180. Lima, I. S.; Ribeiro, E.S.; Airoidi, C.; *Quim. Nova* **2006**, 29, 501.
181. A.G.S. Prado, J.D. Torres, E. A. Faria, S.C.L. Dias; *J. Colloid Interf. Sci.* **2004**, 277, 43.
182. Prado, A.G.S.; Airoidi, C.; *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 3823.
183. Prado, A.G.S.; DeOliveira, E.; *J. Colloid Interf. Sci.* **2005**, 291, 53.
184. Kenawy, E.; *React. Funct. Polym.* **1998**, 36, 31.
185. Cardoso, L. P.; Celis, R.; Cornejo, J.; Valim, J. B. *J. Agric. Food Chem.* **2006**, 54, 5968.
186. Ferraz, A.; Souza, J.A.; Silva, F.T; Gonçalves, A.R.; Bruns, R.E.; Cotrim, A.R.; Wilkins, R.M; *J. Agric. Food Chem.* **1997**, 45, 1001.
187. Cotterill, J. V.; Wilkins, R.M; *J. Agric. Food Chem.* **1996**, 44, 2908.
188. Fernández-Pérez, M. Gonzáles-Prada, E.; Villafranca-Sanchez, M.; Flores-Cespedes, F.; Ureña-Amate, M.D.; *J. Environ. Qual.* **2000**, 29, 304.
189. Kenawy, E.R.; Sakran, M.A.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 3726.

# **Anexo**

Aline Oliveira Moura

## **Curriculum Vitae**

Abril/2008

## **Aline Oliveira Moura**

Curriculum Vitae

Abril/2008

### **1. Dados Pessoais**

**Nome** Aline Oliveira Moura

**Nome em citações bibliográficas:** MOURA, A.O.

**Endereço profissional** Universidade de Brasília, Instituto de Ciências Exatas, Instituto de Química, UNB - BRASÍLIA CEP 70919-970, DF - Brasil

#### **Endereço eletrônico**

e-mail para contato : aomoura@hotmail.com

e-mail alternativo : aline12345@gmail.com

### **2. Formação Acadêmica/Titulação**

**2006** Mestrado em Química.  
Universidade de Brasília, UNB, Brasília, Brasil  
Título: Utilização de compostos lamelares para a liberação controlada de pesticidas  
Orientador: Alexandre Gustavo Soares do Prado  
*Palavras-chave: magadiita, sílicas lamelares, liberação controlada, química verde*

**2002 - 2006** Graduação em Química.  
Universidade de Brasília, UNB, Brasília, Brasil  
Título: Desenvolvimento de óxidos mistos mesoporosos SiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e a sua aplicação na fotodegradação de corantes  
Orientador: Alexandre Gustavo Soares do Prado  
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

### **3. Formação complementar**

**2003 - 2003** Curso de curta duração em Ensino de Química Em Nível Médio.  
Universidade Federal de Goiás, UFG, Goiânia, Brasil

**2004 - 2004** Curso de curta duração em Química Analítica limpa: Uma nova filosofia.  
Universidade Federal de Goiás, UFG, Goiânia, Brasil

**2004 - 2004** Curso de curta duração em introdução a espectroscopia de absorção atômica.  
Universidade de Brasília, UNB, Brasília, Brasil.

**2005 - 2005** Curso de curta duração em Química Forense.  
Sociedade de Química Brasileira, SBQ, Brasil.

#### 4. Idiomas

**Inglês** Compreende Pouco, Fala Pouco, Escreve Pouco, Lê Pouco.

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

**Francês** Compreende Razoavelmente, Fala Razoavelmente, Escreve Razoavelmente, Lê Razoavelmente.

#### 5. Produção bibliográfica

##### 5.1 Artigos completos publicados em periódicos

1. PRADO, A. G. S., BOLZON, L. B., PEDROSO, C. P., MOURA, A. O., COSTA, L. L.

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. Applied Catalysis. B, Environmental. , v.82, p.219 - 224, 2008.

2. MOURA, A. O., PRADO, A. G. S., PERTUSATTI, J., BOLZON, L. B., CUNHA, L. B. F. R., MARTINS, P. C.

Estudos Cinéticos da Aquação do Trans-[Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl. Química Nova. , v.29, p.385 - 387, 2006.

##### 5.2 Comunicações e Resumos Publicados em Anais de Congressos ou Periódicos (completo)

1. PEDROSO, C. P., BOLZON, L. B., MOURA, A. O., PRADO, A. G. S.

Relação da densidade de carga superficial na atividade fotocatalítica dos catalisadores Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoestruturado In: 14º Congresso Brasileiro de Catálise, 2007, Porto de Galinhas.

**Anais do Congresso Brasileiro de Catálise. , 2007.**

##### 5.3 Comunicações e Resumos Publicados em Anais de Congressos ou Periódicos (resumo)

1. MOURA, A. O., BOLZON, L. B., PRADO, A. G. S.

Estudo da densidade de carga superficial da Na-magadiíta In: 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, águas de Lindóia.

**30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. , 2007.**

2. BOLZON, L. B., PEDROSO, C. P., REIS, P. F., MOURA, A. O., FARIA, E. A., PRADO, A. G. S.

Estudo da densidade de carga superficial do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e dos óxidos mistos nanoestruturados do tipo SiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> In: 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia.

**30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. , 2007.**

3. BOLZON, L. B., MOURA, A. O., PEDROSO, C. P., REIS, P. F., FARIA, E. A., PRADO, A. G. S.

Utilização de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoestruturado como catalisadores para

fotodegradação de corantes In: 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, águas de Lindóia.

**30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.** , 2007.

4. MOURA, A. O., REIS, P. F., PRADO, A. G. S.

Efeito do pH e da força iônica na atividade fotocatalítica dos óxidos mistos mesoporosos  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  In: 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia.

**29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.** , 2006.

5. MOURA, A. O., PEDROSA, C. P., BOLZON, L. B., FARIA, E. A., PRADO, A. G. S.

Effect of pH on photocatalytic activity of mesoporous silicas containing  $\text{TiO}_2$  In: XIII BMIC - Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, Fortaleza.

**XIII BMIC - Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry.** , 2006.

6. BOLZON, L. B., PEDROSA, C. P., MOURA, A. O., FARIA, E. A., PRADO, A. G. S.

Surface charge density of mesoporous  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  materials: potentiometric and conductimetric approach In: XIII BMIC - Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, Fortaleza.

**XIII BMIC - Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry.** , 2006.

7. MOURA, A. O., PRADO, A. G. S.

Desenvolvimento de óxidos mistos mesoporosos  $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  e a sua aplicação na fotodegradação de corantes In: XI congresso de iniciação científica da UnB, 2005, Brasília.

**XI congresso de iniciação científica da UnB.** , 2005.

8. MOURA, A. O., PERTUSATTI, J., PRADO, A. G. S., MARTINS, P. C., CUNHA, L. B. F. R., BOLZON, L. B.

Estudos cinéticos e energéticos da aquação do trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ : um novo experimento de ensino para laboratórios de graduação In: XXVIII Reunião Anual da SBQ, 2005, Poços de Caldas.

**XXVIII Reunião Anual da SBQ.** , 2005.

9. MOURA, A. O., PRADO, A. G. S., PERTUSATTI, J.

Síntese de óxidos mistos mesoporosos  $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  com habilidades fotocatalíticas In: XXVIII Reunião Anual da SBQ, 2005, Poços de Caldas.

**XXVIII Reunião Anual da SBQ.** , 2005.

10. MOURA, A. O., PRADO, A. G. S.

Desenvolvimento de novas rotas de síntese de magadiíta e sua aplicação na remoção de contaminantes In: X congresso de iniciação científica da UnB, 2004, Brasília.

**x congresso de iniciação científica da UnB.** , 2004.

11. MOURA, A. O., PRADO, A. G. S.

Efeito da desidratação térmica a  $150^\circ\text{C}$  e re-hidratação na estrutura da magadiíta In: Encontro Nacional de Ensino em Química, 2004, Goiânia.

**Encontro Nacional de Ensino em Química.** , 2004.

12. MOURA, A. O., PRADO, A. G. S.

Swelling Behavior of Na-magadiite In: XII Brazilian Meeting on Inorganic

Chemistry, 2004, Sao Carlos.

**XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry.** , 2004.

**13.** MOURA, A. O., PRADO, A. G. S.

Utilização da Na-magadiíta para remoção do pesticida 2-4D de água In: Encontro Nacional de Ensino em Química, 2004, Goiânia.

**Encontro Nacional de Ensino em Química.** , 2004.

#### **5.4 Demais produções bibliográficas**

**1.** MOURA, A. O., PRADO, A. G. S.

**Utilização da Na-magadiíta para remoção do pesticida 2-4d de água,** 2004. (Congresso, Apresentação de Trabalho)

#### **6. Participação em eventos**

**1.** , 2006. (Encontro)

I Encontro Regional do Distrito Federal da Sociedade Brasileira de Química.

**2.** Apresentação de Poster / Painel no(a) **desenvolvimento de óxidos mistos mesoporosos  $SiO_2/Nb_2O_5$  e a sua aplicação na fotodegradação de corantes,** 2005. (Congresso)

xii congresso de iniciação científica da UnB.

**3.** , 2005. (Congresso)

XXVIII Reunião Anual da SBQ.

*Referências adicionais : Brasil/Português.*

**4.** Apresentação de Poster / Painel no(a) **desenvolvimento de novas rotas de síntese de magadiíta e sua aplicação na remoção de contaminantes de água,** 2004. (Congresso)

X congresso de iniciação científica da UnB.

**5.** Apresentação de Poster / Painel no(a) **utilização da Na-magadiíta para a remoção do pesticida 2-4d de água,** 2004. (Congresso)

XII encontro nacional de ensino de química.

**6. XIII Semana do Instituto de Química UFG,** 2003. (Encontro)

IV Semana da Química - UFG.

#### **7. Totais de produção**

##### **7.1 Produção bibliográfica**

Artigos completos publicado em periódico 02

Comunicações em anais de congressos e periódicos (proceedings e suplementos) 14

Apresentações de Trabalhos (Congresso) 01

##### **7.2 Eventos**

Participações em eventos (congresso) 04

Participações em eventos (encontro) 02