

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Tese de Doutorado

**Aplicação de hidróxidos duplos lamelares na adsorção e
liberação lenta do herbicida glifosato em meio aquoso**

EMANOEL HOTTES

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Aplicação de hidróxidos duplos lamelares na adsorção e liberação lenta do
herbicida glifosato em meio aquoso**

Emanoel Hottes

Sob a Orientação dor Professor

Marcelo Hawrylak Herbst

e Coorientação da Professora

Rosane Nora Castro

Tese submetida como requisito parcial para
obtenção do grau de Doutor em Química, no
Programa de Pós-Graduação em Química,
Área de Concentração em Química.

Seropédica, RJ

Agosto de 2021

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento
Técnico

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

H834a Hottes, Emanuel, 1986-
Aplicação de hidróxidos duplos lamelares na adsorção e
liberação lenta do herbicida glifosato em meio
aquoso / Emanuel Hottes. - Barra do Piraí, 2021.

Orientador: Marcelo Hawrylak Herbst. Coorientadora:
Rosane Nora Castro.
Tese (Doutorado). -- Universidade Federal Rural do Rio de
Janeiro, Programa de Pós-graduação em Química, 2021.

1. glifosato. 2. HDLs. 3. ODLs. 4. adsorção e cinética. 5.
liberação lenta. I. Hawrylak Herbst, Marcelo, 1973-, orient.
II. Nora Castro, Rosane, 1965
, coorient. III Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.
Programa de Pós-graduação em Química. IV. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

EMANOEL HOTTES

Tese submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Química,
no Programa de Pós-Graduação em Química, área de Concentração em Química.

TESE APROVADA EM 05/08/2021

Conforme deliberação número 001/2020 da PROPPG, de 30/06/2020, tendo em vista a implementação de trabalho remoto e durante a vigência do período de suspensão das atividades acadêmicas presenciais, em virtude das medidas adotadas para reduzir a propagação da pandemia de Covid-19, nas versões finais das teses e dissertações as assinaturas originais dos membros da banca examinadora poderão ser substituídas por documento(s) com assinaturas eletrônicas. Estas devem ser feitas na própria folha de assinaturas, através do SIPAC, ou do Sistema Eletrônico de Informações (SEI) e neste caso a folha com a assinatura deve constar como anexo ao final da tese / dissertação.

Membros da banca:

Marcelo Hawrylak Herbst
(Dr.) UFRRJ (Orientador)

Renata Nunes Oliveira
(Dr.^a) UFRRJ

Andres Calderin Garcia
(Dr.) UFRJ

Jussara Lopes de Miranda
(Dr.^a) UFRJ

Rosane Aguiar da Silva Sangil
(Dr.^a) UFRJ



Emitido em 09/08/2021

DELIBERAÇÃO Nº 276/2021 - PPGQ (12.28.01.00.00.60)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 09/08/2021 13:38)

ANDRES CALDERIN GARCIA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DeptS (12.28.01.00.00.00.33)
Matrícula: 1399485

(Assinado digitalmente em 09/08/2021 21:35)

MARCELO HAWRYLAK HERBST
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DQF (11.39.00.25)
Matrícula: 1475121

(Assinado digitalmente em 09/08/2021 14:16)

RENATA NUNES OLIVEIRA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DEQ (12.28.01.00.00.00.45)
Matrícula: 1898760

(Assinado digitalmente em 09/08/2021 14:07)

ROSANE AGUIAR DA SILVA SAN GIL
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 349.977.417-87

(Assinado digitalmente em 11/08/2021 08:44)

JUSSARA LOPES DE MIRANDA
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 874.595.317-15

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sipac.ufrrj.br/documentos/> informando seu número: **276**, ano: **2021**, tipo: **DELIBERAÇÃO**, data de emissão: **09/08/2021** e o código de verificação: **5fefadec7a**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus pelo dom da vida e por me proporcionar saúde e forças para trilhar minha jornada nessa Terra.

Aos meus pais Maria Sônia e Álvaro Roberto (*in memorian*) e minha irmã Sumaia, por incentivar meus esforços me animando na caminhada que sem dúvida graças ao apoio da família se tornou mais pacífica.

Aos meus orientadores Marcelo e Rosane pela amizade e por todo aprendizado transmitido ao longo de todos esses anos de convivência e que sem dúvida foram de grande importância para a minha formação.

Aos professores Clarissa, Glauco e Rosane San Gil que se disponibilizaram de pronto a me auxiliar nessa longa caminhada transmitindo seus conhecimentos de forma sábia e amiga.

Aos professores Marco Edilson e Aurélio (*in memorian*) pela oportunidade de colaboração e também pela amizade e incentivo.

Ao Laboratório de Catálise e Energia Sustentável (LACES) e a Técnica Cristiane Cardoso pela amizade e disponibilidade na realização das análises de DRX de pó, permitindo com que eu pudesse realizar o meu trabalho da melhor forma possível.

Ao professor Dr. Luiz Henrique e ao aluno Luan da UEL pela disponibilidade e colaboração na realização das análises de área superficial.

Aos meus amigos Leonardo, Gabriel, Patrícia, Cristiane, Luiziane, Débora e Jackson pelo companheirismo e por tornarem essa caminhada mais alegre.

A todos os amigos do PPGQ pelo companheirismo e solidariedade nos momentos de dificuldade.

Aos técnicos e funcionários do Instituto de Química pela disposição em colaborar com o bom andamento da rotina diária de trabalho e pelo incentivo.

Ao Programa de Pós-graduação em Química e a UFRRJ por proporcionarem recursos e infraestrutura para a condução do meu trabalho e oportunidade de aprendizado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro colaborando com a realização da tese.

“Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina”

Cora Coralina

RESUMO

HOTTES, Emanuel. **Aplicação de hidróxidos duplos lamelares na adsorção e liberação lenta do herbicida glifosato em meio aquoso**. 2021. 114 p. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2021.

O uso extensivo de pesticidas na agricultura tem contribuído consideravelmente para o aumento na contaminação do meio ambiente. No Brasil, onde o glifosato responde pela maioria do consumo de agrotóxicos, este está associado à contaminação de solos e corpos hídricos. Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs), materiais da família das argilas aniônicas, apresentam uma alta capacidade de intercalação de ânions e podem ser utilizados em diferentes segmentos, como nos processos de adsorção e liberação lenta de compostos químicos. Posto isso, o presente trabalho teve por objetivo o estudo da adsorção do pesticida glifosato utilizando HDLs calcinados – os chamados óxidos duplos lamelares (ODLs) e seu processo de liberação pelo material híbrido. Os estudos de adsorção do glifosato em pH 10, usando ODL na razão 2:1 de Mg/Al, indicaram que o processo segue uma cinética de pseudo-segunda ordem, sendo o modelo de isoterma de Langmuir o que apresentou melhor ajuste quando comparado aos modelos de Freundlich e Temkin. Valores de ΔG° negativos e ΔS° positivos indicam a espontaneidade do processo adsorptivo. O mecanismo de interação glifosato/adsorvente foi estudado por meio de DRX de pó, FT-IR/ATR e RMN de sólido de ^{13}C e ^{31}P . O valor de 7,4 Å obtido para espaçamento interlamelar sugere que a adsorção não envolve a intercalação de glifosato e sim do ânion hidróxido. O deslocamento das bandas no FT-IR/ATR, das porções carboxilato e fosfonato, para menores números de onda no composto híbrido frente ao glifosato não adsorvido, indica que estes grupos estão envolvidos no processo de interação glifosato/lamela do HDL. A partir dos espectros de ^{13}C CP/MAS e ^{31}P CP/MAS foi possível inferir que o glifosato possivelmente se encontra complexado aos metais presentes nas lamelas do HDL. O estudo de competição aniônica indica que o aumento na concentração de carbonato leva a uma redução significativa na adsorção do glifosato, chegando a menos de 15 % quando a concentração de carbonato é de 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$. Para o estudo de liberação foram sintetizados HDLs no sistema Mg-Al-glifosato (razão metálica 2:1) pelo método direto de co-precipitação seguido de refluxo e pelo método de reconstrução seguido de tratamento hidrotérmico. A análise de DRX de pó dos compostos híbridos sugeriu que o material sintetizado por reconstrução apresenta um caráter menos amorfo que o sintetizado por co-precipitação e o valor de espaçamento basal de 7,8 Å é um indicativo de glifosato intercalado na posição vertical. As análises de FT-IR/ATR e RMN dos compostos híbridos indicaram que o glifosato interage com a lamela através dos grupos carboxilato e fosfonato, assim como na adsorção. Para um tempo de contato de 48 horas, a liberação do glifosato foi mais efetiva para valores de pH iguais a 8 e 10, sendo superior a 70%, enquanto que para os pHs ácidos 6 e 4, os valores foram inferiores a 60%. Uma análise comparativa da liberação de glifosato frente a soluções dos ânions nitrato, carbonato e cloreto, todos na concentração de $5 \times 10^{-3} \text{ M}$, indicou que mais de 60 % do glifosato presente no composto híbrido foi liberado após 15 horas quando em presença de carbonato, enquanto nas soluções dos demais ânions a liberação não passou de 35 % no mesmo período de tempo. Observou-se que, em meio aquoso, a liberação de glifosato é diretamente proporcional à concentração de carbonato.

Palavras-chave: glifosato, HDLs, ODLs, adsorção e cinética, liberação lenta

ABSTRACT

HOTTES, Emanuel. **Application of lamellar double hydroxides in the adsorption and slow release of the herbicide glyphosate in an aqueous medium.** 2021. 114 p. Thesis (PhD in Chemistry). Chemistry Institute, Federal Rural University of Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2021.

The widespread use of pesticides in agriculture has contributed significantly to the increase of environmental contamination. In Brazil, where glyphosate (GPS) responds to the majority of the herbicide consumption, GPS is associated with the contamination of soil and hydric bodies. The Lamellar double hydroxides (HDLs), materials from the anionic clay family, have a high anion intercalation capacity and can be used in different segments, such as in the adsorption and slow release processes of chemical compounds. The present work aimed to study the adsorption of the pesticide glyphosate using calcined HDLs – the so-called double layer oxides (ODLs) and their release process by the hybrid material. Adsorption studies of glyphosate at pH 10, using ODL in a 2:1 Mg/Al ratio, indicated that the process follows a pseudo-second order kinetics, with the Langmuir isotherm model showing the best fit when compared to Freundlich and Temkin models. Values of negative ΔG° and positive ΔS° indicate the spontaneity of the adsorptive process. The glyphosate/adsorbent interaction mechanism was studied using powder XRD, FT-IR/ATR and ^{13}C and ^{31}P solid NMR. The value of 7.4 Å obtained for interlayer spacing suggests that the adsorption does not involve the intercalation of glyphosate, but of the hydroxide anion. The shifting of the FT-IR/ATR bands, of the carboxylate and phosphonate moieties, to lower wavenumbers in the hybrid compound compared to non-adsorbed glyphosate, indicates that these groups are involved in the HDL glyphosate/lamella interaction process. From the spectra of ^{13}C CP/MAS and ^{31}P CP/MAS it was possible to infer that glyphosate is possibly complexed to metals present in HDL lamellae. The anionic competition study indicates that the increase in carbonate concentration leads to a significant reduction in glyphosate adsorption, reaching less than 15% when the carbonate concentration is 200 µg/mL. For the release study, LDHs were synthesized in the Mg-Al-glyphosate system (metal ratio 2:1) by the direct method of co-precipitation followed by reflux and by the reconstruction method followed by hydrothermal treatment. Powder XRD analysis of the hybrid compounds suggested that the material synthesized by reconstruction has a less amorphous character than that synthesized by co-precipitation and the basal spacing value of 7.8 Å is indicative of vertically intercalated glyphosate. FT-IR/ATR and NMR analysis of the hybrid compounds indicated that glyphosate interacts with the lamella through carboxylate and phosphonate groups, as well as in adsorption. For a contact time of 48 hours, glyphosate release was more effective for pH values equal to 8 and 10, being higher than 70%, while for acidic pH 6 and 4, values were lower than 60%. A comparative analysis of glyphosate release against solutions of nitrate, carbonate and chloride anions, all at a concentration of 5×10^{-3} M, indicated that more than 60% of the glyphosate present in the hybrid compound was released after 15 hours in the presence of carbonate, whereas in the solutions of the other anions, the release did not exceed 35% in the same period of time. It was observed that, in aqueous media, the release of glyphosate is directly proportional to the concentration of carbonate.

Keywords: glyphosate, LDHs, LDOs, adsorption and kinetics, slow release

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura do: (a) glifosato na forma de zwitterion e (b) ácido aminometilfosfônico (AMPA).....	3
Figura 2. Estruturas químicas do glifosato em função do pKa.....	6
Figura 3. Estrutura do hidróxido duplo lamelar.	12
Figura 4. Difratoograma de raios-X obtido para o HDL não calcinado Mg ₂ Al.	40
Figura 5. Difratoograma de raios-X do sólido calcinado Mg ₂ Alcal.....	41
Figura 6. Comparação dos espectros de FT-IR/ATR dos sólidos Mg ₂ Al e Mg ₂ Alcal. .	42
Figura 7. Ampliação do espectro de FT-IR/ATR na região de 3800 – 2800 cm ⁻¹ do sólido Mg ₂ Al.	43
Figura 8. Ampliação do espectro de FT-IR/ATR na faixa de 1800 – 400 cm ⁻¹ para o sólido Mg ₂ Al.	44
Figura 9. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para o HDL Mg ₂ Al e seu respectivo produto calcinado Mg ₂ Alcal	46
Figura 10. Espectro de RMN-MAS ²⁷ Al para o sólido Mg ₂ Al apresentando os sidebands (*) em ambos os lados na transição principal (-12 → +12).....	47
Figura 11. Ajuste do espectro RMN-MAS de ²⁷ Al simulado (vermelho) e experimental (preto) para o sólido Mg ₂ Al.....	48
Figura 12. Ajuste do espectro RMN-MAS de ²⁷ Al simulado (vermelho) e experimental (preto) para o sólido Mg ₂ Alcal.	49
Figura 13. Percentual de glifosato removido do meio aquoso em função do tempo de contato.	51
Figura 14. Ajuste da cinética de adsorção de glifosato em solução aos modelos de pseudo-primeira ordem (a), e pseudo-segunda-ordem (b).....	52
Figura 15. Isotermas Experimentais de adsorção em diferentes temperaturas (a) e os ajustes aplicando o modelo de Langmuir a (b) 25 °C, (c) 35 °C e (d) 45 °C.	53
Figura 16. Influência da concentração dos diferentes ânions inorgânicos na adsorção do glifosato em solução.	58
Figura 17. Comparação dos padrões de DRX de pó da argila Mg ₂ Al com a argila após processo de adsorção (Mg ₂ Al-OH-glifosato).	59
Figura 18: Representação da região interlamelar do sólido formado após a etapa de adsorção indicando a intercalação do ânion hidróxido.....	60

Figura 19. Ampliação do espectro de FT-IR/ATR na região de 2000 – 400 cm ⁻¹ para o glifosato não adsorvido.....	61
Figura 20. Sobreposição dos espectros de FTIR/ATR dos sólidos Mg ₂ Al, Mg ₂ Alcal e Mg ₂ Al-OH-glifosato.....	62
Figura 21. Ampliação dos espectros de ¹³ C CP/MAS do glifosato não adsorvido e do glifosato adsorvido pelo sólido Mg ₂ Alcal.	64
Figura 22. Ampliação dos espectros de ³¹ P CP/MAS do glifosato adsorvido pelo sólido Mg ₂ Alcal e não adsorvido.	65
Figura 23. Comparação dos difratogramas de raios X dos sólidos sintetizados pelos métodos: direto (HDL1-gli) e reconstrução (HDL2-gli).	67
Figura 24. Representação do espaçamento da região interlamelar dos sólidos sintetizados pelos métodos: direto (HDL1-gli) e reconstrução (HDL2-gli).	69
Figura 25. Espectros completos de FT-IR/ATR dos sólidos sintetizados pelos métodos direto (HDL1-gli) e reconstrução (HDL2-gli).	69
Figura 26. Ampliação dos espectros de FT-IR/ATR na faixa de 2000 – 500 cm ⁻¹ do: (a) glifosato não intercalado, (b) sólido obtido por reconstrução (HDL2-gli) e (c) sólido obtido pelo método direto (HDL1-gli).	70
Figura 27. Comparação dos espectros de RMN de ³¹ P CP/MAS experimentais e simulados dos sólidos obtidos pela rota direta (HDL1-gli) e pelo método de reconstrução (HD2-gli) com o glifosato livre.....	72
Figura 28. Comparação dos espectros de RMN de ¹³ C CP/MAS experimentais e simulados dos compostos híbridos HDL1-gli e HDL2-gli com o espectro experimental do glifosato não intercalado.....	74
Figura 29. Gráfico comparando a liberação do glifosato em meio aquoso a partir do composto híbrido HDL2-gli em função do pH do meio.....	75
Figura 30. Gráfico comparativo da liberação de glifosato na presença de solução de diferentes ânions na concentração de 5 x 10 ⁻³ M e pH 6.....	77
Figura 31. Gráfico apresentando a liberação do glifosato em função da concentração do ânion carbonato no meio.....	79
Figura 32. Esquema apresentando o encapsulamento do glifosato em HDL contendo ânions carbonato nas regiões de borda.	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Consumo (em toneladas) de glifosato no Brasil entre os anos de 2014 a 2018.	4
Tabela 2. Raios iônicos de alguns cátions que apresentam maior interação com glifosato.	8
Tabela 3. Combinações de cátions conhecidas para a formação de HDLs.	13
Tabela 4. Valores de espaçamento basal típicos para alguns HDLs de Mg-Al.	14
Tabela 5. Alguns estudos presentes na literatura para a adsorção de herbicidas comumente usados no Brasil.	22
Tabela 6. Alguns estudos presentes na literatura sobre a liberação dos pesticidas mais usados no Brasil e no mundo.	24
Tabela 7. Reagentes utilizados para o desenvolvimento do trabalho.	28
Tabela 8. Distâncias interplanares (d_{hkl}) e 2θ ($\lambda= 1,54 \text{ \AA}$) para o HDL Mg ₂ Al, obtidos por meio dos dados de difração de raios-X.	40
Tabela 9. Características texturais dos materiais não calcinado Mg ₂ Al e calcinado Mg ₂ Alcal	45
Tabela 10. Valores de deslocamento químico isotrópico (δ_{iso}), constantes quadrupolares (C_Q) e percentual de contribuição média (%) de cada região no sinal de RMN.	49
Tabela 11. Parâmetros obtidos das isotermas obtidos pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para a adsorção do glifosato em diferentes temperaturas.....	54
Tabela 12. Adsorção do glifosato por diferentes materiais.	56
Tabela 13. Parâmetros termodinâmicos para a adsorção do glifosato pela argila Mg ₂ Alcal.	56
Tabela 14. Vibrações representativas da molécula de glifosato e suas principais atribuições.	62
Tabela 15. Percentual dos metais e de glifosato presentes nos sólidos sintetizados pelo método direto e por reconstrução.	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATR	Reflectância Total Atenuada
BET	Brunauer Emmet Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CP	Polarização Cruzada
CP/MAS	Polarização cruzada com rotação em torno do ângulo mágico
DAD	Detector de Arranjo de Diodos
DRX	Difração de raios X
HDL	Hidróxido Duplo Lamelar
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente
MAS	Rotação em torno do ângulo mágico
MCPA	Ácido (4-cloro-2-metilfenoxi)acético
ODL	Óxido Duplo Lamelar
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
UV/VIS	Ultravioleta Visível
V_p	Volume de poro
δ_{iso}	Deslocamento químico isotrópico

TRABALHOS PUBLICADOS

Eventos Acadêmicos

XIX Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, VI Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry, VII Brazilian Meeting on Rare Earths. Study of the release kinetics of glyphosate from hybrid matrices in aqueous solutions CO_3^{2-} , HCO_3^- and NO_3^- . 2018.

V Reunião anual sobre argilas aplicadas. Estudo da formação de HDL-glifosato por RMN de sólidos. 2019.

V Reunião anual sobre argilas aplicadas. Hidróxidos duplos contendo glifosato: avaliação da composição de fases. 2019.

20th International Symposium on Intercalation Compounds –ISIC-2019. A comparative structural study of different synthetic routes to LDH glyphosate materials. 2019

Resumos

TOMASO, P.; HOTTES, E. ; CARDOSO, C. M.; HERBST, M. H. Observações críticas sobre a quantificação de glifosato pelo método colorimétrico do púrpura de Ruhemann. In: 41ª REUNIÃO ANUAL DA SBQ, 2018, Foz do Iguaçu. REUNIÃO ANUAL DA SBQ - Construindo o amanhã.

HOTTES, E.; CASTRO, R. N. ; HERBST, M. H. Hidróxidos duplos lamelares contendo glifosato: avaliação da composição de fases utilizando espectroscopia no infravermelho e drx.. in: v reunião sobre argilas aplicadas, 2019, Franca. argilominerais e nanocompósitos: o presente, o passado e futuras aplicações, 2019.

HOTTES, E.; CASTRO, R. N. ; GIL, R. A. S. S. ; HERBST, M. H. . Estudo da formação de hdl-glifosato por rmn de sólidos. In: V REUNIÃO SOBRE ARGILAS

APLICADAS, 2019, Franca. argilominerais e nanocompósitos: o presente, o passado e futuras aplicações, 2019.

Artigos Publicados

HOTTES, EMANOEL; BAUERFELDT, GLAUCO FAVILLA; HERBST, MARCELO HAWRYLAK; CASTRO, ROSANE NORA ; GIL, ROSANE AGUIAR DA SILVA SAN. Rapid quantification of residual glyphosate in water treated with layered double hydroxides using liquid chromatography / quantificação rápida de glifosato residual em água tratada com hidróxidos duplos lamelares usando cromatografia líquida. Brazilian Journal of Development, v. 7, p. 20923-20938, 2021.

HOTTES, E.; SANTOS, C. R. G. R.; SOUZA, H. J. M.; LIMA, M. E. F.; CASTRO, R. N. Studies using HPLC-PDA in gabapentin N-derivatization reactions with 9-fluorenylmethyl chloroformate (FMOC-CL). Química Nova, p 1-4, 2021.

Capítulo de Livro

HOTTES, E.; SANTOS, A. M. ; CARDOSO, C. M. ; CASTRO, R. N. ; HERBST, M. H. . Slow release of glyphosate from LDH-glyphosate hybrid compounds in aqueous solutions of different anions. Glyphosate, chemistry, uses and safety concerns.. Slow release of glyphosate from LDH-glyphosate hybrid compounds in aqueous solutions of different anions. Glyphosate, chemistry, uses and safety concerns. 1ºed.Nova Iorque: NOVA, 2018, v., p. 39-68.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 O glifosato	3
2.1.1 Propriedades físico-químicas do glifosato.....	4
2.1.2 Mobilidade do glifosato no solo e na água.....	7
2.1.3 Efeito do glifosato nas plantas.....	8
2.1.4 Riscos para a saúde.....	9
2.1.5 Legislação para o glifosato	10
2.2 Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs).....	10
2.2.1 Estrutura dos HDLs	11
2.2.2 Natureza do cátion metálico e do ânion.....	12
2.2.3 Algumas propriedades dos HDLs.....	14
2.2.4 Métodos de preparo dos HDLs	17
2.2.5 Aplicações gerais dos HDLs.....	20
2.2.6 HDLs como agentes de adsorção de poluentes	20
2.2.7 HDLs como agentes de liberação lenta	22
3 OBJETIVOS	25
4 JUSTIFICATIVA	27
5 MATERIAIS E MÉTODOS	28
5.1 Materiais	28
5.1.1 Reagentes.....	28
5.1.2. Equipamentos usados na caracterização e análises	28
5.2 Metodologias	31
5.2.1 Síntese do HDL no sistema Mg_2Al contendo ânion carbonato e do seu respectivo ODL.	31

5.2.2 Obtenção do glifosato a partir do herbicida comercial Roundup	32
5.2.3 Quantificação do glifosato.....	33
5.2.4 Determinação do percentual de glifosato residual e adsorvido nos ensaios de adsorção	33
5.2.5 Isotermas de adsorção.....	34
5.2.6 Cinética de adsorção.....	36
5.2.7 Estudo termodinâmico de adsorção	36
5.2.8 Efeito da concentração de diferentes ânions na adsorção do glifosato.....	37
5.2.9 Síntese dos HDLs no sistema Mg-Al (2:1) contendo glifosato intercalado ..	38
5.2.10 Estudo da liberação de glifosato em meio aquoso em função do pH e da presença de diferentes ânions	38
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
6.1 Caracterização do HDL Mg ₂ Al e do Mg ₂ Alcal	39
6.1.1 DRX de pó do HDL Mg ₂ Al e do ODL Mg ₂ Alcal	39
6.1.2 FT-IR/ATR do HDL Mg ₂ Al e do ODL Mg ₂ Alcal	42
6.1.3 Análise de área de superfície (BET) do HDL Mg ₂ Al e do ODL Mg ₂ Alcal ..	45
6.1.4 Espectroscopia de RMN de sólidos de ²⁷ Al do HDL Mg ₂ Al e do sólido calcinado Mg ₂ Alcal	47
6.2 Adsorção de glifosato em meio aquoso usando Mg ₂ Alcal obtido a partir do HDL Mg ₂ Al: estudo de equilíbrio, cinético, termodinâmico e de mecanismo de interação com a fase sólida.....	50
6.2.1 Seleção do pH de trabalho	50
6.2.2 Cinética de adsorção.....	51
6.2.3 Equilíbrio de adsorção	53
6.2.4 Efeito da temperatura na adsorção do glifosato	56
6.2.5 Efeito da concentração de diferentes ânions na adsorção do glifosato em solução	57
6.2.6 Mecanismo de interação do glifosato com o sólido Mg ₂ Alcal.....	59

6.3 Caracterização dos HDLs contendo glifosato intercalado.....	66
6.3.1 Síntese dos compostos híbridos.....	66
6.3.2 Difração de raios X de pó dos sólidos HDL1-gli e HDL2-gli.....	67
6.3.3 FT-IR/ATR dos sólidos HDL1-gli e HDL2-gli.....	69
6.3.4. Experimentos de RMN de ¹³ C CP/MAS e ³¹ P CP/MAS dos compostos híbridos HDL1-gli e HDL2-gli.....	71
6.3.5 Estudo de liberação de glifosato a partir do material híbrido HDL2-gli.....	74
7 CONCLUSÕES.....	80
8 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	83
9 REFERÊNCIAS	84
10 APÊNDICE 1: FIGURAS COMPLEMENTARES.....	105

1 INTRODUÇÃO

A rápida expansão da população mundial nas últimas décadas tem contribuído para um constante aumento na demanda por alimentos. De acordo com dados da FAO (Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura), em 2050 seremos mais de 9 bilhões de pessoas sobre a Terra. Para que esta demanda contínua e crescente por alimentos seja atendida, será preciso aumentar a produção mundial em torno de 70 %. Conseqüentemente, se faz necessário um aumento também nas áreas de cultivo, o que acaba por ser um fator limitante, visto que, muitos países não possuem área para promover essa expansão.

Os avanços científicos e tecnológicos têm contribuído fortemente para um maior aumento na produtividade por área cultivada, permitindo em âmbito global que a produtividade atenda as necessidades de consumo. Sendo assim, as inovações constantes desempenham um papel essencial para garantir que as gerações futuras possam ter acesso a alimento. Dentro deste contexto tecnológico, os pesticidas são um importante aliado no processo produtivo.

Os pesticidas são compostos químicos que visam prevenir, exterminar, controlar ou inibir a ação de organismos que venham provocar danos materiais e econômicos às lavouras. Os pesticidas são classificados e agrupados de acordo com seu alvo e mecanismo de ação, por exemplo: herbicidas, fungicidas, acaricidas. E estes por sua vez podem ser subdivididos, como é o caso dos herbicidas, que podem ser classificados em organofosforados, clorados, piridínicos, entre outros.

O uso massivo e constante de pesticidas durante décadas resultou na sua presença no meio ambiente na forma de contaminante sub-letal, comprometendo a integridade do solo e corpos hídricos, além de causar danos aos ecossistemas próximos às regiões de onde são aplicados e a saúde humana. Dentre os diversos pesticidas utilizados ao redor do mundo, o glifosato encontra-se em uma posição de destaque, uma vez que ocupa o primeiro lugar no ranking de herbicidas mais usados em diversos países. Sendo amplamente utilizado na agricultura brasileira, os problemas recorrentes ao seu acúmulo e também de seus produtos de degradação têm sido cada vez mais comuns. Em virtude disso, diversos estudos vêm sendo realizados ao redor do mundo no sentido de encontrar alternativas para o seu uso de forma menos danosa ao meio

ambiente e ao ser humano, visto que o glifosato também tem sido associado à presença de diversas comorbidades.

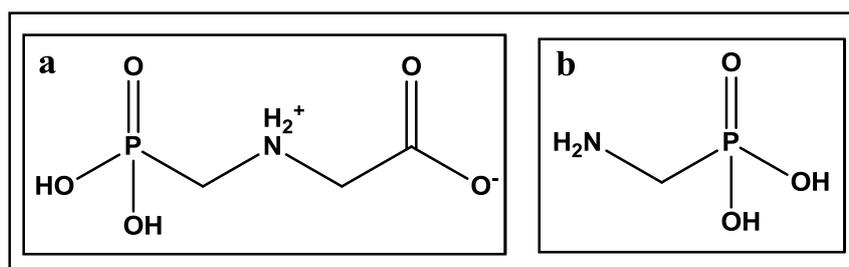
Nesse sentido, os hidróxidos duplos lamelares surgem com uma promissora alternativa tanto para o processo de remoção do glifosato na forma de contaminante em efluentes, como também na forma de uma matriz com potencial ação de liberação lenta de glifosato no meio. Portanto, os objetivos deste trabalho foram investigar o equilíbrio e cinética de adsorção de glifosato em meio aquoso utilizando óxido duplo lamelar no sistema Mg-Al (2:1), verificar o efeito de diferentes ânions em solução na adsorção, estudar o mecanismo de interação glifosato/adsorvente, sintetizar o composto híbrido no sistema Mg-Al-glifosato utilizando método de co-precipitação e reconstrução, investigar o efeito da variação do pH e concentração de diferentes ânions na liberação do glifosato a partir do composto híbrido.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 O glifosato

O glifosato (N-fosfometil glicina), cuja estrutura química está na figura 1, foi inicialmente sintetizado em 1964 com a proposta de ser um potencial quelante industrial e, o seu uso como agente de controle agrícola só se deu na década de 1970. Este composto pertence à família dos organofosforados e apresenta em solução comportamento zwitteriônico típico dos aminoácidos. O termo glifosato se aplica na designação do ácido e também de seus sais, visto que eles são equivalentes biologicamente (AMARANTE JUNIOR, SANOS, *et al.*, 2002).

Figura 1. Estrutura do: (a) glifosato na forma de zwitterion e (b) ácido aminometilfosfônico (AMPA)



Fonte: Adaptado de AMARANTE JUNIOR, SANTOS, *et al.*, 2002.

O glifosato é o princípio ativo do Roundup, um importante herbicida sistêmico, pós-emergente, não seletivo e de amplo espectro de ação produzido pela empresa Monsanto, incorporada completamente a multinacional Bayer no ano de 2018. Entre os anos de 2014 e 2018, o glifosato foi o ativo mais comercializado no Brasil, correspondendo a 35 % do total dos defensivos agrícolas, o que representa mais de 940 mil toneladas (IBAMA, 2020). A tabela 1 apresenta os dados de consumo do glifosato no período de 2014 – 2018 e como pode ser observado, o consumo do Brasil corresponde a um grande percentual do total de todos os produtos aplicados, o que torna de longe o glifosato o pesticida mais utilizado em território nacional.

O alto consumo de glifosato torna sua presença em diversos sistemas cada vez maior. Certamente, o seu acúmulo no meio, na forma de glifosato não degradado ou de seus produtos de degradação, geram grandes danos ao meio ambiente, como a contaminação de solo e afluentes e também a saúde do homem. A dinâmica do

glifosato, seja no solo ou na água, depende em grande parte de suas propriedades físico-químicas (VALLE, MELLO, *et al.*, 2019).

Tabela 1. Consumo (em toneladas) de glifosato no Brasil entre os anos de 2014 a 2018.

Ano	Consumo de glifosato (toneladas)	Consumo total de herbicidas (toneladas)	Consumo de glifosato (%)
2014	194.877,84	508.556,84	38,3
2015	194.939,60	521.525,40	37,4
2016	185.602,22	541.861,09	34,3
2017	173.150,75	539.944,95	32,1
2018	195.056,025	549.280,44	35,5
Total	943.626,43	2.607.642,83	35,5

Fonte: (IBAMA, 2020).

2.1.1 Propriedades físico-químicas do glifosato

Cada composto químico apresentará propriedades físico-químicas específicas levando em consideração o número de átomos e a disposição desses na estrutura molecular. As propriedades físico-químicas são: solubilidade em água, pressão de vapor, coeficiente de partição, constantes de ionização. Em geral, estas propriedades são responsáveis pelo comportamento da substância no meio.

- Solubilidade em água

A solubilidade de um composto químico em água está relacionada com a concentração máxima da substância em sua forma pura que pode ser dissolvida em uma determinada massa de água a uma dada temperatura. Dentre os inúmeros fatores que podem influenciar a dinâmica de um pesticida no solo, a solubilidade em água é de extrema importância. De acordo com a literatura, os pesticidas altamente solúveis, exceto o glifosato, tendem a apresentar baixos coeficientes de sorção no solo e em sedimentos, devido à baixa afinidade com colóides do solo, em especial os orgânicos (PICCOLO, CELANO, *et al.*, 1994). Foi observado por Kawamoto e Urano (KAWAMOTO, URANO, 1989) em seu estudo envolvendo pesticidas organoclorados

que quanto maior for a solubilidade em água, menor será a afinidade do pesticida com o solo e seus componentes. No entanto, fatores como pH e tempo de degradação podem afetar a solubilidade do glifosato, favorecendo uma menor mobilidade deste e maior interação com componentes do solo, tais como óxidos metálicos e ácidos húmicos. De acordo com estudos presentes na literatura, o glifosato não se degrada rapidamente em água. Porém, a presença da microflora aquática é capaz de decompor o glifosato em ácido aminometilfosfônico (AMPA) (figura 1) e posteriormente degradá-lo em glicina e fosfato inorgânico (GIESY, DOBSON, *et al.*, 2000; LIU, MCLEAN, *et al.*, 1991).

Nas CNTP, o glifosato se apresenta na forma de sólido cristalino, com solubilidade em água de 12g/L a 25 °C. Já em solventes orgânicos comuns, como por exemplo, acetona, acetonitrila e etanol, a sua solubilidade é praticamente nula (AMARANTE JUNIOR, SANTOS, *et al.*, 2002)

- Pressão de vapor

A pressão de vapor de um pesticida é a tendência de volatilização em seu estado puro, estando diretamente associado com a temperatura. Em relação ao glifosato, a sua presença no ar como volatilizado é pouco provável, visto que os seus diferentes sais apresentam pressão de vapor insignificante, tornando diminutas as perdas para atmosfera. No entanto, gotículas contendo glifosato, oriundas do processo de aplicação, podem estar suspensas no ar e, provavelmente, é a explicação pela qual o glifosato pode ser detectado em águas pluviais (BATTAGLIN, KOLPIN, *et al.*, 2005; QUAGHEBEUR, SMET, *et al.*, 2004).

- Coeficiente de partição em *n*-octanol:água

O coeficiente de partição *n*-octanol:água (K_{ow}) é um parâmetro muito relevante para estudos que envolvem a dinâmica de moléculas orgânicas no meio ambiente. O coeficiente de partição está relacionado com alguns parâmetros, tais como: solubilidade em água, coeficiente de partição solo/água, bioconcentração para a vida aquática, dentre outros (DAI, JIN *et al.*, 1998; KAWAMOTO, URANO, 1989).

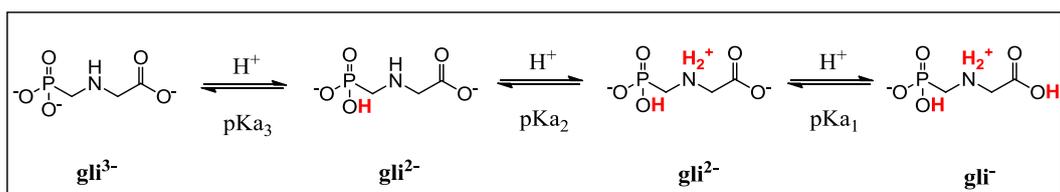
A dinâmica do pesticida no solo vai depender, além de outros fatores, das suas propriedades lipofílicas e hidrofílicas e, este equilíbrio é normalmente estimado a partir do K_{ow} . Pesticidas com valores de $K_{ow} > 4,0$ tendem a acumular-se em materiais

lipídicos, por consequência na fração orgânica do solo. Já pesticidas com $K_{ow} < 1,0$ são mais hidrofílicos e tendem a preferir a porção aquosa, sendo de baixa sorção no solo. O glifosato apresenta coeficiente de partição igual a 0,0017 (PRATA, 2002), logo tem características mais hidrossolúveis em água.

- Constante de ionização

Os estudos sobre as constantes de ionização do glifosato foram realizados de forma teórica por Peixoto e colaboradores (PEIXOTO, BAUERFELDT, *et al.*, 2015) e posteriormente confirmados experimentalmente por Liu e colaboradores (LIU, DONG *et al.*, 2016), indicando que o glifosato pode se apresentar, basicamente, como quatro estruturas distintas: completamente protonado e nas formas aniônicas gli^- , gli^{2-} e gli^{3-} , conforme apresentado na figura 2. O percentual existente de cada estrutura vai variar de acordo com a faixa de pH, sendo assim, estruturas majoritárias somente são esperadas em valores exatos de pH de transição, ou seja, dentro de uma faixa de pH a proporção entre as diferentes estruturas vai aumentar ou diminuir à medida que o valor de pH se afaste ou se aproxime do pH de transição onde prevalece uma estrutura única. Por exemplo, no valor de pH entre 7 – 8, observado para a maioria das soluções bioquímicas, águas subterrâneas e superficiais não submetidas a tratamento químico, a espécie dominante será a gli^{2-} . Já para valores de pH iguais ou superiores a 10 a estrutura gli^{3-} tenderá a ser predominante. Uma desvantagem ao se trabalhar dentro de faixas de pH é que os dados termodinâmicos refletem o comportamento de um grupo de estruturas e não apenas de uma majoritária. Já ao se trabalhar em valores de pH definidos, onde a coexistência de diferentes estruturas é mínima, há uma melhor compreensão dos aspectos cinéticos, termodinâmicos e de equilíbrios envolvidos no estudo.

Figura 2. Estruturas químicas do glifosato em função do pKa.



Fonte: (Adaptada de LIU, DONG, *et al.*, 2016; PEIXOTO, BAUERFELDT, *et al.*, 2015).

2.1.2 Mobilidade do glifosato no solo e na água

O solo é uma matriz complexa, constituída por minerais, matéria orgânica, diversos microrganismos e água. Suas propriedades podem ser modificadas de acordo com alterações em qualquer um dos componentes (TONI, SANTANA, *et al.*, 2006). Segundo Prata e colaboradores (PRATA, LAVORENTI, *et al.*, 2000) a alta capacidade de sorção de glifosato no solo se dá por diferentes vias, tais como: troca de ligantes com óxidos, ligações de hidrogênio e interações com ácidos húmicos.

A capacidade de sorção de uma molécula no solo é inversamente proporcional a sua solubilidade em água, ou seja, quanto menor for a solubilidade, maior será o potencial de sorção da molécula pelo solo. No entanto, o glifosato não segue essa regra, visto que é um composto solúvel em água e fortemente adsorvido pelo solo. Além das vias de interação glifosato-solo acima mencionadas, outros mecanismos podem corroborar para a fixação do glifosato, como a possibilidade de interações de van der Waals e formação de ligações covalentes com diferentes átomos metálicos levando a formação de complexos (PRATA, LAVORENTI, *et al.*, 2000).

Estudos realizados por Sprankle e colaboradores (SPRANKLE, MEGGIT *et al.*, 1975) envolvendo a adsorção de glifosato por bentonita, ilita, caulinita, hidróxidos de ferro e alumínio, indicaram inicialmente que este processo estava associado a capacidade de troca catiônica destas argilas e também de hidróxidos. Eles esperavam, por exemplo, que a bentonita, por apresentar maior coeficiente de troca catiônica (CTC) que os demais minerais citados, apresentaria maior capacidade de adsorção. No entanto, notou-se que caulinita e a ilita mostraram maior potencial adsorptivo. Desta forma concluíram que o glifosato estaria ligado aos átomos metálicos de ferro (no caso da caulinita) presentes nas estruturas dos minerais.

A capacidade complexante com metais presentes no solo pode levar a inativação do glifosato. Hensley e colaboradores (HENSLEY, BEUERMAN *et al.*, 1978) verificaram que o potencial de complexação está associada ao tamanho do raio catiônico, fatores termodinâmicos e de equilíbrio. A tabela 2 apresenta os raios iônicos para alguns cátions metálicos. Os estudos apontaram que a maior eficiência complexante e de inativação do glifosato no solo eram obtidas para compostos formados com Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} e Mg^{2+} .

Tabela 2. Raios iônicos de alguns cátions que apresentam maior interação com glifosato.

Íon metálico	Raio catiônico (Å)
Al ³⁺	0,51
Fe ³⁺	0,64
Fe ²⁺	0,74
Mg ²⁺	0,78
Mn ²⁺	0,80
Na ⁺	0,97
Ca ²⁺	0,99
K ⁺	1,33
NH ₄ ⁺	1,43

Fonte: (HENSLEY, BEUERMAN *et al.*, 1978; BOHN, MCNEAL *et al.*, 1979).

Prata e colaboradores (PRATA, LAVORENTI, *et al.*, 2000) também observaram que a adsorção do glifosato por solos não é diretamente afetada pela presença ou não de matéria orgânica. No entanto, perceberam que não ocorreu dessorção do glifosato após lixiviação do solo, ficando o glifosato retido em sua maior parte como resíduos ligados com a fração mineral contendo Fe³⁺ e Al³⁺.

A interação do glifosato com ácidos húmicos presentes no solo foi estudada por Piccolo e colaboradores (PICCOLO, CELANO, *et al.*, 1996). Eles observaram que a matéria orgânica apresentava a capacidade de adsorver grandes quantidades de glifosato devido a interações como ligações de hidrogênio. Contudo, foi constatado que diferente do que ocorre com os minerais, os ácidos húmicos podem facilmente dessorver o glifosato retido devido ao rompimento dessas ligações.

2.1.3 Efeito do glifosato nas plantas

O glifosato possui um mecanismo de ação muito particular dentre os herbicidas, pois é o único capaz de inibir com eficácia a ação da enzima 5-enolpiruvil-chiquimato-3-fosfato-sintase (EPSPs), responsável por catalisar a condensação do ácido chiquímico e fosfatenol piruvato, impedindo a biossíntese de triptofano, fenilalanina e tirosina, aminoácidos indispensáveis para o desenvolvimento e manutenção das atividades da planta (PLINE-SRNIC, 2006).

Após a aplicação ocorre uma rápida translocação do glifosato, das folhas da planta até a raiz, rizomas e a regiões meristemáticas apicais culminando na completa destruição das plantas daninhas, sendo esta movimentação realizada através do floema. De acordo com estudos observados na literatura, foi sugerido que a alta mobilidade do glifosato no floema pode se dar devido às repulsões eletrostáticas entre as cargas negativas da parede celular e da plasmalema com o glifosato na forma de ânion (HADERLIE, SLIFE, *et al.*, 1978; MONQUERO, CHRISTOFFOLETI, *et al.*, 2004).

Os sintomas mais proeminentes resultantes da ação do glifosato são a clorose foliar seguida de necrose, fator que culmina na morte da planta. A clorose é caracterizada como uma condição na qual as folhas da planta tratada com glifosato não possuem mais a capacidade de promover a biossíntese da clorofila. Como resultado, as folhas tendem a ficar amarelo-esverdeadas e em seguida, no estágio mais avançado adquirem a coloração amarelo pálido e secam. Além desses sintomas, são também comuns o enrugamento e má formação de folhas, necrose meristemática e também de rizomas e estolões (DE LIMA FILHO, 2020).

2.1.4 Riscos para a saúde

Diversos estudos ao redor do mundo têm sido realizados objetivando avaliar os danos do glifosato à saúde humana. A exposição crônica ao glifosato está associada a diferentes comorbidades, tais como: déficit de atenção/transtorno hiperativo (TDAH), colite, diabetes, doenças cardíacas, inflamações intestinais, esclerose múltipla, obesidade, depressão, doença de Alzheimer (SAMSEL, SENEFF, 2013a), autismo (BEECHAM, SENEFF, 2015), defeitos congênitos (PAGANELLI, GNAZZO, *et al.*, 2010), câncer de cérebro e de mama (SHIM, MLYNAREK, *et al.*, 2009), doença celíaca e intolerância ao glúten (SAMSEL, SENEFF, 2013b), doença renal crônica (JAYASUMANA, GUNATILAKE, *et al.*, 2014), alergias (SLAGER, SIMPSON *et al.*, 2010; HERAS-MENDEZA, CASADO-FARIÑAS, *et al.*, 2008), dentre outras moléstias.

2.1.5 Legislação para o glifosato

As leis brasileiras são em geral mais flexíveis com relação à tolerância de componentes agrotóxicos em água se comparadas com as europeias, por exemplo. Isso ocorre devido ao fato do Brasil historicamente manter uma característica de país agroexportador. Desde a década de 2000, o Brasil revezando com os Estados Unidos, são os maiores consumidores de agrotóxicos no mundo, consumindo cerca de 20 % da produção mundial desses produtos. O mais surpreendente é que no Brasil grande quantidade dessas substâncias tóxicas são livremente permitidas, sendo que em alguns casos, não há, por parte de órgãos competentes, o acompanhamento técnico que designe as condições de utilização, favorecendo assim o aumento da contaminação do solo e principalmente de lençóis aquáticos (BOMBARDI, 2011, 2017).

Dentro de um padrão de potabilidade, existe uma quantidade máxima permitida da presença de agrotóxicos e, essa quantidade varia de defensivo para defensivo e de país para país. Em relação ao glifosato, a legislação europeia permite um total de apenas 0,1 µg/L dessa substância em água destinada ao consumo humano (BOMBARDI, 2017). De acordo com a USEPA, órgão controlador norte-americano, a quantidade permitida de glifosato dentro dos padrões de potabilidade da água é de 700 µg/L. No Brasil, a legislação atual considera como seguro ao ser humano a presença de até 500 µg/L de glifosato (ANVISA). Observa-se por meio da comparação entre os valores, que segundo a legislação brasileira, estamos consumindo glifosato em uma proporção 5000 vezes superior à dos europeus. Muito embora, as leis brasileiras sejam brandas e pouco exigentes, as autoridades públicas tendem a empurrar a responsabilidade da poluição para os agricultores, argumentando que os mesmos não respeitam os limites de aplicação ou promovem aplicações indevidas (MORAES, 2019).

2.2 Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs)

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são uma classe de minerais conhecidos há mais de 150 anos, sendo a hidrotalcita, cuja fórmula química é $[Mg_6Al_2(OH)_{16}][CO_3 \cdot 4H_2O]$, o primeiro membro do grupo a ser estudado. De forma geral, os HDLs integram a família das argilas aniônicas e são raramente encontrados na natureza, estando sua origem associada a formações metamórficas. No entanto, podem

ser facilmente sintetizados em laboratório (CREPALDI, VALIM, 1998; DE ROY 1998).

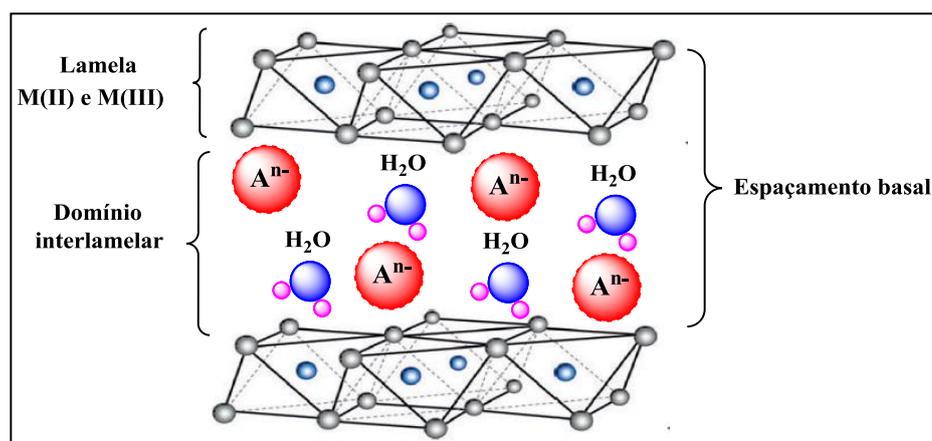
A expressão “argila aniônica” é normalmente utilizada para designar os HDLs sintéticos ou naturais contendo ânions no domínio interlamelar. No entanto, o nome hidróxido duplo lamelar tem sido adotado há algumas décadas e faz referência a argilas contendo dois cátions em sua estrutura lamelar. Historicamente os hidróxidos duplos lamelares foram sintetizados pela primeira vez por Feitknetcht na década de 1930 (CREPALDI, VALIM, 1998).

O método de síntese era baseado na precipitação controlada de soluções aquosas contendo cátions metálicos utilizando uma solução alcalina (CREPALDI, VALIM, 1998).

2.2.1 Estrutura dos HDLs

Estruturalmente, os HDLs são constituídos por folhas denominadas lamelas que possuem espessura nanométrica e similar a da brucita, com a diferença de que alguns sítios octaédricos ocupados pelo cátion Mg^{2+} passam a dar lugar para cátions trivalentes, como por exemplo, o Al^{3+} . Essa substituição gera uma densidade de carga líquida positiva nas lamelas, que são estabilizadas por ânions orgânicos e inorgânicos, além de moléculas de água, gerando uma estrutura em camadas conforme apresentado na figura 3. A fórmula geral dos HDLs é representada por $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} (A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, onde M^{2+} e M^{3+} correspondem respectivamente aos cátions di e trivalentes e A^{n-} representa o ânion presente na região interlamelar (SOTILES, BAIKA, *et al* 2019; DE ROY, 1998).

Figura 3. Estrutura do hidróxido duplo lamelar.



Fonte: (Adaptado de JULANTI, WARDANI, *et al.*, 2017)

2.2.2 Natureza do cátion metálico e do ânion

Vários tipos de HDLs contendo as mais diversas combinações de cátions M^{2+} e M^{3+} vêm sendo estudados. Os cátions divalentes mais usados nas sínteses de HDLs são Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} e Fe^{2+} . Já os cátions trivalentes mais comuns são Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} . Os cátions escolhidos para compor o HDL devem apresentar valores de raios iônicos semelhantes e coordenação octaédrica (DE ROY, 1998; JULANTI, WARDANI, *et al.*, 2017; CHUBAR, GILMOUR, *et al.*, 2017).

Nas sínteses dos HDLs a razão entre os cátions divalentes e trivalentes pode variar de 1 a 6 correspondendo a uma faixa e x de $0,15 \leq x \leq 0,5$, onde $x = (M^{3+}/M^{2+}+M^{3+})$. A razão entre os cátions M^{2+} e M^{3+} será determinante para a densidade de carga lamelar e, por consequência influenciará nas propriedades de cristalinidade, quantidade de ânions presentes no domínio interlamelar e na capacidade de troca aniônica (DE ROY, 1998). De acordo com a literatura, HDLs puros são obtidos somente quando $0,20 \leq x \leq 0,34$. Quando o valor de x é superior ao observado nesta faixa, ocorre um aumento no número de sítios de Al octaédricos vizinhos, levando a formação de $Al(OH)_3$. Por outro lado, valores muito pequenos de x conduzem a um aumento no número de sítios de Mg octaédricos vizinhos, ocasionando a formação de $Mg(OH)_2$ (VACCARI, 1998). A tabela 3 apresenta as possíveis combinações entre cátions di e trivalentes para síntese de HDLs.

Tabela 3. Combinações de cátions conhecidas para a formação de HDLs.

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

Fonte: (DE ROY, 1998).

Já com relação à natureza do ânion não existem restrições, ou seja, qualquer ânion orgânico ou inorgânico pode compensar a densidade de carga da lamela. No entanto, é importante ressaltar que em uma síntese, o ânion de interesse pode influenciar na cristalinidade do material obtido. A literatura reporta a intercalação de uma grande variedade de espécies aniônicas a depender da finalidade do material, dentre os quais podemos mencionar os haletos (Br^- , Cl^- , I^- , F^-) (CONSTANTINO, VIVANI, *et al.*, 2014), oxiânions (CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , etc.) (GOH, LIM, *et al.*, 2008), polioximetallatos, ânions orgânicos (organofosforados, clorados, piridínicos), polímeros aniônicos (poli(acrilato) e poli(acrilonitrila)), biomoléculas (ATP, peptídeos) (MISHA, DASH, *et al.*, 2018).

No preparo de um HDL deve-se levar em consideração a capacidade de estabilização da estrutura lamelar que o ânion de interesse pode proporcionar. Quanto maior for essa capacidade de estabilização, mais facilmente o HDL será formado. Para os ânions inorgânicos simples, a literatura reporta a seguinte sequência (capacidade de estabilização) (DE ROY, 1998):



A estrutura do HDL é fortemente influenciada pela carga, tamanho, geometria e orientação dos ânions intercalados, determinado assim à espessura do domínio interlamelar, como pode ser observado na tabela 4.

Tabela 4. Valores de espaçamento basal típicos para alguns HDLs de Mg-Al.

Ânion	Espaçamento basal (Å)
OH ⁻	7,50
CO ₃ ²⁻	7,65
F ⁻	7,66
Cl ⁻	7,86
Br ⁻	7,95
I ⁻	8,16
NO ₃ ⁻	8,79
SO ₄ ²⁻	8,58
ClO ₄ ⁻	7,92

Fonte: (DE ROY, 1998)

Além de ânions, no domínio interlamelar é observada a presença de moléculas de água que podem ser de dois tipos: águas de hidratação ou intrínseca e águas adsorvidas entre os cristalitos, também chamadas de extrínsecas. As moléculas de água intrínsecas compõem a estrutura dos HDLs. Já as moléculas de água extrínsecas são dependentes da umidade presente no sólido e da atmosfera de contato. O estado de hidratação total do sólido é dado pelo somatório das moléculas de água intrínsecas e extrínsecas (DE ROY, 1998; VACCARI, 1998; CHUBAR, GILMOUR, *et al.*, 2017).

2.2.3 Algumas propriedades dos HDLs

- Área superficial e porosidade

A área de superfície é uma importante propriedade nos HDLs, pois interfere diretamente na sua aplicabilidade como adsorvente e catalisador. De acordo com a literatura, a área superficial destes materiais encontra-se normalmente numa faixa de 50 a 200 m².g⁻¹, variando de acordo com a metodologia de síntese aplicada. Além do método de síntese escolhido, outros fatores podem influenciar no aumento ou diminuição dessa área. Por exemplo, a área superficial pode ser aumentada submetendo o material a tratamento térmico em temperaturas na faixa de 450 °C - 550 °C. No entanto, o aumento da área dependerá não apenas da temperatura aplicada, mas também

do tipo de ânion intercalado no HDL. Ânions como o carbonato estabilizam fortemente o HDL devido a sua razão carga/raio e também geometria. Sendo assim, para remover satisfatoriamente esse ânion e assim criar novos sítios no material, temperaturas altas e tempos longos de tratamento térmico serão necessários (CREPALDI, VALIM, 1998).

- Estabilidade térmica

Uma propriedade importante nos HDLs é a estabilidade térmica, principalmente em materiais híbridos, visto que esta influenciará na aplicação do material. A decomposição térmica de um HDL pode ser descrita em função de quatro etapas básicas (CREPALDI & VALIM, 1998):

- a. Perda de moléculas de água fisissorvidas a superfície dos cristalitos, que ocorre geralmente em temperaturas em torno de 100 °C;
- b. Perda de moléculas de água presentes na região interlamelar, que ocorre na faixa de temperatura entre 100 e 200 °C;
- c. Processo de decomposição parcial ou total dos grupos hidroxilas por condensação com formação de molécula de água, que ocorre geralmente entre 300 e 500 °C;e
- d. Decomposição do ânion interlamelar, cuja temperatura de decomposição dependerá de fatores como a natureza do ânion, cristalinidade do material e a razão entre os cátions di e trivalentes.

O tratamento térmico de um HDL no sistema M^{2+}/M^{3+} em temperaturas superiores a 800 °C e atmosfera oxidante ocasiona a formação da fase de óxidos mistos do tipo espinélio ($M^{2+}(M^{3+})_2O_4$) juntamente com a fase tipo periclásio $M^{2+}O$. Óxidos de espinélio são uma importante classe de materiais cerâmicos que apresentam propriedades diversas, tais como: mecânicas, ópticas, magnéticas e elétricas. Tais propriedades permitem sua aplicação em vários segmentos tecnológicos (JEONG, LEE, *et al.*, 2020).

- Efeito memória

O efeito memória é uma propriedade importante nos HDLs, pois permite uma maior aplicabilidade destes materiais em áreas diversas, como catálise, meio ambiente e síntese direta ou indireta de novos materiais. A propriedade de efeito memória surge nos HDLs quando estes são submetidos a tratamento térmico em temperatura na faixa de 400 a 550 °C. Nessa faixa de temperatura ocorre um colapso da estrutura do HDL ocasionado pela perda de moléculas de água, desidroxilação das lamelas e decomposição total ou parcial da estrutura dependendo do ânion hospedeiro. Desta forma, ocorre a formação dos óxidos mistos dos metais presentes e um expressivo aumento na área superficial do sólido (MASCOLO, MASCOLO, 2015; JULIANTI, WARDANI, *et al.*, 2017).

O efeito memória implica em uma reversibilidade, onde o HDL de partida pode ser regenerado através da hidrólise do óxido em contato com meio aquoso contendo ou não um ânion de interesse. Um fator importante que influencia no efeito memória é a temperatura, visto que tratamentos térmicos com temperaturas superiores a faixa acima mencionada implica na formação do espinélio e na cristalização do óxido do metal divalente afetando a perda da capacidade regenerativa (CREPALDI, VALIM, 1998; JULIANTE, WARDANI, *et al* 2017, MASCOLO, MASCOLO, 2015).

- Capacidade de troca aniônica

A capacidade de troca aniônica dos HDLs está relacionada com a mobilidade dos ânions no domínio interlamelar. Esta capacidade é influenciada basicamente por quatro fatores: razão e a natureza dos cátions metálicos; natureza dos ânions residentes na região interlamelar; capacidade do ânion em estabilizar as lamelas do HDL e cristalinidade dos materiais. Para um HDL, a quantidade de cátions trivalentes ou de maior valência presentes na estrutura lamelar podem afetar a dinâmica de troca aniônica (MIYATA, 1983; LEROUX, BESSE, 2001).

2.2.4 Métodos de preparo dos HDLs

A literatura reporta diferentes metodologias de síntese para a obtenção de HDLs. No entanto, isso não significa que a obtenção de um material puro seja uma tarefa simples. Dentre os métodos mais aplicados tem-se: sal-base ou co-precipitação direta, hidrólise de sais metálicos sustentada por ureia, síntese de HDLs a partir de precursores sólidos, sal-óxido, reconstrução utilizando efeito memória, troca aniônica, dentre outros (CHUBAR, GILMOUR, *et al.*, 2017; MISHA, DASH, *et al.*, 2018a; DE ROY, 1998).

- Método sal-base ou co-precipitação direta

A co-precipitação é o método de síntese de HDL mais antigo desenvolvido e apesar da diversidade de métodos existentes, continua sendo a metodologia mais adotada no preparo de HDLs. Essa abordagem sintética baseia-se na hidrólise direta de dois cátions metálicos (por exemplo, Mg^{2+} e Al^{3+}) por uma base forte em presença de um potencial ânion intercalante (MIYATA, 1975).

Desde sua criação por Miyata na década de 1970 até os dias atuais, a essência do método original foi mantida, mesmo com a implementação de adaptações e modificações durante os anos. Uma das diferenças no uso deste método é a variação do pH, pois as sínteses poderiam ser conduzidas com pH constante ou variável. A outra diferença está na concentração dos precursores, que podem ser diluídos ou concentrados. Contudo, ambas as variáveis pH e concentração vão influenciar nas características do produto final (MISHA, DASH, *et al.*, 2018a; MIYATA, 1975).

- Hidrólise de sais metálicos sustentada por ureia

A hidrólise de cátions metálicos sustentada pela decomposição da ureia trata-se de um processo mais brando e lento de formação de hidróxidos do que a neutralização por álcalis. Em teoria, esse método sintético resulta na presença de mais componentes e fases no produto final, fator que pode interferir nas propriedades do sólido obtido. A síntese a base de ureia deu origem à ampla variedade de compostos desde sua criação por Constantino e seus colaboradores. Contudo, diferentes condições experimentais

tendo como base o método utilizando a ureia foram desenvolvidas ao redor do mundo (CHUBAR, GILMOUR, et al., 2017; MISHA, DASH, et al., 2018a).

- Síntese de HDLs a partir de precursores sólidos

Salomão e colaboradores (SALOMÃO, MILENA, *et al.*, 2011) relataram em seu estudo que manter compostos sólidos dos metais Mg^{2+} e Al^{3+} devidamente particulados em frascos hermeticamente selados por um determinado período de tempo pode resultar na formação de hidrotalcitas. Os autores demonstraram que HDLs no sistema Mg-Al podem ser formados a partir de diferentes fases de óxido de magnésio, hidróxidos de magnésio, alumina calcinada, e hidróxidos de alumínio deixados em contato durante um período de sete dias em frascos selados sob vácuo e tratados em temperaturas superiores a 50 °C.

A síntese de HDLs a partir de precursores sólidos foi também descrita por Chitrakar e seus colaboradores (CHITRAKAR, MAKITA, *et al.*, 2011). No estudo desenvolvido pelo grupo, foi relatada a síntese do HDL $[MgAl_4(OH)_{12}](Cl)_2 \cdot 4H_2O$ a partir da mistura da gibbsita $\gamma-Al(OH)_3$ com $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ tratada a 160 °C por 72 horas.

- Método do sal-óxido

O método de síntese sal-óxido é caracterizado pela reação entre uma suspensão de um óxido de metal divalente com uma solução contendo cátion trivalente e o ânion de interesse a ser intercalado. O desenvolvimento do método consiste na adição lenta da solução de cátion trivalente com o ânion sobre a solução contendo cátion divalente respeitando-se período de gotejamento para o ajuste do pH do meio (CREPALDI, VALIM, 1998).

- Troca aniônica

A troca aniônica é um método comumente utilizado para a síntese de HDLs e tem sido efetivamente útil para a intercalação de diferentes tipos de ânions. É chamado de método indireto, pois inicialmente é sintetizado um HDL precursor pelo método de co-precipitação contendo normalmente ânions NO_3^- ou Cl^- , visto que o processo de troca é mais simples do que quando se tem a presença de ânions com cargas múltiplas. Para

que a troca aniônica seja efetivada, o HDL precursor deve ser colocado em contato com uma solução contendo excesso do ânion de interesse a ser intercalado. Para evitar a intercalação indesejada do CO_3^{2-} , a reação deve ser conduzida em um sistema hermeticamente fechado e sob atmosfera de um gás inerte como o nitrogênio (EVANS, SLADE, 2006; FORANO, HIBINO, *et al.*, 2006; RIVES, DEL ARCO, *et al.*, 2014).

A troca aniônica vai depender das forças eletrostáticas envolvidas entre as camadas do HDL e dos ânions durante o processo de troca. Por exemplo, se as forças de interação eletrostáticas existentes entre HDL e os ânions hospedeiros forem fracas, esses ânions podem facilmente serem substituídos por outros que tenham a capacidade de interagir mais fortemente. Para que um processo de troca aniônica ocorra satisfatoriamente, alguns critérios devem ser levados em consideração (MOREL-DESROSIERS, PISSON, *et al.*, 2003; CHUBAR, GILMOUR, *et al.*, 2017):

- a. Realizar a reação em um solvente apropriado para o processo de troca;
- b. A troca aniônica vai depender da composição da lamela do HDL, visto que variações na razão entre os metais M^{2+} e M^{3+} podem alterar a densidade de carga da mesma, influenciando assim, na intensidade das forças eletrostáticas presente no sistema HDL-ânion hospedeiro;
- c. A reação deve ser conduzida em pH superior a 4, pois abaixo disso, as camadas de HDL serão desfeitas.

O método de troca aniônica foi adotado como extensão da rota de co-precipitação, visto que a síntese de HDLs contendo ânions grandes pode ser difícil somente pelo método direto de co-precipitação (DAS, PARIDA, 2007). Por exemplo, na literatura é possível observar a aplicação do método de troca aniônica na síntese de HDL contendo fármacos, tornando o material híbrido formado um potencial agente farmacológico (RYU, JUNG, *et al.*, 2010; MYSHRA, DASH, *et al.*, 2017)

- Método de reconstrução utilizando efeito memória

Nesta metodologia, o HDL precursor calcinado é adicionado em uma solução aquosa contendo ânion de interesse a ser intercalado, durante o processo de reidratação

e reorganização das lamelas, o ânion presente em solução passará a compor o HDL regenerado estando presente em seu domínio interlamelar. Esse método é muito útil, principalmente na intercalação de ânions orgânicos e também ânions grandes. Para uma maior efetividade do método, ele deve ser conduzido em atmosfera inerte para garantir que o ânion CO_3^{2-} não estará presente na composição final do material formado (EVANS, SLADE, 2006).

2.2.5 Aplicações gerais dos HDLs

A variação na composição das camadas e nos ânions presentes nos HDLs possibilita uma diversidade de aplicações, tais como: tratamento de efluentes, troca iônica, retardador de chamas, antiácidos, estabilizador em reações de polimerização, materiais eletro-fotoativos, catalisador, agentes de liberação lenta de compostos de interesse agrícola e farmacológicos dentre outros (MISHRA, DASH, *et al.*, 2018a).

Embora esses materiais sejam altamente versáteis no que diz respeito à aplicação, a remediação ambiental é um destino que merece atenção especial, tendo em vista o grande volume de trabalhos presentes na literatura envolvendo tal fim (BI, ZHANG, *et al.*, 2014; TICHIT, BERNARD, 2003; CHAILLOT, BENNICI, *et al.*, 2020; MALLAKPOUR, HATAMI, *et al.*, 2020).

2.2.6 HDLs como agentes de adsorção de poluentes

O processo de adsorção é uma propriedade de superfície, sendo assim, o material candidato a esta modalidade de aplicação deve apresentar área superficial significativa, boa porosidade e número de sítios significativos. Os HDLs são excelentes para este trabalho, visto que, agregam todas as qualidades essenciais descritas anteriormente. Os HDLs são aplicados principalmente na remoção de metais tóxicos, íons presentes na água e também gases na atmosfera. Nos dias atuais, devido ao vertiginoso aumento na circulação de veículos motorizados, a nossa atmosfera se depreciou por causa dos gases poluentes liberados em função da combustão. HDLs contendo diferentes constituições têm sido empregados na adsorção de gases como o óxido de nitrogênio e também o gás carbônico (SAKR, ZAKI, *et al.*, 2018; HADJ-ABDELKADER, BELTRAO-NUNES *et al.*, 2020; YANG, GAO, *et al.*, 2014).

As constantes atividades industriais e de mineração contribuem fortemente para o aumento da contaminação do meio ambiente por metais pesados altamente tóxicos para o homem e animais, visto que muitos destes têm como característica a capacidade de acumular-se no organismo dos seres vivos, principalmente, em depósitos lipídicos. Os HDLs têm sido usados com sucesso na remoção de metais na forma de seus óxidos, como é o caso do selênio, arsênio e cromo presentes em efluentes (ASIABI, YAMINI, et al., 2017; DAS, PATRA, et al., 2007; WANG, GAO, et al., 2016). Dentre os poluentes metálicos, estudos envolvendo a adsorção de Cr(VI) foram amplamente investigados na literatura, aplicando-se uma grande variedade de HDLs, calcinados e não calcinados, como: Mg-Al (CHAO, WANG, et al., 2018; KHITOUS, SALEM, et al., 2016; ZENG, KANG et al., 2019), Ca-Al (MILAGRES, BELLATO, et al., 2017), Zn-Al (LEITE, DE JESUS et al., 2019; PALAPA, TAHER, et al., 2021), dentre outros.

Os HDLs e seus respectivos produtos calcinados foram também aplicados no processo de adsorção de corantes. Estes poluentes, resultam de diversas atividades industriais ligadas ao setor alimentício e têxtil. Embora, em países como o Brasil a legislação seja criteriosa no que diz respeito à quantidade do corante emitida ao meio ambiente, por outro lado é bastante flexível em relação aos efeitos proporcionados pelas alterações de cor causadas pelos mesmos no meio ambiente. A adsorção de corantes usando HDLs foi reportada na literatura aplicando materiais sólidos em diferentes sistemas, tais como: Mg-Al (DAUD, HAI, *et al.*, 2019; SRIRAM *et al.*, 2020), Zn-Al (SHAMIM, DANA, 2018; PALAPA, TAHER, *et al.*, 2019), Ca-Al (FAISAL, SHIHAB, *et al.*, 2021).

Como já citado, o uso extensivo de pesticidas promove um aumento considerável na concentração de agrotóxicos no ecossistema. Como consequência deste aumento, torna-se cada vez mais intensa a contaminação de corpos hídricos, solo e também a atmosfera. Neste cenário, os HDLs podem ser potencialmente utilizados como agentes adsorventes, visto que a sua toxicidade é relativamente baixa para o homem e plantas. A tabela 5 a seguir apresenta resumidamente algumas aplicações presentes na literatura envolvendo adsorção por HDL e ODL (óxido duplo lamelar) de alguns agrotóxicos utilizados no Brasil.

Tabela 5. Alguns estudos presentes na literatura para a adsorção de herbicidas comumente usados no Brasil.

Pesticida	Tipo de argila	Referência
(2,4-D)	Mg-Al-HDL	NADIMINTI, SHARMA, <i>et al.</i> , 2019; CARDOSO, CELIS, <i>et al.</i> , 2006
	Mg-AL-óxido misto	PAVLOVIC, BARRIGA, <i>et al.</i> , 2005
	Mg-Ni-Al-óxido misto	ZHANG, LIU, <i>et al.</i> , 2019
	Co-Al-HDL	CALISTO, PACHECO, <i>et al.</i> , 2019
	Zn-Al-HDL	LEGROURI, LAKRAIMI, <i>et al.</i> , 2005
	Zn-Al-Zr-HDL	CHAPARADZA, HOSSENLOPP, 2011
Dicamba	Mg-Al-HDL	YOU, ZHAO, VANCE, 2002
Picloram	Mg-Al-óxido misto	PAVLOVIC, BARRIGA, <i>et al.</i> , 2005
	Mg-Al-HDL	CARDOSO, CELIS, <i>et al.</i> , 2006
glifosato	Mg-Al-HDL	LI, WANG, <i>et al.</i> , 2005
	Ni-Al-HDL	KHENIFI, DERRICHE <i>et al.</i> , 2010
MCPA	Mg-Al-HDL	CARDOSO, CELIS, <i>et al.</i> , 2006 BRUNA, CELIS, <i>et al.</i> , 2009 INÁCIO <i>et al.</i> , 2001
	Mg-Fe-HDL	
	Mg-Al-Fe-HDL	BRUNA, CELIS, <i>et al.</i> , 2009
Atrazina	Ni-Fe-Zn-HDL	WANG, JIANG, <i>et al.</i> , 2020
	Co-Mg-Al-HDL	HONG, PENG, <i>et al.</i> , 2019

Fonte: (o autor).

2.2.7 HDLs como agentes de liberação lenta

Em virtude da sua alta capacidade de troca iônica, os HDLs vêm amplamente sendo estudados como potenciais agentes de liberação lenta de diferentes compostos, tanto de interesse farmacêutico, como agrícola (CREPALDI, VALIM, 1998).

A biocompatibilidade e baixa toxicidade do HDL do tipo hidrotalcita tem incentivado estudos de vários pesquisadores no campo biomédico. Esses materiais têm sido investigados principalmente como agentes de liberação de drogas. Estudos presentes na literatura vêm mostrando que muitos HDLs possuem uma toxicidade igual ou inferior ao fármaco que está carregando quando testado em linhagens de células sadias. Por exemplo, a aplicação de HDLs como agentes de liberação de anti-inflamatórios não esteroidais foram estudados por Rives e seus colaboradores (RIVES,

DEL ARCO, et al., 2014) obtendo resultados significativos no processo de liberação lenta deste componente. Além de anti-inflamatórios, muitos outros fármacos, amoxicilina, succinato, benzilpenicilina foram intercalados em HDLs visando o processo de entrega e liberação (MISHRA, DASH, PANDEY, 2018).

De acordo com Jin e colaboradores (JIN, et al., 2013), o potencial de toxicidade de muitos medicamentos foi reduzido significativamente após a sua intercalação em HDLs se comparados com a droga em sua forma pura. Alguns órgãos do corpo eram acessíveis a nanocompósitos de HDLs para a liberação de drogas, especialmente quando estas apresentavam tamanho inferior a 250 nm. Um fato importante nos sistemas de liberação de fármacos é a capacidade de liberação constante no local de interesse, e isso dependerá além de outros fatores da habilidade das partículas de HDL de proteger, carrear e liberar o composto até o sítio alvo evitando a degradação do mesmo, melhorando assim a sua biodisponibilidade (SAIFULLAH, HUSSEIN, 2015).

A aplicação dos HDLs como agentes de liberação lenta de pesticidas tem sido amplamente estudada com o objetivo de minimizar a quantidade de compostos químicos usados nas lavouras e, por consequência reduzir os seus efeitos nocivos ao meio ambiente e aos seres vivos. Um interessante aspecto que torna o HDL promissor neste campo de atuação é a sua citotoxicidade relativamente baixa para as plantas e animais, além também de suas propriedades coloidais particulares (UREÑA-AMATE, BOUTARBOUCH, et al., 2011. A tabela 6 apresenta resumidamente alguns estudos presentes na literatura voltados para o processo de liberação de agrotóxicos.

Além da aplicação dos HDLs como matrizes de liberação de agrotóxicos, estudos presentes na literatura relatam o seu uso em sistemas de liberação de fertilizantes e nutrientes específicos para o desenvolvimento de lavouras como o fosfato, nitrato e também o boro (BENÍCIO, CONSTANTINO, et al., 2017; GUO, WHITE, et al., 2018; WOO, KIM, et al., 2011; SHAFIGH, HAMIDPOUR, FURRER, 2019; UREÑA-AMATE, BOUTARBOUCH, et al., 2011)..

Tabela 6. Alguns estudos presentes na literatura sobre a liberação dos pesticidas mais usados no Brasil e no mundo.

Composto	Tipo de argila	Referência
Glifosato	Zn-Al	PHUONG, HA, DIEU, 2017
	Mg-Al	MENG, ZHANG, <i>et al.</i> , 2005
2,4-D	Zn-Al	BASHI, HUSSEIN, <i>et al.</i> , 2013
		PHUONG, HA, DIEU, 2017
	Mg-Al	HUSSEIN, YAHAYA, <i>et al.</i> , 2005
		HUSSEIN, JAAFAR, <i>et al.</i> , 2009
Li-Al	CARDOSO, CELIS, <i>et al.</i> , 2006	
Atrazina	Mg-Al	NADIMINTI, SHARMA, <i>et al.</i> , 2019
Terbutilazina	Mg-Al	RAGAVAN, KHAN, O'HARE, 2006
MCPA	Zn-Al	TOULOUPAKIS, MARGELOU, 2011
		BRUNA, PAVLOVIC, <i>et al.</i> , 2008
	Mg-Al-Fe	SARIJO, GHAZALI, <i>et al.</i> , 2013
		SARIJO, GHAZALI, <i>et al.</i> , 2015
		GHAZALI, HUSSEIN, SARIJO, 2013
Mg-Fe	GHAZALI, SARIJO, HUSSEIN, 2021	
Mg-Al	BRUNA, CELIS, <i>et al.</i> , 2009	
Picloram	Mg-Al	
Imidacloprida	Mg-Al	CARDOSO, CELIS, <i>et al.</i> , 2006
Cloprop	Zn-Al	QIU, HOU, <i>et al.</i> , 2009
	Zn-Al	HASHIM, HUSSEIN, <i>et al.</i> , 2014

Fonte: ((o autor)).

3 OBJETIVOS

Conforme exposto na seção anterior, a aplicação do glifosato no controle de plantas invasoras nas lavouras é responsável pelo aumento da contaminação do meio ambiente por pesticidas. Sendo os hidróxidos duplos lamelares materiais que podem ser aplicados como agentes de adsorção de poluentes e liberação de compostos químicos de interesse agrícola, propõem-se no presente trabalho: investigar o processo de adsorção do glifosato em meio aquoso aplicando hidróxidos duplos calcinados e avaliar o processo de liberação de glifosato presente no composto híbrido em meio aquoso em diferentes condições.

Para tanto, o estudo foi desenvolvido baseado nos seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar e caracterizar o HDL no sistema $Mg-Al-CO_3^{2-}$;
- Obter e caracterizar do óxido duplo lamelar a partir da calcinação do HDL $Mg-Al-CO_3^{2-}$;
- Estudar a adsorção de glifosato em meio aquoso utilizando o óxido duplo lamelar, avaliando os parâmetros cinéticos, de equilíbrio, termodinâmicos e também mecanismos de interação glifosato/adsorvente;
- Avaliar o efeito da presença dos ânions CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , HCO_3^- e HPO_4^{2-} na adsorção do glifosato em meio aquoso;
- Sintetizar e caracterizar o composto híbrido $Mg-Al$ -glifosato pelos métodos de reconstrução com tratamento hidrotérmico e co-precipitação com tratamento em refluxo;
- Estudar a liberação do glifosato pelo material híbrido em meio aquoso nos pHs 4, 6, 8 e 10;

- Avaliar a influência da presença dos ânions carbonato, nitrato e cloreto no processo de liberação lenta do glifosato a partir do material híbrido;
- Avaliar o efeito da concentração do ânion carbonato na liberação de glifosato em meio aquoso.

4 JUSTIFICATIVA

Os hidróxidos duplos lamelares são materiais que apresentam uma grande versatilidade de aplicação, e estudos na literatura têm mostrado constantemente que estes materiais simples, versáteis e na maioria dos casos de baixo custo apresentam um grande potencial em sistemas de tratamento de efluentes e também de liberação lenta de medicamentos, fertilizantes e pesticidas. Estudos envolvendo os processos de liberação e adsorção em diferentes condições são importantes para compreender o funcionamento desses sistemas híbridos no meio ao qual estão sendo empregados. Nesse sentido, promover um estudo mais detalhado sobre o comportamento dos HDLs no processo de adsorção e liberação de glifosato, um importante pesticida usado no Brasil e no mundo, em condições variadas de pH, temperatura, presença de ânions comuns no ambiente podem contribuir positivamente para o entendimento desses sistemas, visto que atualmente poucos estudos se fazem presentes na literatura para HDLs contendo ou interagindo com ânions glifosato.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Materiais

5.1.1 Reagentes

Os reagentes e solventes básicos utilizados para o desenvolvimento do presente trabalho encontram-se listados na tabela 7, bem como seu grau de pureza e origem. Com exceção do glifosato, todos os reagentes utilizados no presente trabalho, não necessitaram de tratamento prévio, ou seja, foram usados como recebidos.

Tabela 7. Reagentes utilizados para o desenvolvimento do trabalho.

Reagentes e Solventes	Procedência	Reagentes e Solventes	Procedência
Roundup (70%)	Comercial	MgCl ₂ .6H ₂ O (P.A)	Dinâmica
FMOC-Cl (99 %)	Sigma-Aldrich	AlCl ₃ .6H ₂ O (P. A)	Dinâmica
Ninhidrina (P.A)	Sigma-Aldrich	NaOH (P.A)	Dinâmica
Glifosato (99 %)	Sigma-Aldrich	NaHCO ₃ (P.A)	Sigma-Aldrich
Acetonitrila (HPLC)	Tédia	Na ₂ CO ₃ (P.A)	Dinâmica
Etanol (95 %)	Sigma-Aldrich	NaNO ₃ (P.A)	Dinâmica
KH ₂ PO ₄ monobásico (P.A)	Dinâmica	NaCl (P.A)	Dinâmica
H ₃ BO ₃ (> 99,5 %)	Sigma-Aldrich	HCl (36 %)	Sigma-Aldrich
KCl (P.A)	Dinâmica	Na ₂ SO ₄ (P.A)	Dinâmica

Fonte: ((o autor))

5.1.2. Equipamentos usados na caracterização e análises

- Difractometria de raios X

As análises de difração de raios X de pó (DRX) foram realizadas no equipamento do Laboratório de Catálise e Energia Sustentável (LACES), localizado no

Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Os difratogramas das amostras de HDLs contendo os intercalantes carbonato e glifosato, bem como as amostras de óxidos duplos lamelares obtidos por meio da calcinação dos HDLs foram obtidos em difratômetro da marca Rigaku, modelo Ultima IV Standard. Para as medidas, foi utilizada tensão de 40 kV, 20 mA de corrente e alvo de cobre ($K\alpha$ em 0,154 nm). As análises foram realizadas na faixa de (2θ) 5° - 80° , com passo de 0,02.

- Espectroscopia de RMN de sólidos

As análises de Ressonância Magnética de Estado Sólido foram obtidas na Central Analítica Multiusuário do Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Os espectros de RMN de ^{13}C CP/MAS e ^{31}P CP-MAS e RMN-MAS de ^{27}Al das amostras HDLs contendo carbonato e glifosato intercalados, bem como as amostras de óxidos duplos lamelares foram obtidos em espectrômetro Avance II Bruker de 9.4 T nas frequências de 104,23 MHz para o ^{27}Al , 162,05 MHz para ^{31}P e 100,63 MHz respectivamente para ^{13}C . O espectrômetro é equipado com uma sonda de sólidos padrão de 4mm, e os experimentos foram realizados utilizando rotor de óxido de zircônio e tampas de Kel-F. Os espectros teóricos foram obtidos utilizando o software DMFIT, obtido gratuitamente de <https://nmr.cemhti.cnrs-orleans.fr/Default.aspx>

- Espectroscopia no infravermelho

As análises de FTIR/ATR foram obtidas na Central Analítica Multiusuário do Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Os espectros de FT-IR/ATR das amostras sólidas foram registrados no espectrômetro Bruker, modelo Vertex 70, na faixa de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, atmosfera ambiente, com resolução de 4 cm^{-1} e 64 scans.

- Absorção Atômica

As análises de absorção atômica foram realizadas no Instituto de Agronomia da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. As amostras dos sólidos foram

devidamente pesadas em balança analítica (massa = 10 mg) e então reagidas a frio com solução de ácido nítrico. Após completa solubilização das amostras sólidas, as soluções resultantes foram diluídas com água deionizada até volume final de 25 mL. O procedimento de preparação das amostras para análise de absorção atômica foi realizado em triplicata. As soluções foram analisadas utilizando equipamento Agilent, modelo SpectrAA 55B.

- Análise de área de superfície

As análises de área de superfície e tamanho de poros foram no Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina. Para o presente trabalho, o modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET) foi empregado para os estudos de fisissorção de gás nitrogênio nas amostras de hidróxidos lamelares. Este método se baseia nas isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio na superfície do material. A área de superfície específica (SBET), raio de poro (r_p) e volume de poro (V_p) foram determinados pelos métodos Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Barrett-Joyner-Halenda (BJH), respectivamente, usando Quantachrome NovaWin versão 10.01, onde as amostras (\approx 120 mg) foram pré-tratadas a 150 ° C sob vácuo por 3 h.

- Análise espectrofotométrica no UV-Visível

As análises espectrofotométricas foram realizadas no Laboratório de Síntese Inorgânica e Materiais (LaSIM) do Instituto de Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Os máximos de absorção obtidos para os experimentos colorimétricos das amostras contendo glifosato foram registrados em espectrofotômetro Shimadzu, modelo 1800, usando cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm e no comprimento de onda de 570 nm. O solvente utilizado foi água deionizada.

- Análise de cromatografia líquida de alta eficiência

As análises de cromatografia líquida de alta eficiência foram realizadas no Laboratório de Cromatografia Líquida da Central Analítica Multiusuário do Programa de Pós-graduação de Química da UFRRJ. A quantificação do glifosato em solução aquosa foi realizada equipamento Prominence-Shimadzu, com bomba LC-20AT,

detector SPD-M20A, forno CTO-20A, autosampler SIL-10AF, controladora CBM20A e software LabSolution. As análises foram realizadas em coluna C-18-Allure Organic Acids (15cm x 4.6 mm x 5 µm, Restek), usando eluição isocrática com 80% de acetonitrila (solvente B) e 20% de tampão fosfato em pH 2,5 (solvente A), no tempo total de 4 minutos. A velocidade de fluxo foi de 1.3 mL/min, temperatura do forno 40°C e volume de injeção de 20 µL. A detecção do herbicida foi realizada a 260 nm.

5.2 Metodologias

5.2.1 Síntese do HDL no sistema Mg₂Al contendo ânion carbonato e do seu respectivo ODL.

O HDL contendo o ânion carbonato intercalado foi sintetizado com razão molar Mg/Al igual 2:1 pelo método de co-precipitação em pH constante igual a 10,5 e conduzido em atmosfera ambiente (Vaccari, 1998). A formação de precipitado branco leitoso se inicia imediatamente após o início do gotejamento. Durante o decorrer desse processo, observa-se aumento da viscosidade da suspensão formada. Para evitar grandes variações de pH no meio, juntamente com a adição da solução salina foi gotejado solução de NaOH 1M.

Após o término do gotejamento, a suspensão viscosa foi submetida a tratamento térmico a 70 °C por 16 horas para garantir uma melhor cristalização do material. A análise de espectrometria de absorção atômica dos elementos magnésio e alumínio permitiram uma comparação entre as razões molares Mg/Al experimentais e nominais, ou seja, aquelas calculadas e usadas na preparação dos materiais via método de co-precipitação. Os percentuais de magnésio e alumínio presentes na amostra foram de respectivamente 18,22 % e 9,36 %, gerando uma razão molar experimental de 1,95. Pode-se concluir que o valor da razão catiônica obtida experimentalmente concorda com o valor nominal e indica que o método de síntese aplicado foi satisfatório. Através da razão molar Mg/AL chegou-se a fórmula química de $[Mg_{0.66}Al_{0.34}(OH_2)]^{0.34} \cdot (CO_3)_{0.17}$ para o HDL Mg₂Al.

Em um bequer de 500 mL de capacidade contendo 250 mL de água Milli-Q foram solubilizados 0,376 mols de MgCl₂.6H₂O e 0,188 mols de AlCl₃.6H₂O formando

a solução salina. Em seguida, essa solução foi gotejada lentamente (1 mL/min) sobre 500 mL de solução contendo 0,9 mol de NaOH e 0,360 mol de Na₂CO₃.

O gotejamento foi realizado em atmosfera e temperatura ambiente (≈ 25 °C) com agitação mecânica e rotação média de 650 rpm. O pH da solução foi mantido em $\approx 10,5$ com auxílio de soluções de NaOH e HCl 1M. Após o término do gotejamento, a suspensão branca formada foi deixada em agitação mecânica, atmosfera ambiente e aquecimento brando a 70 °C por 16 horas. Em seguida, o sólido branco foi separado do sobrenadante por meio de centrifugação (6000 rpm ≈ 10 min), lavado repetidas vezes com água até o pH da mesma atingir valor próximo de 7 e colocado para secar em estufa a aproximadamente 60 °C por 24 horas. Por fim, o sólido obtido foi macerado e armazenado para posterior caracterização e estudo. O respectivo óxido duplo lamelar foi obtido por meio da calcinação do hidróxido duplo lamelar na temperatura de 450 °C durante 4,5 horas.

Os sólidos obtidos foram caracterizados utilizando DRX de pó, RMN de estado sólido de ²⁷Al, FT-IR/ATR, absorção atômica e BET. Para facilitar a escrita do texto e evitar equívocos, o HDL sintetizado no sistema Mg₂Al contendo ânion carbonato intercalado foi denominado apenas Mg₂Al. Já o seu precursor calcinado foi denominado Mg₂Alcal.

5.2.2 Obtenção do glifosato a partir do herbicida comercial Roundup

O glifosato na forma de um sólido branco policristalino foi obtido do herbicida comercial Roundup através de um processo extração ácida seguida de recristalização em meio aquoso de conforme método descrito por Hottes, Bauerfeldt, *et al.*, 2021. Resumidamente, 50 gramas de Roundup na forma de sólido granular foram adicionados em 500 mL de água destilada. O sistema foi mantido sob agitação e temperatura ambiente até completa dissolução do sólido, formando uma solução amarela citrino. Em seguida, foi adicionado HCl 36 % até a formação de precipitado branco na solução (pH <1). A suspensão foi filtrada a vácuo e o sólido branco obtido foi lavado com água gelada para remoção de possíveis contaminantes. Em seguida, o sólido foi lavado com uma solução 70 % de etanol gelado e deixado secar em estufa a 60 °C por 24 horas. Após secagem foram obtidos 28 gramas do sólido puro (82% de rendimento). O ponto

de fusão do produto obtido foi de 185 °C (± 1 °C), e foi comparado com o produto puro comercial (padrão HLPC) que apresenta ponto de fusão 184 °C (± 1 °C).

5.2.3 Quantificação do glifosato

O glifosato residual presente nos sobrenadantes dos experimentos de adsorção e liberação de glifosato foram quantificados de acordo com metodologia descrita por Hottes, Bauerfeldt, *et al.*, 2021 e encontram-se resumidas abaixo:

- Método Colorimétrico

Em um tubo de vidro foram adicionados 1 mL de ninhidrina e 1 mL de molibdato de sódio, ambos a 2,5 %. Em seguida foi acrescido 1 mL da solução contendo glifosato a ser quantificado. A solução amarela resultante foi deixada reagir em banho-maria a 100 °C por 10 minutos. A solução de coloração púrpura formada foi resfriada em banho de gelo até atingir a temperatura de aproximadamente 25 °C. Em seguida foi realizada a leitura das soluções em espectrofotômetro no comprimento de onda de 570 nm.

- Método de derivatização do glifosato usando FMOC-Cl

Tampão borato em pH 10 e soluções de glifosato (a ser quantificado) e FMOC-Cl foram misturados e agitados por 15 minutos a 45 °C. O FMOC-Cl foi adicionado em excesso. O volume reacional para a derivatização foi de 3 mL, composto de pelo menos 65% de acetonitrila (fase orgânica contendo FMOC-Cl), 35% de tampão borato recém preparado e o volume correspondente de glifosato. A fase móvel (solvente B) foi acetonitrila, e o tampão fosfato foi o solvente A, em pH 2,5 e um fluxo de 1,3 mL / min a 40 °C. O volume de injeção foi de 20 μ L durante 4 minutos. O glifosato foi detectado a 260 nm.

5.2.4 Determinação do percentual de glifosato residual e adsorvido nos ensaios de adsorção

A capacidade de adsorção do glifosato e o percentual de remoção foram calculados com base nas equações 1 e 2, respectivamente:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m} \quad \text{Eq. 1}$$

$$R(\%) = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad \text{Eq. 2}$$

Onde C_o e C_e correspondem às concentrações iniciais e de equilíbrio ($\mu\text{g/mL}$), m representa a massa em mg de adsorbato e V o volume da solução em mL (ÖZACAR, 2003).

5.2.5 Isotermas de adsorção

Os experimentos de equilíbrio foram realizados adicionando 10 mg de $\text{Mg}_2\text{Al-ODL}$ em 20 mL de solução aquosa de glifosato em diferentes concentrações (10 – 200 $\mu\text{g/mL}$). O sólido foi deixado em contato com as soluções aquosas durante 120 minutos em temperatura ambiente, pH $10 \pm 0,3$ e regime de agitação intermitente (150 rpm de agitação durante dois minutos/ cinco minutos de repouso). Os experimentos foram realizados em triplicata. Os dados de adsorção foram avaliados aplicando os modelos linearizados de Langmuir, Freundlich e Temkin.

O modelo de Langmuir é um dos mais utilizados na representação de processos adsorptivos. De acordo com este modelo, o adsorvente possui um número definido de sítios adsorptivos. Uma vez que os sítios apresentam energias semelhantes, as moléculas não interagem umas com as outras. O processo de adsorção se dá pela formação de uma monocamada, onde cada sítio presente no material pode comportar apenas uma molécula (ÖZACAR, 2003). A equação 3 representa a isoterma linearizada de Langmuir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_{\max}} + \frac{1}{K_1 Q_{\max}} \quad \text{Eq. 3}$$

Onde C_e e q_e correspondem respectivamente a concentração do soluto no equilíbrio e a quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa do adsorvente, Q_{\max} é a

capacidade máxima de soluto adsorvida ou a saturação e K_1 é a constante de interação adsorvente/adsorbato.

Um indicativo amplamente utilizado no modelo de Langmuir é o fator de separação R_L , que corresponde ao grau de desenvolvimento do processo adsorptivo e é calculado levando em consideração a constante de Langmuir K_1 como mostrado na equação 4. No geral, quando $0 < R_L < 1$ o soluto prefere a fase sólida em detrimento da líquida. Já, para $R_L > 1$ o soluto tende a preferir a fase líquida e ser pouco adsorvido (ÖZACAR, 2003).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_1 + C_0} \quad \text{Eq. 4}$$

O modelo de Freundlich considera o sólido como sendo heterogêneo onde os sítios de adsorção possuem energias diferentes. Esse modelo também não impõe como exigência uma cobertura da superfície correspondente a formação de uma monocamada constante (ÖZACAR, 2003). A equação 5 corresponde a isoterma linearizada de Freundlich.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Eq. 5}$$

Onde C_e e q_e são respectivamente a concentração do soluto no equilíbrio e quantidade de massa de adsorbato por unidade de massa de adsorvente. K_f corresponde a constante de capacidade de adsorção de Freundlich e $1/n$ é a constante relacionada a heterogeneidade da superfície.

A equação 6 representa o modelo linearizado de Temkin. Essa equação de dois parâmetros leva em consideração a distribuição uniforme de energias de ligação adsorvente/adsorbato. Desconsiderando meios com altas e baixas concentrações, o modelo de Temkin assume que o calor de adsorção das moléculas na camada tende a decrescer de forma linear com o aumento da cobertura do adsorvente (ÖZACAR, 2003).

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad \text{Eq. 6}$$

Onde A e B correspondem as constantes de Temkin, q_e a quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio e C_e a quantidade de adsorbato presente em solução no equilíbrio.

5.2.6 Cinética de adsorção

Para os experimentos de cinética de adsorção foram adicionados de 10 mg de Mg_2Al -ODL em 20 mL de solução de glifosato a 150 $\mu g/mL$, pH $10 \pm 0,3$, temperatura ambiente, agitação intermitente (150 rpm de agitação durante dois minutos/ cinco minutos de repouso), tempo de contato variando de 10 a 120 minutos e em triplicata. Para uma melhor avaliação do mecanismo de adsorção, os experimentos foram ajustados utilizando os modelos cinéticos linearizados de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

A cinética de pseudo-primeira ordem está apresentada na equação 7, onde k_1 corresponde a taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) e q_e e q_t são as quantidades de soluto adsorvidas por unidade mássica de adsorvente no equilíbrio e no tempo, respectivamente (ÖZACAR, 2003).

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad \text{Eq. 7}$$

O modelo linear da cinética de pseudo-segunda ordem é expresso de acordo com a equação 8, onde K_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem e q_e e q_t correspondem as quantidades de soluto adsorvidas por unidade mássica de adsorvente no equilíbrio e no tempo, respectivamente (ÖZACAR, 2003).

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e^2 k_2} + \frac{t}{Q_e} \quad \text{Eq. 8}$$

5.2.7 Estudo termodinâmico de adsorção

Para o estudo de termodinâmica, os experimentos de equilíbrio de adsorção descritos no item 5.1.4 e conduzidos a 25 °C foram repetidos nas temperaturas de 35 °C e também 45 °C.

Quando se obtêm as isotermas em diferentes temperaturas, é possível estimar os parâmetros termodinâmicos (ΔG_{ads} , ΔH_{ads} e ΔS_{ads}). Antes de iniciar os cálculos envolvendo os parâmetros termodinâmicos se faz necessário calcular o valor da constante de equilíbrio K_{ads} . Esta constante pode ser obtida por meio da equação 9 (TAN & HAMEED, 2017).

$$K_{ads} = \frac{q_e}{q_{max} - q_e} \frac{1}{C_{eq}} \quad \text{Eq. 9}$$

Onde q_{max} é o número de sítios disponíveis no sólido, ou seja, a sua capacidade máxima de adsorção, q_e é a quantidade máxima adsorvida por unidade de massa de adsorvente e C_{eq} é a quantidade presente em solução no equilíbrio.

A partir da constante K_{ads} e da equação de Van't Hoff (equação 10) é possível construir o gráfico $\ln K_{ads}$ versus T^{-1} , cujo comportamento linear nos permite estimar os parâmetros termodinâmicos ΔH_{ads} e ΔS_{ads} a partir dos respectivos coeficientes angular e linear (TAN, HAMEED, 2017).

Uma vez obtidos os valores de entalpia e entropia, por meio da equação 11 se chega ao valor da energia livre envolvida no processo. A estimativa dos valores dos parâmetros termodinâmicos nos permite determinar se um processo é espontâneo ou não (TAN, HAMEED, 2017).

$$\ln k_f = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad \text{Eq. 10}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Eq. 11}$$

5.2.8 Efeito da concentração de diferentes ânions na adsorção do glifosato

Para avaliar o efeito dos ânions CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , HCO_3^- e HPO_4^{2-} em diferentes concentrações na adsorção do glifosato, soluções contendo 50 mL de glifosato a 150 $\mu\text{g/mL}$ e os diferentes ânions em concentrações variadas (10 – 200 $\mu\text{g/mL}$) foram preparadas. A essas soluções adicionou-se 25 mg do adsorvente $Mg_2Al\text{-ODL}$. Os experimentos realizados em triplicata foram conduzidos em temperatura ambiente, pH

10 ±0,3 e agitação intermitente (150 rpm de agitação durante dois minutos/ cinco minutos de repouso).

5.2.9 Síntese dos HDLs no sistema Mg-Al (2:1) contendo glifosato intercalado

O Mg₂Al-glifosato sintetizado por reconstrução foi obtido adicionando-se 2 g do Mg₂Al-ODL em 250 mL de solução de contendo 0,015 mol de glifosato em pH 10. A suspensão foi deixada reagindo em um reator para tratamento hidrotérmico (100°C) em atmosfera de argônio por 72 horas. Após esta etapa o sólido foi separado por meio de centrifugação, lavado com água e etanol gelado e seco em dessecador por 48 horas.

O Mg₂Al-glifosato obtido pelo método direto foi preparado adicionando-se 0,025 mol de MgCl₂.6H₂O e 0,0125 mol de AlCl₃.6H₂O em 100 mL de água deionizada. Esta solução foi gotejada lentamente (0.5 mL.min⁻¹) sobre 250 mL de solução contendo 0,05 mol de glifosato em pH 10. O pH do meio foi mantido com auxílio de solução de NaOH 0,1 M. Em seguida a suspensão foi deixada reagir sob refluxo (≈ 100°C) por 24 horas em atmosfera de argônio. Após esta etapa, o sólido foi isolado seguindo procedimento de centrifugação, lavagem e secagem anteriormente descrito.

Para fins de simplificação, os HDLs contendo glifosato intercalado receberam os seguintes códigos: HDL1-gli (LDH contendo glifosato sintetizado pela rota direta) e HDL2-gli (LDH contendo glifosato sintetizado por reconstrução).

5.2.10 Estudo da liberação de glifosato em meio aquoso em função do pH e da presença de diferentes ânions

Todos os estudos de liberação foram realizados em triplicata e conduzidos a temperatura ambiente com agitação de 100 rpm.

O estudo da liberação do herbicida foi realizado comparando-se uma mistura física de glifosato e HDL com o material híbrido contendo glifosato intercalado.

Para o experimento de liberação de glifosato na forma de mistura física, 37 mg de glifosato puro e 113 mg do HDL contendo ânion carbonato intercalado Mg₂Al foram misturados por meio de maceração, em seguida esta mistura foi deixada em contato com

500 mL de água destilada em pH 6 por 48 horas, sendo retiradas alíquotas de 0,5 mL em diferentes tempos (0,5, 1, 3, 6, 10, 14, 18, 24, 30, 36 e 48 horas).

Para os estudos de liberação do glifosato a partir do material híbrido HDL2-gli, 150 mg do sólido foi deixado em contato com 500 mL de água destilada. Alíquotas de 0,5 mL foram retiradas conforme o experimento anterior. O estudo de liberação do glifosato a partir do composto híbrido foi realizado com variação de pH (4, 6, 8 e 10).

O estudo da liberação de glifosato em solução aquosa contendo ânions carbonato, nitrato ou cloreto todos na concentração de 5×10^{-3} M, foi realizado adicionando-se 150 mg do composto híbrido HDL2-gli em 500 mL das respectivas soluções. Para verificar a taxa de liberação de glifosato, alíquotas foram coletadas de tempos em tempos conforme anteriormente descrito.

Devido ao fato do carbonato ter apresentado maior influência na liberação de glifosato, conforme será discutido no texto, optou-se por investigar o efeito de diferentes concentrações deste na liberação do glifosato. Para isto, 150 mg do sólido HDL2-gli forma adicionados em 500 mL da solução do ânion nas concentrações de $2,5 \times 10^{-3}$ M e 10×10^{-3} M.

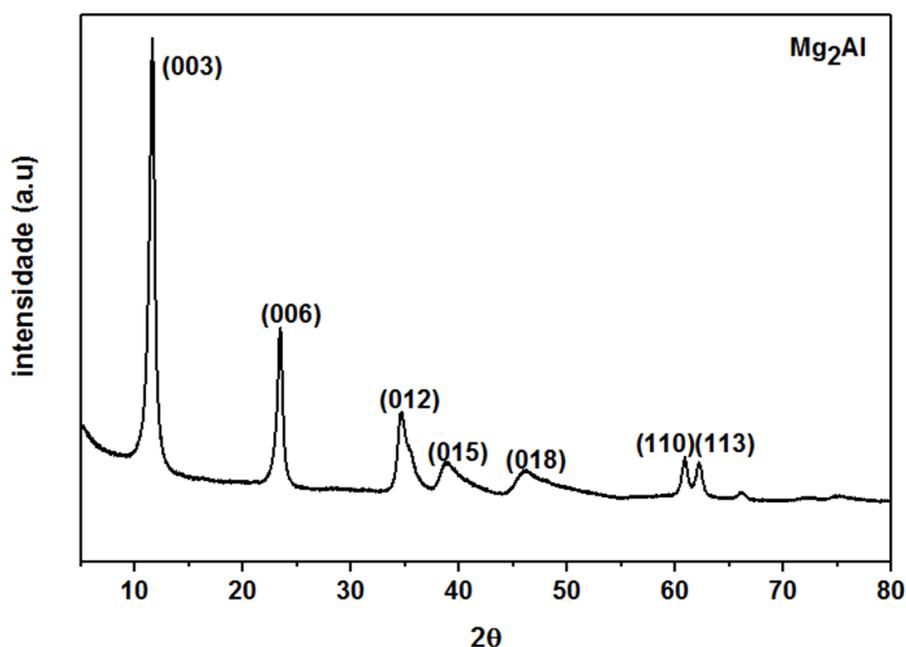
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização do HDL Mg₂Al e do Mg₂Alcal

6.1.1 DRX de pó do HDL Mg₂Al e do ODL Mg₂Alcal

O difratograma de raios-X do HDL Mg₂Al está disposto na figura 4, já os valores completos de todos os planos de reflexão estão listados na tabela 8. A distância interlamelar encontrada por meio da lei de Bragg e do valor de 2θ estão de acordo com o reportado na literatura para esse material, ou seja, o HDL no sistema Mg-Al contendo ânions carbonato intercalado (DE ROY, 1998; VACCARI, 1998).

Figura 4. Difratoograma de raios-X obtido para o HDL não calcinado Mg₂Al.



Fonte: (o autor)

O sólido Mg₂Al apresentou valor de espaçamento basal de 7,66 Å. Os picos de difração (003) e (006) estreitos e simétricos indicam o alto grau de cristalinidade dos HDLs, sugerindo alta organização lamelar ao longo do eixo cristalográfico **c**.

Tabela 8. Distâncias interplanares (d_{hkl}) e 2θ ($\lambda = 1,54$ Å) para o HDL Mg₂Al, obtidos por meio dos dados de difração de raios-X.

hkl	Mg ₂ Al	
	2θ	d (Å)
(003)	11,54	7,66
(006)	23,48	3,79
(012)	34,72	2,58
(015)	38,86	2,32
(018)	46,14	1,97
(110)	60,86	1,54
(113)	62,24	1,49

Fonte: (o autor)

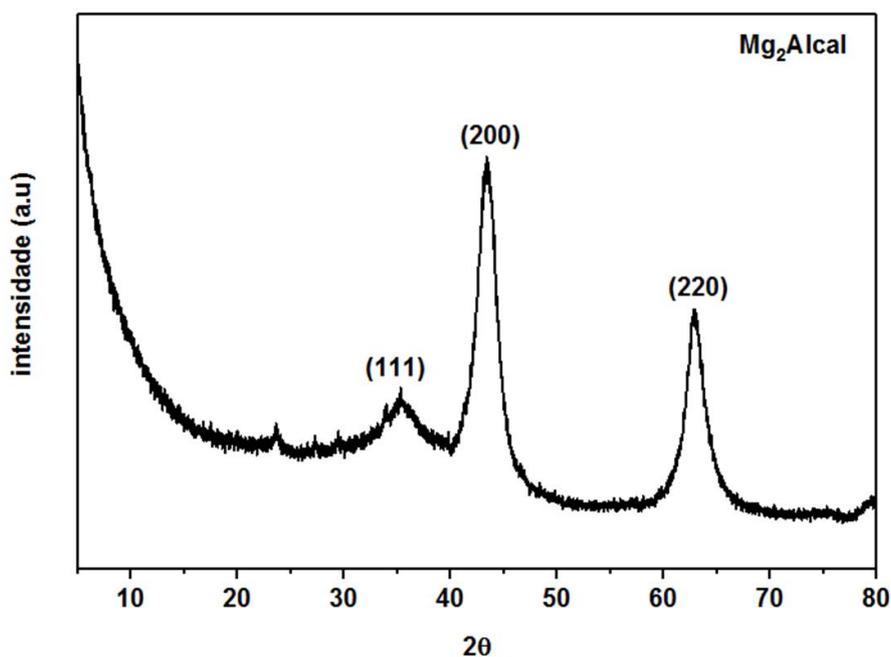
Os parâmetros cristalográficos de rede **a** e **c** do sólido não calcinado foram calculados de acordo com a literatura (VACCARI, 1998; BENDINELLI, ROCHA, *et al.*, 2016). O parâmetro de rede **a** correspondente a distância média dos cátions presentes na estrutura das camadas lamelares, foi calculado multiplicando-se o pico de

difração d_{110} por 2, ou seja, $a = 2d_{110}$. Já o parâmetro cristalográfico c , relacionado à espessura da lamela do tipo brucita e à distância interlamelar, foi calculado por meio da equação $c = 3/2(d_{003} + 2d_{006})$. Só foi possível aplicar essa equação, pois ambos os picos de difração 003 e 006 são amplos e nítidos (BENDINELLI, ROCHA, *et al.*, 2016). Os valores estimados para os parâmetros a e c obtidos foram iguais a 3,08 Å e 22,86 Å para Mg_2Al .

Fazer a distinção dos diferentes politipos com simetria hexagonal é muito difícil, uma vez que, as intensidades das reflexões são sensíveis à identidade do ânion interlamelar. Considerando o fato de que o ânion carbonato favorece intercamadas prismáticas, pode-se esperar que os politipos presentes sejam 3R1 ou 2H1. Diferentemente da hidrotalcita, cujo politipo 2H1 requer condições de síntese mais energéticas, o politipo 3R1 romboédrico é mais favorecido nas condições de síntese aplicadas no presente estudo, e levando em consideração essa informação e também os valores de c definiu-se que o HDL Mg_2Al é do politipo 3R1 com empilhamento romboédrico (CHEN, ZHU, *et al.*, 2018).

A figura 5 apresenta o difratograma de raios-X obtido para o HDL após o tratamento térmico a 450 °C por 4,5 horas.

Figura 5. Difratograma de raios-X do sólido calcinado Mg_2Al cal.



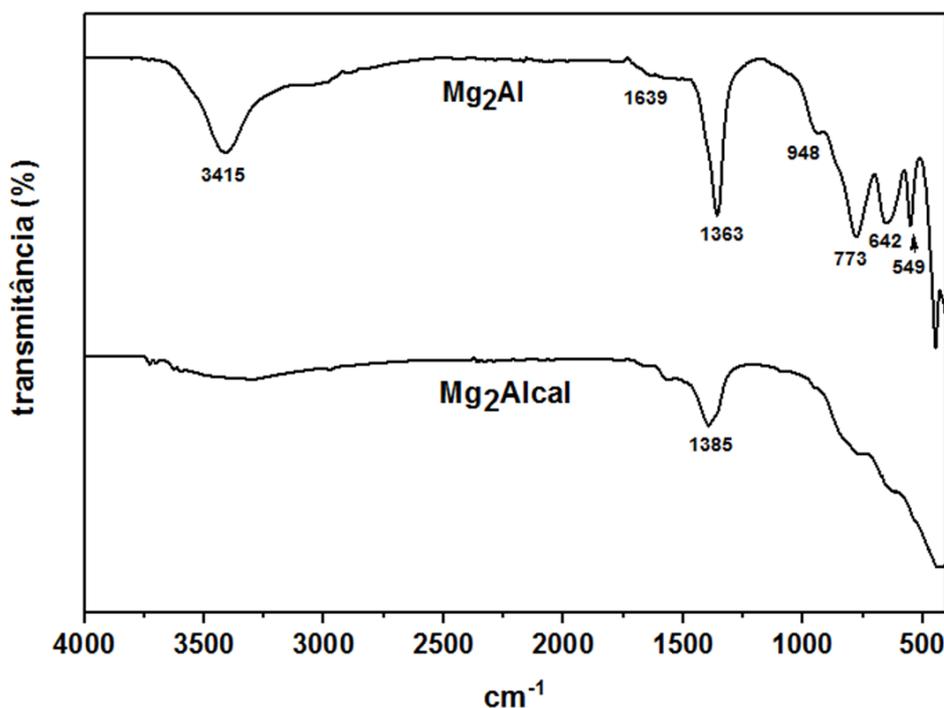
Fonte: (o autor)

Ao observar o difratograma do material calcinado é possível verificar o colapso da estrutura lamelar do HDL evidenciado pelo desaparecimento dos picos de difração (001). O difratograma é típico de óxidos mistos de baixa cristalinidade, com estrutura tipo MgO, onde a presença dos cátions Al^{3+} leva ao deslocamento das linhas de reflexão em relação ao MgO na fase cúbica (VACCARI, 1998). Dessa forma pode-se inferir que a calcinação induziu a formação do óxido misto dos metais.

6.1.2 FT-IR/ATR do HDL Mg_2Al e do ODL Mg_2Alcal

A figura 6 apresenta a sobreposição dos espectros completos de FTIR-ATR na faixa de $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ para o HDL Mg_2Al e Mg_2Alcal .

Figura 6. Comparação dos espectros de FT-IR/ATR dos sólidos Mg_2Al e Mg_2Alcal .

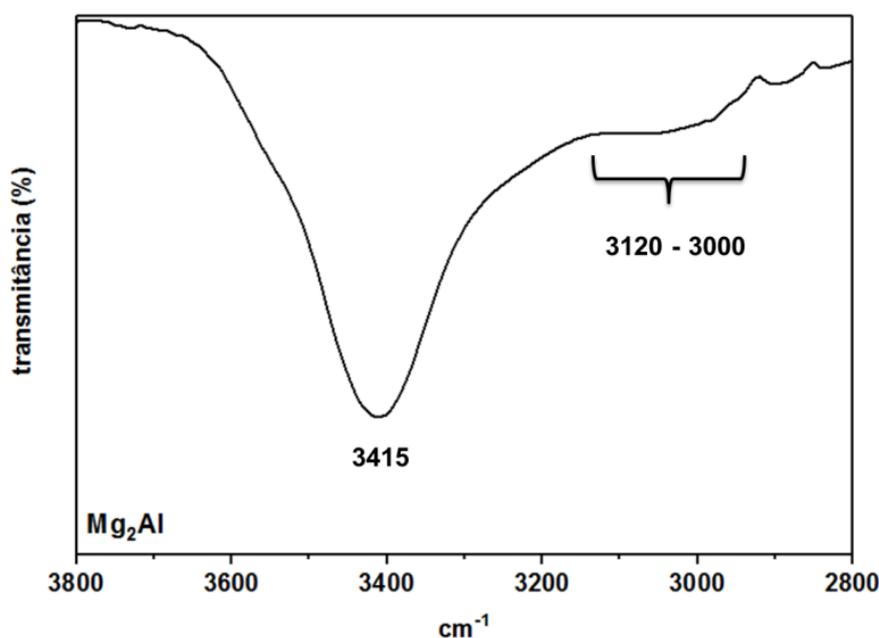


Fonte: (o autor)

Visando facilitar a discussão dos espectros vibracionais dos sólidos Mg_2Al e Mg_2Alcal , os mesmos foram subdivididos basicamente em duas regiões, a primeira de $3500 - 3000\text{ cm}^{-1}$ e a segunda de $1650 - 400\text{ cm}^{-1}$. Observou-se no espectro de Mg_2Al a presença de banda alargada de média intensidade com máximo em 3415 cm^{-1} , que foi atribuída aos modos vibracionais referentes ao estiramento da ligação O-H das

moléculas de água adsorvidas, intercaladas e também aos grupos hidroxila pertencentes na estrutura lamelar (KLOPROGGE, FROST, 1999). De acordo com a literatura, os estiramentos O-H na brucita são comumente observados em 3550 cm^{-1} . No entanto, a substituição de sítios de Mg^{2+} por Al^{3+} é responsável pelo deslocamento observado. De acordo com (o autor), a presença de Al^{3+} nas lamelas resulta em ligações de hidrogênio mais fortes devido às interações eletrostáticas mais intensas por causa de seu menor raio e maior carga, levando ao encurtamento das ligações O-H e por consequência essas bandas são observadas em menor número de onda nos HDLs (KLOPROGGE, FROST, 1999; CHÂTELET, BOTTERO, *et al.*, 1996). A análise do espectro vibracional permitiu observar ainda um ombro na região de $3000 - 3120\text{ cm}^{-1}$, como pode ser visto na figura 7, que corresponde a ampliação do espectro na faixa de 2800 a 3800 cm^{-1} .

Figura 7. Ampliação do espectro de FT-IR/ATR na região de $3800 - 2800\text{ cm}^{-1}$ do sólido Mg_2Al .

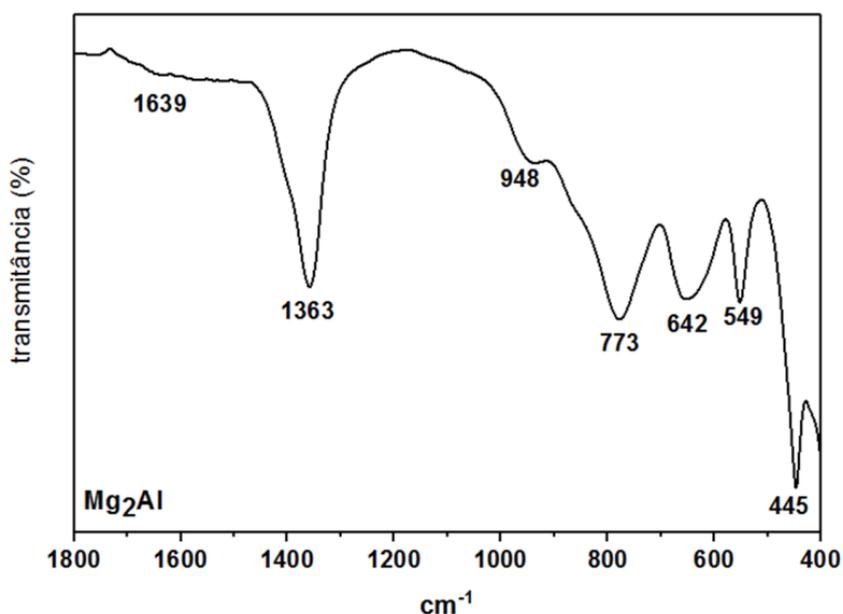


Fonte: (o autor)

De acordo com a literatura, esta banda é resultado da sobreposição de duas ou três outras bandas referentes ao alongamento das ligações OH e da água intercalada. Outra proposta de atribuição é que esta banda pode ser relacionada a uma combinação nos modos vibracionais da rede lamelar e também da interação entre as moléculas de água e os ânions carbonato (KAGUNYA, BADDOUR-HADJEAN, *et al.*, 1998). No entanto, Châtelet e seus colaboradores

(CHÂTELET, BOTTERO, *et al.*, 1996) atribuíram essa banda alargada aos modos vibracionais das ligações OH pertencentes a moléculas de água de solvatação. A figura 8 apresenta uma ampliação na faixa de 1800 – 400 cm^{-1} para o sólido Mg_2Al .

Figura 8. Ampliação do espectro de FT-IR/ATR na faixa de 1800 – 400 cm^{-1} para o sólido Mg_2Al .



Fonte: (o autor)

O modo de flexão das ligações H-O-H das moléculas de água intercaladas nos sólidos normalmente é registrado em torno de 1630 cm^{-1} . No presente trabalho, essa banda foi observada em 1639 cm^{-1} em Mg_2Al . A análise da teoria de grupos prevê que o ânion carbonato em sua forma livre (simetria D_{3h}), ou seja, não perturbada, apresenta quatro bandas fundamentais. A primeira delas é o estiramento simétrico (ν_1) de simetria A_1' observada em 1060 cm^{-1} , o estiramento antissimétrico (ν_3) de simetria E' presente em aproximadamente 1400 cm^{-1} , o modo de deformação fora do plano (ν_2) geralmente observada em 880 cm^{-1} e por fim, o modo de dobramento no plano (ν_4) presente em aproximadamente 680 cm^{-1} . É possível observar no espectro de infravermelho da figura 8, uma banda com a base alargada presente em 1363 cm^{-1} para o HDL não calcinado correspondente ao estiramento ν_3 do ânion carbonato intercalado. De acordo com a literatura são observadas duas bandas para o carbonato intercalado, uma em aproximadamente 1500 cm^{-1} e outra em torno de 1350 cm^{-1} . O alargamento da banda referente ao modo ν_3 pode ser resultado da sobreposição destas bandas, sendo a de

menor número de onda a mais intensa. A mudança da simetria D_{3h} para C_{2v} pode ser confirmada, de acordo com a literatura, pelo surgimento de uma banda em 1050 cm^{-1} (KLOPROGGE, FROST, 1999).

A região de baixo número de onda é caracterizada por um complexo grupo de bandas em Mg_2Al . Segundo Klopogge e colaboradores (KLOPROGGE, FROST, 1999) as bandas referentes aos modos translacionais das ligações O-H são normalmente registrados em 750 e 550 cm^{-1} , porém, podem sofrer influência da presença do Al^{3+} nas lamelas. Para HDL 2:1 foi possível observar a presença destas bandas em 773 e 549 cm^{-1} . Elas se apresentam na forma de bandas alargadas uma vez que contêm contribuição dos modos de estiramento das ligações Mg-OH das lamelas dos HDLs.

A deformação da ligação Al-O-H, por sua vez, foi observada em 948 cm^{-1} . Já o modo vibracional ν_4 do ânion carbonato foi registrado em 642 cm^{-1} . Segundo Châtelet e colaboradores (CHÂTELET, BOTTERO, *et al.*, 1996), esta banda é geralmente observada em 670 cm^{-1} . No entanto, pode-se justificar as variações observadas devido a interações intermoleculares entre o ânion carbonato e o meio interlamelar. Por fim, a banda registrada 445 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento das ligações O-M-O das lamelas.

Após o processo de calcinação o espectro no infravermelho do HDL Mg_2Al , figura 6, não mais apresentou as bandas relacionadas aos modos vibracionais das ligações O-H das moléculas de água, bem como, as bandas relacionadas aos modos vibracionais das moléculas de carbonato (PAVLOVIC, BARRIGA, *et al.*, 2005).

6.1.3 Análise de área de superfície (BET) do HDL Mg_2Al e do ODL Mg_2Alcal

A tabela 9 apresenta os resultados das análises texturais do HDL não calcinado e seu respectivo produto calcinado.

Tabela 9. Características texturais dos materiais não calcinado Mg_2Al e calcinado Mg_2Alcal

Amostra	Área ($m^2.g^{-1}$)	Volume de poro ($cm^3.g^{-1}$)	Raio do poro (nm)
Mg_2Al	46,4	0,214	1,858
Mg_2Alcal	84,9	0,582	14,155

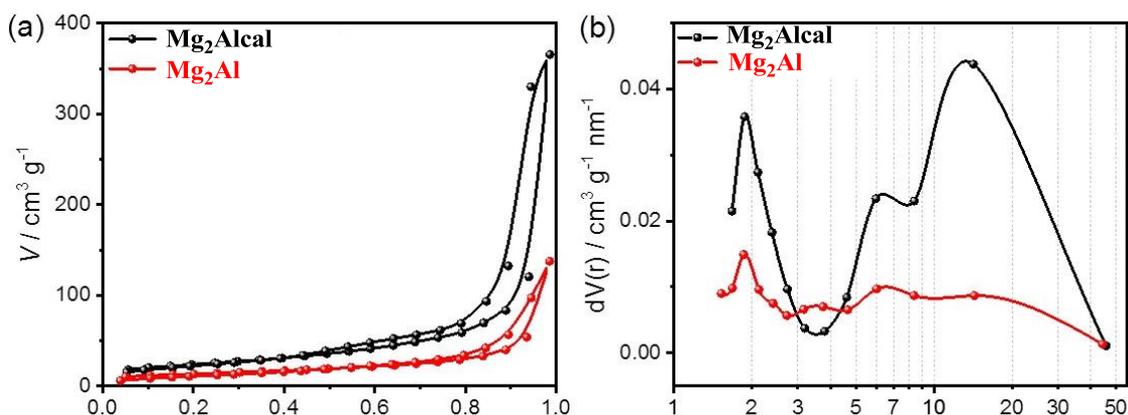
Fonte: (o autor)

A partir dos dados de valores de área superficial apresentados na tabela 9, foi possível observar que o tratamento térmico empregado resultou em um expressivo

aumento de área superficial para todas as amostras, sobretudo para a estrutura Mg_2Al , que apresentou um ganho de 83 % em área superficial. O aumento na área superficial por ser associado à perda de água intersticial além de alterações na porosidade da amostra. Geralmente são observados na literatura HDL com áreas de superfície entre 30 e 90 m^2/g . Extrema e colaboradores (EXTREMA, PAVLOVIC, *et al.*, 2010), em seu estudo de adsorção do corante laranja ácido 10, sintetizaram HDLs no sistema Mg-Al- CO_3^{2-} e obtiveram valores de área de superfície entre 24 e 80 m^2/g para os materiais não calcinados. Também observaram que após a calcinação a 500 °C as áreas superficiais apresentaram valores em torno de 90 m^2/g . No trabalho desenvolvido por Clark e colaboradores (Clark, SMITH, *et al.*, 2020), a síntese hidrotérmica do HDL sintetizado no sistema Mg-Al na razão 2:1 Mg/Al contendo ânions carbonato resultou em uma área de superfície de 58 m^2/g . Assim, é possível inferir por meio dos valores das áreas superficiais obtidas para HDL contendo ânions carbonato que a metodologia de síntese influencia diretamente no perfil do material sintetizado, afetando não somente suas características estruturais, como também texturais.

Comparando a curva de distribuição do tamanho de poros (Figura 9b), o tratamento térmico revelou uma maior densidade de poros com raio na faixa de 2 – 10 nm, o que contribuiu com o aumento de área superficial.

Figura 9. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para o HDL Mg_2Al e seu respectivo produto calcinado Mg_2Alcal



Fonte: (o autor)

De acordo com a classificação IUPAC, as isotermas obtidas para as amostras não calcinada e calcinada podem ser classificadas como isotermas do tipo IV comprovadas pela histerese do tipo H3, típica em materiais mesoporosos com agregação

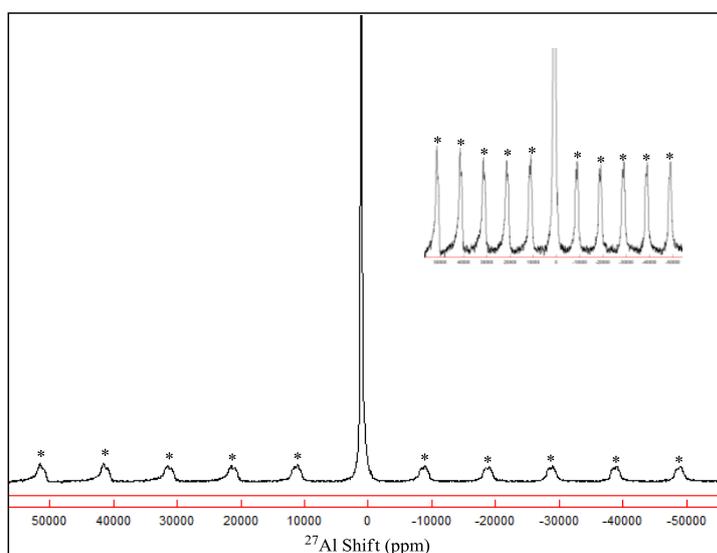
não rígida de partículas em forma lamelar (placas) (THOMMES, KANEKO, *et al.*, 2015; CLARK, SMITH, *et al.*, 2020).

6.1.4 Espectroscopia de RMN de sólidos de ^{27}Al do HDL Mg_2Al e do sólido calcinado Mg_2Al

O espectro de RMN-MAS de ^{27}Al pode fornecer informações a respeito da estrutura do HDL bem como, também de outras fases existentes no sólido. Para o ^{27}Al são geralmente observadas algumas regiões típicas no espectro de RMN de estado sólido. Os deslocamentos químicos observados para o núcleo de ^{27}Al ligados ao oxigênio variam de acordo com o sítio de coordenação, sendo tipicamente observados sinais para AlO_4 (tetracoordenado) na faixa de 50 a 80 ppm, AlO_5 (pentacoordenado) na faixa de 30 a 40 ppm e AlO_6 (hexacoordenado) na faixa de 0 a 20 ppm.

O espectro de RMN-MAS de ^{27}Al para o sólido Mg_2Al , mostrado na figura 10, foi obtido em um campo de 9.4 T com rotação de 8 kHz. A região da transição principal ($-\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$) na faixa de 0 – 20 ppm indica a presença do sinal em um ambiente de ^{27}Al octaédrico (AlO_6). O pico agudo registrado em 10,7 ppm é o responsável pela grande fração de sítios com uma simetria octaédrica bastante regular, resultando em uma pequena interação quadrupolar.

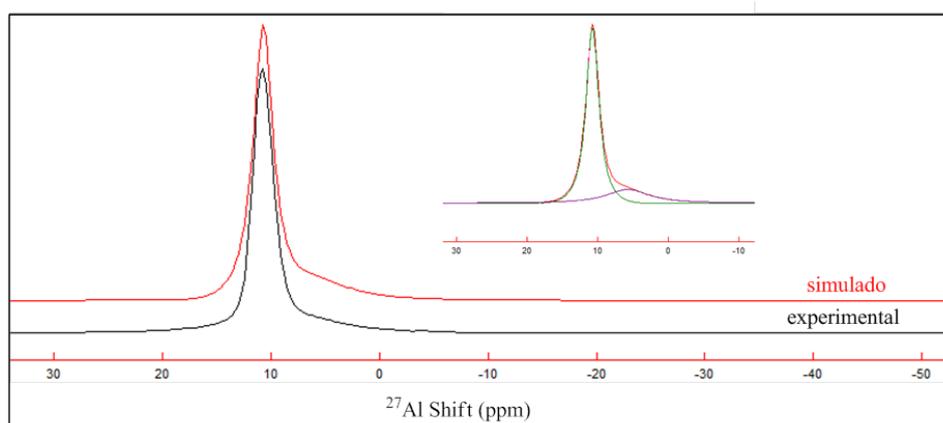
Figura 10. Espectro de RMN-MAS ^{27}Al para o sólido Mg_2Al apresentando os sidebands (*) em ambos os lados na transição principal ($-\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$).



Fonte: (o autor)

A figura 11 apresenta o espectro contendo a região da transição principal com a curva simulada que melhor se ajustou a curva experimental obtida através do software DMFIT aplicando o modelo $Q_{mas} \frac{1}{2}$. O melhor ajuste para a transição central experimental forneceu δ_{iso} de 11,18 ppm com valor de constante $C_Q = 0,80$ MHz. Segundo Cadars e colaboradores (CADARS, LAYRAC, *et al.*, 2011), o ombro alargado registrado em 6,99 ppm, no espectro do presente trabalho, com valor de constante $C_Q = 1,51$ MHz, é resultado de distorções no ambiente químico ocasionadas por interações quadrupolares distribuídas na rede.

Figura 11. Ajuste do espectro RMN-MAS de ^{27}Al simulado (vermelho) e experimental (preto) para o sólido Mg_2Al .

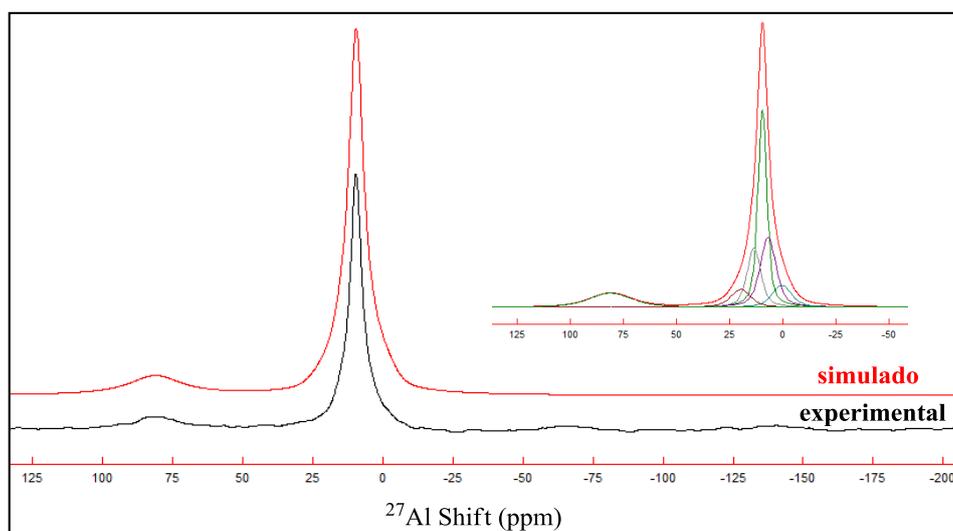


Fonte: (o autor)

A figura 12 apresenta as transições centrais do espectro de RMN-MAS de ^{27}Al obtido para o sólido calcinado a $450\text{ }^\circ\text{C}$ Mg_2Alcal . Como mencionado anteriormente, a posição das linhas de ressonância é muito sensível ao número de coordenação. O sinal centralizado em δ_{iso} 10,02 ppm foi atribuída ao alumínio hexacoordenado (AlO_6), enquanto a linha larga centrada em δ_{iso} 81,04 ppm foi atribuída ao alumínio tetracoordenado (AlO_4). O espectro do material, calcinado diferentemente do não calcinado, contém dois tipos de contribuições (AlO_6 e AlO_4), sendo a de menor intensidade o indicativo do início da decomposição de uma pequena parcela das folhas octaédricas do HDL e formação do óxido na forma de espinélio. De acordo com a literatura, a forma de linha assimétrica observada para o AlO_4 vem da combinação de distribuições de deslocamento químico isotrópico e o alargamento quadrupolar de segunda ordem (CADARS, LAYRAC, *et al.*, 2011; VYALIKH, COSTA, *et al.*, 2009).

Como pode ser observado na figura 12, a transição central referente ao alumínio octaédrico também é constituída pela combinação diferentes distribuições de deslocamentos químicos isotrópicos. De acordo com a literatura, tais variações podem estar associadas a pequenas distorções no ambiente químico local, induzindo ao surgimento de diferentes ambientes octaédricos ligeiramente diferenciados (CADARS, LAYRAC, *et al.*, 2011, VYALIKH *et al.*, 2009).

Figura 12. Ajuste do espectro RMN-MAS de ^{27}Al simulado (vermelho) e experimental (preto) para o sólido Mg_2Alcal .



Fonte: (o autor)

A tabela 10 apresenta resumidamente os valores dos deslocamentos químicos isotrópicos (δ_{iso}), constantes de acoplamento quadrupolar (C_Q) e a contribuição relativa (%) de cada sinal observado nos espectros.

Tabela 10. Valores de deslocamento químico isotrópico (δ_{iso}), constantes quadrupolares (C_Q) e percentual de contribuição média (%) de cada região no sinal de RMN.

Amostra	sítio		δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	%
Mg_2Al	AlO_6	I	11,18	0,80	79,68
		II	6,99	1,51	20,32
Mg_2Alcal	AlO_6	I	10,42	1,27	37,10
		II	2,84	2,06	9,90
		III	8,15	1,82	20,01
		IV	14,87	1,75	17,46
	AlO_4	V	10,58	1,66	8,61
	AlO_4	I	81,04	2,58	7,02

Fonte: (o autor)

6.2 Adsorção de glifosato em meio aquoso usando Mg₂Alcal obtido a partir do HDL Mg₂Al: estudo de equilíbrio, cinético, termodinâmico e de mecanismo de interação com a fase sólida.

Para a realização dos estudos de equilíbrio e cinética de adsorção, bem como, o estudo da influência de diferentes ânions na adsorção do glifosato, foi utilizado como material adsorvente o sólido calcinado Mg₂Alcal, cuja caracterização foi apresentada no item 7.1.

6.2.1 Seleção do pH de trabalho

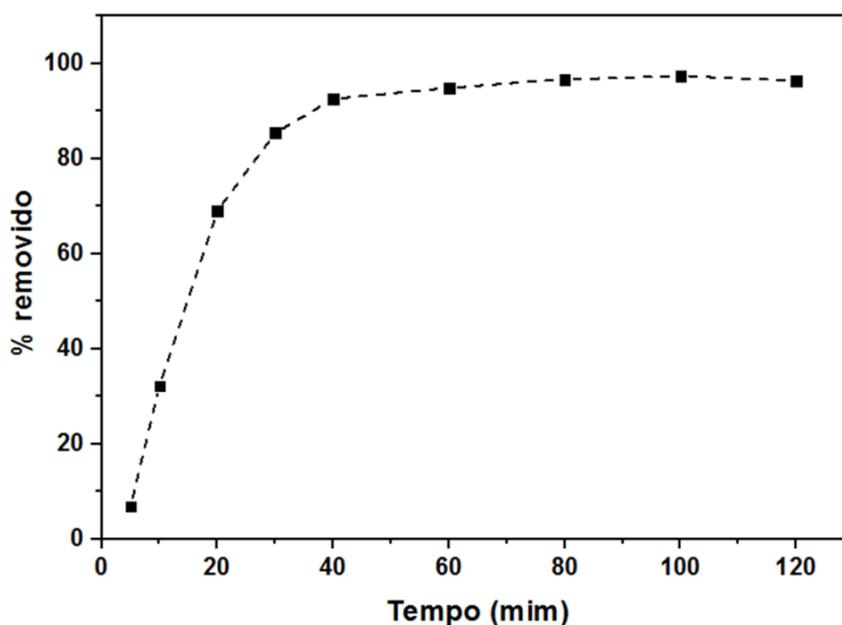
Conforme exposto na seção de revisão, o glifosato pode se apresentar em solução sob diferentes formas a depender do pH do meio (PEIXOTO, BAUERFELDT *et al.*, 2015; LIU, DONG, *et al.*, 2016). Quando presente em soluções com pH igual ou superior a 10, o glifosato se apresentará na forma aniônica majoritária gli³⁻. O estudo nessa faixa de pH assegura que os dados experimentais de isotermas de equilíbrio, cinética de adsorção, termodinâmica e mecanismos de interação molécula/sólido sejam relacionados a uma espécie e não a diferentes espécies. Outra justificativa para adotar o pH 10 se dá pela não necessidade de controle do meio com soluções tampão, evitando assim a interferência de outros ânions nos parâmetros estudos.

De forma geral, a literatura relata valores de pH entre 9 e 10 como a faixa de maior eficiência interativa entre o glifosato e os HDLs, visto que, o potencial aniônico é um fator importante que influenciará nos processos adsorptivos desses materiais (LI, WANG, *et al* 2005; MENG, ZHANG, *et al*, 2005; KHENIFI, DERRICHE, *et al.*, 2010). Wu e colaboradores (2020), em seu estudo de adsorção de glifosato utilizando compósitos contendo HDLs obtiveram maior sucesso na adsorção de glifosato para faixas de pH superiores a 9, visto que, como dito anteriormente o glifosato apresentará o seu maior potencial aniônico favorecendo maiores interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio.

6.2.2 Cinética de adsorção

O tempo de contato do glifosato com Mg_2Al -ODL até a adsorção máxima foi registrado para concentração de glifosato de $150 \mu\text{g} / \text{mL}$ com dosagem de adsorvente de $0,5 \text{ mg} / \text{mL}$ e pH de $10 (\pm 0,3)$. A evolução das quantidades de glifosato adsorvido pelo ODL em função do tempo está apresentada na figura 13.

Figura 13. Percentual de glifosato removido do meio aquoso em função do tempo de contato.



Fonte: (o autor)

A análise da figura 13 mostra claramente que a remoção do glifosato da solução aquosa aumentou rapidamente durante os primeiros 40 minutos. Durante os primeiros 20 minutos de contato, a taxa de adsorção atingiu que 70%, aumentou para 85% após 30 minutos e ultrapassou 90% transcorridos 40 minutos. De 40 a 120 minutos, o platô indica que o sistema alcançou o equilíbrio entre a adsorção e a dessorção. Os diferentes estágios de adsorção são afetados pela concentração de glifosato na solução, pois a alta concentração inicial de adsorbato pode acelerar sua interação com a superfície do sólido, explicando assim a rápida adsorção nos intervalos de tempo iniciais. Após a etapa inicial de 40 minutos, a menor concentração de glifosato na solução aquosa não foi mais capaz de afetar o processo adsorptivo.

Khenifi e colaboradores (KHENIFI, DERRICHE, *et al.*, 2010) relataram rápida adsorção de glifosato usando $NiAlNO_3$ LDH, observando que a primeira fase de

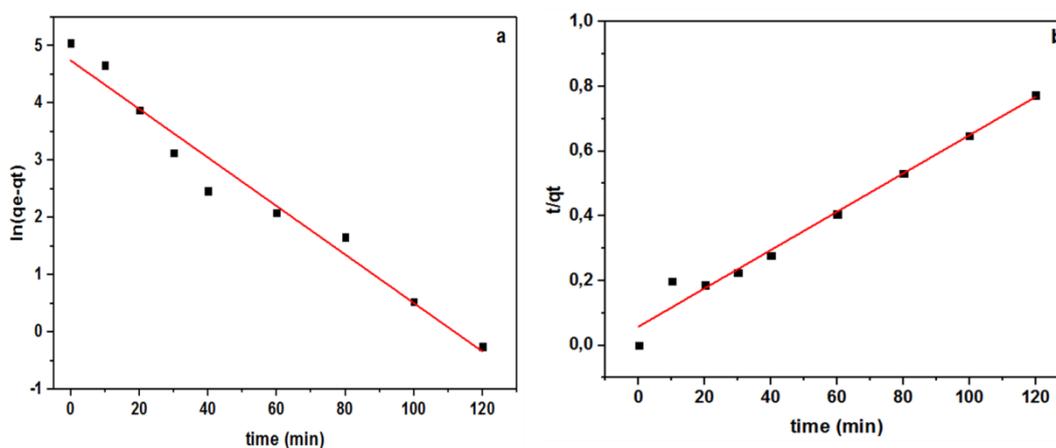
adsorção demorou aproximadamente 30 minutos. Os autores observaram também um valor médio de adsorção de aproximadamente 180 $\mu\text{g}/\text{mg}$ para o glifosato, em comparação com os 156 $\mu\text{g} / \text{mg}$ obtidos no presente estudo. No entanto, é importante notar que utilizamos concentração de adsorvente de 0,5 mg/mL, contra 1 mg/mL empregada por Khenifi

Por outro lado, Li e colaboradores (Li, WANG, *et al.*, 2005) relataram que a primeira etapa de adsorção do glifosato usando MgAlNO_3 LDH exigiu 150 minutos.

Com o objetivo de estudar os diferentes mecanismos envolvidos durante a adsorção do glifosato pelo Mg_2Alcal , testamos as hipóteses dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. A conformidade entre os dados experimentais e os valores previstos pelo modelo foi expressa através dos coeficientes de correlação R^2 , onde o maior valor foi atribuído ao modelo mais adequado para descrever o processo de adsorção.

A figura 14 apresenta os gráficos com os modelos cinéticos linearizados. o modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o mais adequado no geral, mostrando $R^2 = 0,989$, em comparação com $R^2 = 0,969$ para o modelo de primeira ordem. Os valores obtidos para as constantes K_1 e k_2 referentes respectivamente as constantes das cinéticas de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram $4,23 \times 10^{-2}$ e $5,99 \times 10^{-4}$

Figura 14. Ajuste da cinética de adsorção de glifosato em solução aos modelos de pseudo-primeira ordem (a), e pseudo-segunda-ordem (b).

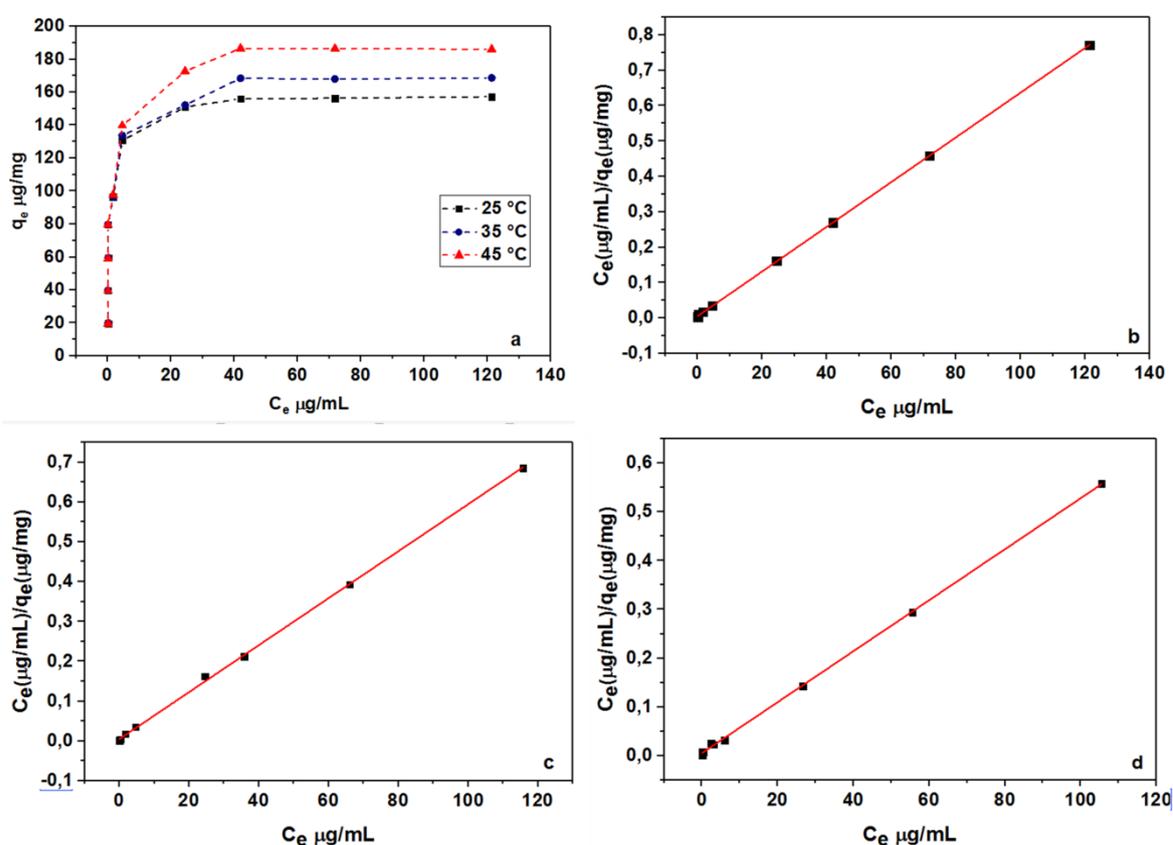


Fonte: (o autor)

6.2.3 Equilíbrio de adsorção

A figura 15 apresenta os gráficos das isotermas de adsorção experimentais do glifosato em função da temperatura e também os ajustes realizados aplicando o modelo de Langmuir linearizado. Os gráficos contendo os ajustes pelos modelos de Freundlich e Temkin linearizados estão disponíveis respectivamente, nas figuras 1 - 6 do Apêndice 2.

Figura 15. Isotermas Experimentais de adsorção em diferentes temperaturas (a) e os ajustes aplicando o modelo de Langmuir a (b) 25 °C, (c) 35 °C e (d) 45 °C.



Fonte: ((o autor))

A tabela 11 apresenta os parâmetros obtidos por meio dos ajustes das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin nas diferentes temperaturas. O modelo mais adequado ao perfil de adsorção foi escolhido com base nos valores de R^2 . Para o estudo desenvolvido no presente trabalho, o modelo de Langmuir apresentou valores de R^2 iguais a 0,999, com isto foi considerado o de melhor ajuste.

De acordo com a classificação baseada nos estudos de Giles, as isotermas apresentadas na figura 8 são do tipo L, um caso especial de isotermas do tipo H. Esse parâmetro indica que os ânions de glifosato são fortemente adsorvidos por meio de intensas interações com os sítios de adsorção presentes no sólido (GILES, 1973).

Para uma melhor análise das isotermas de adsorção, elas foram divididas em duas partes distintas. A primeira corresponde à inclinação vertical da isoterma indicando a alta afinidade entre o glifosato e o sólido, onde pode-se notar adsorção de praticamente 100 %. Após saturação dos sítios adsorptivos e também diminuição da concentração de glifosato no meio aquoso, observa-se o início de um platô correspondente a segunda parte da isoterma

Tabela 11. Parâmetros obtidos das isotermas obtidos pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para a adsorção do glifosato em diferentes temperaturas.

Isoterma	Parâmetro	25 °C	35 °C	45 °C
	Q_{max} (µg/mg)	158,22	169,49	188,68
Langmuir	K_L	1,223	1,291	1,394
	R^2	0,999	0,999	0,999
	K_f	68,169	74,112	81,916
Freundlich	n	4,595	4,445	4,720
	R^2	0,689	0,850	0,542
	A	93,690	141,59	145,32
Temkin	B	126,31	137,23	127,90
	R^2	0,883	0,948	0,719

Fonte: (o autor)

As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser expressas em função de uma constante adimensional denominada de fator de separação (R_L) correspondente ao grau de desenvolvimento do processo adsorptivo. Valores de $0 < R_L < 1$ indicam que o soluto tem uma forte preferência pelo adsorvente e o processo pode ser definido como sendo favorável. Valores de $R_L > 1$ indicam que o soluto tem maior

preferência em permanecer na fase líquida e, nesse caso, o processo adsorptivo é classificado como sendo não favorável. Já para situações em que o valor de $R_L = 0$, o processo adsorptivo é denominado irreversível (ERDOGAN, ÖNAL, *et al.*, 2005). No presente trabalho, os valores de R_L foram registrados nas faixas de 0,004 – 0,075 para temperatura de 25 °C, 0,0038 – 0,071 para 35 °C e 0,0035 – 0,067 para 45 °C. Estes valores indicam que o ânion glifosato apresenta alta afinidade pela fase sólida, estando em pleno acordo com o previsto para curvas do tipo L, como mencionado anteriormente. A análise das curvas q_e ($\mu\text{g}/\text{mL}$) x C_e ($\mu\text{g}/\text{mL}$) juntamente com os valores de q_{max} obtidos pela aplicação do modelo de Langmuir indicam que a capacidade adsorptiva do Mg_2Alcal aumentou juntamente com o aumento da temperatura, ou seja, passou de 158,22 $\mu\text{g}/\text{mg}$ em 25 °C para 188,68 $\mu\text{g}/\text{mg}$ em 45 °C.

O modelo de Langmuir foi também observado para estudos envolvendo a adsorção de glifosato em hidróxidos duplos lamelares no sistema NiAlNO_3 de MgAlNO_3 (KHENIFI, DERRICHE, *et al.*, 2010; LI, WANG, *et al* 2005).

Para efeito de comparação, a tabela 12 apresenta alguns valores de capacidade máxima de adsorção (q_{max}) de glifosato para diferentes materiais encontrados na literatura. Pode-se notar que o material usado no presente estudo apresenta boa capacidade adsorptiva quando comparado com demais.

Tabela 12. Adsorção do glifosato por diferentes materiais.

Tipo de material	q_{\max} (mg/g)	Referência
Mg₂Al-ODL	158,22	Presente estudo
NiAlNO ₃ -HDL	180,00	KHENIF, DERRICHE, <i>et al.</i> , 2010
Carvão ativado	48,80	MOHSEN, CHUAH, CHOONG, 2010
Biochar	123,03	HERATH, KUMARATHILAKA <i>et al.</i> , 2016
	44,00	MAYAKADUWA, KUMARATHILAKA, <i>et al.</i> , 2016
	80,00	JIANG, OUYANG, <i>et al.</i> , 2018
Resíduo industrial	113,60	HU, ZHAO, <i>et al.</i> , 2011
Grafeno-MnFe ₂ O ₄	39,90	YAMAGUCHI, BERGAMASCO, <i>et al.</i> , 2016
Grafeno-Fe ₂ O ₃	46,80	SANTOS, ANDRADE, <i>et al.</i> , 2019
biopolímero	10,88	CARNEIRO, TAKETA, <i>et al.</i> , 2015
Resina-Cu(OH) ₂	113,70	ZHOU, JIA, <i>et al.</i> , 2017
Carvão ativado-pó magnético	119,61	YU, ZHANG, <i>et al.</i> , 2021
Óxido de grafeno	70,07	LI, ZHAO, <i>et al.</i> , 2018
Carvão ativado-KOH	104,02	SALMAN, AL-SAAD, 2012
MnFe ₂ O ₄	90,00	CHEN, ZHENG, <i>et al.</i> , 2019
MnFe ₂ O ₄ @CAC	164,00	CHEN, ZHENG, <i>et al.</i> , 2019

Fonte: (o autor)

6.2.4 Efeito da temperatura na adsorção do glifosato

Os valores dos parâmetros termodinâmicos para o processo de adsorção do glifosato no Mg₂Alcal são apresentados na tabela 13. Os parâmetros termodinâmicos encontrados neste estudo foram energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°).

Tabela 13. Parâmetros termodinâmicos para a adsorção do glifosato pela argila Mg₂Alcal.

ΔG° (kJ/mol)			ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)
298 K	308 K	318 K		
-30.32	-31.38	-32.71	5.14	118.98

Fonte: (o autor)

Esses parâmetros foram estimados a partir de dados de equilíbrio obtidos através da variação da temperatura nos experimentos das isotermas. A alta afinidade entre o adsorvente-adsorbato e a natureza espontânea do processo de adsorção pode ser atribuída ao ΔG° negativo seguido por ΔS° positivo. Além disso, o valor de ΔS° positivo sugere aumento da entropia na interface sólido / líquido e alterações estruturais no adsorbato, características do processo de quimissorção. Segundo a literatura, o aumento da temperatura leva a um aumento da energia cinética e da mobilidade do adsorbato, aumentando também sua taxa de difusão (BHARALI,DEKA, 2017; IFTEKAR, KÜÇÜK, *et al.*, 2018; EXTREMERA, PAVLOVIC, *et al.*, 2012).

O aumento da temperatura também afeta a solubilidade e o potencial químico do adsorbato, alterando sua capacidade de adsorção em relação ao adsorvente. O aumento da adsorção do glifosato proporcional ao aumento da temperatura pode ser explicado por três fatores diferentes. O primeiro é o aumento da taxa de difusão das moléculas do adsorbato ao longo da camada limite externa e interna dos poros das partículas do adsorvente, devido à diminuição da viscosidade da solução.

O segundo fator é que o aumento da temperatura pode gerar o desbloqueio dos poros dentro da estrutura do adsorvente, permitindo assim a penetração das moléculas do adsorbato. Finalmente, a temperatura leva a uma mudança no estado de equilíbrio do processo adsorptivo. O valor de ΔH° positivo indica que o processo de adsorção foi endotérmico, provavelmente resultante da dessorção de espécies previamente ligadas e adsorção concomitante de glifosato, e em linha com o aumento da entropia do sistema.

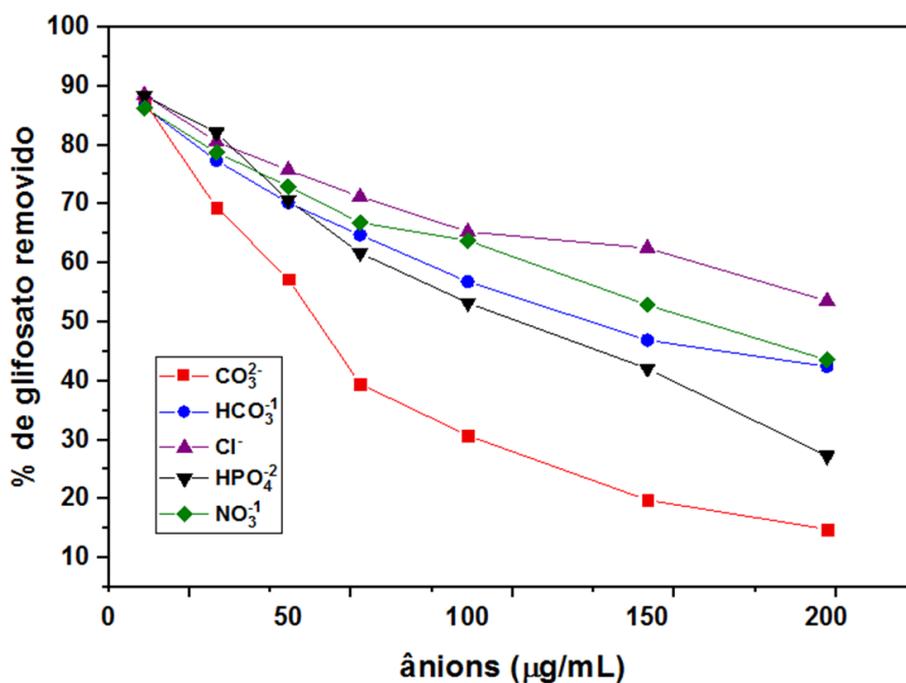
6.2.5 Efeito da concentração de diferentes ânions na adsorção do glifosato em solução

Os experimentos de adsorção de glifosato na presença de ânions interferentes CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , HCO_3^- e HPO_4^{2-} foram realizados na faixa de concentração aniônica de 10 - 200 $\mu\text{g/mL}$, conforme mostrado na figura 16. Uma investigação detalhada não foi relatada anteriormente para sistemas envolvendo MgAl-HDL-calcinado e ânions gli^{3-} . Esses ânions interferentes podem competir pelos sítios adsorventes por meio de interações eletrostáticas ou ocupar o espaço entre as camadas no processo de reconstrução. Porém, para ocupar o espaço interlamelar, esses ânions devem ter i)

simetria adequada e ii) alta razão de carga, uma vez que a estabilização do HDL regenerado depende das características dos ânions intercalados.

Conforme apontado por Constantino e colaboradores, o ânion carbonato possui maior capacidade de intercalação, pois estabiliza o LDH tanto pela carga elevada quanto pela sua simetria, levando a um efeito sinérgico (CONSTANTINO, PINNAVAIA, 1994, 1995).

Figura 16. Influência da concentração dos diferentes ânions inorgânicos na adsorção do glifosato em solução.



Fonte: (o autor)

No entanto, deve-se notar que a concentração aniônica desempenha um papel fundamental no processo de adsorção / intercalação. A Figura 16 mostra que conforme a concentração aniônica se aproximava de 200 $\mu\text{g/mL}$, a adsorção de glifosato foi significativamente afetada.

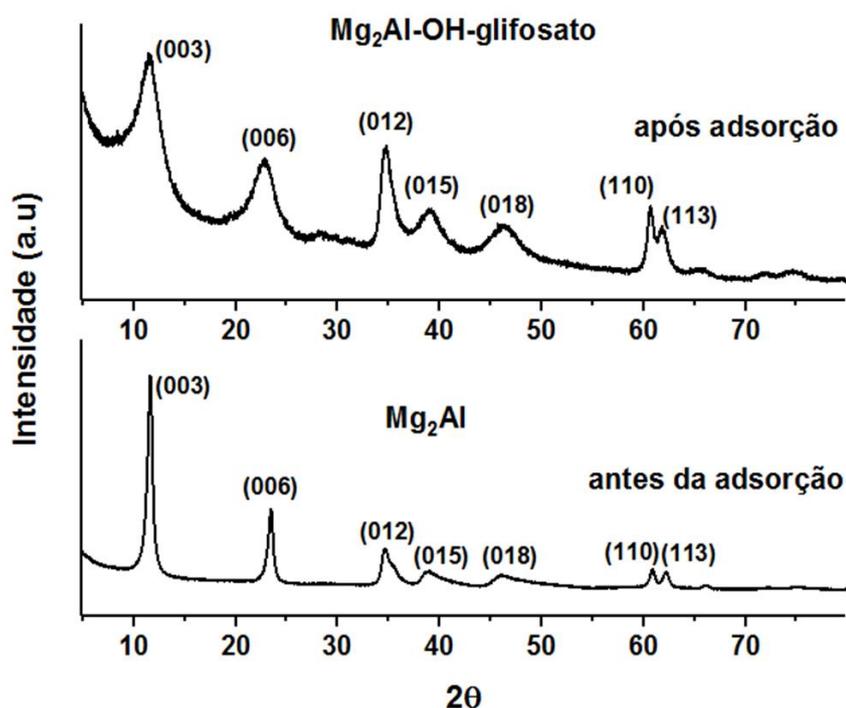
De acordo com os dados mostrados na Figura 16, a presença de ânions interferentes leva a redução na adsorção do glifosato, pois a natureza eletrostática do processo foi levada em consideração. Os ânions NO_3^- , Cl^- e HCO_3^- tiveram menor influência na adsorção de glifosato, presumivelmente devido ao seu baixo potencial iônico q/r (ABDELLAOUI, PAVLOVIC, *et al.*, 2017). Por outro lado, os ânions, que

possuem maior potencial iônico e/ou simetria adequada, levaram a uma redução significativa da adsorção do glifosato, conforme mostrado na Figura 16.

6.2.6 Mecanismo de interação do glifosato com o sólido Mg_2Al

A interação do glifosato com o adsorvente Mg_2Al foi estudada por meio DRX de pó, espectroscopia no infravermelho e também por RMN de sólido de ^{13}C e ^{31}P . O padrão de DRX de pó do sólido obtido após o estudo de adsorção está disposto na figura 17 juntamente com o padrão do sólido Mg_2Al para fins de comparação.

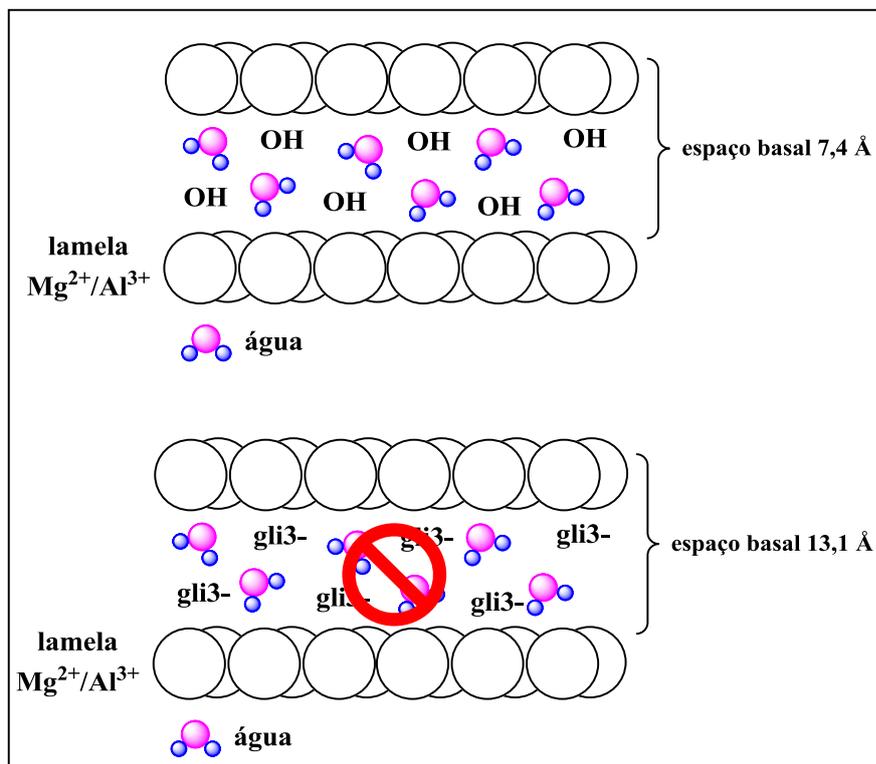
Figura 17. Comparação dos padrões de DRX de pó da argila Mg_2Al com a argila após processo de adsorção (Mg_2Al-OH -glifosato).



Fonte: (o autor)

Após a adsorção é possível observar que os picos de DRX do sólido obtido apresentam maior alargamento, sendo típico para um material com menor cristalinidade se comparado ao HDL Mg_2Al que contém o ânion carbonato intercalado. O espaçamento basal registrado para o sólido após a adsorção foi de 7,40 Å. De acordo com a literatura, esse valor é típico para HDLs contendo ânions OH intercalado e não ânions glifosato (DE ROY, 1998), conforme indicado na figura 18.

Figura 18: Representação da região interlamelar do sólido formado após a etapa de adsorção indicando a intercalação do ânion hidróxido.



Fonte: (o autor)

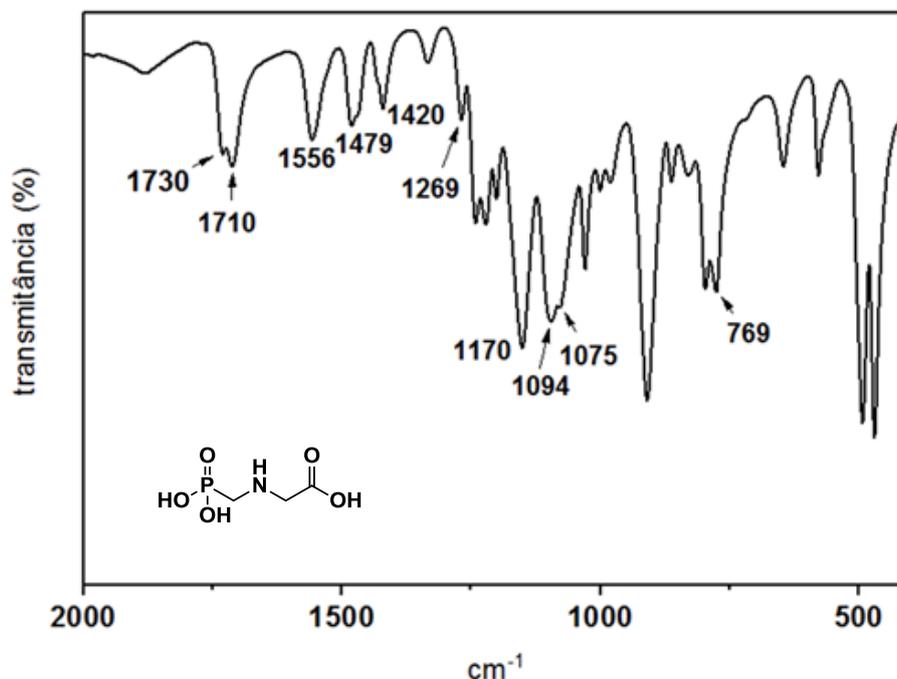
Li e colaboradores (LI, WANG, *et al.*, 2005), em seu estudo de adsorção de glifosato usando processo de troca iônica, observaram um valor de espaçamento interlamelar de 8,3 Å para este composto intercalado, ou seja, acrescentando-se o valor de 4,8 Å correspondente a lamela, o espaçamento basal do sólido obtido foi de 13,1 Å.

Meng e colaboradores (MENG, ZHANG, *et al.*, 2005) estudaram a síntese de HDL no sistema Mg-Al contendo ânions glifosato intercalados e verificaram que em geral os materiais obtidos apresentaram valor de espaçamento basal próximos a 10 Å ou mais. Sendo assim, pode-se inferir com base nos dados apresentados que o processo de adsorção não ocasiona a intercalação do glifosato, e sim sua adsorção. No processo de reconstrução, o ODL é novamente regenerado em HDL, por meio da hidrólise do mesmo. Segundo dos Santos e colaboradores, a intercalação do OH⁻ no processo de reconstrução se dá devido a reidratação do Mg(Al)O (DOS SANTOS, GONÇALVES, *et al.*, 2013).

A figura 19 apresenta a ampliação do espectro de infravermelho na região de 2000 – 400 cm⁻¹ do glifosato na sua forma livre, ou seja, quando não está interagindo com o adsorvente. Os espectros comparativos completos do glifosato por meio da

extração a partir do Roundup (usados no presente trabalho) e do padrão adquirido comercialmente, encontra-se disposto na figura 7 do Apêndice 2.

Figura 19. Ampliação do espectro de FT-IR/ATR na região de 2000 – 400 cm^{-1} para o glifosato não adsorvido.



Fonte: (o autor)

Inicialmente quando em sua forma não adsorvida, ou seja, quando não interagindo com a superfície do adsorvente as bandas referentes ao estiramento C=O são normalmente registradas em 1732 e 1424 cm^{-1} . Segundo Piccolo e Celano quando o glifosato apresenta também interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio, essas bandas podem ser deslocadas para 1720 e 1434 cm^{-1} (PICCOLO, CELANO, 1993). Pela análise do espectro do glifosato livre verificou-se que as vibrações C=O se fizeram presentes na forma de bandas de média intensidade em 1710 e 1420 cm^{-1} . A banda referente ao estiramento COO^- pode ser vista como um ombro em 1730 cm^{-1} .

A vibração de estiramento simétrico do grupo fosfonato apresenta-se no espectro como uma única banda de forte intensidade em 980 cm^{-1} , ao passo que o estiramento assimétrico pode ser decomposto em duas bandas observadas em 1094 - 1075 e 1170 cm^{-1} . O estiramento da ligação P=O por sua vez é representado por uma banda fraca em 1269 cm^{-1} . A tabela 14 apresenta resumidamente os máximos dos valores de absorção dos principais modos vibracionais do glifosato.

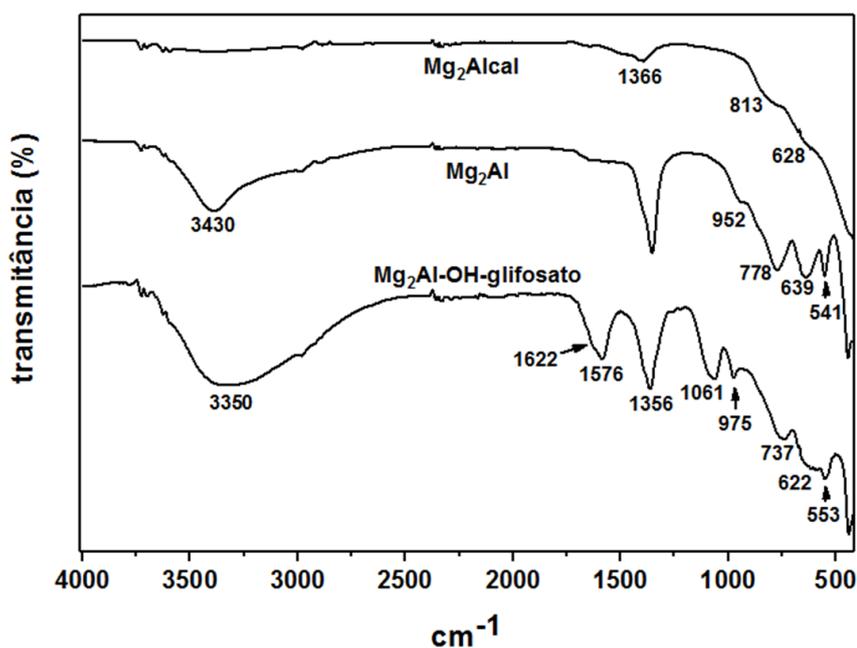
Tabela 14. Vibrações representativas da molécula de glifosato e suas principais atribuições.

Atribuição	Glifosato (cm ⁻¹)
v(C=O)	1710, 1420
v(COO ⁻) _{as}	1730
v(COO ⁻) _s	1421
v(PO ₃) _s	980
v(P=O)	1269
v(PO ₃) _{as}	1075 - 1094, 1170
v(NH ₂ ⁺)	3012
δ(NH ₂ ⁺)	1556, 1479
v(NH ₂ ⁺)	796

Fonte: (o autor)

A interação do glifosato com o sólido Mg₂Alcal pode ser evidenciada por meio de alterações nas bandas referentes principalmente aos grupos carboxilato e fosfonato conforme pode ser visto no espectro de FTIR/ATR do sólido obtido após o processo de adsorção. A figura 20 apresenta comparativamente os espectros vibracionais do sólido não calcinado, sólido calcinado e o sólido após processo de adsorção do glifosato.

Figura 20. Sobreposição dos espectros de FTIR/ATR dos sólidos Mg₂Al, Mg₂Alcal e Mg₂Al-OH-glifosato.



Fonte: (o autor)

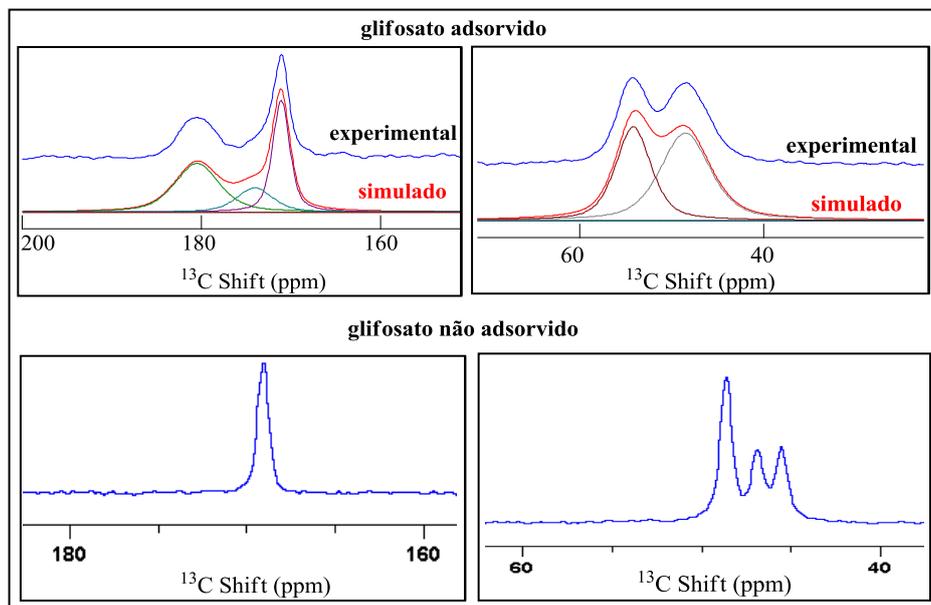
Por meio da análise do espectro vibracional do sólido Mg₂Al-OH-glifosato foi possível verificar a presença de uma banda alargada em 3350 cm⁻¹ que foi atribuída aos estiramentos dos grupos OH das lamelas do HDL e das moléculas de água intercaladas/adsorvidas. Após a interação com a superfície do sólido a banda em 1730-1710 correspondente ao grupo carboxilato foram registradas na forma de uma banda alargada de média intensidade em 1576 cm⁻¹ com um ombro presente em 1622 cm⁻¹ que foi associado também aos modos de vibraçõais de flexão das moléculas de água. Valores semelhantes foram observados na literatura para a interação do glifosato com HDL através da porção carboxílica (LI, WANG, *et al.*, 2005, 2004; MENG, ZHANG, *et al.*, 2005).

O modo vibracional complementar do grupamento C=O antes registrado em 1420 cm⁻¹ foi deslocado para menor número de onda sendo observado compondo uma banda de média intensidade alargada em 1356 cm⁻¹. Segundo dos Santos e colaboradores (DOS SANTOS, GONÇALVES, *et al.*, 2013), quando o processo de reidratação ocorre em ambiente aberto, essa banda pode conter uma contribuição dos modos vibraçõais do carbonato. Como os experimentos foram realizados em frascos sem completa vedação, não se pode descartar a participação dos ânions carbonatos na composição dessa banda.

Em relação aos modos vibraçõais das ligações P-O foi possível constatar que estes também foram deslocadas para menor número de onda, sendo observados na forma de uma banda alargada em 1061 cm⁻¹. Valor semelhante foi observado por Meng e colaboradores (MENG, ZHANG, *et al.*, 2005), que sugeriram ainda que o alargamento dessa banda pode ser devido ao modo acoplado das vibrações das ligações P-O, antes vistas em 1087 e 1149 cm⁻¹. As bandas registradas na região de 737 – 400 cm⁻¹ são compostas pelos modos vibraçõais das ligações O-M-O e M-O-M da estrutura lamelar.

A figura 21 apresenta comparativamente os espectros de ¹³C CP/MAS do glifosato adsorvido e não adsorvido. Os espectros completos estão representados nas figuras 8 e 9 do apêndice 2.

Figura 21. Ampliação dos espectros de ^{13}C CP/MAS do glifosato não adsorvido e do glifosato adsorvido pelo sólido Mg_2Alcal .

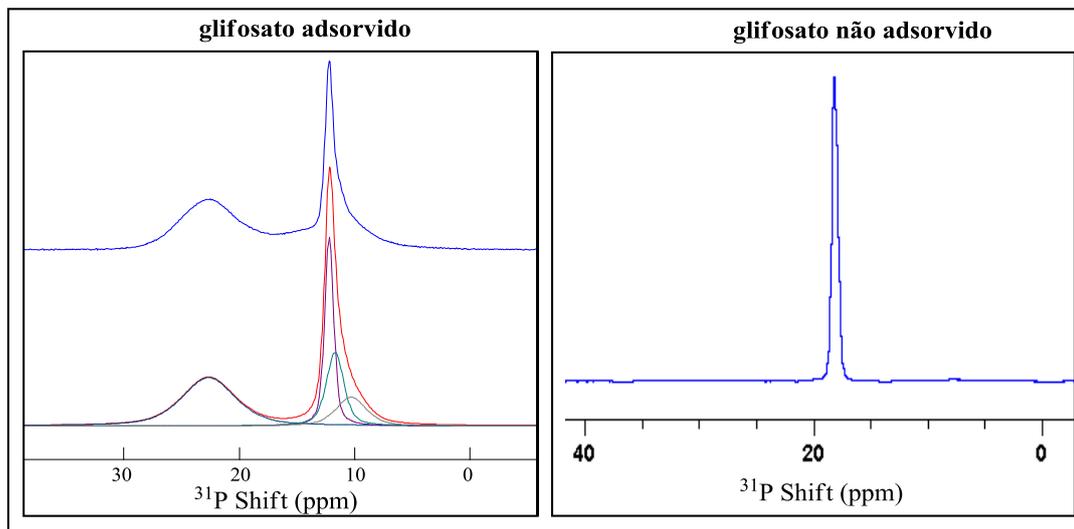


Fonte: (o autor)

Para o glifosato não adsorvida foi registrado a presença de 3 sinais nos espectros de ^{13}C CP/MAS, sendo o sinal mais desblindado com deslocamento químico isotrópico de 169 ppm atribuído ao carbono carboxílico, o singlete em 48 ppm foi atribuído ao carbono alifático vizinho ao grupo carboxilato e o dubleto em 46 ppm foi atribuído ao carbono vizinho ao grupamento fosfonato. Este sinal aparece na forma de um dubleto devido ao acoplamento P-C. Após adsorção pelo óxido duplo lamelar foi possível observar deslocamento dos sinais para campo mais baixo. O sinal de carbono carboxílico antes registrado em 169 ppm foi desdobrado de acordo com a simulação em 3 sinais, dois mais alargados em 180 e 174 ppm, e um terceiro mais estrito em 171 ppm. Esse desdobramento indica a existência de pelo menos 3 ambientes químicos diferentes para o ^{13}C carboxílico. Segundo Li e colaboradores (LI, WANG, *et al.*, 2013), o glifosato pode estar associado a estrutura lamelar por meio de complexação, uma vez que este ânion apresenta alto potencial quelante. A complexação pode se dar tanto pelo grupo fosfonato, como pelo carboxilato. Os deslocamentos dos sinais para menor campo podem ser resultado da associação do glifosato com a superfície do sólido via interação eletrostática, além da possibilidade de complexação relatada. O sinal mais estrito em 171 ppm pode estar associado a carbono carboxílico com ambiente químico próximo ao do glifosato não adsorvido (LI, WANG, *et al.*, 2013).

Os espectros de ^{31}P CP/MAS simulado e experimental para o glifosato adsorvido, bem como o do glifosato não adsorvido está disposto na figura 22. O espectro completo encontra-se disposto na figura 10 do apêndice 2.

Figura 22. Ampliação dos espectros de ^{31}P CP/MAS do glifosato adsorvido pelo sólido Mg_2Alcal e não adsorvido.



Fonte: ((o autor))

O espectro de ^{31}P do glifosato adsorvido apresenta um sinal estreito mais intenso que é possivelmente composto por 3 outros sinais, como indicado na simulação, com δ iso em 12, 11 e 10 ppm e segundo sinal menos intenso e mais alargado em 22 ppm.

De acordo com a literatura, o desdobramento e diferentes sinais sugerem variações significativas no ambiente químico do núcleo de ^{31}P (LI, WANG, *et al.*, 2013). Para Li e colaboradores (LI, FENG, *et al.*, 2013), os sinais que aparecem deslocados para campo forte com deslocamentos químicos isotrópicos em 12, 11 e 10 ppm sugerem complexação do glifosato com os metais presentes na lamela. (o autor) justifica que esse deslocamento químico reflete o efeito de blindagem proporcionado pelo alumínio através da ligação covalente Al-O-P. O processo de blindagem pode também ser favorecido pelas interações de hidrogênio possivelmente realizadas entre a porção fosfonato e as moléculas também adsorvidas a superfície do sólido. Observa-se também que a interação do glifosato com o HDL leva a formação de sítios de ^{31}P desblindados, como pode ser visto pelo sinal registrado em 22 ppm. Li e colaboradores observaram variação de deslocamento químico semelhantes em seu estudo de comportamento térmico de HDLs no sistema Mg-Al contendo glifosato intercalado.

Segundo (o autor), essa desblindagem pode ser resultado das interações eletrostáticas realizadas entre o glifosato e rede lamelar (LI, ZHANG, *et al.*, 2004)

6.3 Caracterização dos HDLs contendo glifosato intercalado

6.3.1 Síntese dos compostos híbridos

Os compostos híbridos foram obtidos utilizando método direto de co-precipitação em pH constante e pelo método de reconstrução, ambos em pH 10. Para fins de comparação entre as metodologias empregadas, o material sintetizado pelo método clássico de co-precipitação passou por tratamento térmico convencional de refluxo. Já o composto sintetizado pelo método de co-precipitação passou por tratamento hidrotérmico.

Diferentemente do relatado na literatura para método direto (MENG, ZHANG *et al.*, 2005; PHUONG, HA, DIEU, 2017), a intercalação somente foi verificada quando excesso de glifosato foi utilizado no meio reacional, passando então de uma razão gli/Al³⁺ de 2:1 para uma razão de gli/Al³⁺ de 4:1 (MENG, ZHANG, *et al.*, 2005). A tabela 15 apresenta os valores percentuais dos cátions di e trivalentes obtidos nas sínteses dos materiais e também o percentual médio de glifosato.

Tabela 15. Percentual dos metais e de glifosato presentes nos sólidos sintetizados pelo método direto e por reconstrução.

Amostra	% Mg²⁺	% Al³⁺	Mg²⁺/Al³⁺	% glifosato
HDL1-gli	16,61	7,76	2,14	20,95
HDL2-gli	17,01	8,54	1,99	24,53

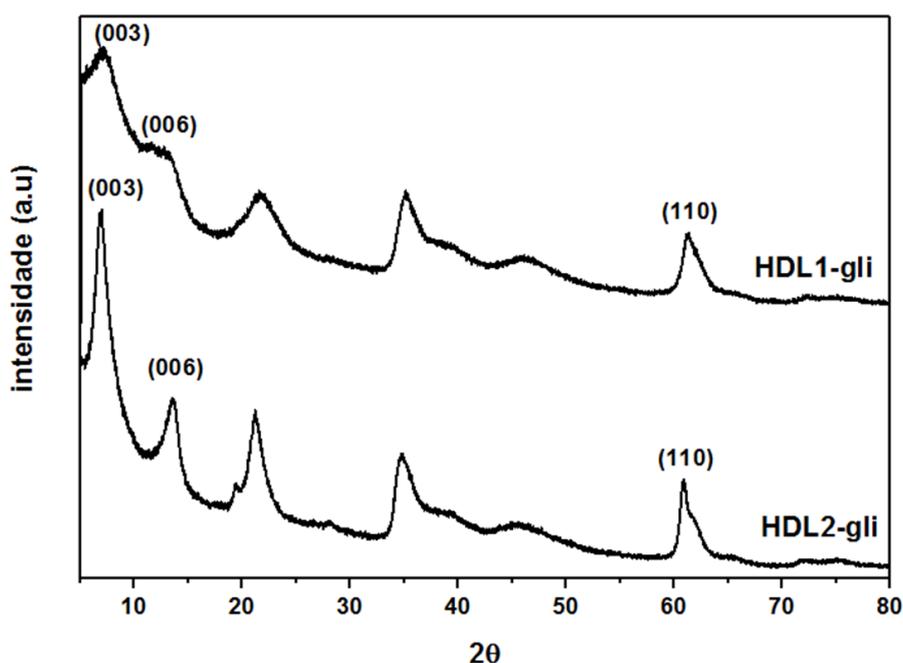
Fonte: (o autor)

Por meio da análise de absorção atômica verificou-se que os valores das razões experimentais dos cátions di e trivalentes obtidos concordam com os valores nominais, ou seja, aqueles calculados e usados para a realização das sínteses.

6.3.2 Difração de raios X de pó dos sólidos HDL1-gli e HDL2-gli

A partir dos difratogramas apresentados na figura 23, foi possível observar que a síntese realizada pelo método de reconstrução pela via hidrotérmica resultou na formação de um material com maior grau de organização que o sintetizado pelo método tradicional de co-precipitação seguido de tratamento térmico em refluxo. A maior definição dos picos de difração para o sólido obtido a partir do método de reconstrução quando em comparação aos do composto híbrido HDL1-gli, sugere que o sólido apresenta um melhor grau de organização estrutural.

Figura 23. Comparação dos difratogramas de raios X dos sólidos sintetizados pelos métodos: direto (HDL1-gli) e reconstrução (HDL2-gli).



Fonte: ((o autor))

O espaçamento basal dos sólidos foi calculado a partir do pico de difração (003) e, os valores observados para HDL1-gli e HDL2-gli foram respectivamente 12,6 e 12,7 Å. De acordo com a literatura, o espaçamento da região interlamelar é obtido subtraindo-se o valor de 4,8 Å do valor total obtido para o espaçamento basal (MENG, ZHANG, *et al.* 2005; LI, ZHANG *et al.* 2004; PHUONG, HA, DIEU, 2017). Desta forma, os valores de espaçamento do domínio interlamelar para HDL1-gli e HDL2-gli foram respectivamente 7,8 e 7,9 Å.

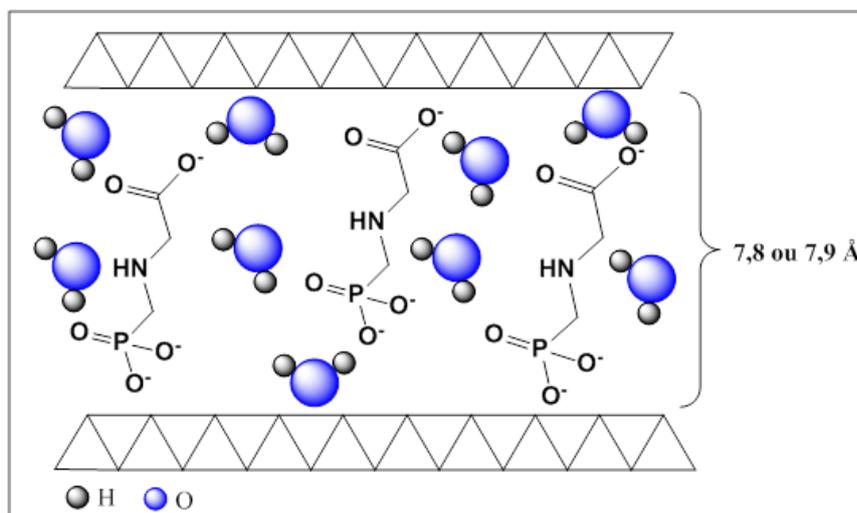
O espaçamento da região interlamelar é influenciado diretamente pela orientação do ânion intercalado. Para o glifosato, a orientação vai depender da forma aniônica presente no meio. Peixoto e colaboradores relataram como pH afeta o percentual de espécies aniônicas de glifosato no meio. Para valores de $\text{pH} \geq 9$ e $\text{pH} < 10$, duas espécies aniônicas são possíveis, gli^{2-} e gli^{3-} e, a razão entre elas vai depender do quão próximo 9 ou 10 está o pH do meio. Para valores de $\text{pH} \geq 10$ e espécie gli^{3-} é majoritária (PEIXOTO, BAUERFELDT, *et al.* 2015).

A presença de múltiplas espécies no meio pode contribuir para as variações de espaçamento interlamelar observadas na literatura para materiais sintetizados em condições similares. Estudos envolvendo a síntese de HDL no sistema Zn-Al-glifosato em pH 9, realizado por Phuong e colaboradores, registraram espaçamento basal de 9,1 Å, sugerindo glifosato intercalado horizontalmente (PHUONG, HA, DIEU, 2017). De acordo com Meng e colaboradores, em sistemas envolvendo HDL do tipo Mg-Al-glifosato a intercalação ocorre na posição horizontal para pH igual a 10 com glifosato na forma gli^{3-} , sendo a intercalação na posição vertical observada em pH igual a 9 (MENG, ZHANG, *et al.* 2005).

Um estudo de troca iônica em solução de glifosato em pH 10, proposto por Li e colaboradores (LI, ZHANG, *et al.* 2004), usando método de co-precipitação para o sistema Mg-Al-glifosato, obteve um valor médio de 7,4 Å para o domínio interlamelar, sugerindo intercalação vertical. Segundo os autores, o glifosato pode interagir com as lamelas por meio dos grupamentos fosfonato e carboxilato através de fortes ligações de hidrogênio usando com pontes moléculas de água, além de interações eletrostáticas com a camada positiva.

No presente trabalho, os valores de domínio interlamelar de 7,8 e 7,9 Å, maiores que os observados na literatura, sugerem glifosato intercalado verticalmente formando monocamada orgânica e interagindo com a lamela via ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas, como indicado na figura 24.

Figura 24. Representação do espaçamento da região interlamelar dos sólidos sintetizados pelos métodos: direto (HDL1-gli) e reconstrução (HDL2-gli).

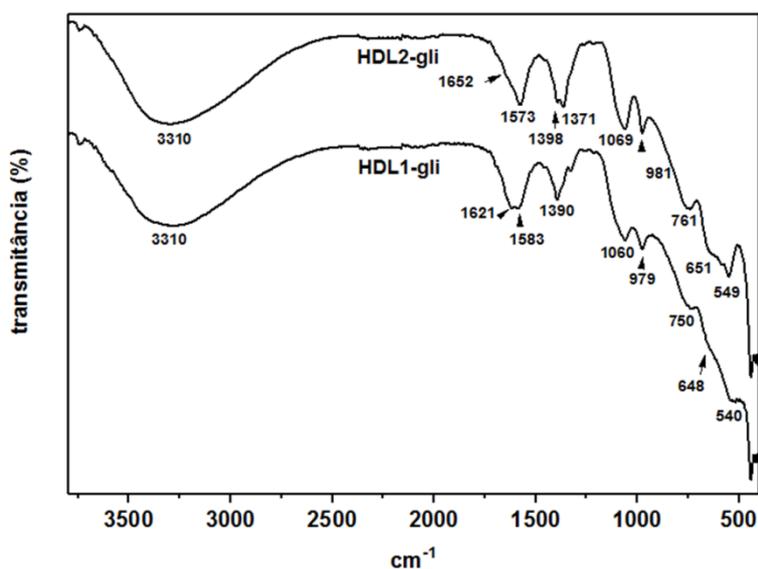


Fonte: (o autor)

6.3.3 FT-IR/ATR dos sólidos HDL1-gli e HDL2-gli

A figura 25 apresenta comparativamente os espectros de FT-IR/ATR dos compostos híbridos preparados pelo método direto (HDL1-gli) e reconstrução (HDL2-gli).

Figura 25. Espectros completos de FT-IR/ATR dos sólidos sintetizados pelos métodos direto (HDL1-gli) e reconstrução (HDL2-gli).

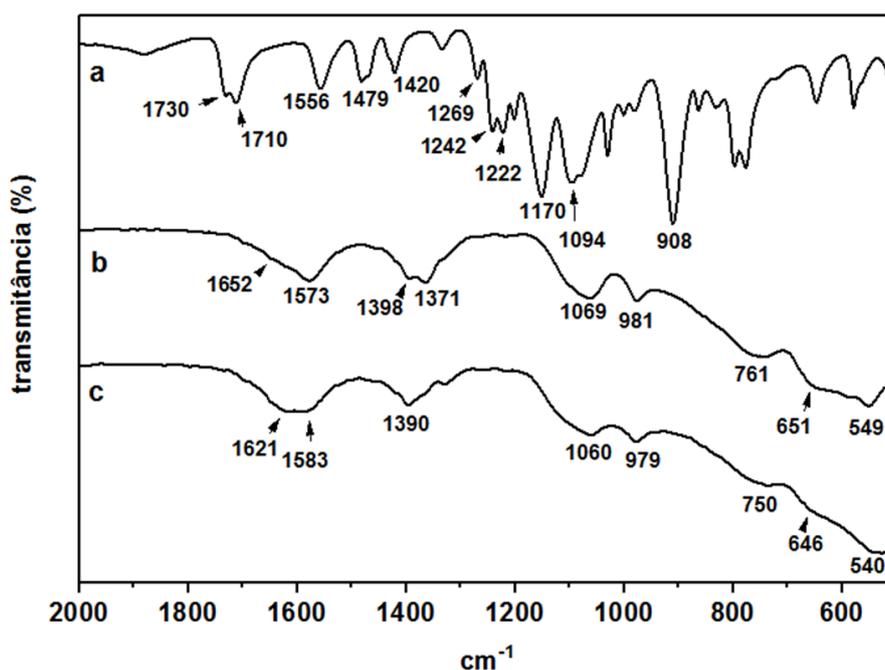


Fonte: (o autor)

A partir da análise dos espectros da figura 25, foi possível observar a presença de uma banda larga e intensa com máximo de absorção na região de 3300 cm^{-1} para ambos os sólidos analisados. De acordo com a literatura, essa banda corresponde aos modos vibracionais dos grupamentos hidroxilas pertencentes à estrutura lamelar, bem como, também das moléculas de água intercaladas e/ou adsorvidas superficialmente (LI, WANG, *et al.*, 2005; MENG, ZHANG *et al.*, 2005).

A figura 26 apresenta uma ampliação dos espectros de FT-IR/ATR na região de $2000 - 500\text{ cm}^{-1}$ para os compostos híbridos HDL1-gli e HDL2-gli, bem como, para o glifosato não intercalado.

Figura 26. Ampliação dos espectros de FT-IR/ATR na faixa de $2000 - 500\text{ cm}^{-1}$ do: (a) glifosato não intercalado, (b) sólido obtido por reconstrução (HDL2-gli) e (c) sólido obtido pelo método direto (HDL1-gli).



Fonte: (o autor)

O processo de intercalação resultou no deslocamento das principais bandas de absorção quando em comparação as do glifosato livre. Alterações tanto nos modos vibracionais das ligações correspondentes aos grupos carboxilato e fosfonato foram observadas. A banda registrada em 1710 cm^{-1} com ombro presente em 1730 cm^{-1} , correspondente aos modos vibracionais do grupo COO^- , foi deslocada para menores

números de onda após a intercalação, sendo registrada na forma de uma banda alargada com máximos de absorção em 1573 cm^{-1} para HDL2-gli e 1583 cm^{-1} para o sólido HDL1-gli. O alargamento de ambas as bandas está associado à contribuição dos modos vibracionais de flexão das ligações OH das moléculas de água na região de $1600 - 1650\text{ cm}^{-1}$. A literatura reporta valores de deslocamento semelhantes para o glifosato intercalado (Li, ZHANG, *et al.*, 2004; MENG, ZHANG, *et al.*, 2005; PHUONG, HA, DIEU, 2017).

Conforme exposto anteriormente, a ligação C=O possui modo vibracional complementar, observado em 1420 cm^{-1} (Li, WHANG, *et al.*, 2005; MENG, ZHANG, *et al.*, 2005; PICCOLO, CELANO, 1993, 1994), que após intercalação, se mostra como uma banda alargada com máximo em 1398 cm^{-1} para HDL2-gli e 1390 cm^{-1} para HDL1-gli. Meng e colaboradores (MENG, ZHANG *et al.*, 2005), registraram deslocamento similar, na região de 1400 cm^{-1} .

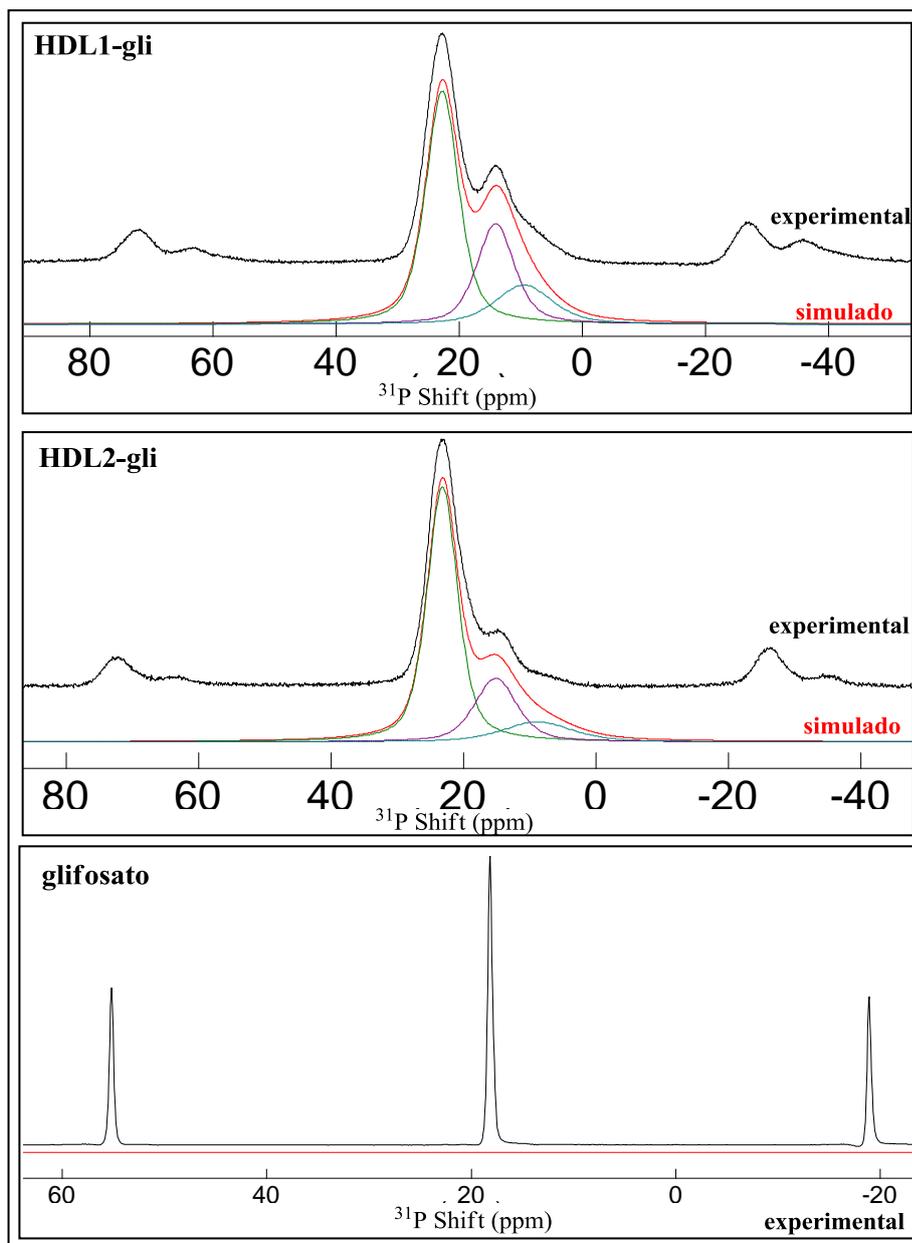
Para o glifosato não intercalado os modos vibracionais correspondentes às ligações P-O na porção (PO_3^{2-}) são normalmente registrados como duas bandas definidas em 1170 e 1094 cm^{-1} . Após a intercalação, essas absorções foram observadas na forma de uma banda alargada com máximos em 1060 e 1069 cm^{-1} para o HDL1-gli e HDL2-gli, respectivamente. Meng e colaboradores registraram tal deslocamento na forma de uma banda alargada na região de $1125 - 1079\text{ cm}^{-1}$ e associaram o alargamento desta banda à sobreposição de bandas (MENG, ZHANG *et al.*, 2005). Por fim, as bandas observadas na região de $800 - 500\text{ cm}^{-1}$ são típicas dos modos vibracionais das ligações O-M-O e M-O-M da estrutura lamelar.

6.3.4. Experimentos de RMN de ^{13}C CP/MAS e ^{31}P CP/MAS dos compostos híbridos HDL1-gli e HDL2-gli.

A figura 26 apresenta os espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ CPMAS dos compostos híbridos HDL1-gli e HDL2-gli e suas respectivas simulações obtidas por meio do software DMFIT, assim como o espectro de ^{31}P para o glifosato livre. Os espectros de ^{31}P obtidos em diferentes rotações encontram-se dispostos na figura 8 do anexo 2.

Como pode ser observado na figura 26 o espectro de ^{31}P para a amostra de glifosato não intercalado apresenta apenas um sinal com δ_{iso} de 18 ppm, correspondente a transição principal (+1/2 - -1/2), como já discutido anteriormente no item 6.2.6.

Figura 27. Comparação dos espectros de RMN de ^{31}P CP/MAS experimentais e simulados dos sólidos obtidos pela rota direta (HDL1-gli) e pelo método de reconstrução (HD2-gli) com o glifosato livre.



Fonte: (o autor)

Os espectros de ^{31}P das amostras HDL1-gli e HDL2-gli apresentaram 3 sinais de deslocamentos químicos, cada, sendo um intenso em 23 ppm, o segundo sinal menos intenso em 14 ppm e um ombro em 9 ppm. De acordo com LI, WANG, *et al.*, 2013b, o desdobramento em diferentes sinais indica variações significativas no ambiente químico do núcleo de ^{31}P . Segundo LI, WANG, *et al.*, 2013a, os sinais que aparecem deslocados para campo forte, ou seja, para valores de deslocamento químico inferiores aos do glifosato não intercalado (18 ppm), sugerem complexação do glifosato com os metais

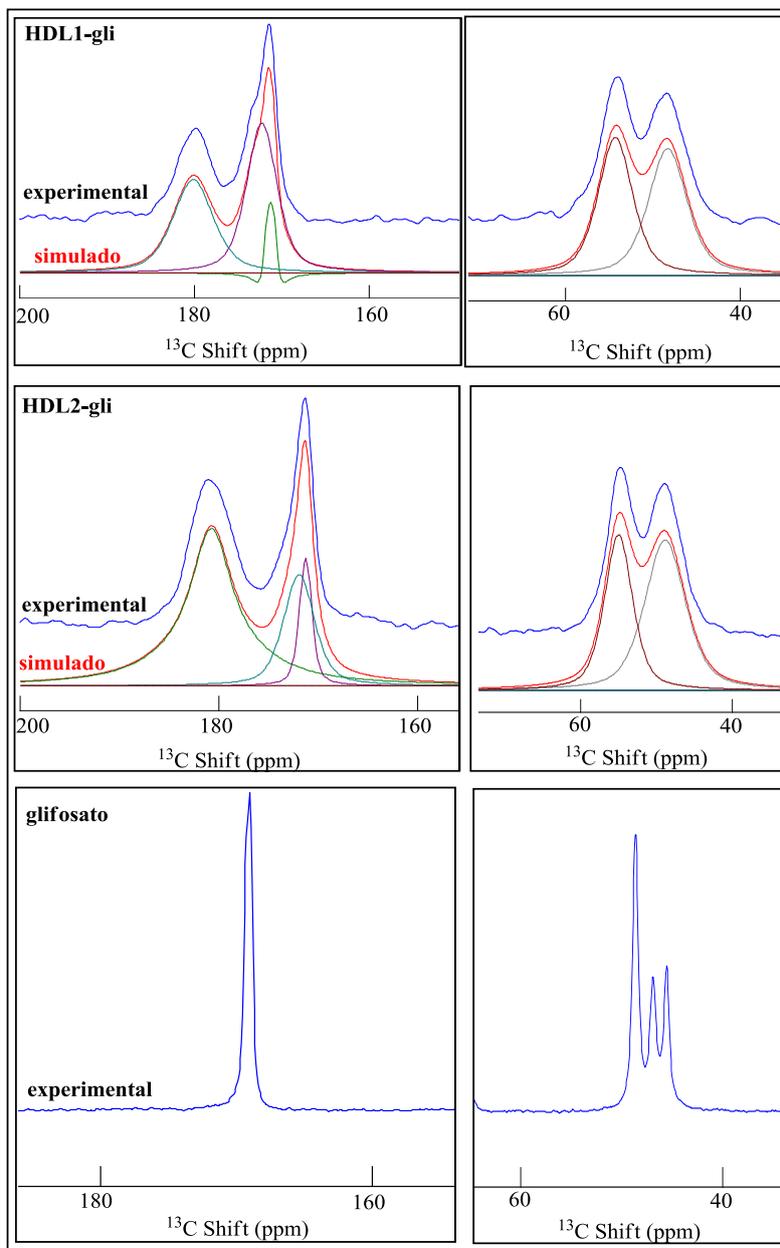
presentes na lamela. O autor justifica que esse deslocamento químico reflete o efeito de blindagem proporcionado pelo alumínio através da ligação covalente Al-O-P. A existência de dois sinais (9 e 14 ppm) na região de campo alto pode indicar que a porção fosfonato tenha se complexado ao metal na lamela de forma mono ou bidentada. Em estudos realizados sobre a interação do ânion fosfato com aluminas foi observada a possibilidade de complexação ao metal presente na lamela tanto de forma monodentada como também bidentada (LI, WANG, *et al.*, 2013b).

O processo de blindagem pode também ser favorecido pelas interações de hidrogênio possivelmente realizadas entre a porção fosfonato e as moléculas de água intermediárias entre o glifosato e a lamela, como mostrado na figura 27, sugerindo a intercalação. Observa-se também que a interação do glifosato com o HDL leva a formação de sítios de ^{31}P desblindados, o que é evidenciado pelo sinal registrado em 23 ppm. Li e colaboradores (LI, ZHANG, *et al.*, 2004), observaram variação de deslocamento químico semelhante em seu estudo de comportamento térmico de HDLs no sistema Mg-Al contendo glifosato intercalado. Segundo (o autor), essa desblindagem pode ser resultado das interações eletrostáticas realizadas entre o glifosato e rede lamelar.

A figura 28 apresenta o espectro de RMN de ^{13}C CP/MAS para o glifosato não intercalado e também os espectros de experimentais e simulados, usando o software DMFIT, obtidos para os materiais híbridos HDL1-gli e HDL2-gli. Os espectros completos de HDL1-gli e HDL2-gli estão dispostos nas figuras 11 e 12 do apêndice 2.

Após a intercalação foi possível observar deslocamento dos sinais de ^{13}C para campo mais baixo tanto para HDL1-gli como para HDL2-gli. A simulação realizada tendo como base o espectro experimental indicou que o sinal antes registrado em 169 ppm para carbono carboxílico foi deslocado para campo baixo e desdobrado em 3 sinais, sendo um pico alargado em 180 ppm e dois sinais parcialmente sobrepostos com máximos em 172 e 171 ppm, para ambos os sólidos analisados. Esse desdobramento indica a existência de pelo menos 3 ambientes químicos distintos para o ^{13}C carboxílico. Segundo Li e colaboradores, o glifosato pode estar associado à estrutura lamelar por meio de complexação, uma vez que, este ânion apresenta alto potencial de coordenação. A complexação pode se dar tanto pelo grupo fosfonato como pelo grupamento carboxilato (L, WANG, *et al.*, 2013a).

Figura 28. Comparação dos espectros de RMN de ^{13}C CP/MAS experimentais e simulados dos compostos híbridos HDL1-gli e HDL2-gli com o espectro experimental do glifosato não intercalado.



Fonte: (o autor)

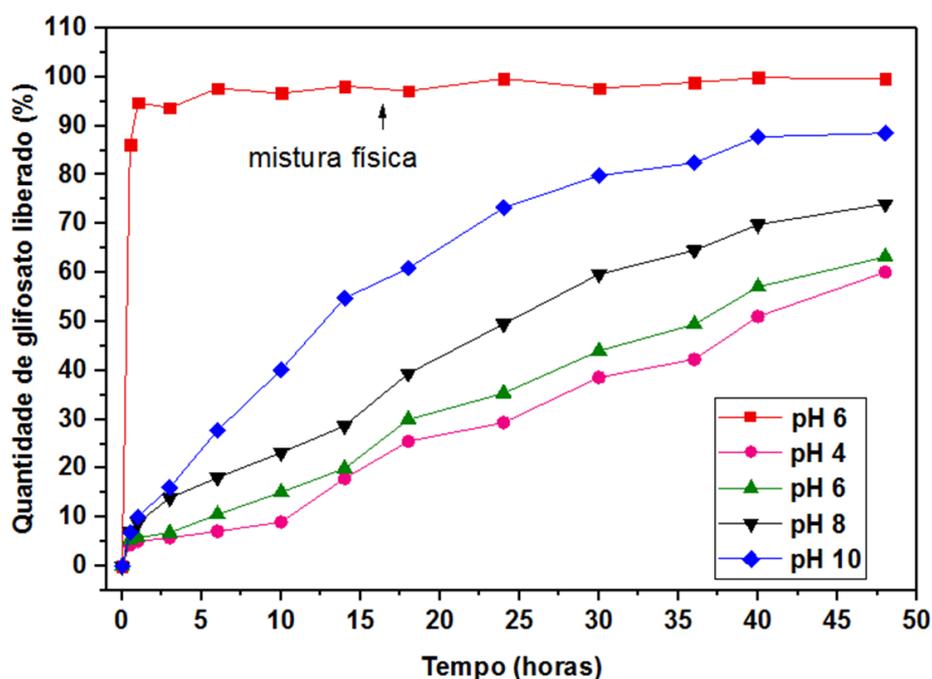
6.3.5 Estudo de liberação de glifosato a partir do material híbrido HDL2-gli.

A grande maioria dos solos do Brasil tem características ácidas, ou seja, com pH abaixo do ideal para o cultivo, entre 5,5 e 6. Para sanar tal problema costuma-se realizar a correção com um processo denominado de calagem (PÖTTKER, BEN, *et al.*, 1998) Inicialmente para se compreender mais sobre o comportamento da liberação de glifosato

por parte do composto híbrido, foi realizado um estudo em meio aquoso sob diferentes condições de pH. Sendo realizado estudo de liberação a partir da mistura física e do composto híbrido HDL2-gli em pH 6 e pH 4 para simular um meio mais ácido e em pH 8 e 10 visando simular condições de solo básico.

Na condição de pH 6 foi possível observar, por meio do gráfico presente na figura 29, que a liberação de glifosato a partir da mistura física é praticamente instantânea quando comparada à liberação do glifosato a partir do composto híbrido HDL2-gli. Isso se deve ao fato de que no composto híbrido o glifosato encontra-se ligado ao HDL por meio de interações eletrostáticas, bem como ligações de hidrogênio e covalentes. Já na mistura física, o glifosato não se encontra quimicamente ligado ao material, estando assim, completamente disponível para ser liberado.

Figura 29. Gráfico comparando a liberação do glifosato em meio aquoso a partir do composto híbrido HDL2-gli em função do pH do meio.



Fonte: (o autor)

Ao se observar as curvas referentes à liberação de glifosato em solução a partir do composto híbrido, pode-se notar que a quantidade de glifosato em solução aumentou juntamente com o aumento do tempo de contato sólido HDL2-gli/água. Observa-se que a taxa de liberação também aumenta com o pH do meio. No tempo de 10 horas é possível verificar que a taxa de liberação de glifosato passou de menos de 10 % em pH

4 para aproximadamente 40 % em pH 10. Phuong e colaboradores (PHUONG, HA, DIEU, 2017) em seu estudo de liberação de glifosato em meio aquoso observaram uma taxa de liberação de glifosato média de aproximadamente 30 % após 10 horas de contato, sendo o resultado similar ao obtido no presente estudo. Para o caso do pH 6, ou seja, pH adequado para o desenvolvimento de diversas culturas foi possível observar que transcorridos 10 horas de contato, foi registrada liberação de aproximadamente 15 % do glifosato presente no composto híbrido.

Após 24 horas de tempo de contato, o percentual de glifosato liberado em solução passou de aproximadamente 10 % para 30 % em pH 4 e de 40 % para aproximadamente 70 % em pH 10. Para pH 6 observa-se uma taxa de liberação média de glifosato superior a 30 % no mesmo período de tempo. A partir da figura 28 é possível verificar que, transcorridas 48 horas de tempo de contato, que a taxa de liberação de glifosato foi de aproximadamente 60 % para os pHs 4 e 6. Para o pH 10, pode-se notar que a taxa de liberação de glifosato alcançou 90 % e se iniciou um platô, o que poderia sugerir um equilíbrio dinâmico.

Phuong e colaboradores (PHUONG, HA, DIEU, 2017), obtiveram uma taxa de liberação de glifosato média de aproximadamente 70 % no mesmo período de tempo, sendo que a curva de liberação para a situação de meio aquoso indicou o início de tendência de estabilidade no processo. Cardoso (CARDOSO, 2006) observou em seu estudo de diferentes pesticidas (picloram, 2,4-D e MCPA) que para faixa de pH próximo a 7, o processo de liberação superior a 90 % se dava em um período de tempo superior 48 horas de contato entre os compostos híbridos e a solução aquosa.

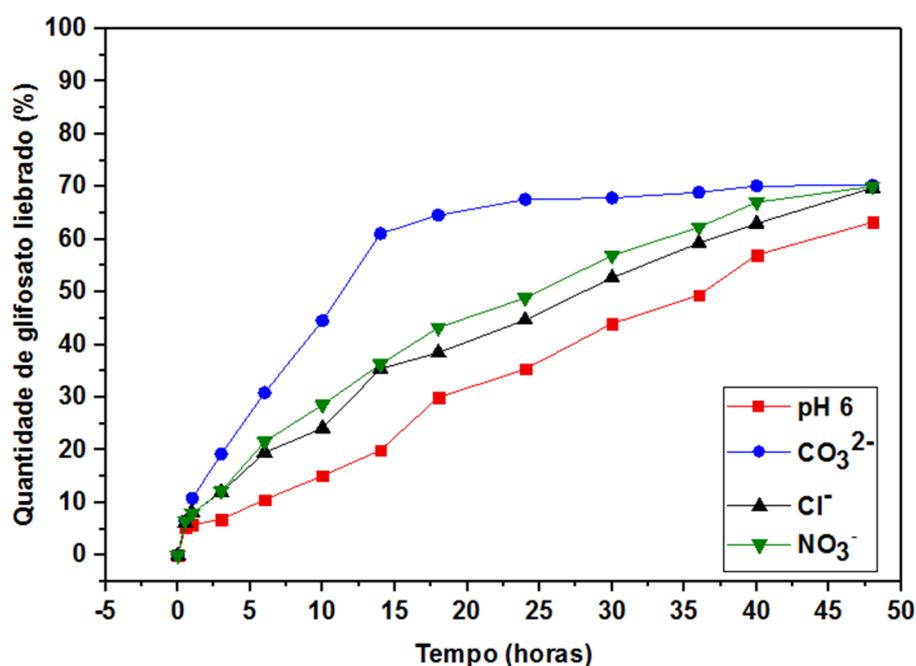
Bin Hussein e colaboradores (BIN HUSSEIN, ZAINAL, *et al.*, 2002) em seu estudo de liberação de α -naftalenoacetato estudaram a influência do pH no processo de liberação a partir de HDLs. Para os autores, diversos fatores podem contribuir para o aumento da liberação de um composto orgânico retido em uma matriz de HDL como, por exemplo, a dissolução da folha lamelar, que pode ocorrer quando o composto híbrido é colocado em contato com soluções mais ácidas e também o processo de troca aniônica. Além do aumento da concentração de ânions OH⁻, a literatura reporta que para experimentos de liberação realizados em atmosfera ambiente, como foi o caso do presente estudo, o CO₂ atmosférico incorporado ao meio aquoso também pode contribuir para o aumento da liberação do ânion interlamelar (CARDOSO, 2006).

Como dito anteriormente, a acidez do solo é corrigida usualmente adicionando-se calcário. A calagem tem basicamente dois objetivos, diminuir a acidez do solo e

fornecer cálcio e magnésio para as plantas. Como consequência do processo de calagem, temos a presença de ânions carbonato presentes no meio, que por sua vez, podem influenciar na liberação do glifosato por parte do composto híbrido. Além do efeito da presença do ânion carbonato, foi investigada também a influência dos ânions nitrato e cloreto no processo de liberação.

A fim de verificar a influência individual de cada ânion, foi realizado estudo de liberação de glifosato na presença de solução de carbonato, cloreto e nitrato, na concentração de 5×10^{-3} M. A figura 30 apresenta o gráfico contendo o percentual de glifosato liberado em função do tempo para cada experimento. Para fins de comparação, as curvas obtidas para cada ânion foram comparadas com a curva de liberação em pH 6, ou seja, pH dentro das condições de solo cultivável.

Figura 30. Gráfico comparativo da liberação de glifosato na presença de solução de diferentes ânions na concentração de 5×10^{-3} M e pH 6.



Fonte: (o autor).

Comparando-se os perfis de liberação de glifosato da figura 30 é possível observar que a presença do ânion carbonato no meio conduziu a uma maior taxa de liberação. Nas primeiras 10 horas há liberação de 45 %, neste mesmo período de tempo a liberação do glifosato em pH 6 e na presença dos ânions cloreto e nitrato foram inferiores a 30 %. Transcorridas 15 horas de contato observou-se uma taxa de liberação

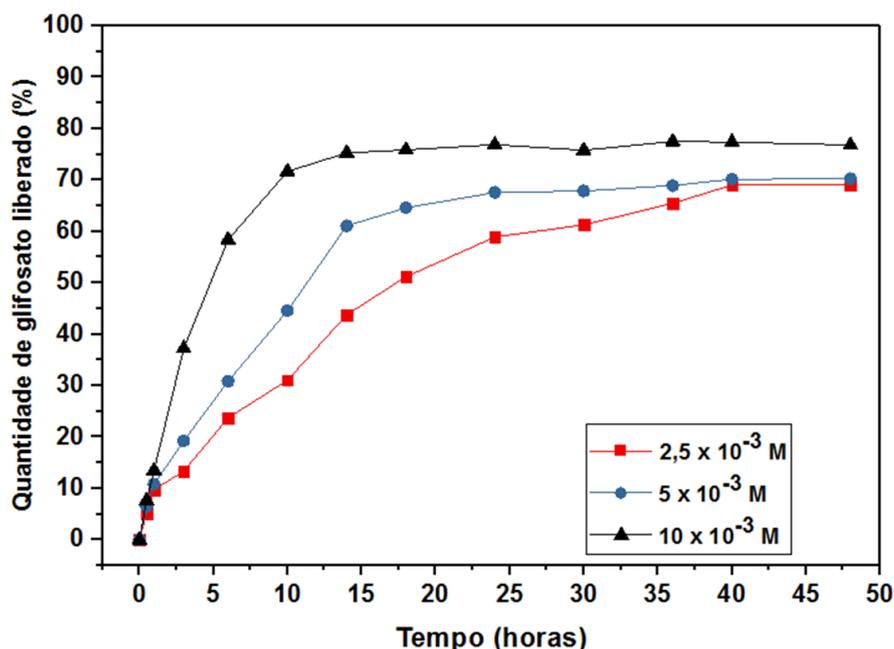
de 65 % que após completar o ciclo de 48 horas se manteve constante em 70 %. A maior taxa de liberação proporcionada pelo ânion carbonato se deve a sua maior capacidade de estabilização do HDL, proporcionando assim, uma maior eficiência de capacidade de troca aniônica. De acordo com Phuong e colaboradores (PHUONG, HA, DIEU, 2017), em seu trabalho de liberação de glifosato em HDL no sistema Zn-Al, o carbonato foi responsável por uma maior taxa de liberação em comparação aos ânions cloreto e hidróxido, chegando a mais de 90 % após 48 horas. Segundo os autores a maior taxa de liberação se deve a alta capacidade de troca aniônica do carbonato, que está relacionada como o efeito sinérgico atribuído a sua alta carga e geometria trigonal plana (DE ROY, 1998).

No presente trabalho, a liberação de glifosato pelo composto híbrido HDL2-gli frente ao ânion cloreto foi superior à prevista por Phuong e colaboradores (PHUONG, HA, DIEU, 2017) em seus estudos. Segundo os autores, o ânion OH^- apresenta maior capacidade de estabilização se comparado ao ânion Cl^- , contudo, a concentração de ânions Cl^- em solução a $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ é superior à concentração de ânions OH^- (soluções de Cl^- têm $\text{pH} \approx 7$), de modo que, é possível inferir que tal alteração no perfil de liberação pode ser resultado do efeito dessa maior concentração. Observa-se também no perfil das curvas presentes na figura 29 que, diferentemente do que ocorre na solução do carbonato, nas soluções de cloreto e nitrato a liberação embora mais lenta, cresce gradualmente até 48 horas de tempo de contato e mantém este perfil de crescimento.

Devido ao ânion carbonato ser o responsável por uma maior influência na taxa de liberação de glifosato, o processo foi estudado comparativamente em três diferentes concentrações: $5 \times 10^{-3} \text{ M}$, já apresentada anteriormente, $2,5 \times 10^{-3} \text{ M}$ e $10 \times 10^{-3} \text{ M}$.

A análise do gráfico presente na figura 31 mostra que a taxa de liberação de glifosato é dependente da concentração do ânion carbonato no meio. Pode-se observar que para a maior concentração, ou seja, $10 \times 10^{-3} \text{ M}$, a liberação atinge o seu máximo no tempo de 10 horas (aproximadamente 75 %), mantendo-se constante até o término do ciclo de 48 horas. Para as soluções de carbonato mais diluídas, a taxa de liberação de glifosato se manteve constante após o tempo de contato de aproximadamente 20 horas para a solução de carbonato $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ e após 40 horas para solução $2,5 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Figura 31. Gráfico apresentando a liberação do glifosato em função da concentração do ânion carbonato no meio.

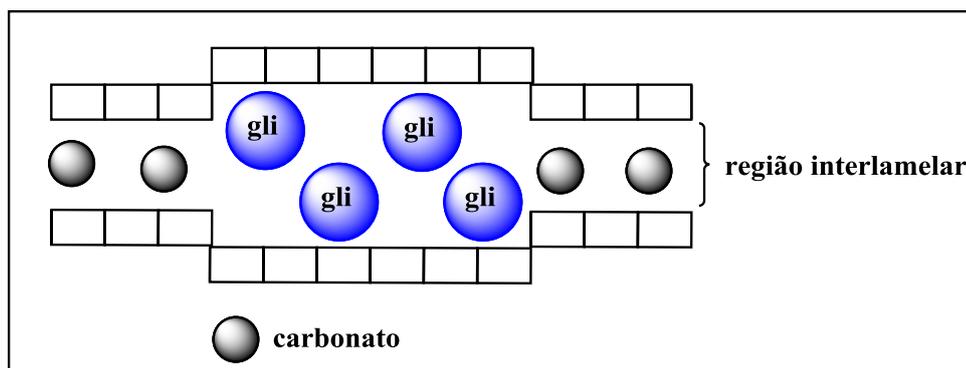


Fonte: (o autor).

Phuong e colaboradores (PHUONG, HA, DIEU, 2017) observaram em seu estudo que a taxa de liberação de glifosato em função da concentração de carbonato no meio, também era aumentada conforme o aumento da concentração de carbonato, passando de 90 % de liberação no período de 48 horas de tempo de contato.

No entanto, os dados observados no presente estudo concordam com os obtidos por Meng e colaboradores (MENG, ZHANG, *et al.*, 2005). Os referidos autores observaram que a taxa de liberação de glifosato em solução de carbonato $6,5 \times 10^{-3}$ M era crescente até período de tempo médio de 10 a 15 horas de contato, não sendo observado aumento na liberação após esse tempo. Segundo Meg e colaboradores, esse fator foi atribuído ao processo de encapsulamento dos ânions glifosato presentes nas partes mais internas da região interlamelar, ocasionado por uma deformação das extremidades do HDL, impossibilitando a passagem do ânion glifosato, conforme é representado na figura 32.

Figura 32. Esquema apresentando o encapsulamento do glifosato em HDL contendo ânions carbonato nas regiões de borda.



Fonte: (o autor)

7 CONCLUSÕES

A síntese do HDL no sistema Mg-Al na razão 2:1 contendo ânion carbonato intercalado formou material com boa pureza de fase e cristalinidade, visto que, foram observados apenas picos de difração referentes ao material do tipo hidrotalcita. Após a calcinação do HDL a 450 °C foi observado um aumento de 83 % da área de superfície, o que contribuiu para um melhor desempenho na adsorção de glifosato.

A adsorção de glifosato utilizando óxidos duplos lamelares no sistema Mg-Al, ainda não reportados na literatura, se mostrou eficiente quando comparada com materiais HDLs não calcinados e materiais diversos, visto que, o óxido adsorveu mais de 90 % do ânion presente em solução em um período de tempo de aproximadamente 40 minutos.

Foi observado que processo de adsorção é diretamente influenciado pela temperatura, sendo que, a capacidade de adsorção aumenta com o aumento da mesma.

O modelo de Langmuir apresentou o melhor ajuste para estudo de equilíbrio de adsorção, visto que, o seu valor de R^2 igual a 0,999 foi superior aos ajustes lineares de Freundlich e Temkin. A cinética de adsorção de glifosato segue o modelo linear de pseudo-segunda ordem.

Os estudos de adsorção de glifosato em função da presença dos ânions carbonato, fosfato, bicarbonato, cloreto, e nitrato, inéditos na literatura indicaram que a adsorção do glifosato é suprimida gradualmente com o aumento da concentração de carbonato e fosfato no meio, devido à maior capacidade estabilizadora destes ânions quando comparados aos demais.

Com base nos valores de ΔG° negativo e ΔS° positivo, foi possível inferir a natureza espontânea do processo adsorptivo. O valor negativo de ΔG° é resultado da alta afinidade entre o glifosato/adsorvente.

O resultado da análise de DRX após a adsorção indicou que a reconstrução do HDL se deu com a intercalação de ânions hidróxido e não glifosato.

Os deslocamentos observados nos espectros FT-IR/ATR indicaram que o glifosato interagiu com a lamela por meio dos grupamentos fosfonato e carboxilato.

Os deslocamentos químicos observados nos espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ CP-MAS e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ CP-MAS indicaram que o glifosato pode estar se complexando aos metais presentes na lamela, além de interagir eletrostaticamente e por ligação de hidrogênio, como sugerido pelo FT-IR/ATR.

Os picos de difração mais definidos para o sólido obtido a partir da síntese pelo método de reconstrução seguida de tratamento hidrotérmico (HDL2-gli) sugeriu que esse material apresentou melhor organização estrutural do que o composto híbrido HDL-glifosato obtido pelo método de co-precipitação em pH constante seguido de refluxo (método direto).

A análise dos difratogramas obtidos para os materiais sintetizados pelo método direto (HDL1-gli) e reconstrução (HDL2-gli) sugeriram glifosato intercalado verticalmente devido ao valor médio de 7,8 Å obtidos para os domínios interlamelares.

O deslocamento das bandas de absorção observadas nos espectros de FT-IR/ATR do glifosato intercalado sugerem interação com as lamelas através das porções fosfonato e carboxilato, assim como previsto no caso da adsorção. Além disso, os deslocamentos químicos observados nos espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ CP-MAS e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ CP-MAS indicam que o glifosato pode estar sendo intercalado interagindo com as lamelas por meio de complexação, além das interações eletrostáticas e de hidrogênio.

O estudo de liberação com variação de pH (4, 6, 8 e 10) indicou que o aumento do pH leva ao aumento da taxa de liberação de glifosato, visto que, a concentração de OH^- no meio aumenta.

O estudo de liberação de glifosato a partir do material híbrido HDL2-gli na presença de soluções de diferentes ânions indicou que o carbonato proporciona uma maior taxa de liberação do composto orgânico se comparado com os ânions cloreto e nitrato.

Foi possível observar que a taxa de liberação de glifosato aumenta quando há um aumento na concentração de ânions carbonato no meio. Contudo, essa taxa não é

superior a 90 % como observado para liberação em diferentes pHs, pois, a presença dos ânions carbonato levam a um encapsulamento dos ânions glifosato mais internos na lamela, impedindo a sua liberação.

8 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Além das análises de RMN de ^{13}C CP/MAS e ^{31}P CP/MAS, realizar estudo estrutural do glifosato aplicando experimentos de RMN de ^1H e experimentos de correlação heteronuclear 2D ^1H - ^{13}C e ^1H - ^{31}P através do espaço. Determinar o ambiente local dos átomos de nitrogênio utilizando a técnica de correlação heteronuclear múltiplo-quantum de $^1\text{H}\{^{14}\text{N}\}$ através do espaço (D-HMQC).
- Obter para o composto híbrido os espectros de: ^1H , ^{27}Al e ^{25}Mg , correlação homonuclear 2D ^1H 2Q-1Q, correlação heteronuclear 2D ^1H - ^{27}Al e ^1H - ^{25}Mg , correlação heteronuclear de ^1H - ^{31}P , ^1H - ^{13}C e 2D ^{31}P - ^{27}Al D-HMQC.
- Investigar a liberação do glifosato a partir do composto híbrido.
- Investigar a possível influência de ânions orgânicos (oxalato e citrato), oriundos de microrganismos, na liberação de glifosato em sistema aquoso.
- Investigar a adsorção de glifosato usando HDLs não calcinados em diferentes razões Mg/Al e em outros sistemas como o de Zn/Al.

9 REFERÊNCIAS

ABDELLAOUI, K., PAVLOVIC, I., BOUHENT, M., *et al.* A comparative study of the amaranth azo dye adsorption/desorption from aqueous solutions by layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, v. 143, p. 142-150, 2017. Doi: 10.1016/j.clay.2017.03.019

ALMEIDA, J. A. D., ERNANI, P. R., MAÇANEIRO, K. C.. Recomendação alternativa de calcário para solos altamente tamponados do extremo sul do Brasil. **Ciência Rural**, v. 29, p. 651-656, 1999. Doi: 10.1590/S0103-84781999000400014

AMARANTE JUNIOR, O. P. D., SANTOS, T. C. R. D., BRITO, N. M., *et al.* Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Química nova**, v.25, n.4, p. 589-593, 2002. Doi: 10.1590/S0100-40422002000400014

ASIABI, H., YAMINI, Y., SHAMSAYEI, M. Highly selective and efficient removal of arsenic (V), chromium (VI) and selenium (VI) oxyanions by layered double hydroxide intercalated with zwitterionic glycine. **Journal of hazardous materials**, v. 339, p. 239-247, 2017. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.06.042

BASHI, A. M., HUSSEIN, M. Z., ZAINAL, Z., *et al.* Synthesis and controlled release properties of 2, 4-dichlorophenoxy acetate–zinc layered hydroxide nanohybrid. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 203, p. 19-24, 2013. Doi: 10.1016/j.jssc.2013.03.047

BATTAGLIN, W. A., KOLPIN, D. W., SCRIBNER, E. A., *et al.* Glyphosate, other herbicides, and transformation products in Midwestern streams, 2002. **Journal of the American Water Resources Association**, v.41, n.2, p.323-332, 2005. Doi: 10.1111/j.1752-1688.2005.tb03738.x

BEECHAM, J. E., SENEFF, S. The possible link between autism and glyphosate acting as glycine mimetic—A review of evidence from the literature with analysis. **J. Molec. Genet. Med**, v. 9, p. 4, 2015. Doi: 10.4172/1747-0862.1000187

BENDINELLI, E. V., ROCHA, A. C., BARCIA, O. E., *et al.* Effects of lamellar reconstruction routes in the release of molybdate encapsulated in Mg–Al layered double hydroxides. **Materials Chemistry and Physics**, v. 173, p. 26-32, 2016. Doi: 10.1016/j.matchemphys.2015.12.049

BENÍCIO, L. P. F., CONSTANTINO, V. R. L., PINTO, F. G., *et al.* Layered double hydroxides: New technology in phosphate fertilizers based on nanostructured materials. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, n. 1, p. 399-409, 2017. Doi: 10.1021/acssuschemeng.6b01784

BI, X., ZHANG, H., DOU, L. Layered double hydroxide-based nanocarriers for drug delivery. **Pharmaceutics**, v.6, n.2, p.298-332, 2014. Doi: 10.3390/pharmaceutics6020298

BIN HUSSEIN, M. Z., ZAINAL, Z., YAHAYA, A. H., *et al.* Controlled release of a plant growth regulator, α -naphthaleneacetate from the lamella of Zn–Al-layered double hydroxide nanocomposite. **Journal of controlled release**, v. 82, n. 2-3, p. 417-427, 2002. Doi: 10.1016/S0168-3659(02)00172-4

BOHN, H. L., MCNEAL, B. L., O’CONNOR, G. A. **Soil chemistry**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1979. p. 73.

BOMBARDI, L.M. Geografia do Uso de Agrotóxicos no Brasil e Conexões com a União Europeia. São Paulo: FFLCH-USP, 2017.

BOMBARDI, L.M. Intoxicação e morte por agrotóxicos no Brasil:a nova versão do capitalismo oligopolizado. **Boletim Dataluta**,v. 45, p. 1-21, 2011.

BRASIL. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA)**. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/>>. Acesso em: 2 jun. março 2021.

BRUNA, F., CELIS, R., PAVLOVIC, I., *et al.* Layered double hydroxides as adsorbents and carriers of the herbicide (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid (MCPA): systems Mg–Al, Mg–Fe and Mg–Al–Fe. **Journal of hazardous materials**, v. 168, n. 2-3, p. 1476-1481, 2009. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.03.038

BRUNA, F., PAVLOVIC, I., CELIS, R., *et al.* Organohydrotalcites as novel supports for the slow release of the herbicide terbuthylazine. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 1-2, p. 194-200, 2008. Doi: 10.1016/j.clay.2008.02.001

CADARS, S., LAYRAC, G., GÉRARDIN, C., *et al.* Identification and quantification of defects in the cation ordering in Mg/Al layered double hydroxides. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 11, p. 2821-2831, 2011. Doi: 10.1021/cm200029q

CALISTO, J. S., PACHECO, I. S., FREITAS, L. L., *et al.* Adsorption kinetic and thermodynamic studies of the 2,4-dichlorophenoxyacetate (2, 4-D) by the [Co–Al–Cl] layered double hydroxide. **Heliyon**, v. 5, n. 12, p. e02553, 2019. Doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e02553

CARDOSO, Lucelena Patricio. **Estudo da aplicação de hidróxidos duplos lamelares na remoção e liberação lenta de pesticidas**. 2006. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

CARDOSO, L. P., CELIS, R., CORNEJO, J., *et al.* Layered double hydroxides as supports for the slow release of acid herbicides. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 54, n. 16, p. 5968-5975, 2006. Doi: 10.1021/jf061026y

CARNEIRO, R. T., TAKETA, T. B., NETO, R., *et al.* Removal of glyphosate herbicide from water using biopolymer membranes. **Journal of environmental management**, v. 151, p. 353-360, 2015. Doi: 10.1016/j.jenvman.2015.01.005

CHAILLOT, D., BENNICI, S., BRENDLÉ, J. Layered double hydroxides and LDH-derived materials in chosen environmental applications: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, p.1-31, 2020. Doi: 10.1007/s11356-020-08498-6

CHAO, H. P., WANG, Y. C., TRAN, H. N. Removal of hexavalent chromium from groundwater by Mg/Al-layered double hydroxides using characteristics of in-situ synthesis. **Environmental pollution**, v. 243, p. 620-629, 2018. Doi: 10.1016/j.envpol.2018.08.033

CHAPARADZA, A., HOSSENLOPP, J. M. Removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by calcined Zn–Al–Zr layered double hydroxide. **Journal of colloid and interface science**, v. 363, n. 1, p. 92-97, 2011. Doi: 10.1016/j.jcis.2011.07.002

CHÂTELET, L., BOTTERO, J. Y., YVON, J., *et al.* Competition between monovalent and divalent anions for calcined and uncalcined hydrotalcite: anion exchange and adsorption sites. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 111, n. 3, p. 167-175, 1996. Doi: 10.1016/0927-7757(96)03542-X

CHEN, M., ZHU, R., LU, X., *et al.* Influences of cation ratio, anion type, and water content on polytypism of layered double hydroxides. **Inorganic chemistry**. v. 57, n. 12, p. 7299-7313, 2018. Doi: 10.1021/acs.inorgchem.8b00949

CHEN, Q., ZHENG, J., YANG, Q., *et al.* Insights into the glyphosate adsorption behavior and mechanism by a MnFe₂O₄@ cellulose-activated carbon magnetic hybrid. **ACS applied materials & interfaces**, v. 11, n. 17, p. 15478-15488, 2019. Doi: 10.1021/acsami.8b22386

CHITRAKAR, R., MAKITA, Y., SONODA, A., *et al.* Synthesis of a novel layered double hydroxides [MgAl₄(OH)₁₂](Cl)₂·2.4H₂O and its anion-exchange properties. **Journal of hazardous materials**, v. 185, n. 2-3, p. 1435-1439, 2011. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.10.066

CHUBAR, N., GILMOUR, R., GERDA, V., *et al.* Layered double hydroxides as the next generation inorganic anion exchangers: Synthetic methods versus applicability. **Advances in colloid and interface science**, v. 245, p. 62-80, 2017. Doi: 10.1016/j.cis.2017.04.013

CLARK, I., SMITH, J., GOMES, R. L., *et al.* Towards the Continuous Hydrothermal Synthesis of ZnO@ Mg₂Al-CO₃ Core-Shell Composite Nanomaterials. **Nanomaterials**, v. 10, n. 10, p. 2052, 2020. Doi: 10.3390/nano10102052

COSTANTINO, U., VIVANI, R., BASTIANINI, M., *et al.* Ion exchange and intercalation properties of layered double hydroxides towards halide anions. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 30, p. 11587-11596, 2014. Doi: 10.1039/C4DT00620H

CREPALDI, E. L., VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v.21, n.3, p.300-311, 1998.

DAI, J., JIN, L., WANG, L., ZHANG, Z. Determination and estimation of water solubilities and octanol/water partition coefficients for derivatives of benzanilides. **Chemosphere**, v. 37, n. 8, p. 1419-1426, 1998. Doi: 10.1016/S0045-6535(98)00132-5.

DAS, J., PARIDA, K. M. Heteropoly acid intercalated Zn/Al HTlc as efficient catalyst for esterification of acetic acid using n-butanol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 264, n. 1-2, p. 248-254, 2007. Doi: 10.1016/j.molcata.2006.09.033

DAS, J., PATRA, B. S., BALIARSINGH, N., *et al.* Calcined Mg-Fe-CO₃ LDH as an adsorbent for the removal of selenite. **Journal of colloid and interface science**, v. 316, n. 2, p. 216-223, 2007. Doi: 10.1016/j.jcis.2007.07.082

DAUD, M., HAI, A., BANAT, F., *et al.* A review on the recent advances, challenges and future aspect of layered double hydroxides (LDH)-Containing hybrids as promising adsorbents for dyes removal. **Journal of Molecular Liquids**, v. 288, p. 110989, 2019. Doi: 10.1016/j.molliq.2019.110989

DE LIMA FILHO, O. F. Deficiências nutricionais em guandu. Embrapa Agropecuária Oeste-Circular Técnica (INFOTECA-E), 2020.

DE ROY, A. Lamellar double hydroxides. **Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A**, v.311, n.1, p.173-193, 1998.

DOS SANTOS, R. M. M., GONÇALVES, R. G. L., CONSTANTINO, V. R. L., *et al.* Removal of Acid Green 68: 1 from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxides. **Applied clay science**, v. 80, p. 189-195, 2013. Doi: 10.1016/j.clay.2013.04.006

ERDOĞAN, S., ÖNAL, Y., AKMIL-BAŞAR, C., *et al.* Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation. **Applied surface science**, v. 252, n. 5, p. 1324-1331, 2005. Doi: 10.1016/j.apsusc.2005.02.089

EVANS, D. G., SLADE, R. C. T. Structural aspects of layered double hydroxides. **Layered double hydroxides**, p. 1-87, 2006.

EXTREMERA, R., PAVLOVIC, I., PÉREZ, M. R., *et al.* Removal of acid orange 10 by calcined Mg/Al layered double hydroxides from water and recovery of the adsorbed dye. **Chemical engineering journal**, v. 213, p. 392-400, 2012. Doi: 10.1016/j.cej.2012.10.042

FAISAL, A. A., SHIHAB, A. H., NAUSHAD, *et al.* Green synthesis for novel sorbent of sand coated with (Ca/Al)-layered double hydroxide for the removal of toxic dye from aqueous environment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105342, 2021. Doi: 10.1016/j.jece.2021.105342

FORANO, C., HIBINO, T., LEROUX, F., *et al.* Handbook of clay science. **Developments in Clay Science**, v. 1, p. 1021-1095, 2006.

FROST, R. L., KLOPROGGE, J. T. Theo. Infrared emission spectroscopic study of brucite. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 55, n. 11, p. 2195-2205, 1999. Doi: 10.1016/S1386-1425(99)00016-5

GHAZALI, S. A. I. S. M., HUSSEIN, M. Z., SARIJO, S. H. Layered double hydroxide as carrier of herbicide, 2-methyl-4-chlorophenoxy acetic acid: Physicochemical characterization and controlled release properties. **Advanced Science Letters**, v. 19, n. 11, p. 3355-3360, 2013. Doi: 10.1166/asl.2013.5142

GHAZALI, S. A. I. S. M., SARIJO, S. H., HUSSEIN, M. Z. New synthesis of binate herbicide-interleaved anionic clay material: synthesis, characterization and simultaneous controlled-release properties. **Journal of Porous Materials**, v. 28, n. 2, p. 495-505, 2021. Doi: 10.1166/asl.2013.5142

GIESY, J. P., DOBSON, S., SOLOMON, K. R. Ecotoxicological risk assessment for roundup herbicide. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, v.167, n.1, p.35-120, 2000. Doi.org/10.1007/978-1-4612-1156-3_2.

GOH, K. H., LIM, T. T., DONG, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review. **Water research**, v. 42, n. 6-7, p. 1343-1368, 2008. Doi: 10.1016/j.watres.2007.10.043

GUO, H., WHITE, J. C., WANG, Z., *et al.* Nano-enabled fertilizers to control the release and use efficiency of nutrients. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, v. 6, p. 77-83, 2018. Doi: 10.1016/j.coesh.2018.07.009

HADERLIE, L. C., SLIFE, F. W., BUTLER, H. S. ¹⁴C-glyphosate absorption and translocation in germinating maize (*Zea mays*) and soybean (*Glycine max*) seeds and in soybean plants. **Weed Research**, v.18, n.5, p. 269-273, 1978. Doi: 10.1111/j.1365-3180.1978.tb01159.x

HADJ-ABDELKADER, N. E. H., BELTRAO-NUNES, A. P., BELKHADEM, F., *et al.* New insights in MgAl and MgFe-LDH affinity towards carbon dioxide–role of the hydrophilic character on CO₂ retention strength. **Applied Clay Science**, v. 198, p. 105829, 2020. Doi: 10.1016/j.clay.2020.105829

HASHIM, N., HUSSEIN, M. Z., ISA, I. M., *et al.* Synthesis and controlled release of cloprop herbicides from cloprop-layered double hydroxide and cloprop-zinc-layered hydroxide nanocomposites. **Open Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2014, 2014. Doi: 10.4236/ojic.2014.41001

HENSLEY, D. L.; BEUERMAN, D. S. N.; CARPENTER, P. L. The inactivation of glyphosate by various soils and metal salts. **Weed Research**, v. 18, n. 5, p. 287-291, 1978. Doi: 10.1111/j.1365-3180.1978.tb01162.x.

HERAS-MENDEZA, F., CASADO-FARIÑAS, I., PAREDES-GASCÓN, M., *et al.* Erythema multiforme-like eruption due to an irritant contact dermatitis from a glyphosate pesticide. **Contact Dermatitis**, v. 59, n. 1, p. 54-56, 2008. Doi: 10.1111/j.1600-0536.2007.01307.x

HERATH, I., KUMARATHILAKA, P., AL-WABEL, M. I., *et al.* Mechanistic modeling of glyphosate interaction with rice husk derived engineered biochar. **Microporous and mesoporous materials**, v. 225, p. 280-288, 2016. Doi: 10.1016/j.micromeso.2016.01.017

HONG, Y., PENG, J., ZHAO, X., *et al.* Efficient degradation of atrazine by CoMgAl layered double oxides catalyzed peroxymonosulfate: optimization, degradation pathways and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 370, p. 354-363, 2019. Doi: 10.1016/j.cej.2019.03.127

HOTTES, E., BAUERFELDT, G. F., HERBST, M. H., CASTRO, R. N., SAN GIL, R. A. S. Rapid quantification of residual glyphosate in water treated with layered double hydroxides using liquid chromatography / quantificação rápida de glifosato residual em água tratada com hidróxidos duplos lamelares usando cromatografia líquida. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, p. 20923-20938, 2021. Doi: 10.34117/bjdv7n3-006

HU, Y. S., ZHAO, Y. Q., SOROHAN, B. Removal of glyphosate from aqueous environment by adsorption using water industrial residual. **Desalination**, v. 271, n. 1-3, p. 150-156, 2011. Doi: 10.1016/j.desal.2010.12.014

HUSSEIN, M. Z., JAAFAR, A. M., YAHAYA, A. H., *et al.* The effect of single, binary and ternary anions of chloride, carbonate and phosphate on the release of 2, 4-dichlorophenoxyacetate intercalated into the Zn–Al-layered double hydroxide

nanohybrid. **Nanoscale research letters**, v. 4, n. 11, p. 1351-1357, 2009. Doi: 10.1007/s11671-009-9404-9

HUSSEIN, M. Z., YAHAYA, A. H., ZAINAL, *et al.* Nanocomposite-based controlled release formulation of an herbicide, 2, 4-dichlorophenoxyacetate encapsulated in zinc–aluminium-layered double hydroxide. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 6, n. 8, p. 956, 2005. Doi: 10.1016/j.stam.2005.09.004

IFTEKHAR, S., KÜÇÜK, M. E., SRIVASTAVA, V., *et al.* Application of zinc–aluminium layered double hydroxides for adsorptive removal of phosphate and sulfate: equilibrium, kinetic and thermodynamic. **Chemosphere**, v. 209, p. 470-479, 2018. Doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.06.115

INÁCIO, J., TAVIOT-GUEHO, C., FORANO, C., BESSE, J. P. Adsorption of MCPA pesticide by Mg-Al-layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, v. 18, n. 5-6, p. 255-264, 2001. Doi: 10.1016/S0169-1317(01)00029-1

JAYASUMANA, C., GUNATILAKE, S., SENANAYAKE, P. Glyphosate, hard water and nephrotoxic metals: are they the culprits behind the epidemic of chronic kidney disease of unknown etiology in Sri Lanka?. **International journal of environmental research and public health**, v. 11, n. 2, p. 2125-2147, 2014. Doi: 10.3390/ijerph110202125

JEONG, I. R., LEE, J. H., SONG, J., *et al.* Control of structural disorder in spinel ceramics derived from layered double hydroxides. **Ceramics International**, v. 46, n. 5, p. 6594-6599, 2020. Doi: 10.1016/j.ceramint.2019.11.145

JIANG, X., OUYANG, Z., ZHANG, Z., *et al.* Mechanism of glyphosate removal by biochar supported nano-zero-valent iron in aqueous solutions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 547, p. 64-72, 2018. Doi: 10.1016/j.colsurfa.2018.03.041

JULIANTI, N. K., WARDANI, T. K., GUNARDI, I., *et al.* Effect of Calcination at Synthesis of Mg-Al Hydrotalcite Using co-Precipitation Method. **The Journal of Pure**

and **Applied Chemistry Research**, v.6, n.1, p.7, 2017. Doi: 10.21776/ub.jpacr.2017.006.01.280

KAGUNYA, W., BADDOUR-HADJEAN, R., KOOLI, F., *et al.* Vibrational modes in layered double hydroxides and their calcined derivatives. **Chemical Physics**, v. 236, n. 1-3, p. 225-234, 1998. Doi: 10.1016/S0301-0104(98)00234-1

KAWAMOTO, K., URANO, K. Parameters for predicting fate of organochlorine pesticides in the environment (II) Adsorption constant to soil. **Chemosphere**, v. 19, p. 1223-1231, 1989. Doi : 10.1016/0045-6535(89)90069-6

KHENIFI, A., DERRICHE, Z., MOUSTY, C., *et al.* Adsorption of glyphosate and glufosinate by Ni₂AlNO₃ layered double hydroxide. **Applied clay science**, v. 47, n. 3-4, p. 362-371, 2010. Doi: 10.1016/j.clay.2009.11.055

KHITOUS, M., SALEM, Z., HALLICHE, D. Effect of interlayer anions on chromium removal using Mg–Al layered double hydroxides: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 24, n. 4, p. 433-445, 2016. Doi: 10.1016/j.cjche.2015.11.018

KLOPROGGE, J. T., FROST, R. L.. Fourier transform infrared and Raman spectroscopic study of the local structure of Mg-, Ni-, and Co-hydrotalcites. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 146, n. 2, p. 506-515, 1999. Doi: 10.1006/jssc.1999.8413

LEGROURI, A., LAKRAIMI, M., BARROUG, A., *et al.* Removal of the herbicide 2, 4-dichlorophenoxyacetate from water to zinc–aluminium–chloride layered double hydroxides. **Water research**, v. 39, n. 15, p. 3441-3448, 2005. Doi: 10.1016/j.watres.2005.03.036

LEITE, V. D. S. A., DE JESUS, B. G. L., DE OLIVEIRA., *et al.* Determination of chromium (VI) by dispersive solid-phase extraction using dissolvable Zn-Al layered double hydroxide intercalated with l-Alanine as adsorbent. **Microchemical Journal**, v. 146, p. 650-657, 2019. Doi: 10.1016/j.microc.2019.01.063

LEROUX, F., BESSE, J. P. Polymer interleaved layered double hydroxide: a new emerging class of nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 10, p. 3507-3515, 2001. Doi: 10.1021/cm0110268

LI, F., ZHANG, L., EVANS, D. G., FORANO, C., DUAN, X. Structure and thermal evolution of Mg–Al layered double hydroxide containing interlayer organic glyphosate anions. **Thermochimica Acta**, v. 424, n. 1-2, p. 15-23, 2004. Doi: 10.1016/j.tca.2004.05.007

LI, F., WANG, Y., YANG, Q., *et al.* Study on adsorption of glyphosate (N-phosphonomethyl glycine) pesticide on MgAl-layered double hydroxides in aqueous solution. **Journal of hazardous materials**, v. 125, n. 1-3, p. 89-95, 2005. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.04.037

LI, W., WANG, Y. J., ZHU, M., *et al.* Inhibition mechanisms of Zn precipitation on aluminum oxide by glyphosate: a ³¹P NMR and Zn EXAFS study. **Environmental science & technology**, v. 47, n. 9, p. 4211-4219, 2013. Doi : 10.1021/es305120x

LI, W., FENG, X., YAN, Y., *et al.* Solid-state NMR spectroscopic study of phosphate sorption mechanisms on aluminum (hydr) oxides. **Environmental science & technology**, v. 47, n. 15, p. 8308-8315, 2013. Doi : 10.1021/es400874s

LI, Y., ZHAO, C., WEN, Y., *et al.* Adsorption performance and mechanism of magnetic reduced graphene oxide in glyphosate contaminated water. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 21, p. 21036-21048, 2018. Doi: 10.1007/s11356-018-2282-x

LIU, B., DONG, L., YU, Q., *et al.* Thermodynamic study on the protonation reactions of glyphosate in aqueous solution: potentiometry, calorimetry and NMR spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 120, n. 9, p. 2132-2137, 2016. Doi: 10.1021/acs.jpcc.5b11550

LIU, C. M., MCLEAN, P. A., SOOKDEO, C. C., *et al.* Degradation of the herbicide glyphosate by members of family Rhizobiaceae. **Applied Environmental Microbiology**, v.57, n.6, p.1799-1840, 1991. Doi: 10.1128/aem.57.6.1799-1804.1991

LU, X., TAO, S., CAO, J., DAWSON, R. W. Prediction of fish bioconcentration factors of nonpolar organic pollutants based on molecular connectivity indices. **Chemosphere**, v. 39, n. 6, p. 987-999, 1999. Doi: 10.1016/S0045-6535(99)00020-X

MALLAKPOUR, S., HATAMI, M., HUSSAIN, C. M. Recent innovations in functionalized layered double hydroxides: Fabrication, characterization, and industrial applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.283, p.102216, 2020. Doi: 10.1016/j.cis.2020.102216

MASCOLO, G., MASCOLO, M. C. On the synthesis of layered double hydroxides (LDHs) by reconstruction method based on the “memory effect”. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 214, p. 246-248, 2015. Doi: 10.1016/j.micromeso.2015.03.024

MAYAKADUWA, S. S., KUMARATHILAKA, P., HERATH, I., *et al.* Equilibrium and kinetic mechanisms of woody biochar on aqueous glyphosate removal. **Chemosphere**, v. 144, p. 2516-2521, 2016. Doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.07.080

MENG, J., ZHANG, H., EVANS, D. G., *et al.* Novel layered pesticide slow/controlled release materials-supramolecular structure and slow release property of glyphosate intercalated layered double hydroxides. **Chinese Science Bulletin**, v. 50, n. 8, p. 745-751, 2005. Doi : 10.1360/982004-212

MILAGRES, J. L., BELLATO, C. R., VIEIRA, R. S., *et al.* Preparation and evaluation of the Ca-Al layered double hydroxide for removal of copper (II), nickel (II), zinc (II), chromium (VI) and phosphate from aqueous solutions. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 5, n. 6, p. 5469-5480, 2017. Doi: 10.1016/j.jece.2017.10.013

MISHRA, G., DASH, B., PANDEY, S. Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. **Applied Clay Science**, v. 153, p. 172-186, 2018a. Doi: 10.1016/j.clay.2017.12.021

MISHRA, G., DASH, B., PANDEY, S., *et al.* Comparative Evaluation of Synthetic Routes and Antibacterial/Antifungal Properties of Zn–Al Layered Double Hydroxides Containing Benzoate Anion. **Environmental Engineering Science**, v. 35, n. 3, p. 247-260, 2018b. Doi: 10.1089/ees.2017.0062

MIYATA, S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. **Clays & Clay Minerals**, v. 31, n. 4, p. 305-311, 1983. Doi: 10.1346/CCMN.1983.0310409

MIYATA, S. The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties I: The systems $Mg^{2+}-Al^{3+}-NO_3$, $Mg^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$, $Mg^{2+}-Al^{3+}-ClO_4^-$, $Ni^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$ and $Zn^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$. **Clays & Clay Minerals**, v. 23, p. 369-375, 1975.

MOHSEN NOUROUZI, M., CHUAH, T. G., CHOONG, T. S. Adsorption of glyphosate onto activated carbon derived from waste newspaper. **Desalination and Water Treatment**, v. 24, n. 1-3, p. 321-326, 2010. Doi: 10.5004/dwt.2010.1461

MONQUERO, P. A., CHRISTOFFOLETI, P. J., OSUNA, M. D., *et al.* Absorção, translocação e metabolismo do glifosato por plantas tolerantes e suscetíveis a este herbicida. **Planta Daninha**, v.22, n.3, p.445-451, 2004. Doi: 10.1590/S0100-83582004000300015

MORAES, R. F. Agrotóxicos no Brasil: padrões de uso, política da regulação e prevenção da captura regulatória. TD 2506. Brasília: IPEA, setembro de 2019.

MOREL-DESROSIERS, N., PISSON, J., ISRAËLI, Y., *et al.* Intercalation of dicarboxylate anions into a Zn–Al–Cl layered double hydroxide: microcalorimetric determination of the enthalpies of anion exchange. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, n. 10, p. 2582-2585, 2003. Doi: 10.1039/B303953F

NADIMINTI, P. P., SHARMA, H., KADA, S. R., *et al.* Use of Mg–Al nanoclay as an efficient vehicle for the delivery of the herbicide 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 12, p. 10962-10970, 2019. Doi: 10.1021/acssuschemeng.9b02001

ÖZACAR, M. Equilibrium and kinetic modelling of adsorption of phosphorus on calcined alunite. **Adsorption**, v. 9, n. 2, p. 125-132, 2003. Doi: 10.1023/A:1024289209583

PAGANELLI, A., GNAZZO, V., ACOSTA, H., *et al.* Glyphosate-based herbicides produce teratogenic effects on vertebrates by impairing retinoic acid signaling. **Chemical research in toxicology**, v. 23, n. 10, p. 1586-1595, 2010. Doi: 10.1021/tx1001749

PALAPA, N. R., TAHER, T., MOHADI, R., *et al.* Removal of Anionic Direct Dye Using Zn/Al, Zn/Fe and Zn/Cr Layered Double Hydroxides Toward Interlayer Distance. **Science and Technology Indonesia**, v. 4, n. 3, p. 70-76, 2019. Doi: 10.26554/sti.2019.4.3.70-76

PALAPA, N. R., TAHER, T., SIREGAR, P. M. S. B. N., *et al.* High Structural Stability and Adsorption Capacity of Zn/Al-Biochar and Cu/Al-Biochar Toward Adsorption of Cr (VI). **Journal of Ecological Engineering**, v. 22, n. 4, p. 213-223, 2021. Doi: 10.12911/22998993/134153

PAVLOVIC, I., BARRIGA, C., HERMOSÍN, M. C., *et al.* Adsorption of acidic pesticides 2,4-D, Clopyralid and Picloram on calcined hydrotalcite. **Applied Clay Science**, v. 30, n. 2, p. 125-133, 2005. Doi: 10.1016/j.clay.2005.04.004

PEIXOTO, M. M., BAUERFELDT, G. F., HERBST, M. H., *et al.* Study of the Stepwise Deprotonation Reactions of Glyphosate and the Corresponding p K a Values in Aqueous Solution. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 119, n. 21, p. 5241-5249, 2015. Doi: 10.1021/jp5099552.

PHUONG, N. T. K., HA, H. N. N., DIEU, N. T. P. Herbicide/Zn-Al-layered double hydroxide hybrid composite: synthesis and slow/controlled release properties. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 23, p. 19386-19392, 2017. Doi: 10.1007/s11356-017-9580-6

PICCOLO, A., CELANO, G. Hydrogen-bonding interactions between the herbicide glyphosate and water-soluble humic substances. **Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal**, v. 13, n. 11, p. 1737-1741, 1994. Doi: 10.1002/etc.5620131104

PICCOLO, A., CELANO, G. Modification of infrared spectra of the herbicide glyphosate induced by pH variation. **Journal of Environmental Science & Health Part B**, v. 28, n. 4, p. 447-457, 1993. Doi: 10.1080/03601239309372835

PICCOLO, A., CELANO, G., ARIENZO, M., *et al.* Adsorption and desorption of glyphosate in some European soils. **Journal of Environmental Science & Health Part B**, v.29, n.6, p.1105-1115, 1994. Doi: 10.1080/03601239409372918

PICCOLO, A., CELANO, G., CONTE, P. Adsorption of glyphosate by humic substances. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 44, p. 2442-2446, 1996. Doi: 10.1021/jf950620x.

PLINE-SRNIC, W. Physiological Mechanisms of Glyphosate Resistance1. **Weed technology**, v.20, n.2, p.290-300, 2006. Doi: 10.1614/WT-04-131R.1.

PÖTTKER, D.; BEN, J. R. Calagem para uma rotação de culturas no sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 22, n. 4, p. 675-684, 1998. Doi: 10.1590/S0100-06831998000400013

PRATA, F., LAVORENTI, A. Retenção e mobilidade de defensivos agrícolas no solo. In: ALLEONI, L. R. F., REGITANO, J. B. (Org.). **Apostila do Simpósio sobre Dinâmica de Defensivos Agrícolas no Solo: aspectos práticos e ambientais**. ESALQ/USP, 2002. p. 57-69.

PRATA, F., LAVORENTI, A., REGITANO, J. B., *et al.* Influência da matéria orgânica na sorção e dessorção do glifosato com diferentes atributos mineralógicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 24, p. 947-951, 2000. Doi: 10.1590/S0100-06832000000400026

QIU, D., HOU, W., XU, J., *et al.* Synthesis and Characterization of Imidacloprid/Hydrotalcite-like Compound Nanohybrids. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 27, n. 10, p. 1879-1885, 2009. Doi: 10.1002/cjoc.200990315

QUAGHEBEUR, D., SMET, B., WULF, E., STEURBAUT, W. Pesticides in rainwater in Flanders, Belgium: results from the monitoring program 1997-2001. **Journal of Environmental Monitoring**, v.6, n.3, p.182-190, 2004. Doi: doi.org/10.1039/B312558K

RAGAVAN, A., KHAN, A. I., O'HARE, D. D. Intercalation and controlled release of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid using rhombohedral $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 67, n. 5-6, p. 983-986, 2006. Doi: 10.1016/j.jpcs.2006.01.076

RIVES, V., DEL ARCO, M., MARTÍN, C. Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: A review. **Applied clay science**, v. 88, p. 239-269, 2014. Doi: 10.1016/j.clay.2013.12.002

RYU, S. J., JUNG, H., OH, J. M., *et al.* Layered double hydroxide as novel antibacterial drug delivery system. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 71, n. 4, p. 685-688, 2010. Doi: 10.1016/j.jpcs.2009.12.066

SAKR, A. E., ZAKI, T., ELGABRY, O., *et al.* Influence of intercalated anions on CO₂ removal from natural gas. **Applied Clay Science**, v. 160, p. 263-269, 2018. Doi: 10.1016/j.clay.2018.02.043

SALMAN, J. M., AL-SAAD, K. H. A. L. I. D. Batch study for herbicide bentazon adsorption onto palm oil fronds activated carbon. **Int. J. Chem. Sci**, v. 10, n. 2, 2012.

SALOMÃO, R., MILENA, L. M., WAKAMATSU, M. H., *et al.* Hydrotalcite synthesis via co-precipitation reactions using MgO and Al (OH) 3 precursors. **Ceramics International**, v. 37, n. 8, p. 3063-3070, 2011. Doi: 10.1016/j.ceramint.2011.05.034

SAMSEL, A., SENEFF, S. Glyphosate, pathways to modern diseases II: Celiac sprue and gluten intolerance. **Interdisciplinary toxicology**, v. 6, n. 4, p. 159-184, 2013b. Doi: 10.2478/intox-2013-0026

SAMSEL, A., SENEFF, S. Glyphosate's suppression of cytochrome P450 enzymes and amino acid biosynthesis by the gut microbiome: pathways to modern diseases. **Entropy**, v. 15, n. 4, p. 1416-1463, 2013a. Doi: 10.3390/e15041416

SANTOS, T. R., ANDRADE, M. B., SILVA, M. F., *et al.* Development of α - and γ -Fe₂O₃ decorated graphene oxides for glyphosate removal from water. **Environmental technology**, v. 40, n. 9, p. 1118-1137, 2019. Doi : 10.1080/09593330.2017.1411397

SARIJO, S. H., GHAZALI, S. A. I. S. M., HUSSEIN, M. Z., *et al.* Synthesis of nanocomposite 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid with layered double hydroxide: physicochemical characterization and controlled release properties. **Journal of nanoparticle research**, v. 15, n. 1, p. 1-9, 2013. Doi: 10.1007/s11051-012-1356-9

SARIJO, S. H., GHAZALI, S. A. I. S. M., HUSSEIN, M. Z. Synthesis of dual herbicides-intercalated hydrotalcite-like nanohybrid compound with simultaneous controlled release property. **Journal of Porous Materials**, v. 22, n. 2, p. 473-480, 2015. Doi: 10.1007/s10934-015-9916-x

SHAFIGH, M., HAMIDPOUR, M., FURRER, G. Zinc release from Zn-Mg-Fe (III)-LDH intercalated with nitrate, phosphate and carbonate: the effects of low molecular weight organic acids. **Applied Clay Science**, v. 170, p. 135-142, 2019. Doi: 10.1016/j.clay.2019.01.016

SHAMIM, M., DANA, K. Efficient removal of Evans blue dye by Zn-Al-NO₃ layered double hydroxide. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 15, n. 6, p. 1275-1284, 2018. Doi: 10.1007/s13762-017-1478-9

SHIM, Y. K., MLYNAREK, S. P., VAN WIJNGAARDEN, E. Parental exposure to pesticides and childhood brain cancer: US Atlantic coast childhood brain cancer study. **Environmental health perspectives**, v. 117, n. 6, p. 1002-1006, 2009. Doi: 10.1289/ehp.0800209

SLAGER, R. E., SIMPSON, S. L., LEVAN, T. D., *et al.* A. Rhinitis associated with pesticide use among private pesticide applicators in the agricultural health study. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A**, v. 73, n. 20, p. 1382-1393, 2010. Doi: 10.1080/15287394.2010.497443

SOTILES, A. R., BAIKA, L. M., GRASSI, M. T., *et al.* Cation exchange reactions in layered double hydroxides intercalated with sulfate and alkaline cations ($(\text{H}_2\text{O})_6[\text{M}^{2+}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Mn, Mg, Zn}$, $\text{A}^+ = \text{Li, Na, K}$). **Journal of the American Chemical Society**, v.141, n.1, p.531-540, 2018. Doi: 10.1021/jacs.8b11389

SPRANKLE, P., MEGGIT, W., PENNER, D. Adsorption, mobility and microbial degradation of glyphosate in soil. **Weed Science**, v. 23, p. 229-234, 1975. Doi: 10.1017/S0043174500052929

SRIRAM, G., UTHAPPA, U. T., LOSIC, D., KIGGA, M., JUNG, H. Y., KURKURI, M. D. Mg–Al-layered double hydroxide (LDH) modified diatoms for highly efficient removal of Congo red from aqueous solution. **Applied Sciences**, v. 10, n. 7, p. 2285, 2020. Doi: 10.3390/app10072285

TAN, K. L., HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, p. 25-48, 2017. Doi: 10.1016/j.jtice.2017.01.024

THOMMES, M., KANEKO, K., NEIMARK, A. V., *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and applied chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015. Doi: 10.1515/pac-2014-1117

TICHIT, D., BERNARD, C. Catalysis by hydrotalcites and related materials. **Cattech**, v.7, n.6, p.206-217, 2003. Doi: 10.1023/B:CATT.0000007166.65577.34

TONI, L. R. M., SANTANA, H., ZAIA, D. A. M. Adsorção de glyphosate sobre solos e minerais. **Química Nova**, v.29, n.4, p.829-833, 2006.

TOULOUPAKIS, E., MARGELOU, A., GHANOTAKIS, D. F. Intercalation of the herbicide atrazine in layered double hydroxides for controlled-release applications. **Pest management science**, v. 67, n. 7, p. 837-841, 2011. Doi: 10.1002/ps.2121

UREÑA-AMATE, M. D., BOUTARBOUCH, N. D., DEL MAR, M., *et al.* Controlled release of nitrate from hydrotalcite modified formulations. **Applied clay science**, v. 52, n. 4, p. 368-373, 2011. Doi: 10.1016/j.clay.2011.03.018

VACCARI, A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1-3, p. 53-71, 1998. Doi: 10.1016/S0920-5861(98)00038-8

VALLE, A. L., MELLO, F. C. C., ALVES-BALVEDI, R. P., *et al.* Glyphosate detection: methods, needs and challenges. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, n. 1, p. 291-317, 2019. Doi.org/10.1007/s10311-018-0789-5.

VYALIKH, A., COSTA, F. R., WAGENKNECHT, U., *et al.* From Layered Double Hydroxides to Layered Double Hydroxide-Based Nanocomposites: A Solid-State NMR Study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 51, p. 21308-21313, 2009. Doi: 10.1021/jp9069338

WANG, S., GAO, B., LI, Y., *et al.* Sorption of arsenic onto Ni/Fe layered double hydroxide (LDH)-biochar composites. **Rsc Advances**, v. 6, n. 22, p. 17792-17799, 2016. Doi: 10.1039/C5RA17490B

WANG, Y., KANG, J., JIANG, S., *et al.* A composite of Ni-Fe-Zn layered double hydroxides/biochar for atrazine removal from aqueous solution. **Biochar**, v. 2, n. 4, p. 455-464, 2020. Doi: 10.1007/s42773-020-00066-y

WOO, M. A., KIM, T. W., PAEK, M. J., *et al.* Phosphate-intercalated Ca–Fe-layered double hydroxides: Crystal structure, bonding character, and release kinetics of phosphate. **Journal of solid state chemistry**, v. 184, n. 1, p. 171-176, 2011. Doi: 10.1016/j.jssc.2010.11.003

YAMAGUCHI, N. U., BERGAMASCO, R., HAMOUDI, S. Magnetic MnFe₂O₄–graphene hybrid composite for efficient removal of glyphosate from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 295, p. 391-402, 2016. Doi: 10.1016/j.cej.2016.03.051

YANG, R., GAO, Y., WANG, J., *et al.* Layered double hydroxide (LDH) derived catalysts for simultaneous catalytic removal of soot and NO_x. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 27, p. 10317-10327, 2014. Doi: 10.1039/C3DT52896K

YOU, Y., ZHAO, H., VANCE, G. F. Adsorption of dicamba (3, 6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined–layered double hydroxide. **Applied Clay Science**, v. 21, n. 5-6, p. 217-226, 2002. Doi : 10.1016/S0169-1317(01)00102-8

YU, P., LI, X., ZHANG, X., ZHOU, H., *et al.* Insights into the glyphosate removal efficiency by using magnetic powder activated carbon composite. **Separation and Purification Technology**, v. 254, p. 117662, 2021. Doi: 10.1016/j.seppur.2020.117662

ZHANG, B., LIU, W., SUN, D., *et al.* Hollow nanoshell of layered double oxides for removal of 2, 4-dichlorophenol from aqueous solution: synthesis, characterization, and adsorption performance study. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 561, p. 244-253, 2019. Doi: 10.1016/j.colsurfa.2018.10.068

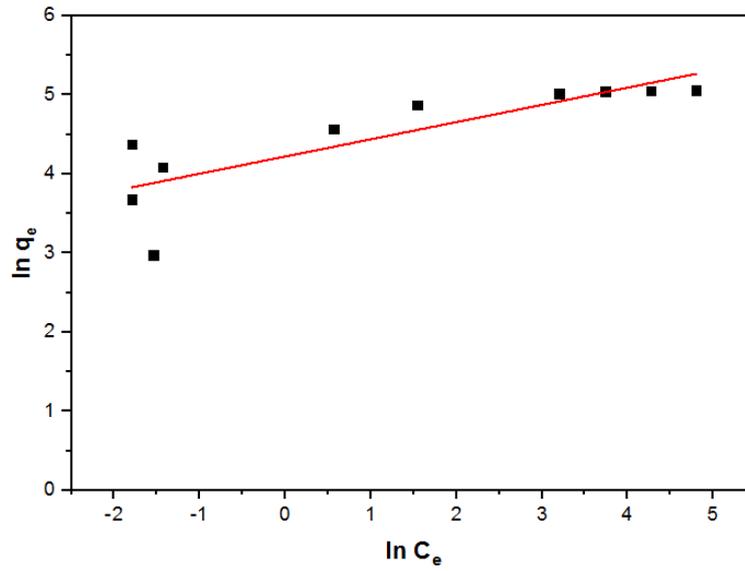
ZHANG, G., ZHANG, X., MENG, Y., PAN, G., *et al.* Layered double hydroxides-based photocatalysts and visible-light driven photodegradation of organic pollutants: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 392, p. 123684, 2020.

ZHENG, X., KANG, F., LIU, X., *et al.* Carbon-coated Mg–Al layered double oxide nanosheets with enhanced removal of hexavalent chromium. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 80, p. 53-64, 2019. Doi: 10.1016/j.jiec.2019.07.030

ZHOU, C., JIA, D., LIU, M., *et al.* Removal of glyphosate from aqueous solution using nanosized copper hydroxide modified resin: equilibrium isotherms and kinetics. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 62, n. 10, p. 3585-3592, 2017. Doi: 10.1021/acs.jced.7b00569

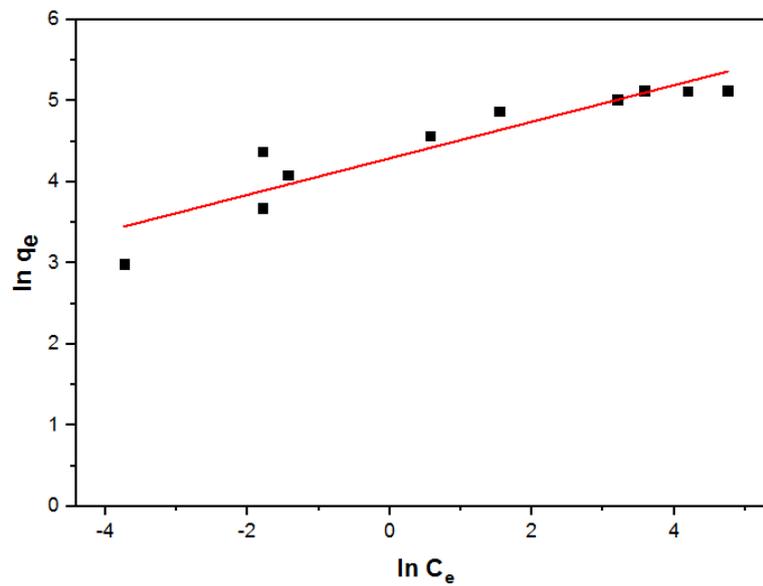
10 APÊNDICE 1: FIGURAS COMPLEMENTARES

Figura 1. Isotermas de Freundlich a 25 °C.



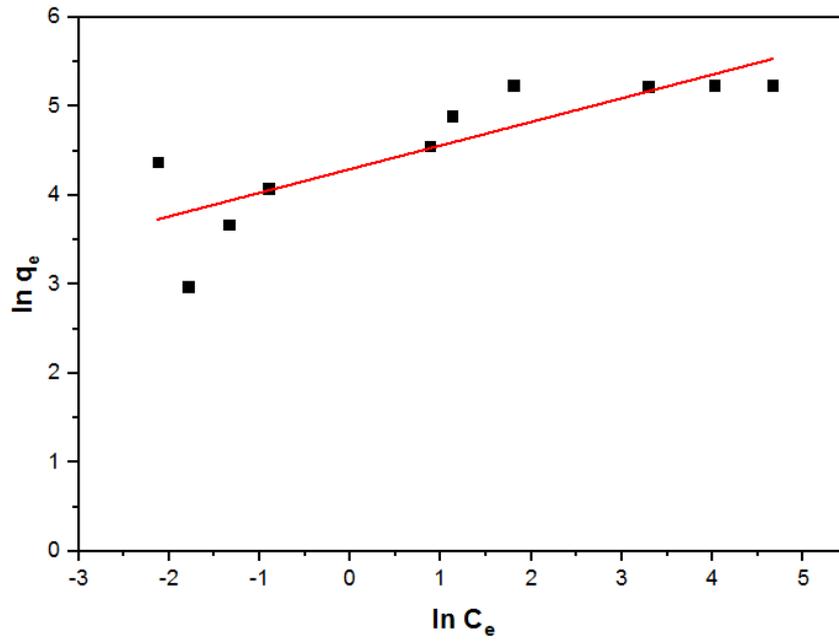
Fonte: (o autor)

Figura 2. Isotermas de Freundlich a 35 °C.



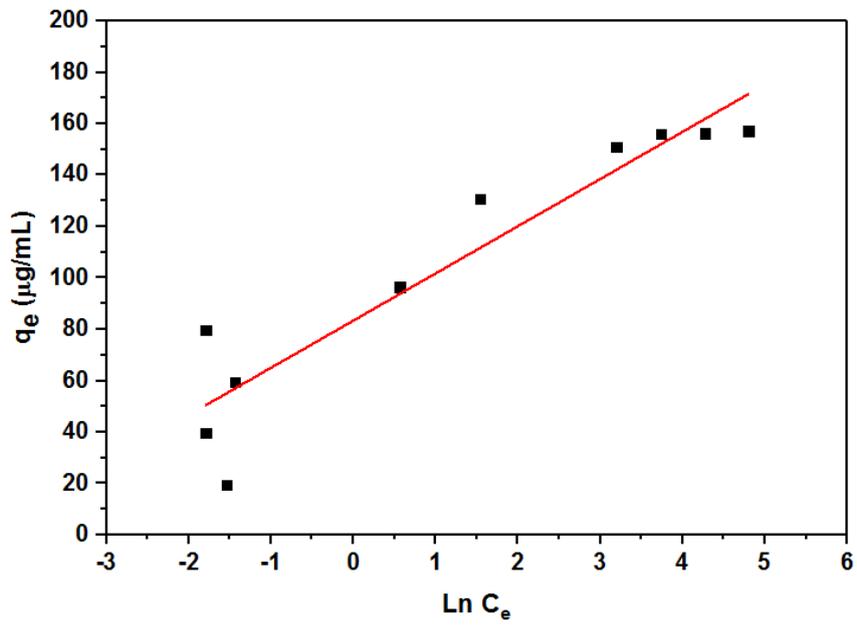
Fonte: (o autor)

Figura 3. Isotermas de Freundlich a 45 °C.



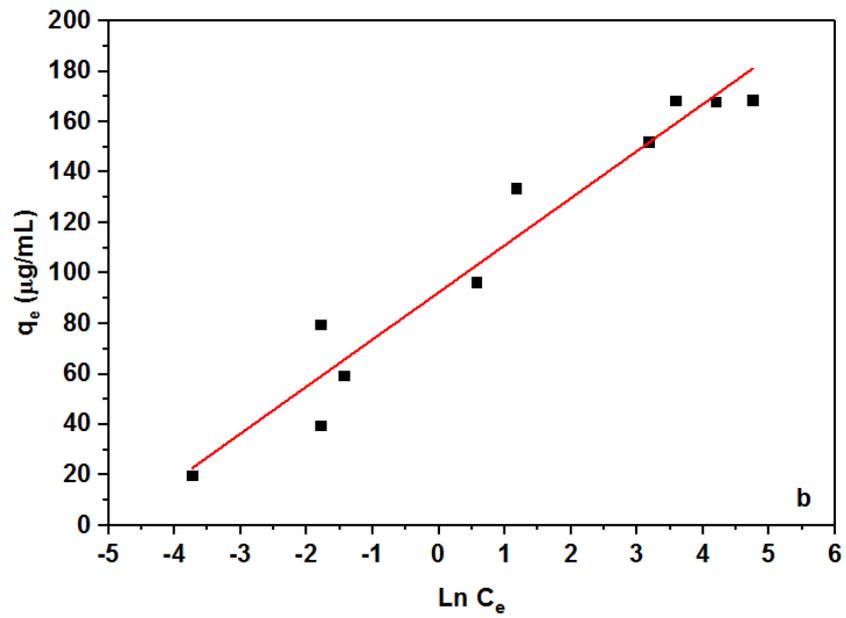
Fonte: (o autor)

Figura 4. Isotermas de Temkin a 25 °C.



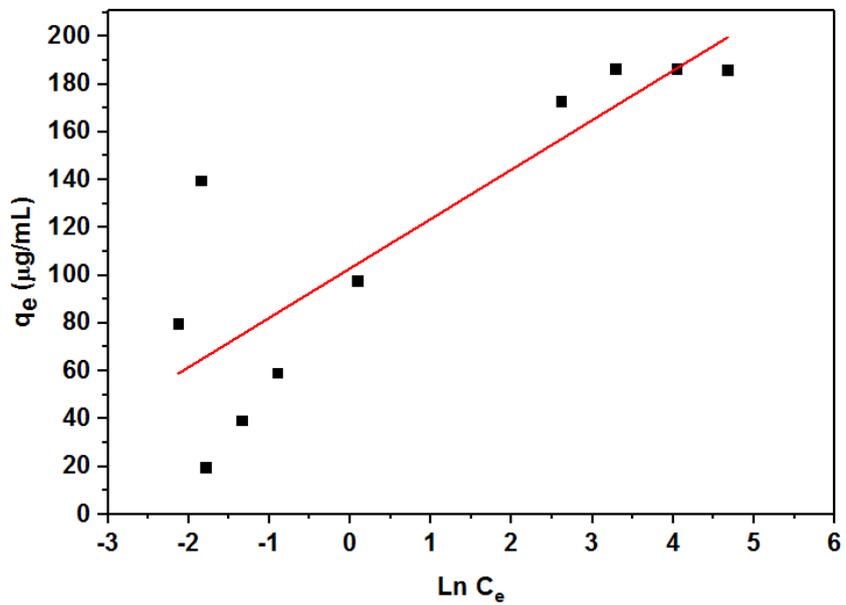
Fonte: (o autor)

Figura 5. Isotermas de Temkin a 35 °C.



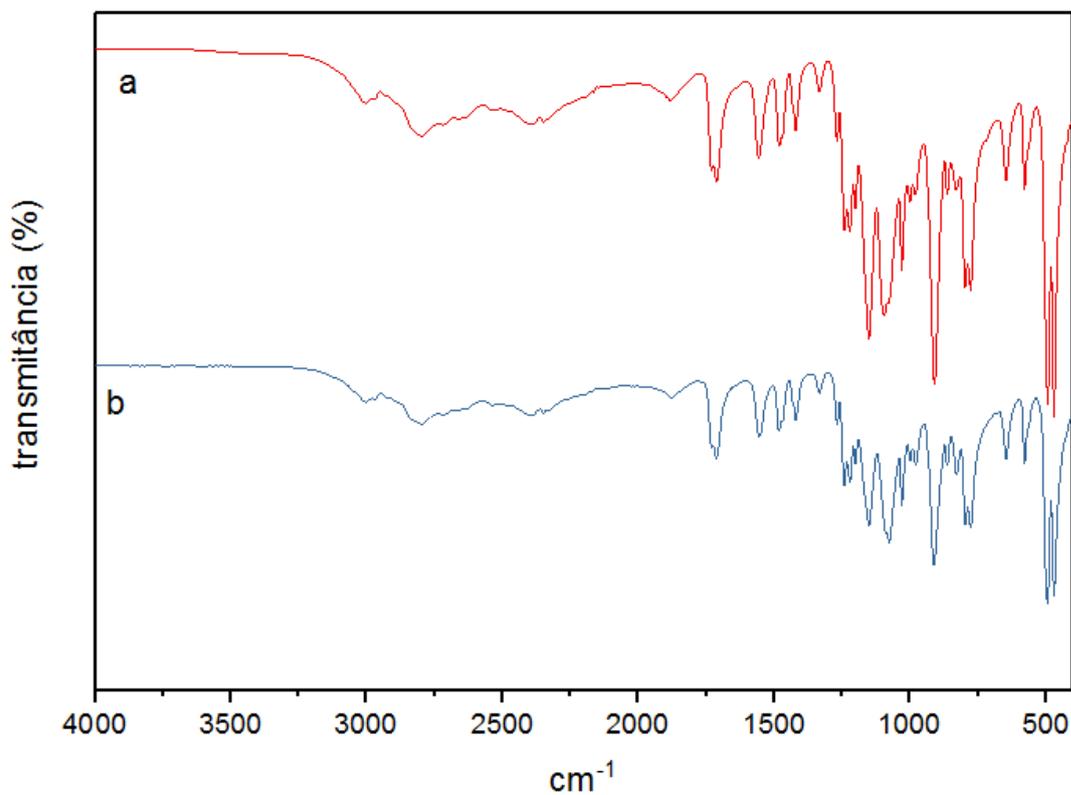
Fonte: (o autor)

Figura 6. Isotermas de Temkin a 45 °C



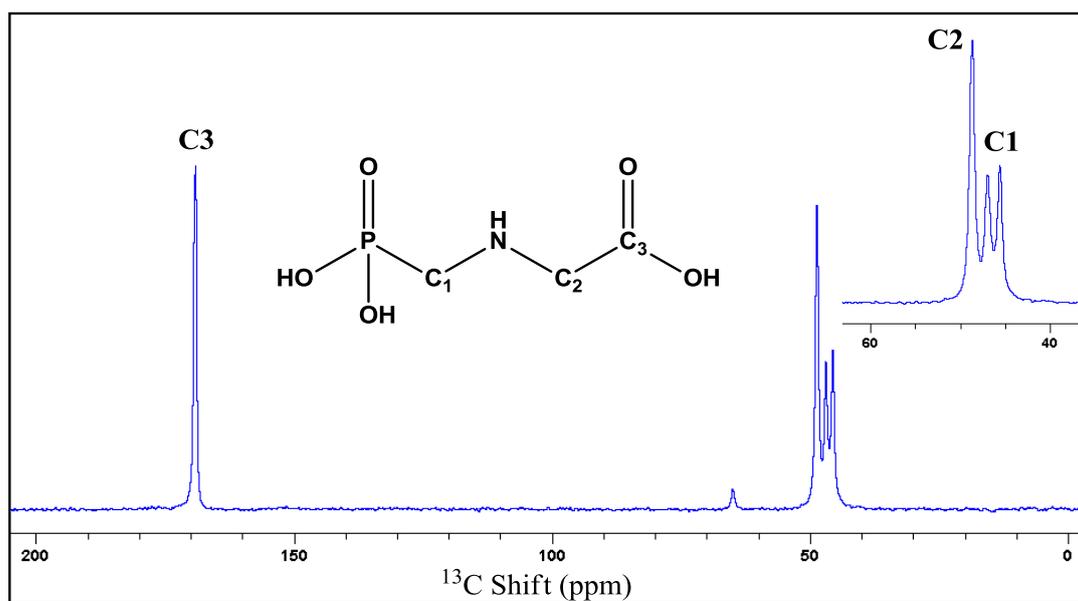
Fonte: (o autor)

Figura 7. Espectro de FT-IR/ATR completo na região de 4000 – 400 cm^{-1} para o glifosato: (a) padrão comercial grau HPLC , (b) obtido a partir da extração.



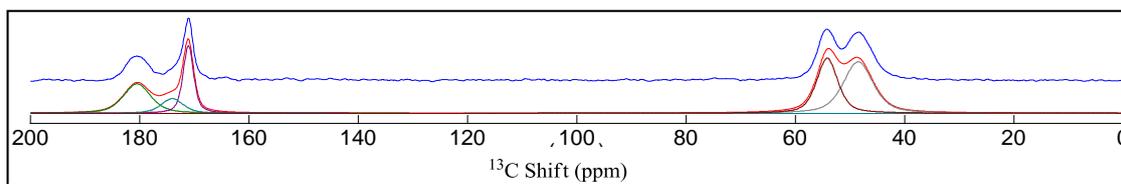
Fonte: (o autor)

Figura 8. Espectro completo de RMN de ^{13}C CP/MAS do glifosato não adsorvido.



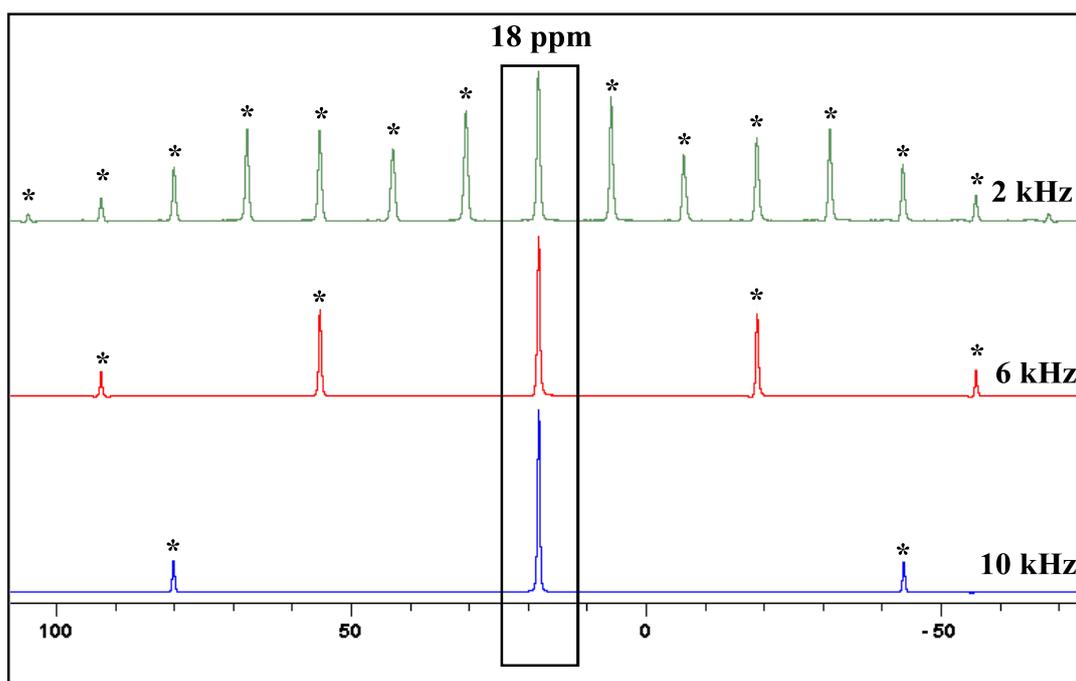
Fonte: (o autor)

Figura 9. Espectro completo de RMN de ^{13}C CP/MAS obtido para o glifosato após processo de adsorção.



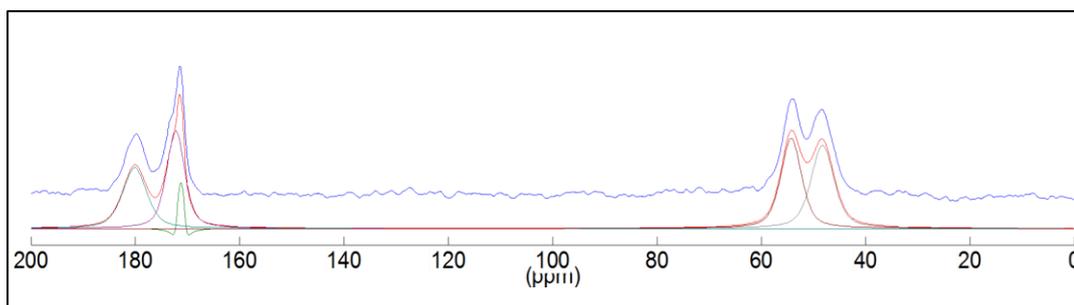
Fonte: (o autor)

Figura 10. Espectros completos de RMN de ^{31}P CP/MAS em diferentes rotações para o glifosato não adsorvido.



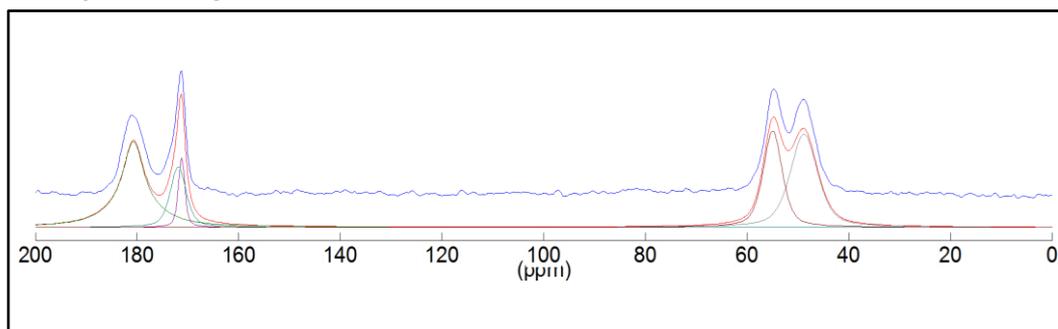
* Side bands. **Fonte:** (o autor)

Figura 11. Espectro completo de RMN de ^{13}C CP/MAS do composto híbrido sintetizado pelo método direto (HDL1-gli).



Fonte: (o autor).

Figura 12. Espectro de RMN completo de ^{13}C CP/MAS do sólido híbrido sintetizado pelo método de reconstrução (HDL2-gli).



Fonte: (o autor)