

UFRRJ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES INTERCALADOS COM O ÂNION
GLIFOSATO: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DE LIBERAÇÃO
CONTROLADA DE GLIFOSATO EM SOLUÇÃO AQUOSA.**

MATHEUS GOMES FERREIRA

2015



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

**HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES INTERCALADOS COM O
ÂNION GLIFOSATO: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E
ESTUDO DE LIBERAÇÃO CONTROLADA DE GLIFOSATO EM
SOLUÇÃO AQUOSA.**

MATHEUS GOMES FERREIRA

Sob Orientação do Professor

DSc. Marcelo Hawrylak Herbst

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre** em Ciências, no Curso de Pós-Graduação em Química Área de concentração Química Inorgânica.

Seropédica, RJ

2015

MATHEUS GOMES FERREIRA

540
F383h
T

Ferreira, Matheus Gomes, 1986-
Hidróxidos duplos lamelares
intercalados com o ânion glifosato:
preparação, caracterização e estudo de
liberação controlada de glifosato em
solução aquosa / Matheus Gomes Ferreira -
2015.

65 f.: il.

Orientador: Marcelo Hawrylak Herbst.
Dissertação (mestrado) - Universidade
Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de
Pós-Graduação em Química.

Bibliografia: f. 49-51.

1. Química - Teses. 2. Química
inorgânica - Teses. 3. Herbicidas - Teses.
4. Troca iônica - Teses. 5. Espectroscopia
de infravermelho - Teses. I. Herbst,
Marcelo Hawrylak, 1973-. II. Universidade
Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de
Pós-Graduação em Química. III. Título.

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em química como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências, Área de Concentração Química Inorgânica.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 10/07/2015

Prof. DSc. Marcelo Hawrylak Herbst (ICE-DEQUIM-UFRRJ)
(Presidente/Orientador)

Prof. DSc. Amanda Porto Neves (ICE-DEQUIM-UFRRJ)

Prof. DSc. Nakédia Maysa Freitas Carvalho (IQ-UERJ)

Filosofia do Sucesso

*Se você pensa que é um derrotado,
você será derrotado.*

Se não pensar “quero a qualquer custo!”

Não conseguirá nada.

*Mesmo que você queira vencer,
mas pensa que não vai conseguir,
a vitória não sorrirá para você.*

*Se você fizer as coisas pela metade,
você será fracassado.*

*Nós descobrimos neste mundo
que o sucesso começa pela intenção da gente
e tudo se determina pelo nosso espírito.*

*Se você pensa que é um malogrado,
você se torna como tal.*

*Se almeja atingir uma posição mais elevada,
deve, antes de obter a vitória,
dotar-se da convicção de que
conseguirá infalivelmente.*

*A luta pela vida nem sempre é vantajosa
aos fortes nem aos espertos.*

*Mais cedo ou mais tarde, quem cativa a vitória
é aquele que crê plenamente
Eu conseguirei!*

Napoleon Hill

*Ao meu orientador pela confiança,
dedicação, amizade e muita paciência.*

*Aos meus pais, avós e irmãos, Ferreira,
Irma, Joaquim, Audete, Marcus e Lucas pelo
amor, respeito, esforço e dedicação.*

AGRADECIMENTOS

A CAPES pelo auxílio concedido.

Ao professor Dr. Marcelo Hawrylak Herbst, pela escolha do tema e orientação segura.

À M.Sc. Cristiane Souza, do Instituto de Química da UFRJ, pelas medidas de difração de raios-X.

A Eli e Carlão, técnicos do Departamento de Química da UFRRJ, pelas medidas de espectroscopia no infravermelho.

Aos professores e funcionários do Departamento de Química.

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, pela oportunidade.

A minha mãe e meu pai, que não mediram esforços para que eu tivesse uma boa educação, sempre me apoiando e incentivando.

A minha família que sempre esteve ao meu lado. Em especial a minha avó Audete e meu avô Joaquim, pela ajuda nos momentos mais urgentes e pelo carinho.

Aos meus amigos Naza, Mariana, Cosme e Thiago, pois sempre pude contar com eles em Seropédica.

Aos meus amigos e irmãos, e todos de Macaé que me davam suporte nos finais de semana que eu ia visitar minha família.

Aos meus colegas de laboratório, por tornarem o ambiente no laboratório sempre o melhor possível.

Agradeço a todos que de alguma forma me ajudaram e incentivaram durante esse momento tão importante na minha vida.

A todos aqueles que me ajudaram nessa jornada e que porventura eu tenha esquecido seus nomes, deixo meu obrigado pela contribuição direta ou indireta para minha formação profissional.

RESUMO

Neste trabalho foram preparados por coprecipitação e caracterizados por DRX de pó e FTIR compostos do tipo hidrotalcita, conhecidos como Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL), intercalados com o ânion glifosato (GLYP), e foram estudadas as melhores condições de preparação e a razão estequiométrica Mg:Al:GLYP. A melhor condição foi sob refluxo por 30 horas e razão estequiométrica 2:1:1 para Mg^{+2} , Al^{+3} , e GLYP, a partir da observação das bandas características no espectro de FTIR de um HDL intercalado com glifosato, sem outras bandas presentes que pudessem ser atribuídas a outros íons intercalados ou ao glifosato livre. Nessas condições de preparo o espaçamento interlamelar do HDL foi de 0,62 nm, compatível com a intercalação do glifosato. A liberação controlada do glifosato foi estudada através de reações de troca iônica dos Hidróxidos Duplos Lamelares contendo glifosato com um meio aquoso contendo os ânions carbonato, cloreto ou nitrato. Nestes casos o glifosato foi quantificado espectrofotometricamente pelo método do púrpura de Ruhemann ($\lambda_{max} = 570$ nm), e foram obtidas as taxas de liberação iniciais de 0,65 mg/ml/h para carbonato, 0,08 mg/ml/h para cloreto e 0,14 mg/ml/h para nitrato. Nos difratogramas de raios-X dos produtos das trocas iônicas, em todos os casos foram observadas a manutenção da estrutura do HDL e a diminuição do espaço interlamelar, de 0,62 nm para valores entre 0,33 e 0,35 nm, tamanho suficiente para o ânion da troca iônica envolvido, mas não suficiente ainda para a presença de GLYP, demonstrando assim que a troca foi bem sucedida.

Palavras-chave: Glifosato, Hidróxidos duplos lamelares, intercalação.

ABSTRACT

In this work were prepared by coprecipitation and characterized by powder XRD and FTIR compounds of the hydrotalcite type, known as Layered Double Hydroxides (LDH), intercalated with the glyphosate anion (GLYP), and the conditions of preparation and the stoichiometric ratio Mg:Al:GLYP were studied. The best condition observed was under reflux for 30 hours and stoichiometric ratio 2: 1: 1 for Mg⁺², Al⁺³ and GLYP, as indicated by the characteristic bands of LDH intercalated with glyphosate and no other bands present, which could be assigned to other intercalated ions or to free glyphosate. Under those preparation conditions the LDH interlamellar spacing was 0.62 nm, compatible with the intercalation of glyphosate. The controlled release of glyphosate was studied using ion exchange reactions of Layered Double Hydroxides containing glyphosate with an aqueous medium containing carbonate, chloride or nitrate anions. In those cases the glyphosate was quantified spectrophotometrically by Ruhemann's purple method ($\lambda_{\text{max}} = 570 \text{ nm}$), and the initial releasing rates of 0.65 mg/ml/h (carbonate), 0.14 mg/ml/h (nitrate) and 0.08 mg/ml/h (chloride) were measured. Regarding the XRD patterns of the ion-exchanged products, it was observed that the structure of HDL was maintained, but with the reduction of the interlayer spacing in all cases, having a sufficient size for the anion of the involved ion exchange, but not enough for the presence of GLYP, demonstrating so that the exchange was successful.

Keywords: Glyphosate, Layered double hydroxides, intercalation.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Exemplos de algumas argilas aniônicas naturais, com sistema cristalino e o grupo espacial a que pertencem especificados.....	3
Tabela 2. Capacidade de regeneração dos HDLs de diferentes combinações de cátions após calcinação [PUTTASWAMY, 1997].	11
Tabela 3: Condições sintéticas para intercalação de GLYP em HDL.....	28
Tabela 4: Principais bandas no infravermelho atribuídas do Glifosato, [Mg-Al-CO ₃] e [Mg-Al-GLYP].	30
Tabela 5: Diluições necessárias para que a absorvância do glifosato-púrpura de Ruhemann pudesse ser interpolada na curva de calibração.	33

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática de um HDL.	2
Figura 2: Visão esquemática dos domínios de água nos HDLs, intrínseco e extrínseco.	2
Figura 3: Visão esquemática do aparato experimental utilizado na coprecipitação a pH constante.	5
Figura 4: Métodos empregados para substituição do ânion interlamelar: (A) troca iônica em solução; (B) troca iônica com protonação do ânion interlamelar do precursor; (C) regeneração do precursor calcinado. [CREPALDI, 1998].....	7
Figura 5: Esquema representando a propriedade do efeito de memória.....	10
Figura 6: Fórmula estrutural da N-fosfonometilglicina, ou glifosato.....	16
Figura 7: Equilíbrios e constantes de dissociação do herbicida glifosato.	17
Figura 8: Sexto estágio da etapa que envolve a transferência de enolpiruvil do PEP para S3P.	18
Figura 9: Rotas de decomposição microbiológica do glifosato.....	19
Figura 10: Reação proposta da obtenção do púrpura de Ruhemann a partir do glifosato com ninidrina na presença de molibdato de sódio. [BHASKARA, 2006].....	26
Figura 11: Espectro de absorção para duas soluções distintas, uma contendo apenas ninidrina e molibdato de sódio e outra com glifosato, ninidrina e molibdato de sódio. [BHASKARA, 2006].....	26
Figura 12: Curva analítica absorvância x concentração obtida para calibração do método.....	27
Figura 13: Espectro FT-IR do ligante glifosato no estado sólido na região compreendida entre 4000-400 cm^{-1}	29
Figura 14: Difrátogramas típicos de [Mg-Al-GLYP] e de [Mg-Al-CO ₃].	32
Figura 15: Difrátogramas das amostras obtidas a partir das condições de preparo a temperatura ambiente e sob aquecimento, ambos com agitação, e do [Mg-Al-GLYP].....	32
Figura 16: Espectros FT-IR dos HDLs intercalados com GLYP a partir da condição de refluxo	34
Figura 17: Difrátogramas das amostras obtidas a partir da condição de refluxo e do HDL-GLYP.....	35
Figura 18: Espectros de FT-IR das alíquotas obtidas pela troca iônica entre [Mg-Al-GLYP] e carbonato.	37
Figura 19: Espectros de FT-IR das alíquotas obtidas pela troca iônica entre [Mg-Al-GLYP] e cloreto.	38
Figura 20: Espectros de FT-IR das alíquotas obtidas pela troca iônica entre [Mg-Al-GLYP] e Nitrato.....	39
Figura 21: Difrátogramas do HDL de partida na troca iônica (HDL-GLYP) e os HDL's obtidos a partir das trocas iônicas com os ânions carbonato, cloreto e nitrato.....	40
Figura 22: Concentração de glifosato liberado x tempo de reação na presença de carbonato, cloreto e nitrato.....	41

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HDL - Hidróxidos Duplos Lamelares

HTC – Compostos do tipo Hidrotalcita

DRX – difração de raios-X

FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

UV/Vis – Espectroscopia eletrônica de absorção na região visível e ultravioleta

GLYP – glifosato ou N-fosfometilglicina

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO
1	
1.1 Hidróxidos duplos lamelares	1
1.1.1 Estrutura.....	1
1.1.2 Natureza de cátions e ânions.	3
1.2 Métodos de síntese	4
1.2.1 Coprecipitação ou Método do Sal-base	4
1.2.2 Método do sal-óxido	6
1.2.3 Método de síntese hidrotérmica.....	6
1.2.4 Método sol-gel	6
1.2.5 Método da troca iônica (<i>Substituição do Ânion Interlamelar</i>)	6
1.2.6 Método da troca iônica em solução.....	7
1.2.7 Método da troca iônica em meio ácido	8
1.2.8 Método de Substituição Aniônica por Regeneração do Precursor Calcinado.....	8
1.2.8.1 Efeito Memória	9
1.3 Aplicações	11
1.3.1 HDL como carregadores de substâncias de interesse na agricultura e na área de alimentos.	12
1.4 Herbicida Glifosato	14
1.4.1 Modo de ação.....	17
1.4.2 Degradação do glifosato.....	18
1.4.3 Legislação	20
1.4.4 Toxicidade	20
2	OBJETIVOS
21	
3	PARTE EXPERIMENTAL
22	
3.1.1 Experimental	22
3.2 Materiais	22
3.3 Metodologia	23
3.3.1 Preparo do glifosato	23
3.3.2 Preparo dos compostos de intercalação com os hidróxido duplos lamelares do tipo Mg-Al pelo método de coprecipitação.....	23
3.3.2.1 Hidróxido duplos lamelares do tipo [Mg-Al-GLYP]	23
3.3.2.2 Hidróxido duplos lamelares do tipo [Mg-Al-CO ₃].....	24
3.3.2.3 Hidróxido duplos lamelares do tipo [Mg-Al-NO ₃]	24
3.3.2.4 Hidróxido duplos lamelares do tipo [Mg-Al-Cl].....	24
3.3.3 Caracterização	25
3.3.3.1 Espectroscopia no infravermelho (IV).....	25

3.3.3.2	Espectroscopia Eletrônica de Absorção na região UV - Visível (UV-Vis)	25
3.3.3.3	Determinação de quantificação de GLYP pelo método do púrpura de Ruhemann.....	25
3.3.3.4	Difração de Raios-X (DRX)	27
3.3.4	Liberação controlada do HDL do tipo [Mg-Al-GLYP]	28

4.....RESULTADOS E DISCUSSÃO

28

4.1	Estudo da melhor condição de preparo para HDLs intercalados com Glifosato	28
4.1.1	Principais bandas no infravermelho atribuídas ao glifosato e aos HDLs [Mg-Al-CO ₃] e [Mg-Al-GLYP]. 29	
4.1.2	Condições de preparo a temperatura ambiente e sob aquecimento.	31
4.1.2.1	Análise dos espectros de infravermelho das condições de preparo a temperatura ambiente e sob aquecimento à 70 °C.	31
4.1.2.2	Análise dos difratogramas de raios-X das condições de preparo a temperatura ambiente e sob aquecimento ambos com agitação.	31
4.1.2.3	Análise dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta das condições de preparo a temperatura ambiente e sob aquecimento, ambos com agitação.....	33
4.1.3	Refluxo como condição de preparo.	34
4.1.3.1	Análise dos espectros de infravermelho.....	34
4.1.3.2	Análise dos difratogramas de raios-X da condição de refluxo.....	35
4.1.3.3	Análise dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta das condições de preparo sob refluxo. 36	
4.1.4	Análise do estudo.....	36
4.2	Liberação controlada de glifosato de [Mg-Al-GLYP] em soluções dos ânions de interesse.....	36
4.2.1	Análise dos espectros de FT-IR da troca iônica [Mg-Al-GLYP] e os ânions de interesse.	36
4.2.1.1	Análise das difrações de Raio-X da troca iônica [Mg-Al-GLYP] e os ânions de interesse.....	40
4.2.1.2	Análise dos espectros eletrônicos de ultravioleta da troca iônica entre o [Mg-Al-GLYP] e os ânions de interesse	41

5.....CONCLUSÕES

42

6.....SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

45

7.....ANEXOS

46

7.1	ANEXO 1: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO:.....	46
7.1.1	Espectroscopia no infravermelho (IV)	46
7.1.2	Espectroscopia Eletrônica de Absorção na região UV - Visível (UV-Vis).....	46
7.1.3	Difração de Raio-X de pó (DRX)	47
7.2	ANEXO 2: FÓRMULAS DAS ARGILAS ANIÔNICAS DA TABELA 1.....	48

7..... **REFERÊNCIAS**
49

1 INTRODUÇÃO

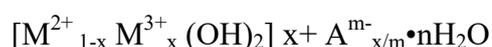
1.1 Hidróxidos duplos lamelares

As argilas aniônicas, também conhecidas como Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL), são relativamente raras e são associadas a formações metamórficas e não necessitam de altas temperaturas e pressões para sua formação.

Sua síntese teve início nas décadas de 1930 e 1940 com Feitknecht [FEITKNECHT, 1942], porém só após duas décadas que se começou a se atentar aos seus aspectos estruturais, propriedades e a busca por novas formas de síntese [ROY *et al.*, 1992; RIVES, 2001].

É importante distinguir as “argilas aniônicas”, das quais a hidrotalcita é o principal representante, que contém ânions intercalados nos espaços interlamelares, das “argilas catiônicas”, como os aluminossilicatos, nas quais os espaços interlamelares são ocupados por cátions.

O termo “Hidróxido Duplo Lamelar” (HDL) tem sido mais utilizado por se referir a sua estrutura, na forma de lamelas, destacando a presença de dois cátions metálicos na lamela destes compostos e estes compostos podem ser representados pela seguinte fórmula geral [CONSTANTINO E PINNAVAIA, 1995; WYPYCH E SATYANARAYANA, 2004]:



Onde: M^{2+} representa um cátion metálico divalente M^{3+} representa um cátion metálico trivalente A^{m-} representa um ânion intercalado com carga $m-$ [ROY, 1992; CREPALDI, 1998].

1.1.1 Estrutura

Os HDL apresentam uma estrutura similar a brucita, um mineral com fórmula mínima $Mg(OH)_2$, em que os cátions, neste caso o magnésio, estão localizados no centro de octaedros, que possuem em seus vértices ânions hidroxila. Esses octaedros se ligam pelas arestas formando camadas planas e neutras, que são mantidas juntas por ligações de hidrogênio. Quando cátions bivalentes são substituídos por cátions trivalentes, esta estrutura passa a apresentar uma carga residual positiva. Para que seja alcançada a estabilidade, é necessária a presença de espécies negativas (ânions) entre as lamelas, que juntamente com moléculas de

água promovem o empilhamento das camadas do HDL. Assim, podemos explicar a união das lamelares através das ligações de hidrogênio e por eletroestabilidade [CUNHA, 2010].

A estrutura do hidróxido duplo lamelar é apresentada na figura 1:

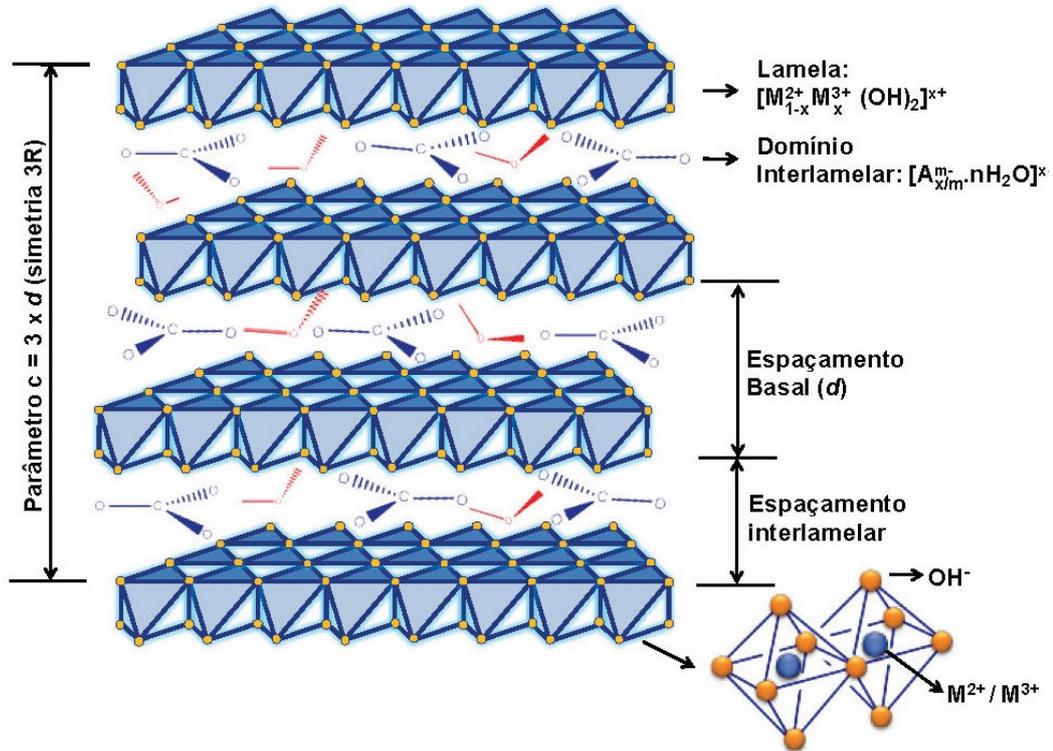


Figura 1: Representação esquemática de um HDL.
[CREPALDI, 2000]

A figura 2 é uma esquematização dos domínios de água em um HDL.

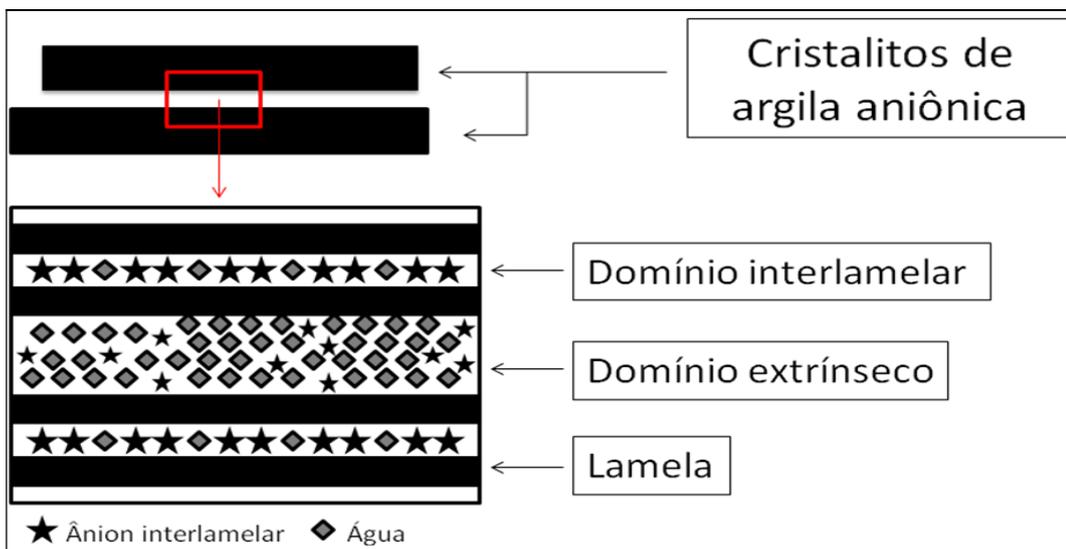


Figura 2: Visão esquemática dos domínios de água nos HDLs, intrínseco e extrínseco.

Dois tipos diferentes de simetria, ou sistemas cristalinos, podem orientar as lamelas dos HDL, que diferem na sequência de empilhamento das lamelas: um sistema romboédrico, com o parâmetro “c” da célula hexagonal sendo igual a três vezes o espaçamento basal, pertencendo ao grupo espacial R3m, e um sistema hexagonal, com “c” igual a duas vezes o espaçamento basal, pertencendo ao grupo espacial P63mmc, comumente utiliza-se as notações 3R e 2H, respectivamente, porém os HDL sintéticos geralmente apresentam sistema romboédrico. Alguns exemplos de argilas aniônicas naturais, com sistema cristalino e o grupo espacial a que pertencem especificados estão presentes na tabela 1 [CREPALDI, 2000].

Tabela 1: Exemplos de algumas argilas aniônicas naturais, com sistema cristalino e o grupo espacial a que pertencem especificados.

Composição			Grupo Espacial / Nome do mineral	
M ^{II}	M ^{III}	A ^{m-}	Romboédrico (3R), R3m	Hexagonal (2H), P63mmc
Mg	Al	CO ₃ ²⁻	Hidrotalcita	Manasseita
Mg	Cr	CO ₃ ²⁻	Estictita	Barbetonita
Mg	Fe	CO ₃ ²⁻	Piroaurita	Esjogrenita
Ca	Al	OH ⁻	-	Hidrocalumita
Ni	Al	CO ₃ ²⁻	-	Tacovita
Ni	Fe	CO ₃ ²⁻	Reevesita	-
Ni	Fe	SO ₄ ²⁻	Honessita	-

1.1.2 Natureza de cátions e ânions.

Ultimamente um grande número de hidróxidos duplos lamelares está sendo sintetizado e estudado. Abaixo se encontra uma lista de ânions utilizados:

- haletos (F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻)
- oxoânions (CO₃²⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, CrO₄²⁻...)
- ânions complexos ([Fe(CN)₆]⁴⁻, [NiCl₄]²⁻...)
- polioxometalatos (V₁₀O₂₈⁶⁻, Mo₇O₂₄⁶⁻...)
- ânions orgânicos (alquilssulfatos, carboxilatos, fosfonatos, porfirinas...)

Um ponto que tem que ser destacado na hora da preparação de HDLs é a capacidade de estabilização da estrutura lamelar pelo ânion intersticial. Quanto maior a capacidade de estabilização mais facilmente o HDL se formará.

Uma observação importante é que a constante de equilíbrio aumenta com a diminuição do raio iônico da espécie intercalada. Myiata *et al.* apresentou uma ordem comparativa da seletividade para ânions monovalentes sendo esta: $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$ e ânions divalentes $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$, com ânions divalentes se estabilizando mais facilmente e o carbonato o ânion com o maior grau de estabilização [MYIATA, 1983].

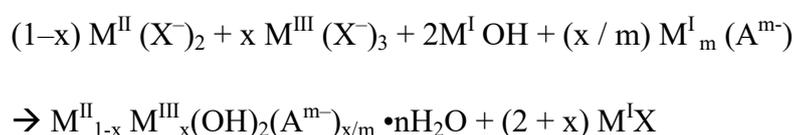
1.2 Métodos de síntese

Desde o surgimento da síntese de HDLs publicado em 1942 por Feitknecht, vários outros métodos foram desenvolvidos com a finalidade de sintetizar HDLs com as mais diversificadas combinações entre os cátions e diferentes tipos de ânions interlamelares.

Assim, os HDLs podem ser sintetizados por diferentes métodos de síntese que podem ser divididos em duas categorias principais: (i) Métodos Diretos; nos quais o HDL é obtido diretamente a partir de sais ou óxidos, sendo os métodos principais: coprecipitação, sal-óxido, sol-gel e síntese hidrotérmica, e (ii) Métodos Indiretos; nos quais um HDL precursor preparado por um dos métodos de síntese direta, têm seu ânion interlamelar substituído. Os métodos empregados para essa substituição são: troca iônica em solução, troca iônica em meio ácido, regeneração do precursor calcinado e substituição em fase dupla. Os métodos indiretos são muito utilizados principalmente quando a síntese de HDLs contendo ânions orgânicos ou inorgânicos não é viável utilizando os métodos de síntese direta. Há várias revisões dos métodos de síntese de HDL's [ROY (1992); CREPALDI (1998); CARDOSO (2006)], e, portanto eles serão discutidos apenas brevemente.

1.2.1 Coprecipitação ou Método do Sal-base

Este é o método mais utilizado para preparação de HDLs. Este método é empregado de duas formas diferentes: coprecipitação em pH constante e coprecipitação em pH variável. A reação química que ocorre, quando se utiliza este método, pode ser representada por:



Onde M^I é um cátion monovalente (Na^+ ou K^+) e X^- é um ânion (NO_3^- , ClO_4^- , Cl^-).

O método de coprecipitação a pH variável consiste na adição de uma solução contendo os sais dos cátions di e trivalente sobre uma solução contendo hidróxido e o ânion a ser intercalado. Este método foi primeiramente desenvolvido por Feitknecht, que fez uso de soluções diluídas ($0,01$ a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) para preparar um HDL do sistema $[Mg-Cr-CO_3]$. Outros pesquisadores, como Reichle [REICHLÉ, 1985], utilizou soluções concentradas ($0,1$ a $3,5 \text{ mol.L}^{-1}$), obtendo melhores resultados. Além da concentração das soluções, para uma síntese por coprecipitação, as condições a serem controladas são a velocidade de adição de uma solução sobre a outra, o pH final da suspensão formada, o grau de agitação (normalmente vigorosa) e a temperatura da mistura. O controle da temperatura e do pH torna-se necessário para prevenir a formação de outras fases como, por exemplo, a precipitação dos hidróxidos simples. A precipitação é seguida de um tratamento hidrotérmico para cristalização do material.

No método de coprecipitação a pH constante adiciona-se a solução dos sais dos cátions e a solução alcalina simultaneamente. Este método necessita de um potenciômetro para controle do pH e de dois tituladores automáticos para que as soluções sejam adicionadas ao mesmo tempo. Destacam-se como vantagens a maior homogeneidade dos materiais obtidos e a maior versatilidade quanto ao controle de condições, embora possua um custo mais elevado em relação aos outros métodos devido a aparelhagem utilizada [CREPALDI, 2000].

A figura 3 a seguir mostra um esquema do aparato experimental:

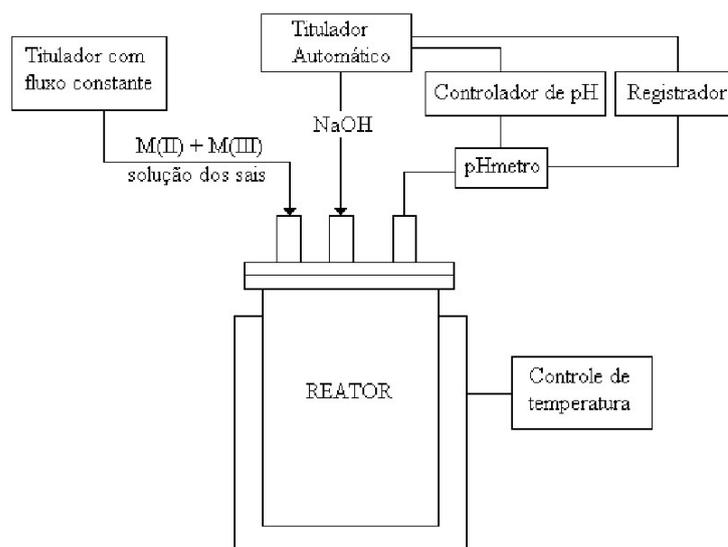


Figura 3: Visão esquemática do aparato experimental utilizado na coprecipitação a pH constante. [ROY, 1992; CREPALDI, 1998]

1.2.2 Método do sal-óxido

Este método consiste da reação entre uma suspensão do óxido do metal divalente com uma solução do sal formado pelo cátion trivalente e o ânion a ser intercalado. Neste caso quantidades da solução do cátion trivalente são adicionadas sobre uma suspensão do óxido do cátion divalente. Esta adição é feita de maneira lenta de forma que se mantenha o pH constante, O pH deve ser mantido levemente ácido para que ocorra a hidrólise lenta do óxido do cátion bivalente. O método apresenta algumas limitações tais como: o óxido do cátion divalente deve sofrer hidrólise lenta, o ânion a ser intercalado deve formar um sal solúvel com o cátion trivalente e o ânion a ser intercalado deve ser estável em meio ácido. Síntese hidrotérmica [CREPALDI, 2000].

1.2.3 Método de síntese hidrotérmica

O método de síntese hidrotérmica utiliza uma suspensão formada pelos óxidos dos cátions bi e trivalentes. Sobre esta suspensão, adiciona-se uma solução contendo o ácido do ânion ou a forma anidra do mesmo. A reação ocorre em temperaturas e pressões elevadas. A grande vantagem deste método é evitar a presença de sais no HDL sintetizado. Apesar de eficiente, esta síntese é pouco utilizada, pois existem métodos mais simples e que apresentam resultados semelhantes [CREPALDI, 2000].

1.2.4 Método sol-gel

A síntese de HDLs utilizando o método de sol-gel se dá através da reação de uma solução alcoólica de etóxido de magnésio, dissolvido em uma pequena porção de ácido clorídrico, com uma solução de tri-sec-butóxido de alumínio. A mistura é então aquecida com refluxo e agitada durante a formação do gel. Este método tem como uma das vantagens a produção de materiais com excelentes propriedades texturais, como tamanho de poros controlado e elevada área superficial específica [CREPALDI, 2000].

1.2.5 Método da troca iônica (*Substituição do Ânion Interlamelar*)

A estrutura lamelar dos HDLs, baseada no empilhamento de camadas positivas, as lamelas, aprisionando espécies aniônicas no domínio interlamelar por atração eletrostática,

torna altamente favorável a difusão destes ânions. Esta propriedade é largamente utilizada na preparação de novos HDLs, por troca iônica do ânion interlamelar, a partir de um precursor previamente preparado. O esquema mostrado na figura 4 relaciona os vários métodos utilizados para esta substituição [CREPALDI, 2000].

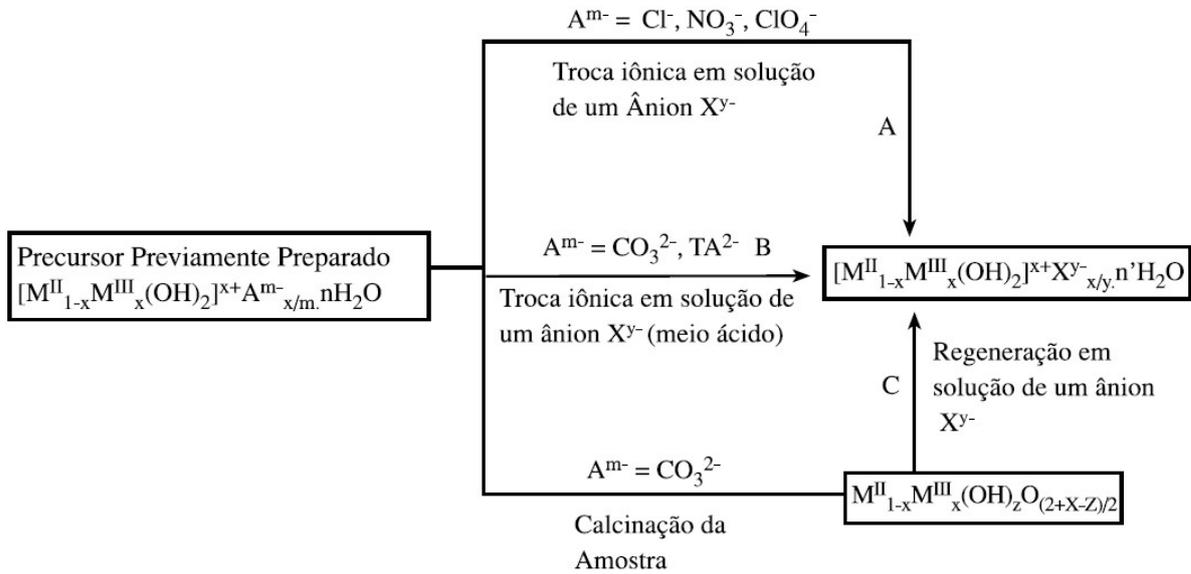


Figura 4: Métodos empregados para substituição do ânion interlamelar: (A) troca iônica em solução; (B) troca iônica com protonação do ânion interlamelar do precursor; (C) regeneração do precursor calcinado.

[CREPALDI, 1998]

1.2.6 Método da troca iônica em solução

Este método consiste em utilizar um HDL precursor, geralmente contendo ânions interlamelares cloreto ou nitrato, que é colocado em contato com uma solução concentrada do ânion de interesse. Dessa maneira o equilíbrio é deslocado no sentido da troca, ou seja, a difusão do ânion dentro da região interlamelar é forçada, para que ocorra a troca. Neste método, a eficiência de troca é bastante variada, o ânion substituinte deve apresentar maior capacidade de estabilização da lamela (maior tendência de ser intercalado) e/ou estar em maior proporção que o ânion do HDL precursor, normalmente cloreto ou nitrato, pois apresentam sínteses mais simples, materiais com menor quantidade de impurezas, e ainda, devido à baixa capacidade de estabilização da lamela que estes dois ânions apresentam facilitando assim o processo de troca [CREPALDI, 2000].

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

Em termos da cinética de substituição, a etapa determinante da reação é a difusão dos ânions a serem trocados, para dentro da região interlamelar. Contudo, tanto a capacidade de estabilização da lamela como a cinética de substituição dependem do tamanho, da carga e geometria do ânion a ser substituído e do ânion a ser intercalado [CREPALDI, 2000].

1.2.7 Método da troca iônica em meio ácido

A síntese de HDLs através do método de troca iônica em meio ácido é realizada através de um HDL precursor contendo ânions carbonato ou ânions orgânicos susceptíveis ao ataque ácido. Isto é justificado pelo fato de que estes ânions são protonáveis em valores de pH que não são suficientes para destruir a lamela de hidróxidos.

Quando é o caso do carbonato, o ânion a ser substituído é eliminado no meio reacional na forma de dióxido de carbono, sendo possível utilizar uma solução diluída do ânion a ser intercalado. Para a intercalação de ânions orgânicos utilizando esse método é necessário que as espécies sejam estáveis em meio ácido.

Nesse método, uma solução do ácido cuja base conjugada se deseja intercalar é adicionada a uma suspensão de um HDL contendo um ânion interlamelar susceptível ao ataque ácido. Quando a forma ácida do ânion a ser intercalado não está disponível, é possível ajustar então o pH do meio reacional pela adição de um ácido cuja base conjugada apresenta pouca tendência a ser intercalado, como é o caso do ácido nítrico [CREPALDI, 2000].

1.2.8 Método de Substituição Aniônica por Regeneração do Precursor Calcinado

A intercalação de ânions através da regeneração de um precursor calcinado requer a preparação de um HDL contendo carbonato, que é calcinado a temperatura adequada, para eliminação do ânion interlamelar e formação de um óxido misto (na verdade um óxihidróxido

misto). Esse método de síntese é totalmente baseado numa característica dos HDLs, o “*Efeito Memória*”.

Os HDLs do sistema Mg-Al são os mais utilizados nesse método de síntese, e a escolha do carbonato como o ânion interlamelar do precursor a ser calcinado se justifica pelo fato do ânion se decompor em temperaturas inferiores à dos ânions cloreto e nitrato, por exemplo. Além disso, o dióxido de carbono, que é o gás resultante da decomposição do carbonato, não é oxidante como o gás Cl_2 e NO_2 resultantes da decomposição do cloreto e nitrato respectivamente. Assim, o óxido misto formado após a calcinação é colocado em contato com uma solução aquosa contendo o ânion a ser intercalado, e o HDL contendo o ânion de interesse é obtido através da regeneração da estrutura lamelar.

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

Outro fator importante é a necessidade de evitar o contato do material calcinado com o ar, o que levaria à regeneração da estrutura lamelar com a intercalação de carbonato devido à presença de CO_2 na atmosfera [CREPALDI, 2000].

1.2.8.1 Efeito Memória

O termo “*Efeito Memória*” é o nome dado a capacidade de regeneração da estrutura lamelar, que alguns HDLs calcinados apresentam, quando em contato com solução aquosa contendo ânions passíveis de intercalação. Esta propriedade está relacionada à decomposição de HDLs precursores, do tipo da hidrotalcita, ou seja, HDLs que contêm ânions voláteis como o carbonato. Esta regeneração da estrutura lamelar ocorre quando o material calcinado entra em contato com vapor d’água (formando HDL do tipo da mixinerita, com ânions hidroxila interlamelares), CO_2 (formando HDL do tipo da hidrotalcita) ou imergidos em soluções contendo ânions de diferentes tipos, orgânicos ou inorgânicos. A figura 5 demonstra o efeito memória [CREPALDI, 2000].

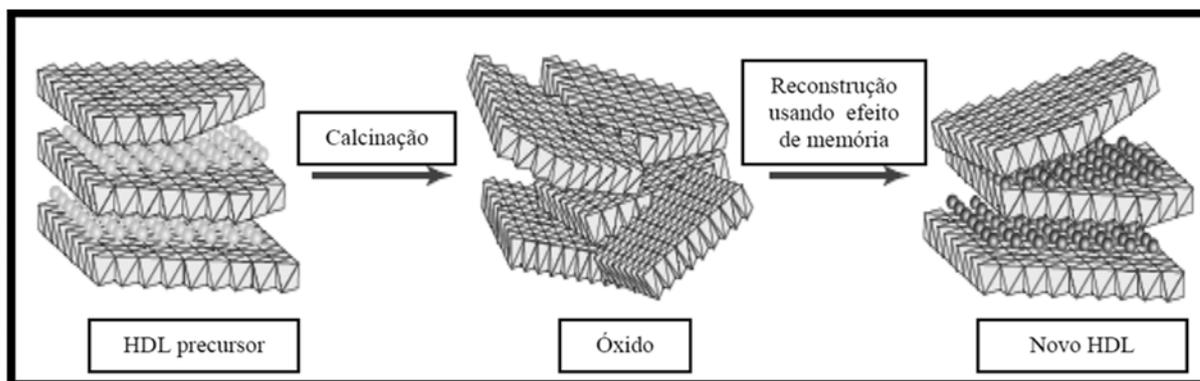


Figura 5: Esquema representando a propriedade do efeito de memória.

[TICHIT, 2003]

Esta propriedade fascinante é altamente dependente da temperatura de aquecimento durante o tratamento térmico, sendo perdida em temperaturas acima de 600 °C. Nos HDLs do sistema Mg-Al, a segunda etapa de eliminação de água não causa nenhuma mudança na estrutura cristalina e nenhuma esfoliação da estrutura lamelar.

Portanto, a microestrutura lamelar é mantida após o tratamento térmico, permitindo a reconstituição da estrutura lamelar do precursor com um ânion interlamelar de interesse.

Outro fator importante é a tendência de diferentes elementos em formar uma fase estável do tipo do espinélio, que é um fator decisivo, levando em consideração o fato de que somente a fase “*quasi-amorfa*” dos óxidos mistos dá origem à regeneração da estrutura original do HDLs.

Esta propriedade é observada em HDLs do sistema Mg-Al e Zn-Al, sendo o primeiro sistema particularmente bem conhecido [ROCHA, 1999].

Entretanto, também são encontrados na literatura estudos sobre a reconstrução da estrutura lamelar de outros tipos de HDLs, como por exemplo, os HDLs pertencentes ao sistema Li-Al [THOMAS, 2002]. Estes trabalhos demonstraram que o óxido misto resultante do tratamento térmico do HDL de Li-Al-CO₃ em duas temperaturas (400 e 800 °C), consegue regenerar parcialmente sua estrutura, porém podemos esperar a perda da característica de regeneração na calcinação de temperatura mais elevada e a formação de fases estáveis de LiAlO₂ e Al₂O₃. Este material sofre ainda perda de íon lítio após tratamento hidrotérmico, resultando na formação de Al(OH)₃.

Estudos demonstraram que a regeneração da estrutura lamelar é dependente da razão molar Mg-Fe e da temperatura de calcinação. A amostra de razão molar igual a 4, calcinada a 500 °C, foi totalmente regenerada, enquanto que a amostra de razão molar igual a 2 foi apenas parcialmente regenerada. Já as amostras calcinadas em temperaturas mais elevadas não

apresentaram comportamento reversível, devido à formação de fases estáveis de MgO e $MgFe_2O_4$ [FERREIRA, 2004].

A capacidade de regeneração dos HDLs vem sendo muito estudada, e foi observado que apenas HDL contendo cátions do tipo Mg ou Zn são capazes de se regenerar. A tabela a seguir demonstra a capacidade de regeneração de alguns HDLs.

Tabela 2. Capacidade de regeneração dos HDLs de diferentes combinações de cátions após calcinação [PUTTASWAMY, 1997].

HDL do tipo da hidrotalcita	Comportamento
Mg-Al	Reversível
Mg-Fe	Reversível
Mg-Cr	Reversível
Ni-Al	Parcialmente reversível*
Ni-Fe	Parcialmente reversível*
Ni-Cr	Irreversível
Ca-Al	Parcialmente reversível*
Zn-Al	Reversível
Zn-Cr	Irreversível
Co-Al	Irreversível

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

1.3 Aplicações

Os Hidróxidos Duplos Lamelares têm sido muito investigados como materiais hospedeiros para realização de uma grande variedade de reações de intercalação por troca iônica. Nessas condições, os HDLs têm sido extensivamente usados como materiais trocadores de íons, catalisadores, adsorventes entre outros. Há também um considerável número de publicações relacionadas às novas tecnologias usando estes materiais para armazenamento e liberação *in vivo* de materiais biologicamente ativos [CREPALDI, 2000]. Entre as várias aplicações dos HDLs podemos citar alguns exemplos:

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

1.3.1 HDL como carregadores de substâncias de interesse na agricultura e na área de alimentos.

Recentemente alguns trabalhos foram publicados a respeito da interação de compostos de interesse na área de agricultura e na área alimentícia.

Muitos trabalhos de revisão que tratam da interação de pesticidas com argilas catiônicas e hidróxidos duplos lamelares estão sendo publicados. A grande maioria desses trabalhos trata da alta afinidade dos HDL com os pesticidas iônicos focando à remoção dessas espécies do solo contaminado e da água, bem como a modificação da superfície dessa matriz com o íon orgânico apropriado para aumentar o seu desempenho na remoção de pesticidas neutros. Alguns trabalhos estão voltados para a diminuição do impacto ambiental, diminuindo a ocorrência de processos indesejáveis como volatilização, transporte e lixiviação, através da possibilidade de uso dos HDL como reservatórios para a liberação controlada de pesticidas [CUNHA, 2010].

Em 2014 foi relatada a capacidade dos HDL's como matrizes para fertilizantes de liberação lenta de nitrato, visando diminuir o impacto desse ânion ao meio ambiente [SILVA, 2014].

Foi reportado um trabalho sobre a intercalação do pesticida 2,4-diclorofenóxiacetato (2,4-D) em um HDL de Zn-Al-Cl através do método da troca iônica. Os autores investigaram parâmetros de síntese como a concentração molar do ânion em solução (2,4-D/ Zn-Al-Cl), tempo de agitação e temperatura para avaliarem a eficácia da troca iônica dos íons cloreto pelo 2,4-D. A intercalação do 2,4-D foi provada através da diferença do espaçamento basal do material que passou de 0,78 nm (íons cloreto) para 1,91 nm (íons 2,4-D). Além disso, a estabilidade térmica do composto orgânico imobilizado na matriz inorgânica (temperatura de

decomposição acima de 300 °C) foi favorecida em relação à espécie livre [LAKRAIMI, 2000].

Outro estudo [CARDOSO, 2006] mostrou a utilização de três diferentes herbicidas, 2,4-D, ácido 4-cloro-2-metil fenóxi acético (MCPA) e ácido 4-amino-3,5,6-tricloropiridina-2-carboxílico (picloran), que foram intercalados em hidróxidos duplos lamelares do tipo Mg-Al por três diferentes métodos: coprecipitação, troca iônica e por regeneração do HDL Mg-Al- CO_3 calcinado. Os produtos obtidos foram caracterizados e ensaios de liberação foram realizados pelos métodos de batelada e por lixiviação em colunas de solos. Todos os herbicidas intercalados apresentaram liberação em água mais lenta do que a dos mesmos livres e foram quase que totalmente liberados pelo método de batelada. Comparados com os herbicidas livres, os materiais intercalados aplicados em colunas de solos resultaram em redução da concentração máxima de herbicida nos lixiviados e levaram à retardação da lixiviação do herbicida. Também foram realizados ensaios da atividade dos herbicidas em plantas, que indicaram que os materiais intercalados apresentaram a mesma eficácia que os herbicidas livres e, portanto, uma potencial aplicabilidade desses materiais como suporte em formulações para liberação sustentada de herbicidas.

Com respeito à utilização de HDL na agricultura, outros materiais híbridos, além daqueles com pesticidas, foram reportados. Foi publicado um trabalho sobre a imobilização de ácido α -naftalenoacético (NAA), um agente regulador de crescimento vegetal, em HDL de Zn e Al através do método da troca iônica [BIN HUSSEIN, 2002]. A intercalação do regulador foi confirmada através dos dados obtidos através dos difratogramas, mostrando que a distância interlamelar do material foi aumentada de 0,88 nm (íons nitrato) para 2,05 nm (ânion α -naftalenoacetato). O estudo da liberação em água do agente regulador intercalado na matriz inorgânica foi realizado em soluções de vários pHs e mostrou que a taxa de liberação do ânion é dependente do pH. A maior porcentagem de NAA liberado foi encontrada em meios que são altamente ácido ou altamente básico. Em uma solução com pH=1, a liberação do ânion da lamela foi seguida pela formação de uma nova fase, de ZnO. Porém, em pH neutro ou altamente alcalino, a liberação não destruiu a estrutura lamelar pelo menos até 7 dias. Além disso, foi observado que a liberação do NAA apresenta cinética de primeira ordem do início da reação até 8 h.

HDL's do tipo M(III)-M(II)- NO_3 são comumente preparados como intermediários de síntese, uma vez que sofrem reação de troca iônica com certa facilidade quando comparados com outros ânions simples intercalados. O uso desses materiais contendo nitrato como

fertilizantes de liberação lenta foi sugerido. O estudo compreendeu a síntese do HDL [Mg-Al-NO₃] de diferentes densidades de cargas lamelares (Mg:Al = 2:1; 2,5:1 e 3:1), em diferentes temperaturas e na presença da solução de amônia. Também foi realizada a síntese, mantendo-se todos os parâmetros constantes, trocando-se a base amônia por hidróxido de sódio [OLANREWAJU, 2000].

Com o objetivo de aumentar a estabilidade de espécies de consumo humano em matrizes biocompatíveis, um trabalho tratou sobre a síntese e caracterização de corantes comestíveis, tais como Allura® Red AC (AR) C₁₈H₁₄N₂O₈S₂²⁻, Sunset Yellow FCF (SY) C₁₆H₁₀N₂O₇S₂²⁻ e Brilliant Blue FCF (BB) C₃₇H₃₄N₂O₉S₃²⁻ immobilizados em HDLs do tipo Zn-Al [CHOY, 2008]. Os valores dos espaçamentos basais do AR, SY e BB (2,40; 2,03 e 2,43 nm, respectivamente) confirmam a intercalação dos íons orgânicos. Os dados obtidos através da análise térmica demonstram que a temperatura de decomposição das espécies orgânicas nos novos materiais ocorre a partir de 400 °C, indicando assim o aumento da estabilidade térmica se comparados aos sais dos corantes. Esses novos sistemas obtidos baseados na inserção de orgânicos em hidróxidos duplos lamelares podem ter aplicabilidade na indústria alimentícia.

1.4 Herbicida Glifosato

Em 2008, O Brasil assumiu a liderança no consumo mundial de agrotóxicos, superando a marca dos Estados Unidos, maior produtor de alimentos do mundo, cujo mercado de produtos químicos para defesa agrícola movimentou em 2008 US\$6 bilhões, impulsionada pelo avanço das culturas de soja e cana-de-açúcar, pilares do agronegócio para exportação, acarretando o avanço no número de casos de intoxicação, que atingiu 5,3 mil notificações somente em 2007.

Em 2014, a previsão era de atingir US\$ 12,2 bilhões, conforme levantamento do Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Vegetal (Sindiveg), 6% acima do registrado em 2013, a maior alta de todo o setor químico. As vendas do segmento correspondem a uma fatia de 27% do total da química fina, segundo a Associação Brasileira das Indústrias de Química Fina, Biotecnologia e suas Especialidades (Abifina).

A principal função dos defensivos agrícolas é a de alterar o balanço ecológico pela eliminação das espécies indesejáveis, a favor das espécies consideradas aproveitáveis para a continuação da existência humana. Entretanto, é pouco provável que mesmos compostos altamente específicos, deixem de afetar outros organismos. Por isso, é importante verificar quais as mudanças ecológicas que os defensivos podem produzir, e se essas mudanças são permanentes ou temporárias.

Atualmente, os organofosforados, carbamatos e piretróides, que são biodegradáveis, são os inseticidas mais desenvolvidos em termos de maior eficácia no combate às pragas e menor dano ao meio-ambiente. Os compostos destas três famílias são espontaneamente hidrolisados, especialmente em pH alto, e sofrem degradação por hidrolases. No entanto, os mecanismos de degradação dos pesticidas são ainda motivo de estudos, e entendemos que se trata de um campo de pesquisas promissor.

O glifosato apresenta elevada eficiência na eliminação de ervas daninhas. Desde 1971, quando foi relatada sua atividade herbicida, novas formulações deste composto vêm sendo comercializadas, seja na forma de sal de glifosato-isopropilamônio (sal de amônio) ou glifosato-sesquisódio (sal de sódio, patenteados pela Monsanto e vendidos como *Round-up*), ou glifosato-trimesium (patenteado por ICI, atual Syngenta).

O glifosato (N-fosfometilglicina) é um organofosforado, não-seletivo, sistêmico, pós-emergente, que representa 60% do mercado mundial de herbicidas não seletivos, tem a peculiaridade de não afetar o sistema nervoso dos seres humanos da mesma maneira que outros compostos da mesma classe (em geral inseticidas inibidores da enzima colinesterase).

Apesar de ser citado como pouco tóxico, há evidências de efeitos deletérios no ambiente, principalmente devido à resistência adquirida por algumas espécies de ervas, após seu uso prolongado.

O glifosato pertence ao grupo químico dos aminoácidos fosfonados e tal como seu precursor, a glicina, apresenta comportamento *zwiteriônico*, com separação de duas cargas em pH neutro, uma positiva no grupo amino e uma negativa no grupo fosfonato. Sua fórmula estrutural do é mostrada na figura 6.

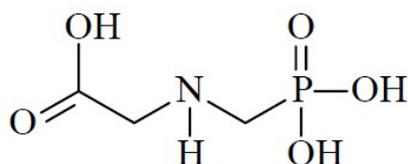


Figura 6: Fórmula estrutural da N-fosfonometilglicina, ou glifosato.

[AMARANTE e SANTOS, 2002]

Apresenta fórmula molecular $C_3H_8NO_5P$ (169,1 g/mol) e, na forma de sal de isopropilamônio, apresenta-se acrescido do grupo $(CH_3)_2CHNH_3^+$ (228,2 g/mol). Em condições ambientais, tanto ele quanto seus sais são sólidos cristalinos incolores, solúveis em água (12 g/L a 25 °C, para glifosato) e muito pouco solúveis em solventes orgânicos comuns, tais como acetona e etanol, entre outros, devido, provavelmente, à formação de ligações hidrogênio entre suas moléculas no cristal. O glifosato funde a 230°C, possui densidade aparente de 0,5 g/cm³ e se apresenta bastante estável em presença de luz, inclusive em temperaturas superiores a 60 °C.

Em pH abaixo de 0,8, a maior parte do glifosato se apresenta com uma protonação no sítio da amina. Em pH 0,8, tem-se 50% das moléculas possuindo esta protonação e as demais moléculas com uma dissociação no grupo fosfonato. A partir deste valor até pH 2,2, tem-se predominância da forma molecular, com uma dissociação (PO_2H) e uma protonação ($-NH_2^+$), sendo que, em pH 2,2, 50% das moléculas do composto já possuirão duas dissociações, embora mantenham a protonação no grupamento amina. Entre pH 2,2 e 5,4, o herbicida se mostra com predominância da forma com duas dissociações, tendo, do mesmo modo, 50% das moléculas com três dissociações em pH 5,5. A partir de pH 5,5 até 10,2, têm-se três dissociações. Neste pH ocorrem as formas com três e quatro dissociações e, então, o glifosato se apresenta totalmente dissociado acima de pH 11.

Em pH abaixo de 2,0 o glifosato apresenta carga líquida positiva. Em pH acima de 2,6 possui carga zero, tendo o número de cargas negativas aumentadas com a elevação do pH. Em pH acima de 12, praticamente todo o glifosato está na forma trianiônica [SPRANKLE, 1975]. O esquema apresentado na figura 7 ilustra essa sequência de equilíbrios em função do pH.

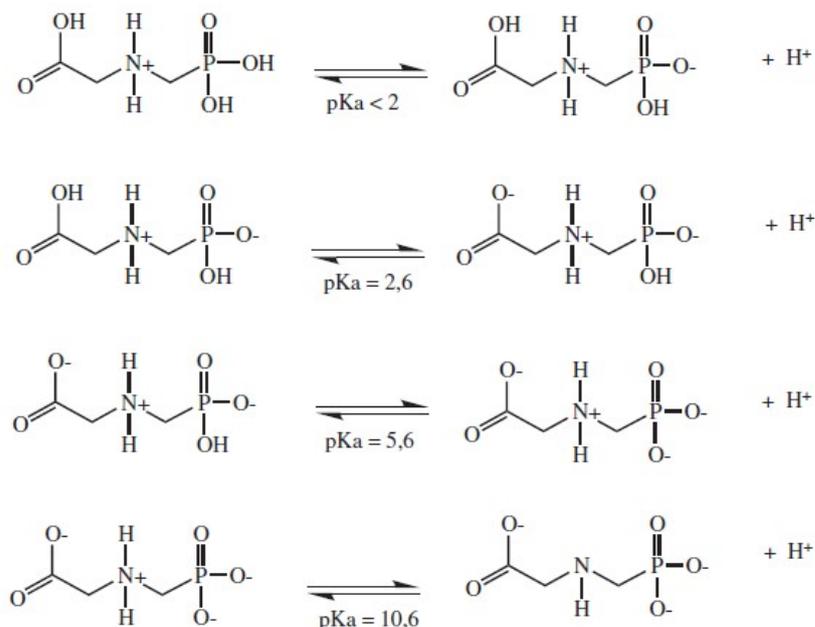


Figura 7: Equilíbrios e constantes de dissociação do herbicida glifosato.

[SPRANKLE, 1975].

Recentemente foi realizado um estudo teórico de todas as possíveis conformações do glifosato em solução aquosa que possam estar envolvidas nas reações de desprotonação na faixa de pH entre 2 e 11, usando o método do contínuo polarizável (PCM). A estrutura *zwitterionica* mais abundante com carga formal -1 perdeu prótons dos grupos carboxilato e fosfonato, mas o grupo amino permanece protonado. Foi feita uma comparação entre métodos diretos (ou absolutos) para calcular os valores de pKa, o modelo do cluster-contínuo e o esquema de troca protônica, usando diferentes ciclos termodinâmicos. O melhor resultado foi obtido quando um esquema de troca protônica foi usado, o qual reproduziu adequadamente três valores experimentais de pKa do glifosato, previstos teoricamente para estruturas e conformações previamente determinadas [PEIXOTO, 2015].

1.4.1 Modo de ação

O modo de ação do herbicida consiste na absorção do composto e transporte, via floema, para raízes e rizomas, e sua ação inibe enzimas específicas como a 5-enolpiruvil shikimato-3-fosfato sintase (EPSP), suspendendo a síntese de aminoácidos aromáticos que são precursores de outras substâncias como alcalóides, flavonóides e lignina. Assim, devido ao transporte por todo o sistema, nenhuma parte da planta sobrevive. [AMARANTE e SANTOS, 2002]

A enzima EPSP catalisa a reação que envolve a transferência do enolpiruvil do fosfoenolpiruvato (PEP) para o shikimato-3-fosfato (S3P) formando 5-enolpiruvil shikimato-3-fosfato (EPSP) e fosfato inorgânico (Pi) [KALIANNAN, 2002]. Esta reação está representada na figura 8 [COUTINHO, 2005].

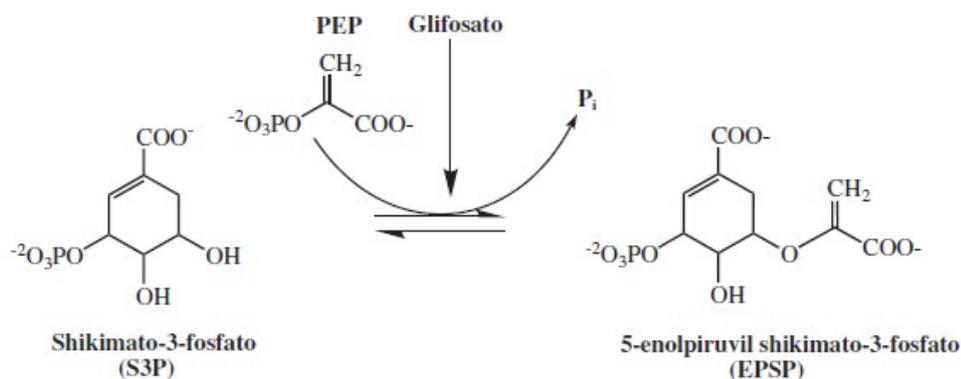


Figura 8: Sexto estágio da etapa que envolve a transferência de enolpiruvil do PEP para S3P. [COUTINHO, 2005].

1.4.2 Degradação do glifosato

O termo degradação tem sido utilizado para a descrição de transformações de todo o tipo, incluindo aquelas que originam produtos mais tóxicos que os compostos iniciais, pela sua inativação, assim como aquelas responsáveis pela completa transformação até CO₂, H₂O, NO₃⁻ e etc..

A degradação de pesticidas no solo pode ser por meios abióticos ou bióticos. A transformação abiótica ocorre quando a molécula é transformada pela ação de componentes físicos ou químicos do solo. O principal mecanismo de reação química na transformação de pesticidas no solo é a hidrólise.

A transformação biótica é feita por meio de microrganismos no solo. Na biodegradação de pesticidas estão envolvidos cinco processos: catabolismo, comensalismo, polimerização, acúmulo e efeitos secundários da atividade por microrganismos degradadores, as quais em contato com estas moléculas participam de uma série de reações como: oxidação, redução, hidrólise, metilação, etc..

No caso do glifosato, o principal meio de degradação é através de microrganismos do solo e da água, ou seja, biodegradação. No caso do uso em água, o glifosato pode ser

adsorvido pelos sedimentos, sendo carregado por estes. Esta partição é normalmente rápida e ocorre dentro de quatorze dias, ocasionando um processo natural de degradação bem mais lento.

Existem duas vias principais de degradação microbiana do glifosato. A primeira consiste em transformá-lo em sarcosina por ação da bactéria *Agrobacterium radiobacter* ou da *Enterobacter aeroneges* (enzima C-P liase): a sarcosina entra no metabolismo destes microorganismos e de outros, degradando-se. Esta rota é, no entanto, pouco citada na literatura. A segunda rota consiste em convertê-lo em ácido aminometilfosfônico (AMPA), conforme apresentado na Figura 9.

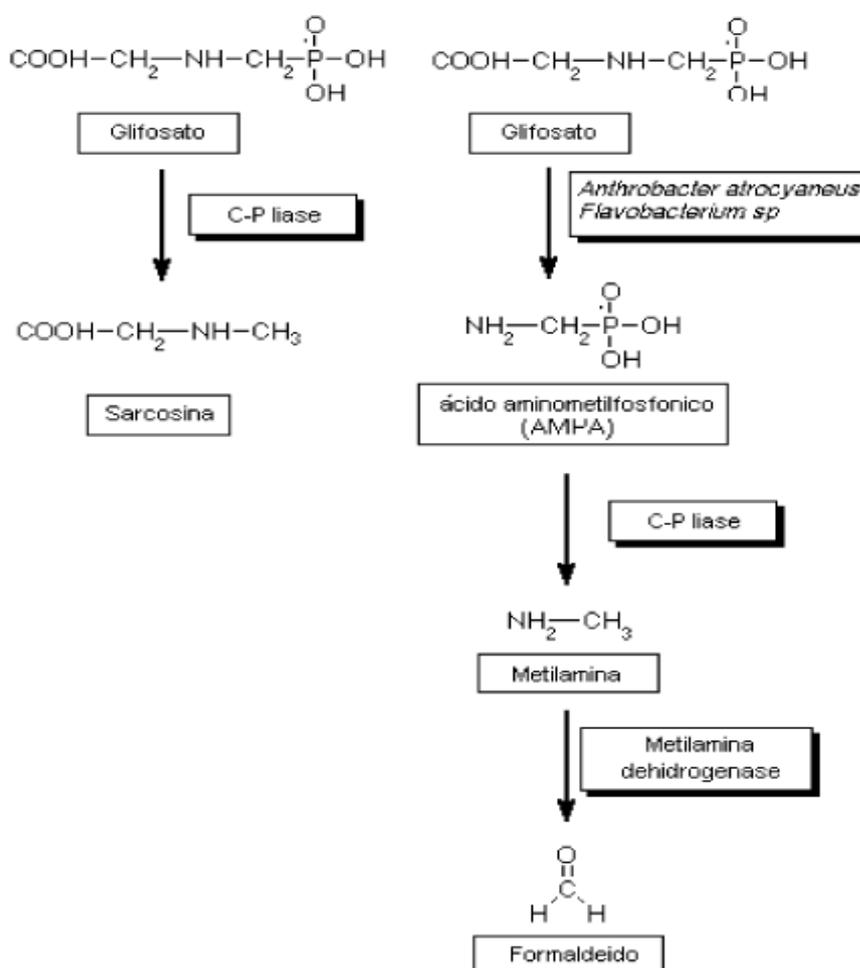


Figura 9: Rotas de decomposição microbiológica do glifosato. [AMARANTE e SANTOS, 2002].

Na maioria dos casos, o glifosato não é metabolizado pela planta, razão pela qual não apresenta seletividade. Quando aplicado diretamente no solo apresenta baixa atividade, devido à degradação microbiológica para produtos não fitotóxicos (CO_2 , PO_4^{-3} e NH_3) e a grande adsorção pelos constituintes do solo, em particular óxidos e íons.

1.4.3 Legislação

Em âmbito nacional, não há limites legais estabelecidos para a quantidade de glifosato em águas ou solo. A Comunidade Econômica Européia (EEC) estabelece como "concentração máxima admissível" para pesticidas em água potável o limite de 0,1 g/L, desde que a concentração total de pesticidas não ultrapasse 0,5 g/L [AMARANTE e SANTOS, 2002].

No Brasil é a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) o órgão regulamentador do uso de pesticidas, mas não há leis que definam os limites máximos de resíduos para qualquer pesticida em solos. Entretanto, a legislação estabelece normas e critérios para a realização de testes preliminares para a avaliação ecotoxicológica de pesticidas. Estes testes consistem em análises de biodegradabilidade, adsorção/dessorção e mobilidade. Os estudos que avaliam o comportamento e destino dos pesticidas em solos de regiões tropicais são limitados em relação àqueles efetuados em regiões de clima temperado. Alguns países definem valores de segurança para ingredientes ativos, de modo que quando se possui concentração superior às estabelecidas é necessário tomar medidas corretivas [FONSECA, 2011].

1.4.4 Toxidez

Segundo a revisão feita por Fonseca (2011), o glifosato é absorvido via oral ou dérmica, sendo excretado principalmente pela urina. É irritante dérmico e ocular e pode causar danos hepáticos e renais, quando ingerido em doses altas. Entre os efeitos agudos e crônicos em seres humanos estão: dermatite de contato e síndrome tóxica, e após a ingestão de altas doses pode ocorrer: epigastralgia, ulceração ou lesão de mucosa gástrica, hipertermia, anúria, oligúria, hipotensão, conjuntivite, edema orbital, choque cardiogênico, arritmias cardíacas, edema pulmonar não cardiogênico, pneumonite, necrose tubular aguda, elevação de enzimas hepáticas, leucócitos, acidose metabólica e hipercalemia, na agricultura nas regiões tropicais foi associado à CKDu (Doença Renal Crônica de etiologia desconhecida) [JAYASUMANA, 2014] e a ingestão em alimentos contaminados está associada à doença celíaca [SAMSEL, 2013].

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho consistiu na preparação e caracterização estrutural de hidróxidos duplos lamelares contendo o ânion glifosato, seja a partir da síntese direta ou da troca iônica, ambos em diferentes condições experimentais. Outro objetivo foi a realização de testes de liberação controlada de glifosato intercalado, em soluções contendo os ânions carbonato, cloreto ou nitrato, e sua quantificação espectrofotométrica.

3 PARTE EXPERIMENTAL

Nesta seção, serão descritos os procedimentos experimentais utilizados para a síntese, calcinação e caracterização dos compostos de intercalação dos hidróxidos duplos lamelares com os ânions glifosato, carbonato, nitrato e cloreto estudados neste trabalho.

3.1.1 Experimental

Os estudos de liberação controlada de glifosato, que compreendem a troca iônica entre [Mg-Al-GLYP] e os ânions de interesse, foram realizados em béquer contendo 100ml de H₂O, ao qual foram adicionados 500mg de [Mg-Al-GLYP] em agitação constante. Foram utilizados os sais de sódio.

Foram adicionados 5×10^{-3} mol de Na⁺A⁻ com agitação até o fim do recolhimento das alíquotas de 3 ml para análise (onde A⁻ representa os ânions de interesse que são carbonato, nitrato e cloreto).

O tempo de amostragem foi de: 10, 20 e 30 minutos, 1, 2, 3, 5, 7, 9, 24, 30, 50 e 72 horas. As alíquotas foram centrifugadas, e separadas, onde o sobrenadante iria ser utilizado para quantificação de GLYP pelo método do Púrpura de Ruhemann e com o sólido foi obtido o espectro de infravermelho. O precipitado obtido com 72 horas de reação também foi enviado para obtenção da difração de raios-X.

3.2 Materiais

Todos os solventes e reagentes utilizados neste trabalho, com exceção do glifosato, são de pureza analítica (PA). Em todos os procedimentos foi utilizada água deionizada e descarbonatada, que consiste no aquecimento da água deionizada para liberação de carbonato.

Round-up WG foi adquirido no comércio local; ácido clorídrico concentrado, hidróxido de sódio, nitrato de magnésio, nitrato de alumínio, carbonato de sódio, nitrato de

sódio, cloreto de alumínio, cloreto de magnésio, ninidrina, na presença de molibdato de sódio, adquiridos da Vetec S/A.

3.3 Metodologia

3.3.1 Preparo do glifosato

O glifosato foi purificado a partir do tratamento de uma solução aquosa de *Round-up* WG (Monsanto, na forma de sal de amônio), com excesso de ácido e posterior recristalização (p.f.: 230°C, ^{31}P RMN, $\delta = 8,57$ (D_2O , BRUKER ULTRASHIELD, 161,9 MHz para ^{31}P) e FTIR (BRUKER VERTEX 70), usando pastilhas de KBr.

Tipicamente foram usados 2,5g de *Round-up* e adicionado lentamente ácido clorídrico concentrado. A mistura foi mantida em geladeira até a formação de cristais transparentes, que foram separados por filtração e lavados com água deionizada até pH neutro. Cabe notar que 1g de glifosato com 96% de pureza custa 457 reais no catálogo Aldrich (junho de 2015), enquanto em lojas de insumos agrícolas 1 kg de *Round-up*, com 70% em peso de glifosato (na forma do sal de amônio), custa em torno de 50 reais. [FERREIRA, 2004]

3.3.2 Preparo dos compostos de intercalação com os hidróxido duplos lamelares do tipo Mg-Al pelo método de coprecipitação.

Como foi dito no item 1.2.1, o método de coprecipitação a pH variável é o mais simples, mais utilizado e apresenta bons resultados, e este foi o método empregado para as sínteses dos HDLs preparados neste trabalho.

3.3.2.1 Hidróxido duplos lamelares do tipo [Mg-Al-GLYP]

Os HDLs do tipo [Mg-Al-GLY] foram sintetizados pelo método de coprecipitação.

10 ml de uma solução aquosa de contendo $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,0056 mol) e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,0028 mol) foi adicionada gota a gota sob agitação constante sobre 30 ml de uma solução contendo GLYP (0,0028 mol ou 0,0056 mol) e NaOH (~0,028 mol) na temperatura ambiente. O pH da solução foi mantido entre 10 e 10,5 com adição de uma solução 1M de NaOH. A solução resultante ficou sob agitação constante durante 24 horas sob

refluxo, temperatura ambiente ou aquecimento a 70°C. Após este período a solução foi filtrada, lavada com água deionizada e foi colocada para secar em estufa a 70°C por uma noite. O sólido obtido foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho e difração de raios-X de pó. [MENG, 2005]

3.3.2.2 Hidróxido duplos lamelares do tipo [Mg-Al-CO₃]

Os HDLs do tipo [Mg-Al-CO₃] foram sintetizados pelo método de coprecipitação. Trinta ml de uma solução aquosa de contendo Mg(NO₃)₂·6H₂O (0,02 mol) e Al(NO₃)₃·9H₂O (0,01 mol) foram adicionados gota a gota sob agitação constante sobre 60 ml de uma solução contendo Na₂CO₃ (0,02 mol) e NaOH (~0,05 mol) na temperatura ambiente. O pH da solução foi mantido entre 10 e 10,5 com adição de uma solução 1M de NaOH. A solução resultante ficou sob agitação constante durante 24 horas e sob refluxo. Após este período a solução foi filtrada, lavada com água deionizada e foi colocada para secar em estufa a 70°C por uma noite. O sólido obtido foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho e difração de raios-x de pó. [MENG, 2005]

3.3.2.3 Hidróxido duplos lamelares do tipo [Mg-Al-NO₃]

Os HDLs do tipo [Mg-Al-NO₃] foram sintetizados pelo método de coprecipitação. Dez ml de uma solução aquosa contendo Mg(NO₃)₂·6H₂O (0,008 mol) e Al(NO₃)₃·9H₂O (0,004) foram adicionados gota a gota a 10 ml de uma solução aquosa contendo NaOH (0,017 mol) e NaNO₃ (0,011 mol). O pH da solução foi mantido entre 10 e 10,5 com adição de uma solução 1M de NaOH. A solução resultante ficou sob agitação constante durante 15 horas e sob refluxo. Após este período a solução foi filtrada, lavada com água deionizada e foi colocada para secar em estufa a 70°C por uma noite. O sólido obtido foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho e difração de raios-x do pó. [KHAN, 2009]

3.3.2.4 Hidróxido duplos lamelares do tipo [Mg-Al-Cl]

Os HDLs do tipo [Mg-Al-Cl] foram sintetizados pelo método de coprecipitação. Dez ml de uma solução aquosa contendo MgCl₂·6H₂O (0,050 mol) e AlCl₃·6H₂O (0,025 mol)

foram adicionados gota a gota a 10 ml de uma solução aquosa contendo NaOH (~0,4 mol). O pH da solução foi mantido entre 10 e 10,5 com adição de uma solução 1M de NaOH. A solução resultante ficou sob agitação constante durante 15 horas e sob refluxo. Após este período a solução foi filtrada, lavada com água deionizada e foi colocada para secar em estufa a 70°C Por uma noite. O sólido obtido foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho e difração de raios-x de pó. [MIYATA, 1978]

3.3.3 Caracterização

A caracterização dos compostos foi feita através do uso de técnicas tradicionais aplicadas a Hidróxidos Duplos Lamelares. Os métodos de caracterização utilizados neste trabalho foram os seguintes, que serão descritas no anexo 1:

- Espectroscopia na região do infravermelho
- Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e do visível
- Difração de raios-X de pó

3.3.3.1 Espectroscopia no infravermelho (IV)

As análises foram realizadas no espectrômetro de absorção na região do infravermelho BRUKER VERTEX 70, com resolução de 4,0 cm^{-1} . Foram obtidos os espectros, com pastilhas de KBr, nas regiões de número de onda entre 4000 – 400 cm^{-1} (Mid-IR).

3.3.3.2 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na região UV - Visível (UV-Vis)

Foi utilizado um espectrofotômetro SHIMADZU UV1800. As soluções foram acondicionadas em cubetas de quartzo. A análise foi feita com varredura automática de 400 a 700 nm. Antes de cada análise, foi realizada uma varredura com água deionizada (branco).

3.3.3.3 Determinação de quantificação de GLYP pelo método do púrpura de Ruhemann.

O método do púrpura de Ruhemann é um excelente método de quantificação e determinação de GLYP. O púrpura de Ruhemann tem um máximo de absorção em 570 nm

quando GLYP é reagido com ninidrina, na presença de molibdato de sódio, em solução aquosa e aquecido a 100°C por 4 minutos. [BHASKARA, 2006]

A figura 10 mostra um esquema da reação proposta para o aparecimento do púrpura de Ruhemann.

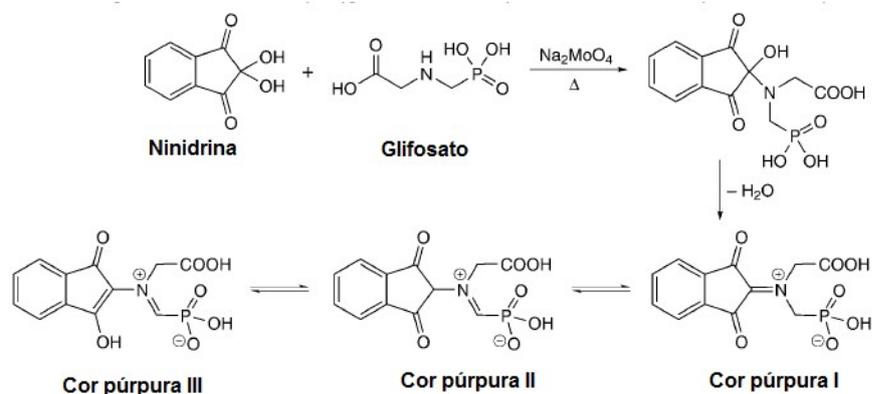


Figura 10: Reação proposta da obtenção do púrpura de Ruhemann a partir do glifosato com ninidrina na presença de molibdato de sódio. [BHASKARA, 2006]

A figura 11 mostra o espectro de absorção para duas soluções distintas, uma contendo apenas ninidrina e molibdato de sódio e outra com glifosato, ninidrina e molibdato de sódio.

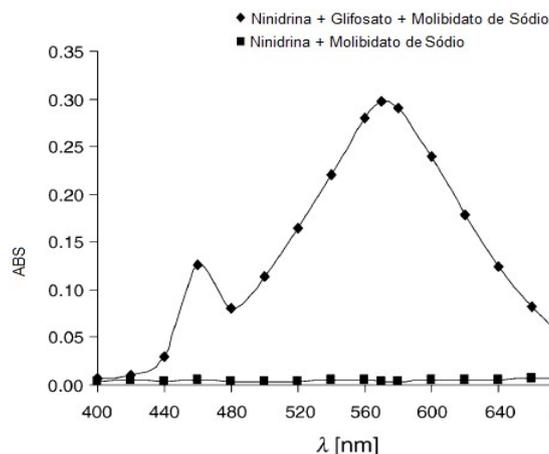


Figura 11: Espectro de absorção para duas soluções distintas, uma contendo apenas ninidrina e molibdato de sódio e outra com glifosato, ninidrina e molibdato de sódio. [BHASKARA, 2006]

A 1 ml da solução contendo certa concentração de GLYP, foi adicionado 1 ml de uma solução 1% de ninidrina e 1 ml de uma solução 1% de molibdato de sódio. A solução resultante foi aquecida por 4 minutos em água a 100 °C. A essa mesma amostra, foram feitas

diluições, para obtenção de novas concentrações, a fim de obtermos uma curva analítica. Esse procedimento foi feito em triplicata. A partir dos resultados obtidos, foi feito um gráfico de absorvância x concentração, em triplicata, para calibração do método. A figura 12 mostra o gráfico obtido.

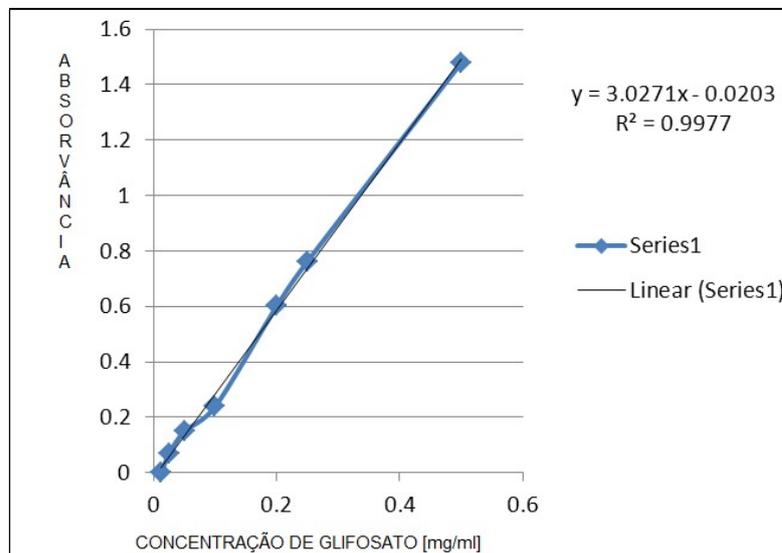


Figura 12: Curva analítica absorvância x concentração obtida para calibração do método.

3.3.3.4 Difração de Raios-X (DRX)

A estrutura cristalina das amostras de hidrotalcita e HDLs com diferentes ânions intercalados, na forma de pó, foi determinada por difração de raios X num equipamento Rigaku Ultima IV, num intervalo angular 2θ entre 5° e 80° , usando radiação Cu $K\alpha$ (1,54 angstroms), no LACES-UFRJ.

O espaço interlamelar foi obtido através da equação de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Onde n é um número inteiro, λ o comprimento de onda da radiação, d a distância entre os planos que formam a família e θ o ângulo de incidência da radiação sobre o plano, que será exatamente igual ao ângulo de reflexão no caso de um máximo de difração. A partir da equação de Bragg é possível obter a distância interplanar (d) da família de planos especificada.

3.3.4 Liberação controlada do HDL do tipo [Mg-Al-GLYP]

Foi estudado o comportamento da liberação controlada de glifosato numa suspensão preparada com 500mg do HDL do tipo [Mg-Al-GLYP] em 100 ml de uma solução contendo 5×10^{-3} mol de X^{n-} , sendo X^{n-} cloreto, nitrato ou carbonato. Nos três casos foi usado o sal de sódio. A solução foi mantida a agitação constante, e foram coletadas periodicamente alíquotas (10, 20 e 30 minutos, 1, 2, 3, 5 e 7 horas), que foram centrifugadas, onde o sobrenadante foi separado do precipitado, o qual foi colocado para secar em estufa a 70°C por uma noite. O sólido obtido foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho, já no sobrenadante foi feita a quantificação de glifosato através do método espectrofotométrico [BHASKARA, 2006].

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudo da melhor condição de preparo para HDLs intercalados com Glifosato

Foram estudadas seis condições experimentais distintas para a obtenção do HDL intercalado com GLYP, de acordo com a tabela 3 abaixo:

Tabela 3: Condições sintéticas para intercalação de GLYP em HDL.

CONDIÇÃO / CÓDIGO	ESTEQUIOMETRIA			TEMPERATURA		
	Mg ²⁺	Al ³⁺	GLYP	AMBIENTE	70°C	REFLUXO
TA211H	2	1	1	+	-	-
TA212H	2	1	2	+	-	-
T70211H	2	1	1	-	+	-
T70212H	2	1	2	-	+	-
TR211H	2	1	1	-	-	+
TR212H	2	1	2	-	-	+

Onde H é a variação de tempo de reação: 1, 2, 4, 6, 9, 12, 24 e 30 horas.

4.1.1 Principais bandas no infravermelho atribuídas ao glifosato e aos HDLs [Mg-Al-CO₃] e [Mg-Al-GLYP].

Antes de analisarmos condição por condição, é necessário conhecermos as principais bandas dos espectros de infravermelho, tanto do glifosato, da hidrotalcita [Mg-Al-CO₃] e do HDL intercalado com glifosato [Mg-Al-GLYP].

A figura 14 mostra respectivamente, os espectros de infravermelho do glifosato, [Mg-Al-CO₃] e [Mg-Al-GLYP] e a tabela 4 mostra os valores das principais bandas atribuídas as mesmas, com base nos artigos de Meng, 2005, Li, 2004, Shoval, 1981 e Subramanian, 1988.

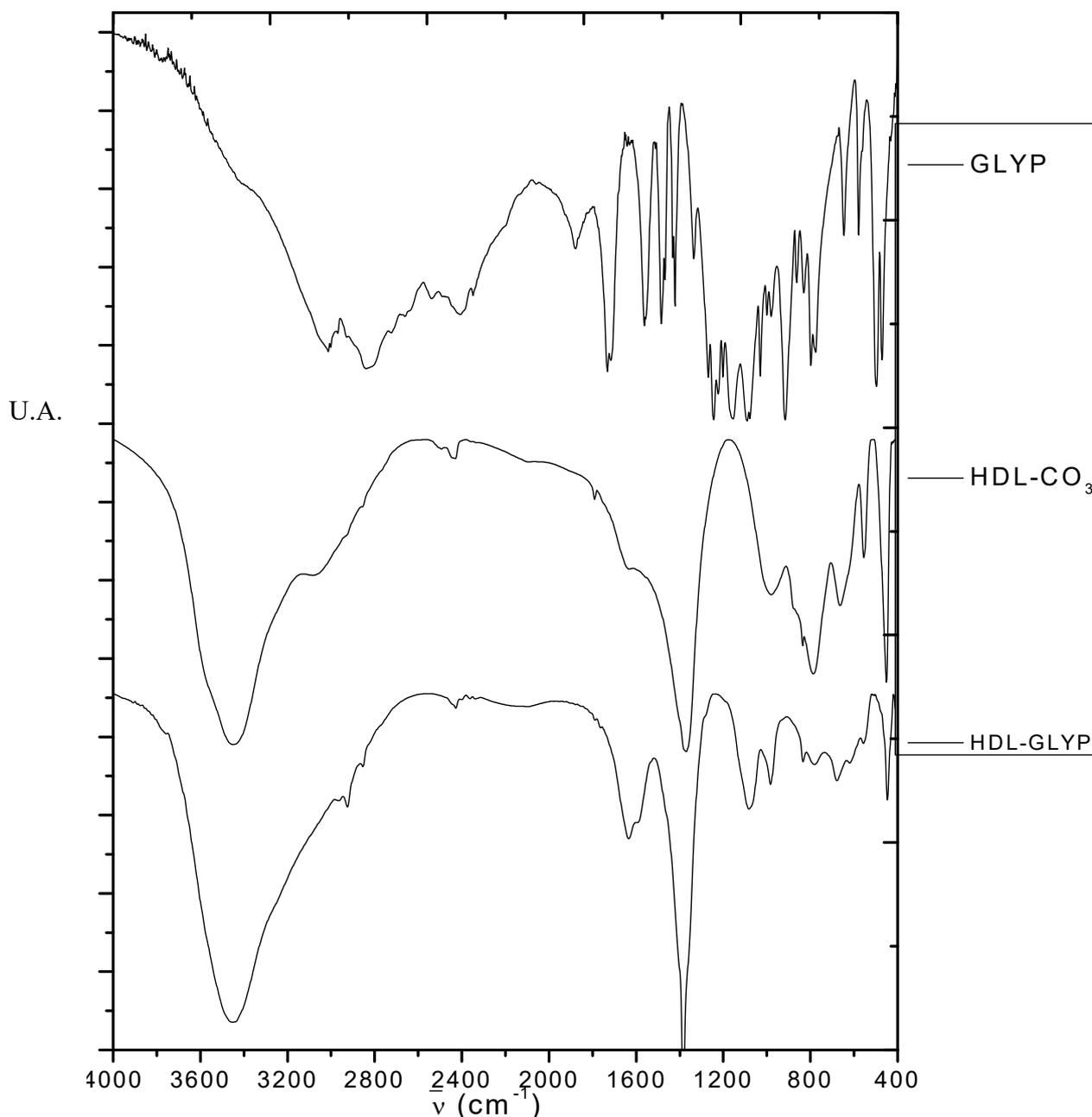


Figura 13: Espectro FT-IR do ligante glifosato no estado sólido na região compreendida entre 4000-400 cm^{-1}

Tabela 4: Principais bandas no infravermelho atribuídas do Glifosato, [Mg-Al-CO₃] e [Mg-Al-GLYP].

ATRIBUIÇÃO	v (cm ⁻¹)		
	GLYP	[Mg-Al-CO ₃]	[Mg-Al-GLYP]
vOH (H ₂ O e OH)	-	3450	3450
vOH...O=C	3300	3300	3300
vOH...N	3260	-	3260
vOH...A ⁻	-	3200 – 2100	3200 - 3100
vN-H	-	-	3030 – 2900
vC-H	-	-	2900 – 2800
v(NH ₂ ⁺)	3015	-	-
v COOH	1717	-	-
δ(H ₂ O)		1630	1630
v _{as} (COO ⁻)	1733	1625	1600
v _s (COO ⁻)	-	1365	1384
v _{as} (NO ₃ ⁻)	-	-	1384
δ(NH ₂ ⁺)	1561	-	-
v PO ₃ H ₂	1166	-	-
v PO ₃ H ⁻	1092	-	-
v P-OH	1001	-	1171
δ PO ₃ H ⁻	798	-	-
v _s (-P-O ₃ ²⁻)	-	-	1087
v _{as} (-P-O ₃ ²⁻)	-	-	980
v _s (-NO ₃ ⁻)	-	830	830
v(-M-O-)	-	850 - 600	850 - 600
v(-O-M-O-)	-	440	440

Onde A⁻ será carbonato, cloreto, nitrato ou glifosato.

4.1.2 Condições de preparo a temperatura ambiente e sob aquecimento.

4.1.2.1 Análise dos espectros de infravermelho das condições de preparo a temperatura ambiente e sob aquecimento à 70 °C.

Os espectros obtidos a partir das rotas TA211H, TA212H, T70211H e T70212H além de apresentarem as bandas características de um HDL intercalado com glifosato, Também foi encontrada uma banda em 1120 cm^{-1} , relacionada ao estiramento P-OH da hidrotalcita intercalada com GLYP a um pH entre 5,6 e 9 [MARTÍN, 1999].

Os espectros obtidos a partir da rota T70211H e T70212H também apresentaram uma banda em 3260 cm^{-1} relacionada a ligação de hidrogênio entre o hidrogênio dos íons hidroxila livres e o nitrogênio presente na molécula de GLYP e bandas características do GLYP molecular, como a banda em 3015 cm^{-1} referente ao estiramento $\nu(\text{NH}_2^+)$, e a banda em 1000 cm^{-1} , referente ao estiramento $\nu\text{ P-OH}$ [MARTÍN, 1999].

Os espectros obtidos a partir da rota T70212H também demonstraram presença da banda em 1150 cm^{-1} , referente ao estiramento $\nu\text{ PO}_3\text{H}_2$ [MARTÍN, 1999].

4.1.2.2 Análise dos difratogramas de raios-X das condições de preparo a temperatura ambiente e sob aquecimento ambos com agitação.

Antes de começarmos a analisar os difratogramas obtidos a partir das rotas estudadas, devemos conhecer um difratograma típico de um [Mg-Al-GLYP] e de um [Mg-Al-CO₃], mostradas na figura 14, respectivamente.

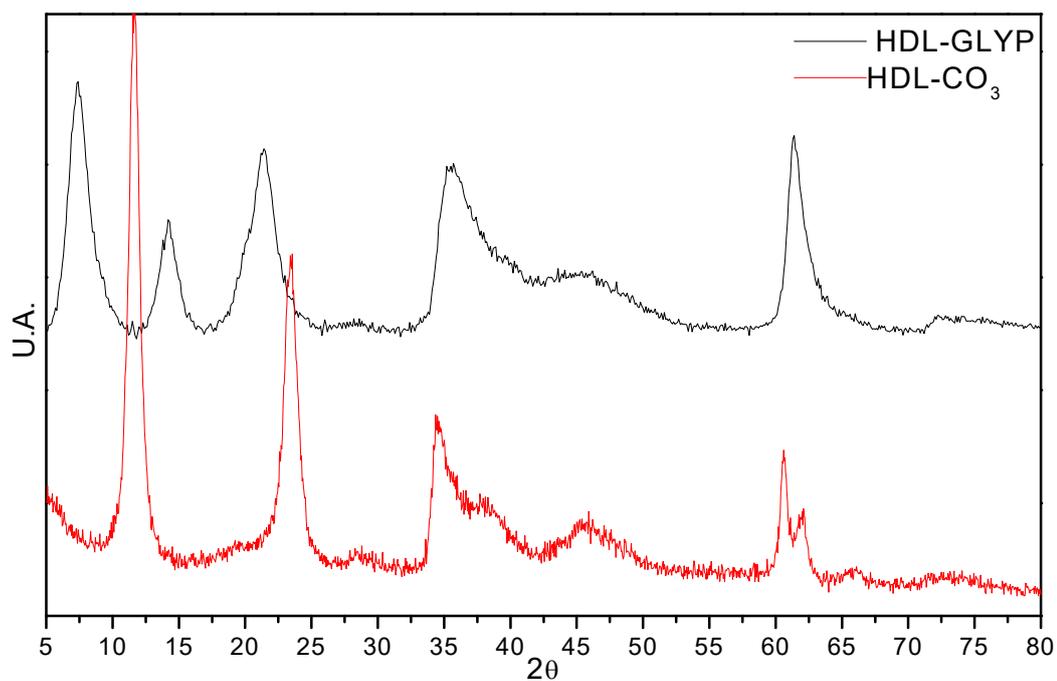


Figura 14: Difratogramas típicos de [Mg-Al-GLYP] e de [Mg-Al-CO₃].

Na figura 15 encontram-se os difratogramas de raios-X das amostras obtidas a partir das condições de preparo a temperatura ambiente e sob aquecimento, todas recolhidas após 30 horas de reação.

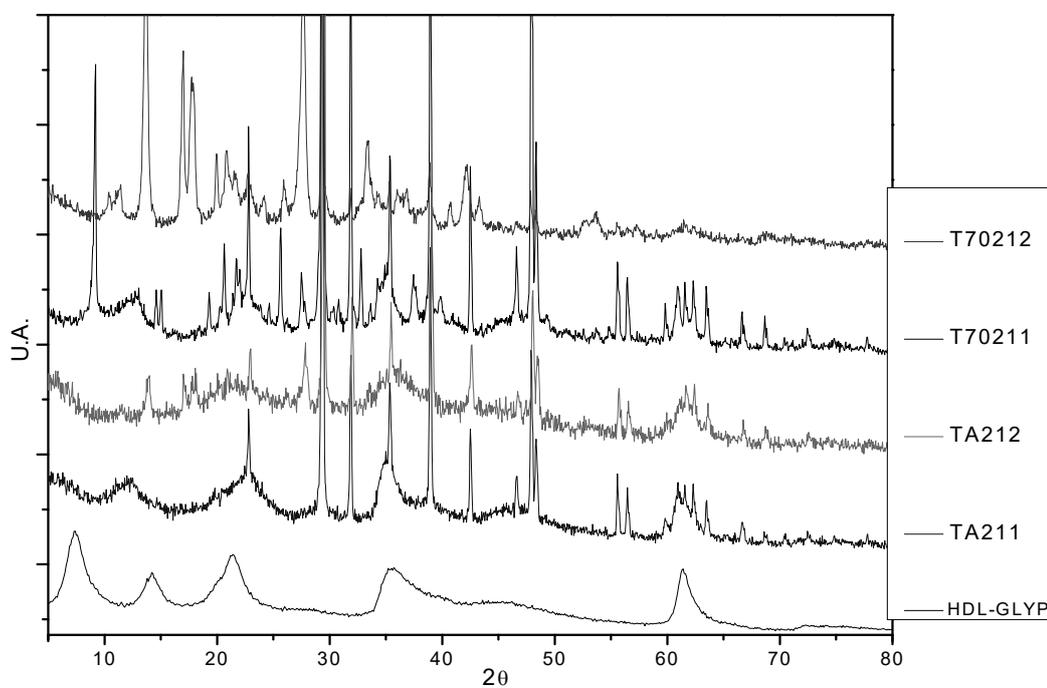


Figura 15: Difratogramas das amostras obtidas a partir das condições de preparo a temperatura ambiente e sob aquecimento, ambos com agitação, e do [Mg-Al-GLYP].

Todos os difratogramas obtidos evidenciaram a presença de outras fases, tais como nitrato de sódio e nitrato de magnésio e também mostraram que, de acordo com o valor de 2θ do pico (003) e a equação de Bragg, foram encontrados valores para o espaço interlamelar igual a 0,25 nm, 0,23 nm, 0,27 nm e 0,32 nm, respectivamente as condições TA211H, TA212H, T70211H e T70212H, lembrando que o mínimo para termos GLYP intercalado é de aproximadamente 0,40nm.

4.1.2.3 Análise dos espectros eletrônicos das soluções obtidas nas condições de preparo a temperatura ambiente e sob aquecimento, ambas com agitação.

Todas as amostras foram tratadas de acordo com o método do púrpura de Ruhemann [BHASKARA, 2005], e todos apresentaram absorção em 570 nm, evidenciando a presença de GLYP no sobrenadante.

Na tabela abaixo se encontram os valores das diluições necessárias para que a absorvância relativa do glifosato estivesse nos limites da curva de calibração.

Tabela 5: Diluições necessárias para que a absorvância do glifosato-púrpura de Ruhemann pudesse ser interpolada na curva de calibração.

Condições	Diluição
TA211H	1 / 50
TA212H	1 / 150
T70211H	1 / 75
T70212H	1 / 75

4.1.3 Refluxo como condição de preparo.

4.1.3.1 Análise dos espectros de infravermelho.

A Figura 16 apresenta os espectros de infravermelhos das amostras obtidas sob refluxo e do HDL-GLYP.

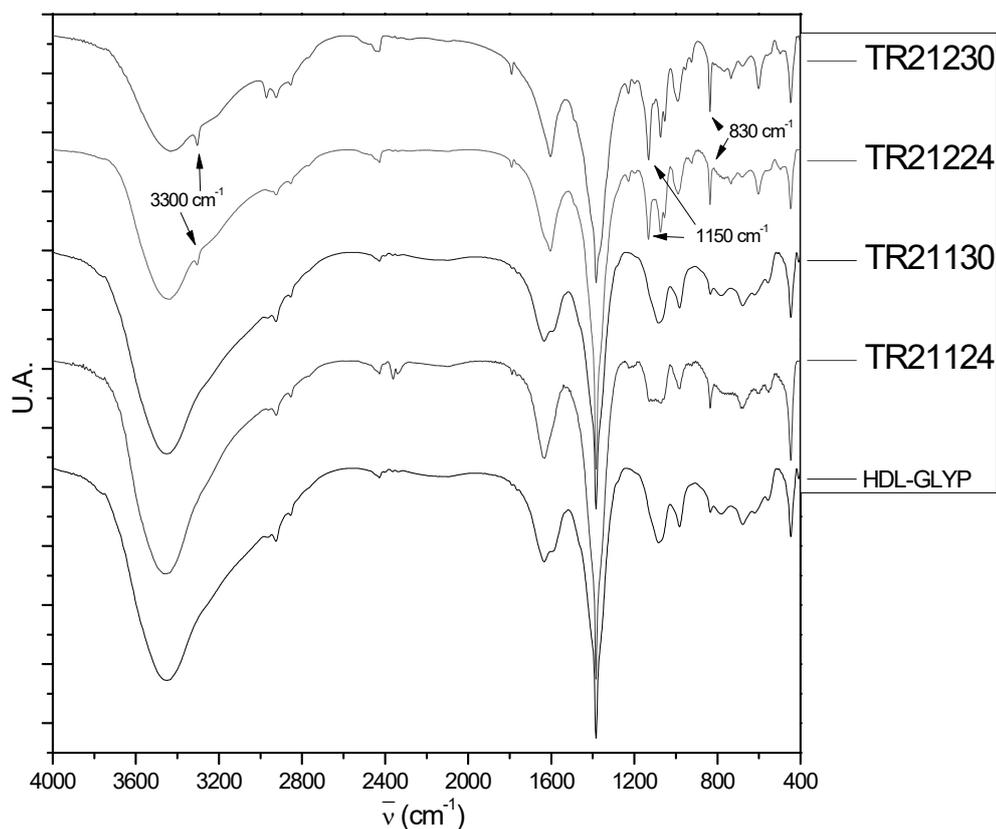


Figura 16: Espectros FT-IR dos HDLs intercalados com GLYP a partir da condição de refluxo na região compreendida entre $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ e do HDL-GLYP.

Os espectros obtidos a partir da condição de preparo TR211H demonstram as bandas características de um HDL intercalado com glifosato sem outras bandas presentes.

Os espectros obtidos a partir da condição de preparo TR212H além de demonstrar as bandas características de um HDL intercalado com glifosato também demonstraram uma banda em 3300 cm^{-1} relacionada a ligação de hidrogênio entre o hidrogênio dos íons hidroxila e o oxigênio do carboxilato presente na molécula de GLYP e a banda em 1150 cm^{-1} , referente ao estiramento $\nu \text{ PO}_3\text{H}_2$ do GLYP livre.

4.1.3.2 Análise dos difratogramas de raios-X da condição de refluxo.

Na figura 17 encontram-se os difratogramas de raios-X da amostra obtida a partir da condição de refluxo e do HDL-GLYP.

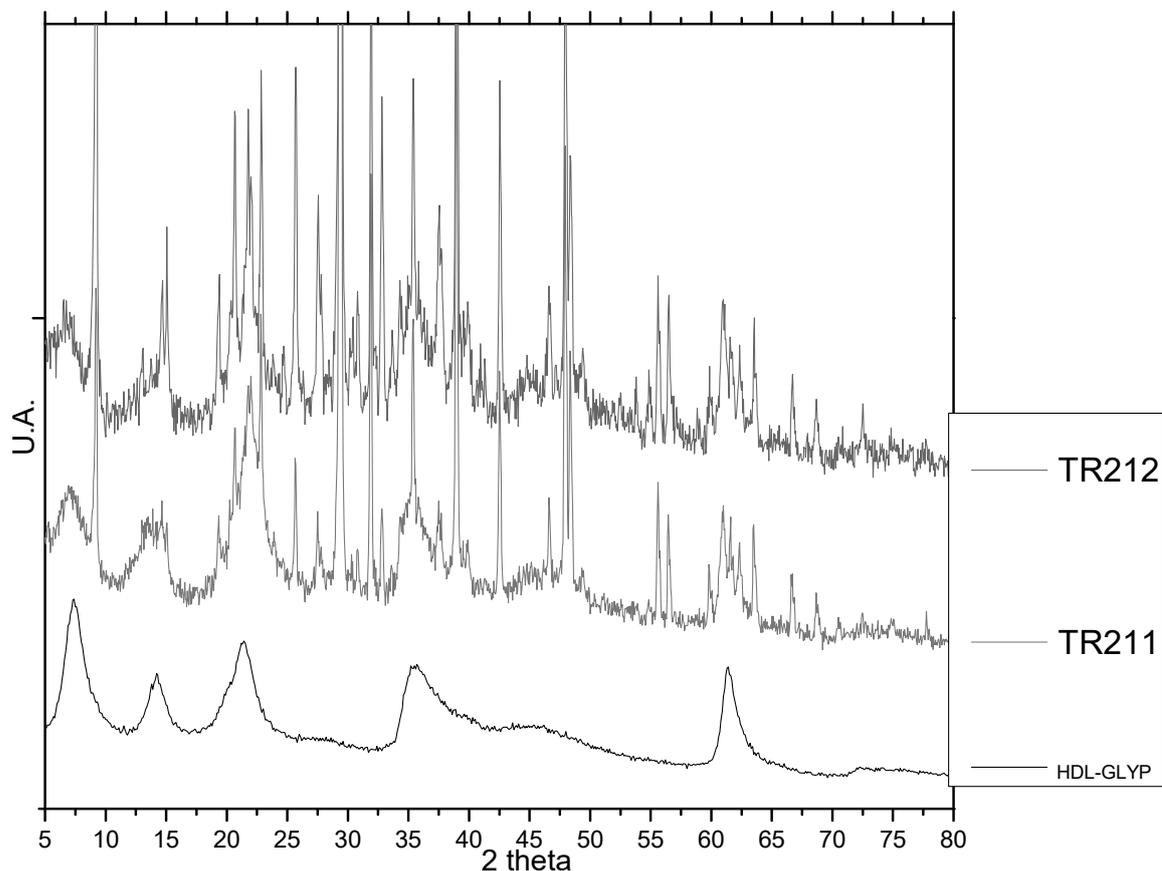


Figura 17: Difratogramas das amostras obtidas a partir da condição de refluxo e do HDL-GLYP

Assim como os difratogramas a partir das rotas sintéticas sob temperatura ambiente e agitação e aquecimento, os difratogramas revelaram a presença de outras fases, tais como nitrato de sódio e nitrato de magnésio, em uma menor quantidade, e também mostram que, de acordo com o valor de 2θ do pico (003) e a equação de Bragg, é encontrado um valor para o espaço interlamelar igual a 0,62 nm para ambas as amostras, lembrando que o mínimo para termos GLYP intercalado é de aproximadamente 0,40nm, assim podemos afirmar que temos GLYP intercalado.

4.1.3.3 Análise dos espectros eletrônicos das soluções obtidas nas condições de preparo sob refluxo.

Todas as amostras foram tratadas de acordo com o método do Púrpura de Ruhemann [BHASKARA, 2005], e todos apresentaram absorção em 570 nm, Evidenciando a presença de GLYP no sobrenadante. Os sobrenadantes foram diluídos numa proporção 1ml/50ml e 1ml/150ml respectivamente para as condições TR211H e TR212H, para que a absorção relativa ao glifosato entrasse na faixa de calibração obtida.

4.1.4 Análise do estudo

A partir dos resultados, em relação aos espectros de infravermelhos obtidos, podemos observar uma melhor caracterização do composto obtido nas condições de preparo TR21130 (reação sob refluxo durante 30 horas), com todas as bandas características do [Mg-Al-GLYP] presentes e nenhuma banda adjacente presente.

Assim adotamos como parâmetro de comparação as caracterizações obtidas a partir composto obtido nas condições de preparo TR21130 (reação sob refluxo durante 30 horas).

4.2 Liberação controlada de glifosato de [Mg-Al-GLYP] em soluções dos ânions de interesse.

4.2.1 Análise dos espectros de FT-IR da troca iônica [Mg-Al-GLYP] e os ânions de interesse.

Na figura 18, encontram-se plotados todos os espectros de infravermelho das alíquotas obtidas:

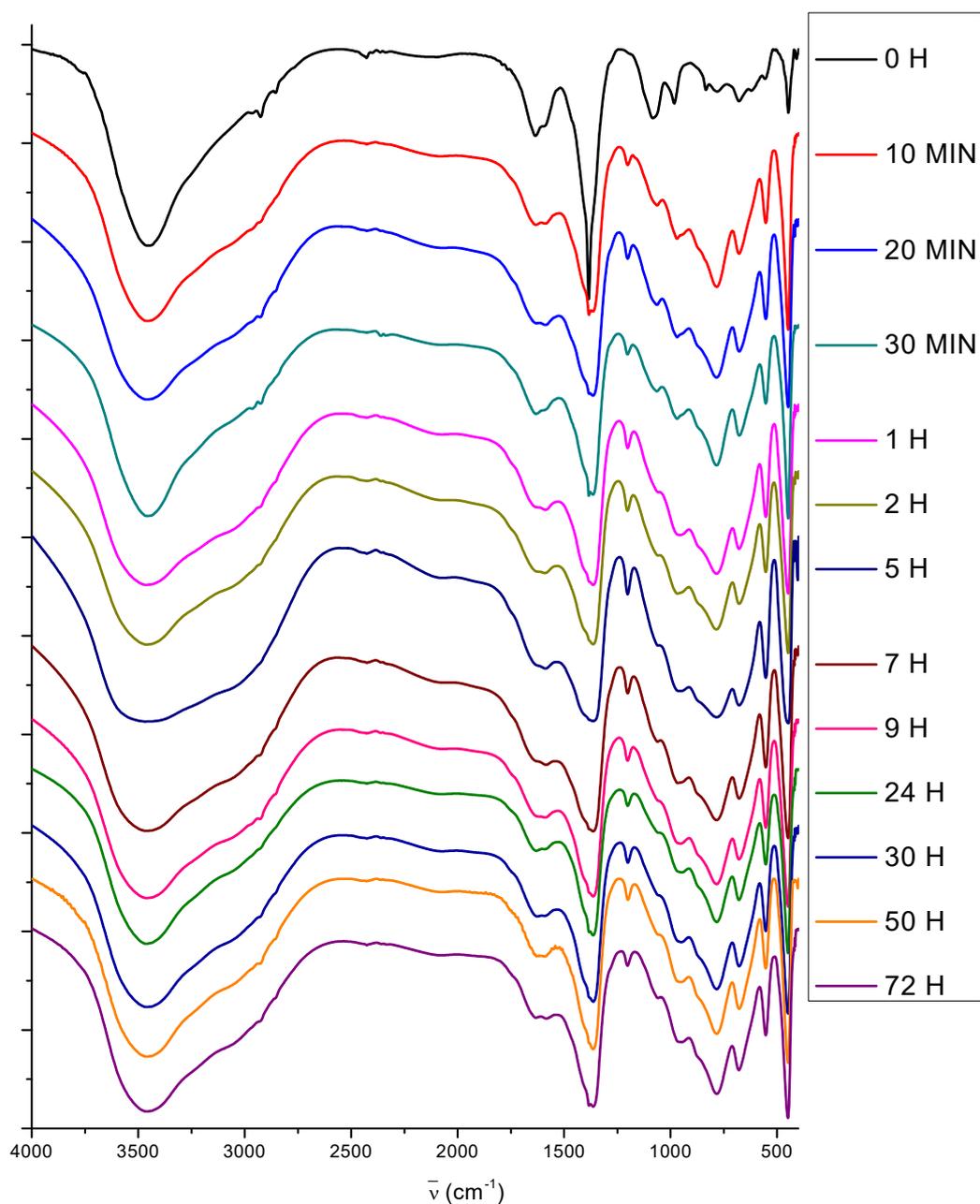


Figura 18: Espectros de FT-IR das alíquotas obtidas pela troca iônica entre [Mg-Al-GLYP] e carbonato.

Logo aos dez minutos após o início da troca iônica, já era possível observar a diminuição das bandas em aproximadamente 1087 cm^{-1} e 980 cm^{-1} , característicos do glifosato, sendo elas estiramento simétrico e assimétrico do fosfonato, respectivamente, e assim o espectro final assemelhasse ao espectro de infravermelho de um [Mg-Al-CO₃].

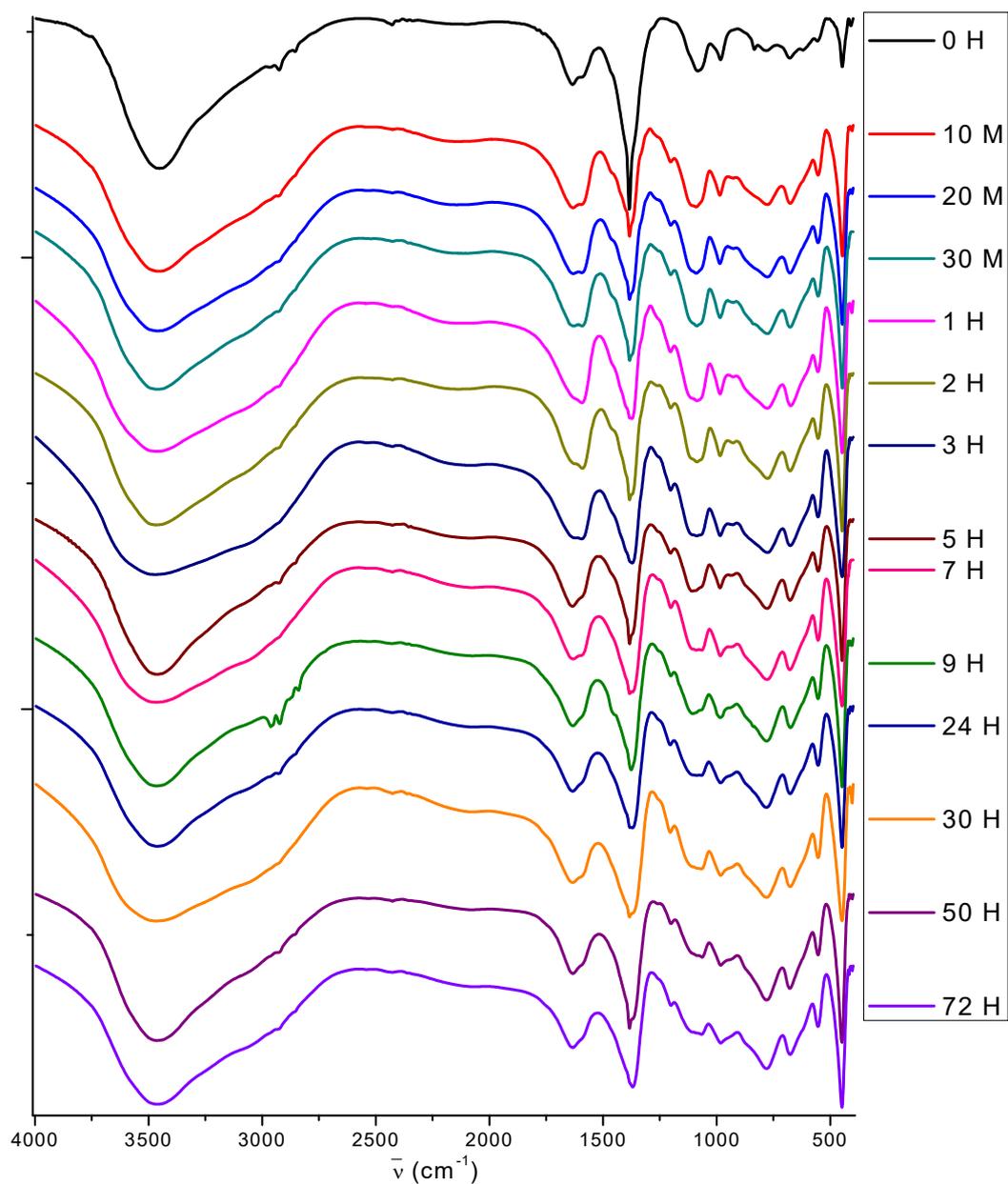


Figura 19: Espectros de FT-IR das alíquotas obtidas pela troca iônica entre [Mg-Al-GLYP] e cloreto.

Logo aos dez minutos após o início da troca iônica, já era possível observar o surgimento de uma banda em 1140 cm^{-1} referente ao estiramento ν PO_3H_2 do GLYP livre. Porém ainda assim são observadas as bandas características do GLYP. [NAKAMOTO, 1997].

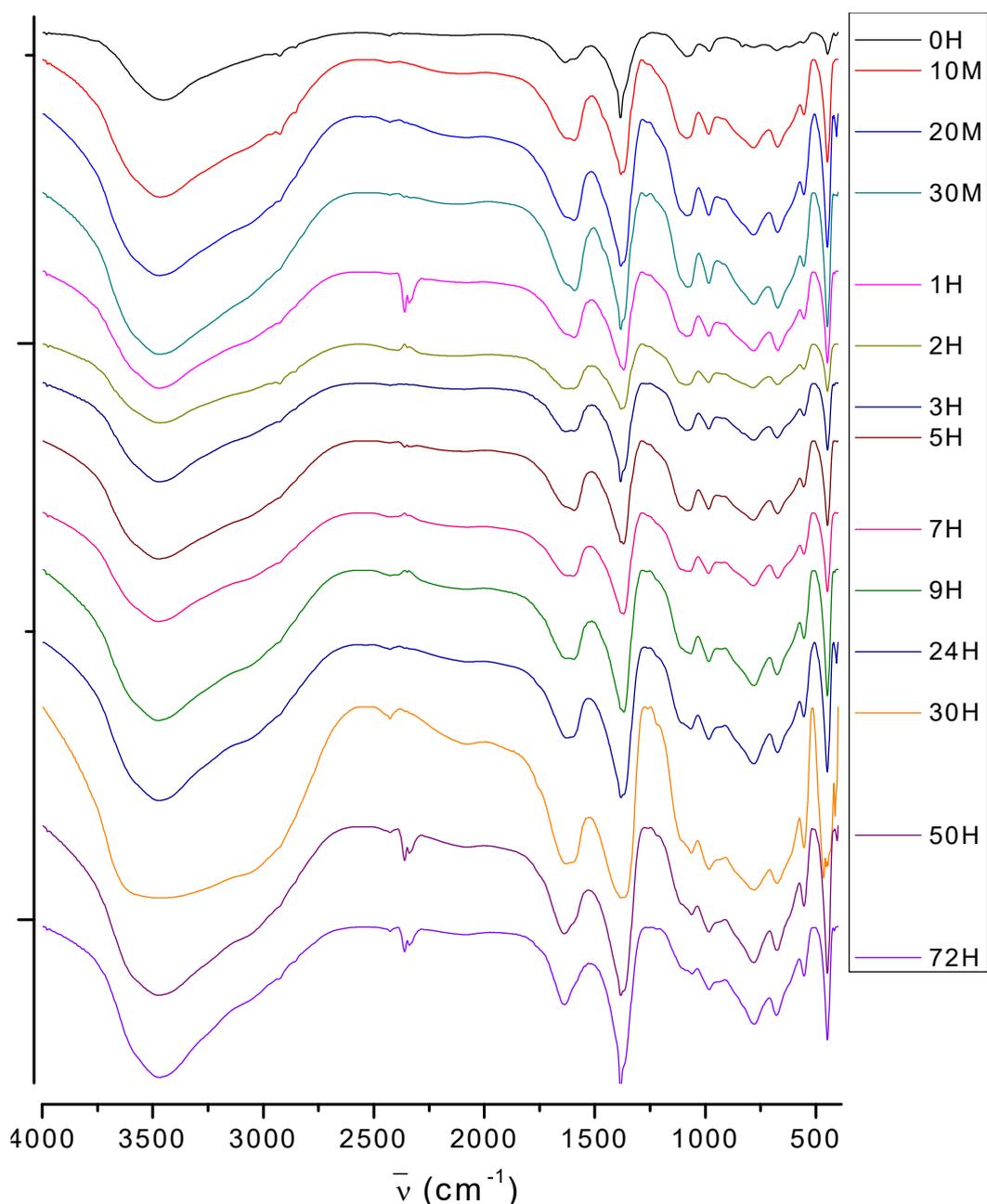


Figura 20: Espectros de FT-IR das alíquotas obtidas pela troca iônica entre [Mg-Al-GLYP] e Nitrato.

No fim da troca iônica, foi possível observar o surgimento de uma banda em 1060cm^{-1} referente a uma vibração pertencente ao NO_3^- , o desaparecimento da banda em 1600cm^{-1} , referente ao $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ do GLYP intercalado e a diminuição da banda em 1087cm^{-1} , referente ao $\nu_{\text{s}}(-\text{PO}_3^{2-})$ do GLYP. Porém ainda assim são observadas as bandas características do GLYP. [NAKAMOTO, 1997].

4.2.1.1 Análise das difrações de Raio-X da troca iônica [Mg-Al-GLYP] e os ânions de interesse

Na figura abaixo se encontram o difratogramas de raios-X do produto inicial e do produto final das trocas iônicas (Após 72 horas), respectivamente.

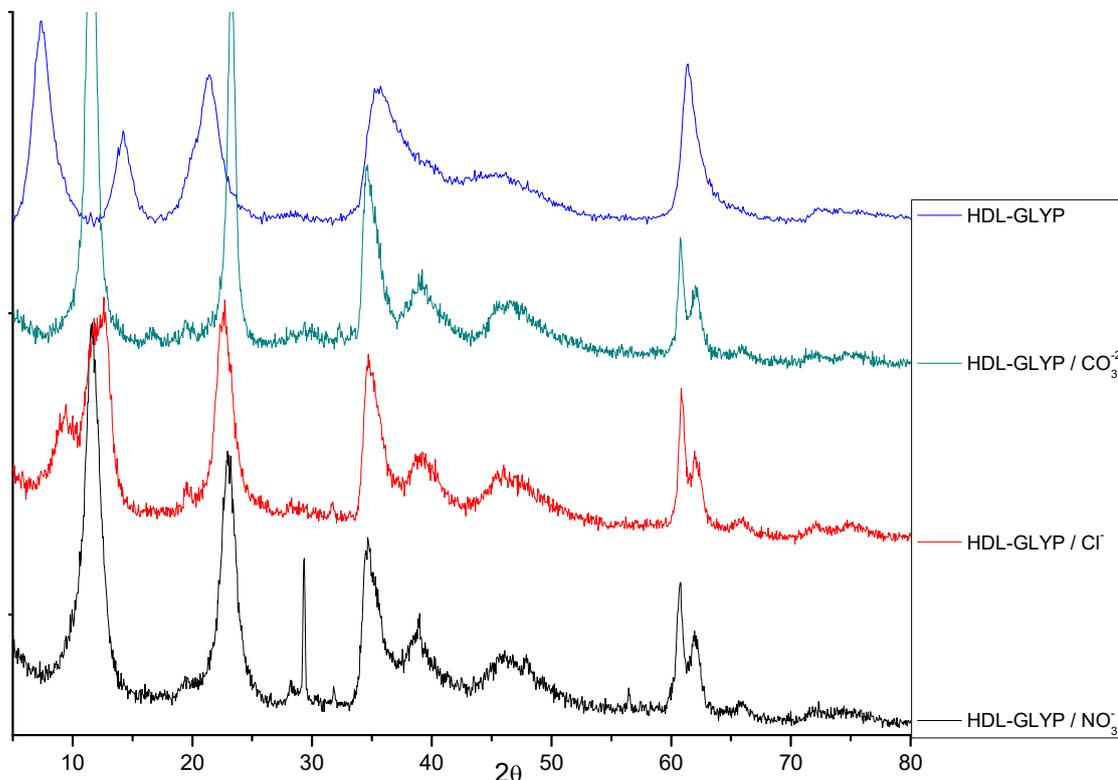


Figura 21: Difratogramas do HDL de partida na troca iônica (HDL-GLYP) e os HDL's obtidos a partir das trocas iônicas com os ânions carbonato, cloreto e nitrato.

Na figura 21, o produto de partida, que é o [Mg-Al-GLYP], tem um espaço interlamelar de 0,72 nm aproximadamente, o suficiente para que o GLYP esteja intercalado. Já para o HDL-GLYP / CO_3^{2-} (troca iônica entre o HDL de partida e o ânion carbonato) o resultado mostra um espaço interlamelar de 0,35 nm, não suficiente para termos GLYP intercalado, mas espaço suficiente para conter o ânion carbonato.

Para o HDL-GLYP / Cl^- (troca iônica entre o HDL de partida e o ânion cloreto) mostra um espaço interlamelar de 0,33 nm, não suficiente para termos GLYP intercalado, mas espaço suficiente para conter o ânion cloreto.

Para o HDL-GLYP / NO_3^- (troca iônica entre o HDL de partida e o ânion nitrato) mostra um espaço interlamelar de 0,35 nm, não suficiente para termos GLYP intercalado, mas espaço suficiente para conter o ânion nitrato.

4.2.1.2 Análise dos espectros eletrônicos de ultravioleta da troca iônica entre o [Mg-Al-GLYP] e os ânions de interesse

Todas as amostras foram tratadas de acordo com o método do Púrpura de Ruhemann [BHASKARA, 2005], e todos apresentaram absorção em 570 nm, evidenciando a presença de GLYP no sobrenadante. Assim com a medida das absorbâncias em 570nm foi possível construir um gráfico de concentração por tempo de agitação, demonstrados na figura a seguir:

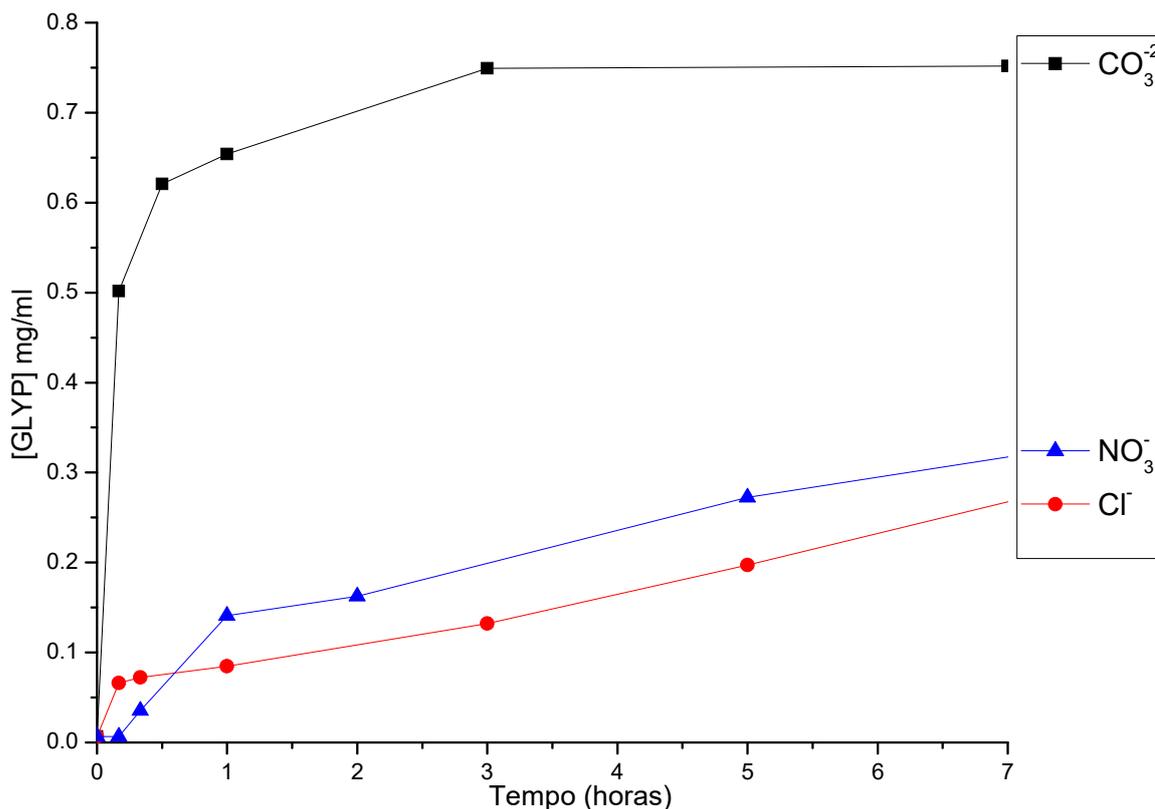


Figura 22: Concentração de glifosato liberado x tempo de reação na presença de carbonato, cloreto e nitrato, no intervalo entre t=0 e t=7 h.

A taxa inicial de liberação de glifosato na solução contendo carbonato, usando os pontos iniciais, de T=0 até T=1h, foi de 0,65mg/ml/h , e a taxa média de liberação de T=0 até T=7h, foi de 0,11mg/ml/h.

A taxa inicial de liberação numa solução contendo cloreto, usando os pontos iniciais, T=0 até T=1h, foi de 0,08mg/ml/h , e a taxa média de liberação de T=0 até T=7h, foi de 0,04mg/ml/h.

A taxa inicial de liberação numa solução contendo nitrato, usando os pontos iniciais, T=0 até T=1h, foi de 0,14mg/ml/h , e a taxa média de liberação de T=0 até T=7h, foi de 0,04mg/ml/h.

Sendo assim, os resultados obtidos demonstram que tivemos uma liberação mais lenta do GLYP intercalado no HDL quando a solução contém nitrato ou cloreto, e comparativamente mais rápida em solução contendo carbonato.

5 CONCLUSÕES

Foram preparados HDLs intercalados com glifosato em diferentes condições experimentais. Esses materiais foram caracterizados por DRX de pó e FTIR no estado sólido.

Os espectros de FTIR obtidos a partir da condição de preparo TR211X (sob refluxo, numa condição 2:1:1 para Mg^{+2} , Al^{+3} , e GLYP, onde X equivale ao tempo de refluxo) demonstram as bandas características de um HDL intercalado com glifosato sem outras bandas presentes, o que não foi observado nos outros compostos obtidos.

Os espectros obtidos a partir das rotas TA211X, TA212X (reações que ocorrem a temperatura ambiente, nas condições 2:1:1 e 2:1:2 para Mg^{+2} , Al^{+3} , e GLYP, onde X equivale ao tempo de troca), T70211X e T70212X (reações que ocorrem a 70°C, nas condições 2:1:1 e 2:1:2 para Mg^{+2} , Al^{+3} , e GLYP, onde X equivale ao tempo de troca) evidenciaram uma maior quantidade de nitrato presente na amostra em relação a glifosato e também foi encontrada uma banda em 1120 cm^{-1} , relacionada ao estiramento P-OH , além das características típicas de um HDL-GLYP.

Os espectros obtidos a partir da rota TA211X também apresentaram bandas características do GLYP molecular, como a banda em 3015 cm^{-1} referente ao estiramento $\nu(NH_2^+)$, e a banda em 1000 cm^{-1} , referente ao estiramento ν P-OH.

Os espectros obtidos a partir da rota TA212X apresentaram também traços significativos do GLYP molecular.

Os espectros obtidos a partir da condição de preparo TR212X também apresentaram uma banda em 3300 cm^{-1} relacionada ao estiramento O-H... CO_3^{2-} da ligação hidrogênio entre

o hidrogênio dos íons hidroxila e o oxigênio do carboxilato presente na molécula de GLYP e a banda em 1150 cm^{-1} , referente a vibrações do grupo $-\text{PO}_3\text{H}_2$ do GLYP livre.

Em relação aos difratogramas de raios-X, podemos também afirmar que também foi observado uma melhor caracterização do composto obtido nas condições de preparo TR21130 (reação sob refluxo durante 30 horas numa condição de 2:1:1 para Mg^{+2} , Al^{+3} , e GLYP), pois além de picos de outras fases como o nitrato de sódio e nitrato de magnésio hexahidratado, também foram observados todos os picos característicos do $[\text{Mg-Al-GLYP}]$, com um espaço interlamelar igual a $0,62\text{ nm}$, lembrando que o mínimo para termos GLYP intercalado é de aproximadamente $0,40\text{ nm}$, mostrando que há glifosato intercalado.

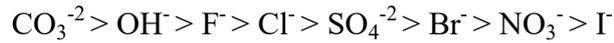
Em relação aos espectros eletrônicos na região do ultravioleta, o método do Púrpura de Ruhemann quantifica o GLYP presente na solução, assim quanto menor a diluição utilizada para que a alíquota recolhida fica na margem de absorbância aceitável, menor é a concentração de GLYP presente no sobrenadante recolhido após a filtração, assim maior é a concentração de GLYP na estrutura obtida. A partir destas considerações podemos afirmar que o composto obtido nas condições de preparo TR21130 (reação sob refluxo durante 30 horas) é o que contém mais GLYP presente, já que sua diluição foi na ordem de $1\text{ ml}/50\text{ ml}$.

Em relação às trocas iônicas entre $[\text{Mg-Al-GLYP}]$ com os ânions carbonato, nitrato e cloreto, nos espectros plotados na figura 18, referente a troca iônica $[\text{Mg-Al-GLYP}] / \text{carbonato}$, ao fim de 72 horas de troca, observasse um espectro muito semelhante ao de um $[\text{Mg-Al-CO}_3]$, algo já não observado nos outros espectros obtidos com os ânions cloreto e nitrato.

Na troca envolvendo o cloreto, logo no início observasse o surgimento de banda característica de GLYP livre, mas ainda assim após 72 horas, ainda era possível observar bandas características do GLYP intercalado.

Na troca envolvendo o nitrato, no fim da troca iônica, observa-se a diminuição das intensidades das bandas características do GLYP intercalado, porém, ainda se tinha a presença de GLYP intercalado.

A estrutura lamelar dos HDLs, baseada no empilhamento de camadas positivas que aprisionam espécies aniônicas no domínio interlamelar por atração eletrostática, torna altamente favorável à difusão destes ânions. Esta propriedade é largamente utilizada na preparação de HDLs, por troca iônica do ânion interlamelar, a partir de um percussor previamente preparado. Para o método por troca iônica é necessário conhecer a capacidade do ânion para estabilizar a estrutura lamelar, como está ordenado abaixo para alguns ânions



Tendo o conhecimento desta série, torna-se mais fácil entender o comportamento observado nos espectros das trocas iônicas entre o [Mg-Al-Glyp] com os ânions carbonato, nitrato e cloreto, tendo em vista a maior capacidade para estabilizar a estrutura lamelar, do carbonato, e a pouca capacidade do cloreto de estabilizar a estrutura lamelar.

Em relação aos difratogramas de raios-X, foram observadas a manutenção da estrutura do HDL e a diminuição do espaço interlamelar em todos os casos, tendo tamanho suficiente para o ânion da troca iônica envolvido, mas não suficiente ainda para a presença de GLYP, demonstrando assim que a troca foi bem sucedida.

Em relação ao espectro eletrônico da troca iônica entre [Mg-Al-GLYP] com o ânion carbonato foi observado uma taxa de liberação de glifosato de 0,11 mg/ml/h, já o espectro eletrônico da troca iônica entre [Mg-Al-GLYP] com o ânion cloreto foi observado uma taxa de liberação de glifosato de 0,04mg/ml/h, o mesmo observado no espectro eletrônico da troca iônica entre [Mg-Al-GLYP] com o ânion nitrato para o mesmo espaço de tempo (t=0h até t=7h. Essa tendência observada mais uma vez é explicada pela capacidade de estabilização da estrutura lamelar dos ânions em questão.

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- refazer os experimentos de liberação controlada e de intercalação competitiva com controle de temperatura.
- modelar matematicamente os processos de liberação controlada.
- testar os HDLs intercalados com GLYP para liberação em colunas de diferentes solos.

7 ANEXOS

7.1 ANEXO 1: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO:

7.1.1 Espectroscopia no infravermelho (IV)

A espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de níveis vibracionais). Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibrônico.

O mecanismo apropriado para a excitação vibracional é proporcionado pela variação periódica de dipolos elétricos na molécula durante as vibrações; a transferência de energia ocorre por interação destes dipolos oscilatórios como o campo elétrico oscilatório da luz, radiação infravermelha, desde que a frequência com que ambos variam seja a mesma [HOLLAS, 1987].

Basicamente, as vibrações moleculares podem ser classificadas em dois tipos: vibrações de deformação axial (*stretching*) e de deformação angular (*bending*). As deformações axiais, ou estiramento são oscilações radiais das distâncias entre os núcleos, enquanto as deformações angulares envolvem variações dos ângulos entre ligações ou, como no modo de deformação assimétrica fora do plano, alterações do ângulo entre o plano que contém ligações e um plano de referência.

A análise foi realizada no espectrômetro de absorção na região do infravermelho BRUKER VERTEX 70, com resolução de $4,0\text{ cm}^{-1}$. Foram obtidos os espectros nas regiões de frequência entre $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ (Mid-IR).

7.1.2 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na região UV - Visível (UV-Vis)

A espectroscopia eletrônica de absorção no ultravioleta visível (UV/Vis) utiliza luz na faixa do visível, do ultravioleta (UV) próximo e do infravermelho próximo. Nessas faixas de energia os elétrons mais externos das moléculas sofrem transições eletrônicas.

Foi utilizado um espectrofotômetro SHIMADZU UV -1800. As soluções foram acondicionadas em cubetas de quartzo. A análise foi feita com varredura automática de 400 a 700 nm. Antes de cada análise, foi realizada uma varredura com água deionizada (branco).

7.1.3 Difração de Raio-X de pó (DRX)

A análise por difração de raios X é a ferramenta mais importante na determinação de estruturas cristalinas. O aparato experimental usado nessa análise é composto de uma fonte de raios X, emitindo Cu Ka monocromatizado por monocromador de grafite colocado no feixe secundário, de um colimador de feixe de radiação, de um detector e de um goniômetro para medidas de ângulo de incidência e reflexão da radiação sob a amostra.

A determinação da estrutura cristalina de um sólido através da análise por difração de raios X é feita a partir da identificação dos planos reticulares dos sólidos. Quando a radiação atinge o cristal, mais especificamente uma determinada família de planos com orientação adequada, a radiação será sucessivamente espalhada pela estrutura periódica desta família de planos. Entretanto, o caminho percorrido pela radiação sucessivamente espalhada, não será o mesmo. Como o comprimento de onda da radiação usada é da ordem das distâncias entre planos (d), a diferença do caminho percorrido pode coincidir com o valor do comprimento de onda. Quando isso ocorre, tem-se uma interferência construtiva e um máximo de difração. A obtenção de interferência construtiva está relacionada com o ângulo de incidência da radiação sob a amostra. William Bragg foi quem estabeleceu uma relação matemática entre o valor de d (distância interplanar) e o ângulo θ de incidência da radiação sobre a família de planos. Essa relação ficou conhecida como equação de Bragg:

$$n\lambda = 2d \text{ sen}\theta$$

Onde n é um número inteiro, λ o comprimento de onda da radiação, d a distância entre os planos que formam a família e θ o ângulo de incidência da radiação sobre o plano, que será exatamente igual ao ângulo de reflexão no caso de um máximo de difração. A partir da equação de Bragg é possível obter a distância interplanar (d) da família de planos especificada. Como resultado da análise por difração de raios X, obtém-se um gráfico com registro da intensidade da radiação de todos os ângulos de análise, sendo que nos ângulos em que a condição de Bragg é satisfeita, registram-se picos. Este gráfico é chamado de

difratograma e cada pico registrado especifica um valor de d, que por sua vez, corresponde a uma determinada família de planos.

A interpretação do difratograma consiste em identificar os índices de Miller dos planos correspondentes a cada valor de d obtido. O difratograma fornece no eixo das abscissas os valores para o ângulo 2θ e no eixo das ordenadas os valores de intensidade (número de contagem). Através dos valores dos ângulos obtidos, calculam-se os valores das distâncias interplanares através da equação de Bragg. Comparando os dados obtidos experimentalmente com os encontrados na literatura identifica-se a estrutura cristalina do material obtido.

7.2 ANEXO 2: FÓRMULAS DAS ARGILAS ANIÔNICAS DA TABELA 1

HIDROTALCITA: $Mg_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2(CO_3)_{0,165} \cdot yH_2O$

MANASSEITA: $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$

ESTICTITA: $Mg_6Cr_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$

BARBETONITA: $Mg_6Cr_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$

PIROAURITA: $Mg_6Fe(OH)(CO_3)_6 \cdot 4H_2O$

ESJOGRENITA: $Mg_6Fe_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$

HIDROCALUMITA: Ca-Al-NO₃-LDH

TACOVITA: $Ni_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$

REEVESITA: $Ni_6Fe_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$

HONESSITA: $Ni_6Fe_2(SO_4)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$

7 REFERÊNCIAS

- AMARANTE JR., O. P.; SANTOS, T. C. R.; BRITO, N. M.; RIBEIRO, M. L.. **Química Nova**, 25, 589, 2002.
- BENVENUTTI, E, V. **Química Inorgânica**; Ed. Ufrgs: Porto Alegre, 2003.
- BHASKARA, B.L.; NAGARAJA, P.; **Helvetica Chimica Acta**, 89, 2686, 2006.
- BIN HUSSEIN, M. Z.; ZAINAL, Z.; YAHAYA, A. H.; FOO, D. W. V.; **J. Controlled Release**, 82, 417, 2002.
- CARDOSO, E. J. B. N.; TSAI, S. M.; NEVES, M. C. P. **Microbiologia do solo**, 341, 1992.
- CARDOSO, L. P.; CELIS, R.; CORNEJO, J.; VALIM, J. B.; **J. Agric. Food Chem.**, 54, 5968, 2006.
- CARDOSO, L.P.; **Dissertação de Doutorado, USP**, 2006.
- CHOY, J. H.; JUNG, J. S.; OH, J. M.; PARK, M.; JEONG, J.; KANG, Y. K.; HAN, O. J.; **Biomaterials**, 25, 3059, 2004.
- CHOY, J. H.; KIMB, Y. K.; SONA, Y. H.; CHOY, Y. B.; OHA, J. M.; JUNGA, H.; HWANG, S. J.; **J. Phys. Chem. Solids** 69, 1547, 2008.
- CHOY, J. H.; OH, J. M.; PARK, M.; SOHN, K. M.; KIM, J. W.; **Adv. Mater.**16, 1181, 2004.
- CONSTANTINO, V. R. L.; PINNAVAIA, T. J.; **Inorg. Chem.** 34, 883, 1995.
- COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H.; **Química Nova**, 28, 1038, 2005.
- CREPALDI, E.L.; PAVAN, P.C.; VALIM, J. B.; **J. Mater. Chem.**, 10, 1337, 2000.
- CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B.; **Química Nova**. 21, 23, 300, 1998.
- CUNHA, V. R. R.; FERREIRA, A. M. C.; CONSTANTINO, V. R. L.; **Quim. Nova** 33, 159, 2010
- LI, F.; ZHANG, L.; EVANS, D. G.; FORANO, C.; DUAN, X.; **Thermochimica Acta** 424, 15, 2004.
- FEITKNECHT, W.; **Helv. Chim. Acta** 25, 131, 1942.
- FERREIRA, O. P.; ALVES, O. L.; GOUVEIA, D. X.; SOUZA, A. G.; DE PAIVA, J. A. C.; MENDES, J.; **J. Solid State Chem.** 177, 3058, 2004.
- FONSECA, N.F; **Tese de Mestrado, UFRRJ**, 2011.
- HOLLAS, J. M. **Modern Spectroscopy**. John Wiley & Sons, 1987.
- JAYASUMANA, C.; GUNATILAKE, S.; SENANAYAKE, P.; **Int. J. Environ. Res. Public Health**, 11, 2125, 2014.
- KALIANNAN, P.; ALI, M. M. N.; SEETHALAKSHMI, T.; VENUVANALINGAM. P.; **J.**

KANTONIS, G.; TRIKERIOTIS M.; GHANOTAKIS, D. F.; **J. Photochem. Photobiol.** 185, 62, 2005.

KHAN, A. I.; LEI, L. X.; NORQUIST, A. J.; O'HARE, D.; **Chem. Comm.** 22, 2342, 2001.

KHAN, A. I.; RAGAVAN, A.; FONG, B.; MARKLAND, C.; O'BRIEN, M.; DUNBAR, T. G.; WILLIAMS, G. R.; O'HARE, D.; **Ind. Eng. Chem. Res.** 48, 10196, 2009.

LAKRAIMI, M.; LEGROURI, A.; BARROUG, A.; DE ROY, A.; BESSE, J. P.; **J. Mater. Chem.** 10, 1007, 2000.

NAKAMOTO, K., **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, 5th John Wiley & Sons, New York, 1997.

MARTÍN, M. J. S.; VILLA, M. V.; SÁNCHEZ-CAMAZANO, M.; **Clays and Clay Miner.** 47, 777, 1999.

MENG, J. H., ZHANG, H., EVANS, D. G., DUAN, X., **Chin. Sci. Bulletin**, 50, 745, 2005.

MIEDERER, S. E.; WIRTZ, M.; FLADUNG, B.; **Chin. J. Digestive diseases.** 4, 140, 2003.

MIYATA, S.; **Clays Clay Miner.** 31, 305, 1983.

MIYATA, S.; HIROSE, T.; **Clays Clay Miner.** 26, 441, 1978.

OLANREWaju, J.; NEWALKAR, B. L.; MANCINO, C.; KOMARNENI, S.; **Mater. Lett.** 45, 307, 2000.

PEIXOTO, M. M., BAUERFELDT, G. F., HERBST, M. H., PEREIRA, M. S., da SILVA, C. O. **J. Phys. Chem. A** 119, 5241, 2015.

PRATA, F.; **Tese de Doutorado**, USP, 2002.

PUTTASWAMY, N. S.; KAMATH, P. V.; **J. Mater. Chem.** 7, 1941, 1997.

REICHLER, W. T.; **J. Catal.** 94, 547, 1985.

RIVES, V.; **Layered Double hydroxides: Present and Future**, Nova Science Publishers, Inc: New York, 2001.

ROCHA, J.; DEL ARCO, M.; RIVES, V.; ULIBARRI, M. A. **J. Mater. Chem.** 9, 2499, 1999.

de ROY, A., FORANO, C., EL MALKI, K., BESSE, J-P., Anionic Clays: Trends in Pillaring Chemistry. *In Synthesis of Microporous Materials Vol. II: Expanded Clays and Other Microporous Solids*, Occelli, M. L. e Robson, H. (Eds.) Van Nostrand Reinhold, New York, 1992. Cap. 7.

SAMSEL, A.; SENEFF, S.; **Interdiscip Toxicol**, 6, 159, 2013.

SHOVAL, S., YARIV, S.; **Agrochimica**, XXV, 5, 1981.

SILVA, V., KAMOGAWA, M. Y., MARANGONI, R., MANGRICH, A. S., WYPYCH, F.: **R. Bras. Ci. Solo**, 38, 272, 2014.

SPRANKLE, P.; MEGGITT, W. F.; PENNER, D. **Weed Sci.** 23, 229, 1975.

SUBRAMANIAM, V.; HOGGARD, P. E.; **J. Agric. Food Chem.**, 36, 1326, 1988.

THOMAS, G. S.; KAMATH, P. V.; **Mater. Res. Bull.**, 37, 705, 2002.

TICHIT, D.; COQ, B.; **Cat. Tech.**, 7, 206, 2003.

WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G., **Clay surfaces, fundamentals and applications**. Elsevier, Amsterdam, 2004, 553pp.