

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**GABRIELA ORO**

**INTERCALAÇÃO DE DICAMBA EM HIDROXISSAL LAMELAR DE ZINCO PARA  
OBTENÇÃO DE UM HERBICIDA DE LIBERAÇÃO LENTA**

**MEDIANEIRA**

**2021**

**GABRIELA ORO**

**INTERCALAÇÃO DE DICAMBA EM HIDROXISSAL LAMELAR DE ZINCO PARA  
OBTENÇÃO DE UM HERBICIDA DE LIBERAÇÃO LENTA**

**Dicamba intercalated into Layered Zinc Hydroxide Salt to obtain slow-release  
herbicide**

Trabalho de conclusão de curso de graduação,  
apresentado como requisito para obtenção do título de  
Licenciado em Química da Universidade Tecnológica  
Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial  
para obtenção do título de Licenciado em Química.  
Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Cristina Trindade Cursino  
Coorientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Giovana Clarice Poggere

**MEDIANEIRA**

**2021**



Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho,  
para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s)  
autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos.  
Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra  
não são cobertos pela licença.

**GABRIELA ORO**

**INTERCALAÇÃO DE DICAMBA EM HIDROXISSAL LAMELAR DE ZINCO PARA  
OBTENÇÃO DE UM HERBICIDA DE LIBERAÇÃO LENTA**

Trabalho de conclusão de curso de graduação,  
apresentado como requisito para obtenção do título de  
Licenciado em Química da Universidade Tecnológica  
Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial  
para obtenção do título de Licenciado em Química.

Data de aprovação: 08 de dezembro de 2021

---

Ana Cristina Trindade Cursino  
Doutorado  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

---

Giovana Clarice Poggere  
Doutorado  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

---

Juliane Maria Bergamin Bocardi  
Doutorado  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

---

Ismael Laurindo Costa Júnior  
Doutorado  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

**MEDIANEIRA**

**2021**

Dedico este trabalho ao meu pai, Odacir, minha mãe, Laudicéia e meu namorado, Lucas, por serem meus modelos de inspiração, ética e amor.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela oportunidade de viver e todas as oportunidades que tive em minha vida. Com elas pude chegar até aqui, realizar meus sonhos e sonhar ainda mais.

Agradeço também a minha família, minha mãe Laudicéia, meu pai Odacir e meu namorado Lucas, que são meus modelos de pessoa, por todo o amor, incentivo, por acreditarem no meu potencial e por ouvirem atentos por incontáveis vezes meus trabalhos, êxitos e dificuldades durante este período. Sem eles nada disso seria possível.

A minha orientadora Ana Cursino, que foi a pessoa dentro da universidade que mais acreditou no meu potencial, me incentivou e me adotou como filha científica, além de ensinar tudo sobre os projetos de iniciação científica e sobre essa área maravilhosa que é a química inorgânica. Com meu coração agradeço esses quase quatro anos trabalhando junto a ela. Sempre será minha inspiração de mulher na ciência e na vida.

Agradeço minha co-orientadora Giovana Poggere, que me recebeu e ajudou nesse projeto. Muito obrigada por sua contribuição, compreensão e paciência.

A professora Renata pela orientação nos estudos físico-químicos e pela atenção com meu trabalho, principalmente nas análises de liberação.

Os professores da banca Ismael e Juliane, por todas as contribuições e atenção com o trabalho.

Agradeço a empresa BASF®, em especial ao então representante, Sávio Generoso Spiguel, que doou o material essencial para os estudos desse trabalho, o Atectra®.

Não posso esquecer meus colegas de laboratório que sempre estavam presentes nas minhas sínteses, reclamando dos cheiros dos feromônios e zoando sobre as buvas que não nasciam quando eu as plantava, mas sempre ajudando quando precisei. Ariany, Nájila, Maria, Carlos, João e Ana, agradeço a presença e a ajuda de todos. Em especial a Natália, que foi minha colega e segunda professora e teve muita paciência me ensinando e ajudando na iniciação científica, e a Liana que, no fim do período do TCC, me incentivou e não deixou que desanimasse em nenhum momento.

As colegas de curso Roberta, Jaini e Eduarda, que junto com Ariany formaram nosso grupo desde o início da faculdade, apoiando e ajudando sempre que era preciso. Todas foram maravilhosas.

Agradeço a todos os professores do curso de Licenciatura em Química pelo aprendizado e amizade, enquanto ajudaram em minha formação acadêmica e pessoal. Agradeço, sobretudo, aqueles que auxiliaram na realização desse trabalho. Todos sempre serão lembrados.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Medianeira por ceder espaço e apoio financeiro para a realização do meu projeto.

A Universidade Federal da Integração Latino-Americana pela cooperação com as análises de difratometria.

Por fim, a todos que participaram desse trabalho e do percurso acadêmico, direta ou indiretamente.

*I do not know what I may appear to the world; but  
to myself I seem to have been only like a boy  
playing on the sea-shore, and diverting myself in  
now and then finding a smoother pebble or a  
prettier shell than ordinary, whilst the great ocean  
of truth lay all undiscovered before me.*

*(Isaac Newton)*

## RESUMO

Com o aumento da demanda de alimentos, novas técnicas foram sendo criadas para auxiliar na diminuição de perdas da produção nas lavouras. Uma das soluções foi a criação de herbicidas, que auxiliam na eliminação de pragas concorrentes das culturas. O Dicamba é um herbicida de auxina muito utilizado para o controle de pragas de plantas daninhas de folha larga, mas que é volátil e causa problemas de migração em massa para outras áreas causando danos em plantações sensíveis, além de ser facilmente solubilizado em água e depositado em reservatórios de água. Para auxiliar em sua imobilização e conferir liberação lenta, este trabalho possui o objetivo de intercalar o Dicamba em hidroxissal lamelar de zinco. Após a síntese do composto por co-precipitação, foram realizadas análises de difratometria de raios X (XRD) que comprovaram, pelo valor da distância basal de 20,48 Å, a intercalação do herbicida na lamela. Corroborando com os resultados do XRD, as análises realizadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) apresentaram bandas características das ligações C=C, CH<sub>2</sub>, C-O-C e COO<sup>-</sup> do Dicamba. Além disso, a partir do FTIR verificou-se a ligação do íon carboxilato do Dicamba com os metais do composto lamelar, sendo, esta, em ponte. Pelas análises termogravimétricas (TGA) e termogravimetria derivada (DTG), verificou-se o aumento da estabilidade do Dicamba em 122,33°C quando intercalado, em comparação com o material puro. A partir da TGA também foi estimada a fórmula geral do composto, sendo Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>(Dicamba)<sub>2.4</sub>.14H<sub>2</sub>O e sua massa molar de 979,86g.mol<sup>-1</sup>. O perfil de liberação do dicamba intercalado no hidroxissal lamelar de zinco foi realizado em uma curva cinética de liberação em água, na qual foi observada que houve liberação de 89,57% do Dicamba intercalado em 21 dias, que se estabilizou até os 40 dias do início da análise, liberando 94,36% do Dicamba intercalado. Além disso, foi verificado que o modelo cinético que o modelo de Bhaskar foi o que melhor caracterizou a curva de liberação do Dicamba em água, verificando sua liberação como difusão por intrapartícula, sendo seu r<sup>2</sup> = 0,98553. Com base nas análises realizadas, houve a intercalação do Dicamba no composto lamelar que foi caracterizado como liberador lento, fornecendo um material que pode contribuir para a eliminação das ervas daninhas, assim como na diminuição de lixiviação do Dicamba por águas pluviais e no aumento da degradação do herbicida pelo solo.

**Palavras-chave:** Compostos lamelares; ácido 3,6-dicloro-4-metoxibenzóico; herbicida; cinética de liberação; co-precipitação.



## ABSTRACT

With the increase in food demand, new techniques were developed to decrease losses in crops. One of the solutions was the creation of herbicides, which eliminate pests that compete with crops. Dicamba is an auxin herbicide widely used to control broadleaf weed pests, but it is volatile and causes mass migration problems to other areas causing damage in sensitive crops, in addition it is solubilized in water and deposit in water reservoirs. The objective of the present work was intercalated Dicamba in layered zinc hydroxysalt to obtain a slow release. The compound was obtained by co-precipitation method. X-ray diffractometry (XRD) analyzes were performed, the calculated basal distance 20.48 Å ratifying the intercalation of the herbicide between the layers. Corroborating the XRD results, analyzes performed by Fourier transform infrared (FTIR) show Dicamba's characteristic bands, like, C=C, CH<sub>2</sub>, C-O-C and COO<sup>-</sup>. Furthermore, from the FTIR it was verified the binding of Dicamba carboxylate ion with the metals of the layered compound, which was in bridge. By thermogravimetric analysis (TGA) and derivative thermogravimetry (DTG), it was verified an increase in Dicamba stability at 122.33°C when intercalated, in comparison with the pure material. The general formula of the compound as Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>(Dicamba)<sub>2.4</sub>.14H<sub>2</sub>O and its molar mass of 979.86g.mol<sup>-1</sup> was also verified from the TGA. The release profile of layered zinc hydroxysalt intercalated with Dicamba was performed on a kinetic curve. It was observed the release of 89.57% of Dicamba intercalated in 21 days, which stabilized up to 40 days of beginning of the analysis, releasing 94.36% of the intercalated Dicamba. The best model to describe the Dicamba's release is Bhaskar model, which sheds light to the release mechanism suggesting that the process is diffusion-controlled via intra-particle diffusion, with  $r^2 = 0.98553$ . Based on the analyzes performed, the intercalation of Dicamba in the layered zinc hydroxysalt resulted in a slow releaser. It can contribute to the elimination of weeds, as well as a decreasing the leaching of Dicamba by rainwater and increasing the degradation of the herbicide by the soil.

**Keywords:** Lamellar compounds; 3,6-dichloro-4-methoxybenzoic acid; herbicide; release kinetics; co-precipitation.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1 - Estrutura molecular do Dicamba. ....</b>	<b>17</b>
<b>Figura 2 - Esquema de um Hidroxissal lamelar: (a) Visão lateral; (b) Visão superior da lamela.....</b>	<b>21</b>
<b>Figura 3 - Esquema de empacotamento e reorientação de moléculas intercaladas em matriz lamelar de zinco.....</b>	<b>22</b>
<b>Figura 4 - Análise por Difractometria de Raios X dos compostos HNZ (a), HSL/Dicamba* (b) e HSL/Dicamba (c).....</b>	<b>28</b>
<b>Figura 5 - Representação das estruturas de hidroxinitrato de zinco (a) e de hidroxissal lamelar de zinco intercalado com Dicamba (b).....</b>	<b>29</b>
<b>Figura 6 - Representação das dimensões da molécula do Dicamba (a) e da estrutura lamelar após intercalação do ânion Dicamba (b).....</b>	<b>30</b>
<b>Figura 7 - Espectros vibracionais na região do infravermelho do HNZ (a), Dicamba (b) e HSL/Dicamba (c). ....</b>	<b>30</b>
<b>Figura 8 - Representação da coordenação monodentada (a), bidentada quelato (b) e em ponte (c). ....</b>	<b>31</b>
<b>Figura 9 - Análise térmica do Dicamba (a), do HSL/Dicamba (b) e comparação entre as análises térmicas (c). ....</b>	<b>32</b>
<b>Figura 10 - Curva de Calibração para quantificação do Dicamba (a) e Curva de Liberação do Dicamba em HSL/Dicamba (b). ....</b>	<b>33</b>
<b>Figura 11 – Modelo de cinética de Elovich (a), Freundlich (b), Bhaskar (c) e Difusão Parabólica (d) para liberação de Dicamba do HSL/Dicamba.....</b>	<b>34</b>

## LISTA DE SIGLAS

2,4-D	2,4-diclorofenoxiacetato
AIA	Ácido Indolacético
ATR	Refletância Total Atenuada
CPPA	2-(3-clorofenoxi) Propionato
DGA	Sal de Diglicolamina
DMA	Sal de Dimetilamina
DODMA	Dioctedecildimetilamônio
DTG	Termogravimetria Derivada
FTIR	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
HDTMA	Hexedeciltrimetiamônio
HNZ	Hidroxinitrato de Zinco
HSL/Dicamba	Hidroxissal Lamelar de Zinco Intercalado com Dicamba
HSL/Dicamba*	Primeira Síntese de Hidroxissal Lamelar de Zinco Intercalado com Dicamba
JCPDS	Comitê de Padrões de Difração em Pó (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)
LaMaFI	Laboratório de Materiais e Fenômenos de Interface
OCI	Argila Organofílica
RED	Decisão de Elegibilidade de Registro
TGA	Análise Termogravimétrica
UNILA	Universidade Federal da Integração Latino-Americana
US EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UV-Vis	Ultravioleta e Visível
XRD	Difratometria de Raios X

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>15</b>
<b>2.1 Geral</b> .....	<b>15</b>
<b>2.2 Específicos</b> .....	<b>15</b>
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>16</b>
<b>3.1 Defensivos agrícolas e herbicidas</b> .....	<b>16</b>
3.1.1 Dicamba.....	17
<b>3.2 Compostos Lamelares e Hidroxissais Lamelares</b> .....	<b>21</b>
3.2.1 Intercalação em compostos lamelares e o método de co-precipitação....	22
3.2.2 Compostos lamelares e agrodefensivos.....	23
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	<b>25</b>
<b>4.1 Síntese do hidroxissal lamelar de zinco intercalado com Dicamba</b> ..	<b>25</b>
<b>4.2 Síntese do hidroxinitrato de zinco</b> .....	<b>26</b>
<b>4.3 Caracterização das amostras</b> .....	<b>26</b>
<b>4.4 Estudos cinéticos de ensaio de liberação</b> .....	<b>27</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>28</b>
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	<b>36</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>38</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Os desafios da agricultura moderna são muitos. O que inicialmente restringia-se à produção em pequena escala, agora deve ser realizado em proporções muito maiores para atender a demanda da população que vem crescendo cada vez mais (SILVA; DA COSTA, 2012; GOULART *et al.*, 2015).

Dentre os desafios que existem no cultivo de alimentos, as pragas são consideradas um dos grandes problemas, pois, segundo o Conselho Nacional de Pesquisa (National Research Council) (2000), são “organismos biológicos considerados nocivos ao interferir na atividade humana, competindo por alimentos, disseminando doenças ou prejudicando colheitas, alimentos e ecossistemas urbanos” e podem ser classificadas como ervas daninhas, insetos, organismos patogênicos e vertebrados (SILVA; DA COSTA, 2012).

As ervas daninhas são um tipo de praga que, se presentes na plantação, podem acarretar em diminuição da produtividade, pois competem por água, luz e nutrientes com as plantas de cultivo. E para o combate desse tipo de praga, foram criados os chamados herbicidas, um tipo de agrotóxico que possui o papel de controlar ou eliminar ervas daninhas das lavouras, podendo ser classificados por sua seletividade, tipo de aplicação e mecanismo bioquímico de ação (SILVA; DA COSTA, 2012).

Apesar de ser comumente relacionado como ambientalmente incorreto, estudos vêm sendo realizados com a finalidade de adaptar os herbicidas de forma que possam eliminar as plantas daninhas e não prejudicar o meio ambiente (DEGANI *et al.*, 2019; NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 2000).

O herbicida tem importante papel em eliminar ervas daninhas da lavoura, porém, também deve se dissipar no ar para não concentrar o produto no solo e não causar problemas ecológicos (BURNSIDE; LAVY, 1966). Ao passo que esse herbicida se acumula no ar sobre a plantação como vapor (por ser volátil) ou como partículas provenientes da pulverização, pode ficar à deriva e atingir culturas não resistentes causando graves danos a outras plantas em outras localidades (WEEK; WANG; HERMAN, 2010).

Um caso conhecido mundialmente de deslocamento em massa de herbicida para plantações sensíveis é o Dicamba (ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzóico). Apesar

de possuir baixo custo, ser ecológico, não persistente em solos e com pouca ou nenhuma toxicidade para seres humanos e selvagens, possui alta volatilidade provocando, segundo relatos, danos em relvas e outras culturas pela migração do herbicida acumulado sobre a plantação oriundo da volatilização em massa logo após o processo de pulverização (BEHRENS *et al.*, 2007; BEHRENS; LUESCHEN, 1979; GANIE; JHALA, 2017; GROSSMANN, 2009; US EPA, 2006; WEEK; WANG; HERMAN, 2010).

Atualmente, estudos sobre agrodefensivos a base de semioquímicos intercalados em hidroxissais lamelares de zinco já estão sendo realizados, como o estudo de Ahmad *et al.* (2015), que intercala ácido hexanóico – um feromônio das moscas das frutas mediterrâneas, que atacam frutas verdes e maduras – resultando em um transportador de liberação lenta não tóxico para o feijão verde.

Baseando-se nesse estudo e no fato de ocorrer o acúmulo de uma grande quantidade simultânea do herbicida por volatilização logo após a aplicação, a liberação lenta do Dicamba evitará a dispersão do herbicida sobre outras culturas, pois não se acumulará sobre a plantação e, conseqüentemente, não migrará para outros locais, evitando danos.

Portanto, a fim de liberar lentamente o Dicamba para evitar o acúmulo do mesmo sobre as plantações e regular sua disponibilidade, este trabalho utilizou uma matriz lamelar inorgânica, especificamente um hidroxissal lamelar de zinco, que pode proporcionar a liberação lenta de produtos, além de servir como micronutriente, pela disposição de zinco no solo. Somando-se a isso, como o Dicamba encontra-se intercalado entre as lamelas, acredita-se que isso possa diminuir a lixiviação do mesmo no solo (WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, 2004).

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Geral**

Obter nanohíbrido de liberação lenta para controle de pragas por meio da intercalação de Dicamba em hidroxissal lamelar de zinco.

### **2.2 Específicos**

- Sintetizar pelo método de co-precipitação o hidroxissal lamelar de zinco intercalado com Dicamba (HSL/Dicamba);
- Caracterizar o composto de intercalação utilizando técnicas de Difractometria de Raios X (XRD), Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Análise Termogravimétrica (TGA);
- Realizar estudo da cinética de liberação do volátil no composto intercalado.

### **3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

#### **3.1 Defensivos agrícolas e herbicidas**

A agricultura inicialmente restringia-se à produção do alimento em pequena escala, porém, o crescimento populacional exigiu o aumento da produtividade no campo. Para a produção em maior escala, segundo Jamis *et al.* (2011) citado por Silva e da Costa (2012), foram criadas algumas metodologias como mecanização, irrigação, capacitação da mão de obra e o desenvolvimento de plantas com resistências e defensivos agrícolas para o combate de pragas.

Os agrodefensivos são importantes combatentes destas pestes agrícolas e possuem a finalidade, segundo o Conselho Nacional de Pesquisa (National Research Council) (2000), de “prevenir, destruir, repelir ou inibir a ocorrência ou efeito de organismos vivos capazes de prejudicar as lavouras agrícolas” (E SILVA; DA COSTA, 2012).

Anteriormente, os defensivos agrícolas eram produzidos a partir de compostos inorgânicos de cobre, enxofre e mercúrio, muito utilizados como fungicidas no século XIX, e de produtos orgânicos de origem natural obtidos de plantas e flores, como o composto piretrina, extraído da flor de crisântemo e utilizado pelos chineses há 2000 anos, como inseticida (ALVES FILHO, 2002).

Depois da Segunda Guerra Mundial, estes defensivos agrícolas passaram a ser sintetizados e a incluir outros compostos ativos que auxiliam no controle ou extermínio de pragas da plantação (E SILVA; DA COSTA, 2012; FALLIS, 2013). Atualmente, os agrodefensivos são classificados como herbicidas, inseticidas, fungicidas, acaricidas, agentes biológicos de controle, defensivos a base de semioquímicos ou produtos domissanitários (E SILVA; DA COSTA, 2012).

Dentre as classificações de agrodefensivos, são de interesse neste trabalho os herbicidas. São classificados como não seletivos e seletivos, pré-emergente (com aplicação antes da germinação da cultura) ou pós-emergente (após sua germinação), pela atuação por contato ou sistêmico e pelo mecanismo de ação bioquímico da planta (E SILVA; DA COSTA, 2012).

Os herbicidas também contribuíram para a redução da necessidade de fazer a rotação de culturas, que acarretou no aumento da quantidade de alimentos produzidos, já que se pode cultivar no período em que não haveriam culturas na



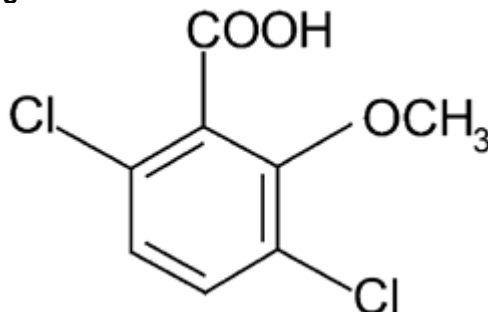
lavoura. Isso ocorre porque esse método auxilia na reposição de nutrientes e no controle de pragas da plantação e o uso de defensivos agrícolas permite que as mesmas sejam eliminadas e mais culturas sejam plantadas em tempo menor (DEGANI *et al.*, 2019). Além disso, os plantios de culturas se estenderam durante o ano, independentemente da estação de crescimento das plantas, e plantios direto e com cobertura morta, por exemplo, tornaram-se comuns, ocasionando o aumento da produção (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 2000).

### 3.1.1 Dicamba

O Dicamba (ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzoico) é considerado um herbicida de baixo custo, ecológico, não persistente nos solos e de pouca ou nenhuma toxicidade para a vida selvagem e os seres humanos. É utilizado pré ou pós-emergente por mais de 40 anos em plantações com ervas daninhas de folhas largas, com sobras de culturas em plantações de cereais e em áreas não agrícolas (BEHRENS *et al.*, 2007; GANIE; JHALA, 2017; WEEK; WANG; HERMAN, 2010).

Este herbicida, cuja estrutura molecular é apresentada na Figura 1, é considerado um ácido e pertence à classe dos herbicidas do ácido benzoico sendo quimicamente estável e, segundo Worthing e Hance (1991) citado por Carrizosa *et al* (2001), possui uma solubilidade de  $6,5\text{g}^{-1}$  a  $25^{\circ}\text{C}$  (CARRIZOSA *et al.*, 2001; GROSSMANN, 2009).

Figura 1 - Estrutura molecular do Dicamba



Fonte: Adaptado de Carrizosa *et al.* (2000)

Segundo a decisão de Elegibilidade de Registro (RED) para o Dicamba e Sais Associados publicado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos – (US EPA (2006), o Dicamba forma sais em solução aquosa e pode ser comercializado com diferentes formulações como, sal de dimetilamina (DMA), sal de sódio (NA), sal de isopropilamina (IPA), sal de diglicolamina (DGA) e sal de potássio (K).

O Dicamba é um herbicida de auxina que atua regulando no aumento da produção de hormônios nas plantas. Em pequena concentração, as auxinas sintéticas estabilizam o sistema de crescimento da planta, servindo como regulador de crescimento, porém, também são utilizados como herbicidas seletivos. Isso ocorre, pois em grande concentração, as auxinas causam uma perturbação no equilíbrio de hormônios naturais de crescimento da planta, ocorrendo duas fases: na primeira, verifica-se a estimulação da planta e seu crescimento anormal; e, na segunda, são característicos o aumento da raiz e da parte aérea da planta com intensificação de sua cor, redução da respiração, levando a necrose e a morte da planta, basicamente, por sua atuação intensa nos tecidos (GROSSMANN, 2009).

Também é considerado causador de acúmulo irregular de ácido indolacético (AIA), um hormônio componente do sistema regulador da planta que promove ativação ou inibição de processos biológicos celulares (BROWN *et al.*, 2009; ROMAN *et al.*, 2005). Segundo Roman *et al.* (2005), o AIA atua de forma multifuncional, como na indução de ativação e desativação celular, assim como na alongação celular .

O Dicamba é um herbicida utilizado antes ou após o início do plantio da soja para a eliminação de plantas que possam ser prejudiciais ao desenvolvimento da cultura semeada e o dano às pragas depende de sua concentração (RAMOS *et al.*, 2021). Sua eficácia depende, além das propriedades fitotóxicas - a fim de matar as ervas daninhas - da capacidade de se dissipar evitando acúmulo no ar sobre as lavouras. Por esse motivo, características do meio, como temperatura, velocidade do vento, umidade e inversão térmica, influenciam na aplicação efetiva do herbicida (BURNSIDE; LAVY, 1966).

Quando esses aspectos são combinados à volatilidade do Dicamba e ao acúmulo do mesmo sobre as plantações por sua rápida volatilização em grande quantidade, podem ocorrer desvios de nuvens do herbicida para outros locais que não possuem plantas preparadas biologicamente para resistir ao Dicamba, provocando danos às mesmas ou até mesmo eliminando-as. Segundo a RED para o Dicamba e

Sais Associados, foram relatados vários danos em relvas e plantações como sorgo, algodão, soja, milho e beterraba sacarina (US EPA, 2006).

Pesquisas apontam casos de herbicidas que causam problemas por causa da volatilização ou deriva sobre culturas sensíveis a eles e, até mesmo, em contaminações do solo (BEHRENS; LUESCHEN, 1979; WEEK; WANG; HERMAN, 2010). No estudo de disposição atmosférica realizado por Waite (2002), são comparados dados experimentais que demonstram taxa de deposição seca de 29 ng.m<sup>-1</sup> e velocidade de deposição de 1,24 cm.s<sup>-1</sup>.

Nos estudos de Burnside e Lavy (1966) é demonstrado que, além da deposição por volatilização, o Dicamba apresenta problemas às culturas quando nuvens provenientes da pulverização migram para outras plantações (BEHRENS; LUESCHEN, 1979; PERNAK *et al.*, 2020; WEEK; WANG; HERMAN, 2010).

Baur *et al.* (1973) citado por Behrens e Lueschen (1979) estudaram a temperatura de volatilização do Dicamba e relatou que 58% do herbicida foi volatilizado em um período de 4 hora a uma temperatura de 30°C. Ele é considerado por Zimdahl (2018) como um herbicida de média volatilidade com pressão de vapor de 10<sup>-5</sup> a 10<sup>-6</sup> mm Hg.

A contaminação do solo por Dicamba, segundo Burnside e Lavy (1966), não atinge o solo arenoso, porém, atinge o solo argiloso ocidental por 1 a 2 meses e o solo de lodo por um mês a 15°C, dissipando-se em um mês entre 25 e 35 °C. Os autores ainda ressaltam que a umidade do solo influencia na dissipação do Dicamba, sendo melhor em 80% de umidade do solo (BURNSIDE; LAVY, 1966). Além disso, Villaverde *et al.* (2008) demonstram que a taxa de degradação do Dicamba no solo depende do teor de argila do mesmo, sendo aumentada a taxa de sorção quando o teor de argila também aumenta.

Voos e Groffman (1997) documentaram que o Dicamba foi totalmente dissipado nos campos de milho e gramados domésticos estando presente até 80 dias em solos de pântanos e florestas de madeira de lei, mesmo possuindo maior biomassa microbiana. Esses resultados demonstram que diversos fatores físicos do solo podem determinar o que ocorrerá com os herbicidas no ambiente, já que estes podem superar os fatores biológicos como o tamanho da biomassa microbiana ativa (VOOS; GROFFMAN, 1997).

Segundo a US EPA (2006) a meia-vida do Dicamba no solo é de seis dias e o principal processo degradativo é o metabolismo aerado do solo, já sob condições anaeróbicas, o Dicamba, no solo, tem meia-vida de 141 dias.

Em ambiente aquático, por sua vez, não existem dados sobre seu metabolismo mas, segundo US EPA (2006), o Dicamba pode ser persistente em águas subterrâneas já que este ambiente possui condições anaeróbicas. Esses dados foram confirmados por Domagalski e Dubrovsky (1992), que identificaram  $0,01 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de Dicamba nas análises de água de lençóis freáticos no Vale de São Joaquim, Califórnia, Estados Unidos da América. Druse *et al.* (1989) citados por You, Zhao e Vance (2002) reportam ocorrência em águas superficiais e subterrâneas no estado americano de Wyoming. Este comportamento deve-se pelo comportamento aniônico do Dicamba na maioria dos valores de pH, altamente solúvel em água e possuir mais mobilidade em solos com menos cargas como os arenosos. Diante disso, altas concentrações de Dicamba no solo podem ser lixiviados e acumulados em reservatórios de água (CARRIZOSA *et al.*, 2001).

Hall (1994) registrou perdas de Dicamba por escoamento superficial de água do solo de  $0,01$  a  $4,6 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}$  em lavouras convencionais e  $0,01$  a  $0,7 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}$  em lavouras de plantio direto, sendo associadas ao número de eventos de lixiviação relacionados à distribuição de chuva próxima à data de pulverização do herbicida.

Apesar de se concentrar facilmente na água, a EPA afirma que os níveis de resíduos de Dicamba expostos a todos os subgrupos da população é bem abaixo de níveis preocupantes (US EPA, 2006)

Mesmo não sendo carcinogênico, como afirma RED para o Dicamba e sais associados, deve-se ter cuidado no manejo e utilização do mesmo para que não acabem causando intoxicações por ingestão ou contato por soluções concentradas, cujos sinais incluem vômito, dificuldade respiratória, cianose, depressão, perda de apetite, perda de peso, incontinência e fraqueza / exaustão muscular subsequente a espasmos musculares (miotonia) (HARP, 2010; US EPA, 2006).

Atualmente, no Brasil, o sal do Dicamba é comercializado pela BASF® e possui outros componentes em sua formulação, recebendo o nome de Atectra®. Verifica-se que o problema de volatilização e de migração às outras culturas pode perdurar e como não há o controle de sua dispersão no ar, alternativas devem ser criadas para solucionar o problema de migração do Dicamba para outras áreas, por

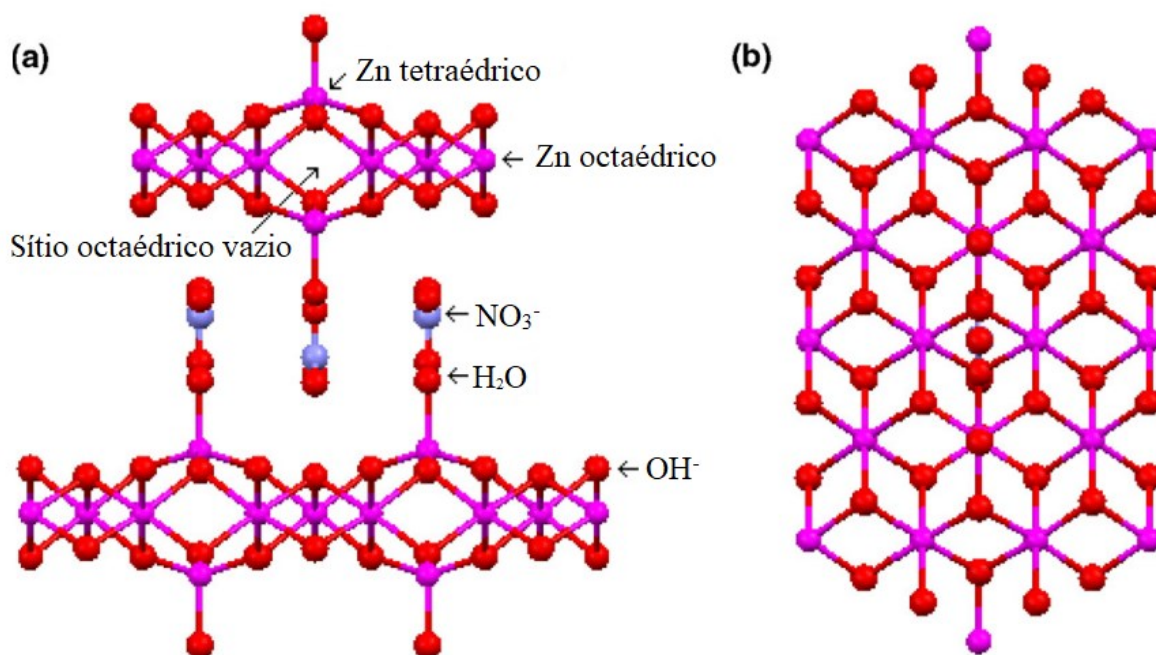
exemplo, a utilização de compostos lamelares inorgânicos que podem conferir a liberação lenta desse herbicida.

### 3.2 Compostos Lamelares e Hidroxissais Lamelares

Os compostos lamelares são materiais cristalinos construídos por lamelas que interagem por forças fracas. Uma das várias classes de compostos lamelares é a dos hidroxissais lamelares, cuja fórmula geral é representada como  $M^{+2}(OH)_{2-x}(A^{-n})_{x/n} \cdot yH_2O$ , tendo como principais exemplos a hidrozincita ( $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ ), hidroxinitrato de zinco hidratado ( $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ) e hidroxiacetato de cobre hidratado ( $Cu_2(OH)_3CH_3COOH \cdot 2H_2O$ ) (ARIZAGA; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2007; MARANGONI; RAMOS; WYPYCH, 2009; WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, 2004).

A Figura 2 apresenta a estrutura do hidroxissal lamelar de zinco formadas por zincos octaédricos e tetraédricos ligados a hidroxilas intercaladas com um ânion, neste caso o nitrato (ARIZAGA; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2007).

Figura 2 - Esquema de um Hidroxissal lamelar: (a) Visão lateral; (b) Visão superior da lamela



Fonte: Adaptado de Arizaga; Satyanarayana; Wypych (2007)

Os compostos lamelares são capazes de intercalar moléculas inorgânicas ou orgânicas de características neutras ou iônicas entre lamelas (NEWMAN; JONES,

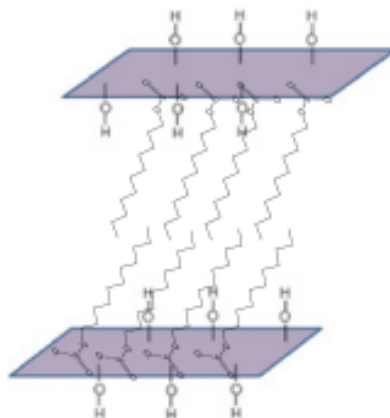
1999). O hidroxinitrato de zinco é um trocador aniônico, caracterizado como ideal para a intercalação, pois o íon nitrato tem grande volume, em relação a outros ânions inorgânicos, facilitando a troca iônica (WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, 2004).

### 3.2.1 Intercalação em compostos lamelares e o método de co-precipitação

A intercalação consiste na inserção de um átomo, molécula ou íon nos espaços interlamelares. Esses compostos manterão sua integridade estrutural e realizarão a intercalação expandindo ou contraindo o espaço lamelar dependendo do seu tamanho, como observado no exemplo da Figura 3 onde hidroxissal lamelar de zinco é intercalado com dodecilsulfato (KRYSZEWSKI, 2000; RUAN *et al.*, 2013).

Um método muito utilizado para intercalar compostos é a co-precipitação a pH controlado, sendo essa de baixo custo e simples, podendo-se controlar tamanhos das partículas e crescimento durante a síntese (GHARIBSHAHIAN; JAFAR TAFERSHI; FAZLI, 2018).

**Figura 3 - Esquema de empacotamento e reorientação de moléculas intercaladas em matriz lamelar de zinco**



**Fonte: Adaptado de Ruan *et al.* (2013)**

Esse método consiste em adicionar uma solução de um sal contendo o cátion do metal que formará o composto lamelar, a uma solução contendo o sal com ânion a ser intercalado, formando o composto lamelar com pureza de fase e boa organização estrutural (RAHMANI *et al.*, 2018).

Neste método o sólido permanece sob agitação por 24 horas, posteriormente separado por centrifugação com etapas de lavagem para possibilitar a remoção de resíduos e sendo, finalmente, seco (GHARIBSHAHIAN; JAFAR TAFERSHI; FAZLI, 2018; YOU; ZHAO; VANCE, 2002).

Apesar de ser simples, a natureza dos cátions e ânions, a temperatura utilizada e controle de atmosfera, quando necessários, e principalmente o pH devem ser estudados previamente. Isso porque, esses fatores podem influenciar na formação de outros compostos não desejados, como o caso da formação do óxido metálico quando excedido a alcalinidade da solução (ARIZAGA; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2007; DA SILVA *et al.*, 2013).

### 3.2.2 Compostos lamelares e agrodefensivos

São encontrados estudos sobre a adsorção do Dicamba em compostos lamelares para auxiliar na diminuição da mobilização do herbicida, auxiliar em sua degradação e evitar a lixiviação do mesmo, já que este pode ser persistente em reservatórios aquáticos. Um exemplo da utilização desses compostos para a adsorção do Dicamba nas lavouras é o estudo de Azejjel (2009) que demonstrou que os minerais bentonita natural e argila não dilatável de Marrocos são adequados como sorventes do Dicamba.

Zhao *et al.* (1996) utilizou brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA) e esmectitas trocadas por dioctedecildimetilamônio (DODMA) como adsorventes de Dicamba. Carrizosa (2001) demonstrou que argila organofílica (OCI) também é um bom agente imobilizador deste herbicida no solo. Carringer (1975) estudou sua adsorção em montmorilonita. E You (2002) comprovou a adsorção de Dicamba em hidróxidos duplos lamelares.

Pesquisas sobre a intercalação de agrodefensivo em matrizes lamelares com objetivo de obtenção de liberador lento para controle de pragas estão em desenvolvimento (NOLAN *et al.*, 1984). Como é o caso do estudo já citado anteriormente de Ahmad *et al.* (2015) que intercalou o ácido hexanóico e obteve um liberador lento para o controle de insetos em lavouras.

Verificam-se resultados positivos quanto à utilização hidroxissais lamelares que podem assumir comportamento de liberadores lentos, diminuindo a chance de

problemas causados por sua liberação rápida. Exemplo disso é a pesquisa de Liu, Zhang and Zhang (2015) que adsolubilizaram o clorpirifó – um inseticida organofosforado tóxico comumente utilizado em residências para eliminação de insetos – e relataram que sua adsolubilização poderia ser utilizada como uma nova formulação de pesticida (LIU; ZHANG; ZHANG, 2015; NOLAN *et al.*, 1984).

Existem ainda, estudos sobre a formação de liberadores lentos em hidróxidos duplos lamelares como Hussein (2005) intercalou por troca iônica o 2,4-diclorofenoxiacetato (2,4-D), um herbicida, e obteve um nanohíbridos com liberação lenta; Cardoso (2006) intercalou os herbicidas aniônicos 2,4-D, MCPA e picloram usando metodologias de síntese direta, regeneração e troca iônica e obteve liberadores lentos; e Hussein (2012) que intercalou 4-(2,4-diclorofenoxi) butirato (DPBA) e 2-(3-clorofenoxi) propionato (CPPA) formando um liberador lento.

Apesar de existirem pesquisas sobre a adsorção do Dicamba em compostos lamelares, nenhum estudo utiliza compostos lamelares com a intenção de auxiliar, além da imobilização do Dicamba, na aplicação do mesmo como herbicida com liberação lenta.



## 4. METODOLOGIA

Os reagentes e solventes utilizados nas reações de co-precipitação e adsorubilização são de grau comercial ou analítico e foram utilizados sem tratamento prévio, sendo esses, nitrato de zinco (Dinamica – PA 96%); Dicamba (Atectra<sup>®</sup>, Basf<sup>®</sup>); hidróxido de sódio (Dinamica – PA 98%); e álcool etílico (ACS Científica 99,8%).

As sínteses dos compostos de intercalação utilizaram o método de co-precipitação, descrito por Marangoni *et al.* (2009). Todas as sínteses foram desenvolvidas no Laboratório de Materiais e Fenômenos de Interface (LaMaFI), na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Medianeira.

As análises dos materiais obtidos foram realizadas em laboratórios da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) e no laboratório parceiro da Universidade Federal da Integração Latino-Americana – UNILA.

### 4.1 Síntese do hidroxissal lamelar de zinco intercalado com Dicamba

Em 0,05 mol de Dicamba, material proveniente do Atectra<sup>®</sup>, foi adicionado NaOH (0,05 mol) até atingir pH 8,50 para desprotonação da molécula. Posteriormente é adicionado 0,002 mol de nitrato de zinco ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) em solução aquosa e a síntese é realizada entre pH 6,5 e 7,00 com correção pela adição de hidróxido de sódio (NaOH) 1,00 mol.L<sup>-1</sup>. Ao fim da síntese o pH é ajusta a 7,00.

A solução aquosa permaneceu sob agitação por 24 h, posteriormente, foi centrifugada a 5000 rpm e lavada com água destilada 9 vezes para retirada do excesso de Dicamba. A amostra foi seca em temperatura ambiente durante 24 h, sendo, por fim, denominada HSL/Dicamba.

Foram realizadas duas sínteses com a mesma metodologia a fim de verificar sua reprodutibilidade. Sendo assim, a primeira síntese foi realizada em menor quantidade (0,05 mol de Dicamba) e recebeu, ao fim do processo, a nomenclatura de HSL/Dicamba\* e a segunda síntese partindo de 0,36 mol de Dicamba, nomeada HSL/Dicamba que foi utilizada para caracterização.

## 4.2 Síntese do hidroxinitrato de zinco

A síntese do hidroxinitrato de zinco (HNZ) foi realizada pela precipitação alcalina de 0,02 mol de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ocorrendo pela adição de  $\text{NaOH}$   $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$  na solução aquosa de nitrato de zinco até pH aproximado a 7,00. Após 24 h em agitação magnética, a solução foi centrifugada a 5000 rpm e o sólido seco em estufa a  $40^\circ\text{C}$ .

## 4.3 Caracterização das amostras

Os sólidos de intercalação foram caracterizados pelos métodos de difratometria de raios X (XRD), espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e por estudos cinéticos de ensaio de liberação.

As análises de difratometrias de raios X foram realizadas pelo difratômetro Empyrean com fonte de radiação de  $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ , a 30 mA e 40 kV com ângulo de  $3$  a  $50^\circ$ .

As medidas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), foram realizadas pelo equipamento Perkin Elmer, modelo FTIR Spectrometer Frontier, com 34 acessório de refletância total atenuada (ATR), empregando um cristal de seleneto de zinco ( $\text{ZnSe}$ ), com acumulação de 8 varreduras, com resolução  $4 \text{ cm}^{-1}$  na faixa de  $4000$  a  $600 \text{ cm}^{-1}$ .

As Análises Termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um equipamento da marca Perkin Elmer, modelo STA 6000 Thermal-Analyzer, usando cadinhos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de  $150 \mu\text{L}$ , utilizando, para cada análise, 5 a 8 mg de amostra. Para quantificação do Dicamba por TGA, utilizou-se a metodologia de fluxo de oxigênio de  $20 \text{ mL.min}^{-1}$ , velocidade de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$  e medida entre  $40$  e  $700^\circ\text{C}$ .

#### 4.4 Estudos cinéticos de ensaio de liberação

As análises de espectroscopia na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis) foram realizadas no equipamento da Perkin Elmer, modelo Lambda XLS, de feixe simples, utilizando cubeta de quartzo e varredura do espectro de 200 nm a 800 nm.

Para análise do comportamento do Dicamba puro em água foi realizada uma curva de concentração de Dicamba em função do tempo em que 2,56 mmol de Dicamba foram adicionados a 50,00 mL de água ultrapura, mantidos em pH neutro e temperatura de 40°C. Alíquotas da solução foram retiradas para leitura de absorvância da solução em 276 nm no espectrofotômetro.

O comportamento de liberação do Dicamba pode ser observado a partir do estudo cinético de liberação que simula um acondicionamento em condições genéricas, utilizando solventes em meio fechado com temperatura controlada próxima a temperatura ambiente e pH próximo a neutralidade. Para o estudo cinético do Dicamba utilizou-se água ultrapura como solvente com pH 7,0 e estufa a 25°C.

Foram analisados 3,00 mg de sólido em 50,00 mL de solvente (água ultrapura), como proposto por Ahmad *et al.* (2015), do qual foram retiradas periodicamente alíquotas para leitura de espectroscopia na região ultravioleta e visível, utilizando a banda característica dos compostos do Dicamba em 276 nm.

As leituras da absorvância dos compostos em estudo foram comparadas a curva de calibração do Dicamba previamente construída com Atectra®, para cálculo de sua concentração no meio e construção da curva de liberação. Foi preparada uma solução de 0,133 mol.L<sup>-1</sup> de Dicamba. Desta solução foram preparadas seis alíquotas diferentes foram coletadas para obter a curva de calibração com concentrações entre 0,007 e 0,133 mol.L<sup>-1</sup>. As soluções foram lidas pelo espectrofotômetro de UV-Vis em 276 nm com cubetas de quartzo, de caminho óptico de 1 cm.

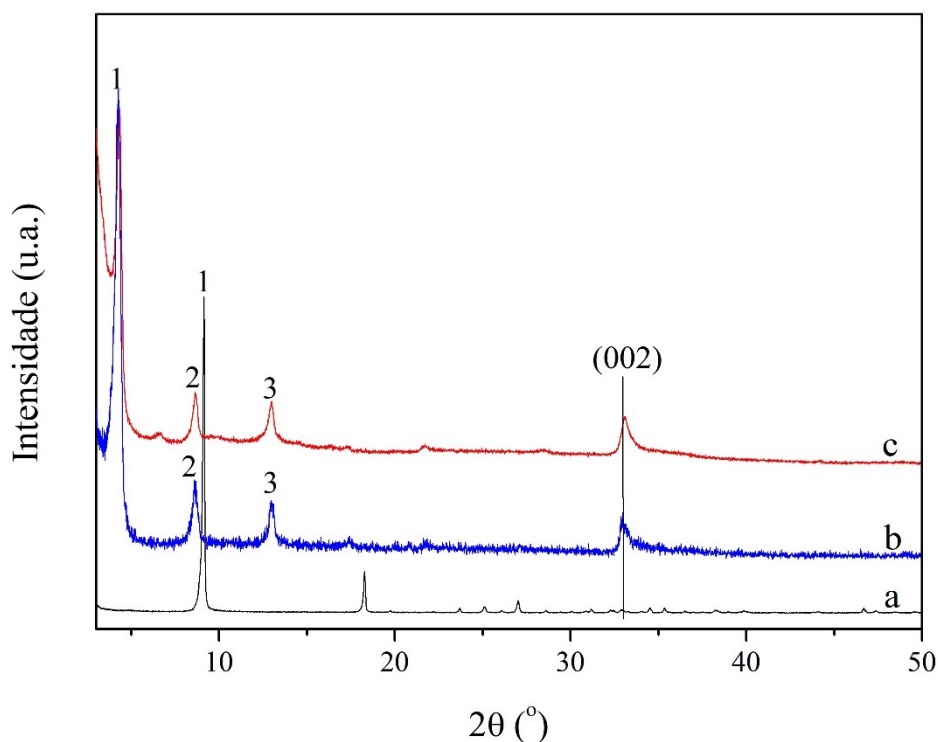
Os dados da curva de liberação foram ajustados utilizando os modelos cinéticos de Bhaskar, difusão parabólica, Elovich e Freundlich, em que  $M_t/M_i$  indica a fração de Dicamba liberado, além de suas constantes.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização do sólido

Para a comprovação de intercalação do Dicamba no hidroxissal lamelar de zinco, foram realizadas análises de difratometria de raios X para os compostos, hidroxinitrato de zinco (HNZ) (Figura 4-a) e dos produtos provenientes das duas sínteses da intercalação do Dicamba em hidroxissal lamelar de zinco, a primeira em menor quantidade, denominada de HSL/Dicamba\* (Figura 4-b) e a segunda em maior quantidade, denominada HSL/Dicamba (Figura 4-c).

Figura 4 - Análise por Difratometria de Raios X dos compostos HNZ (a), HSL/Dicamba\* (b) e HSL/Dicamba (c)



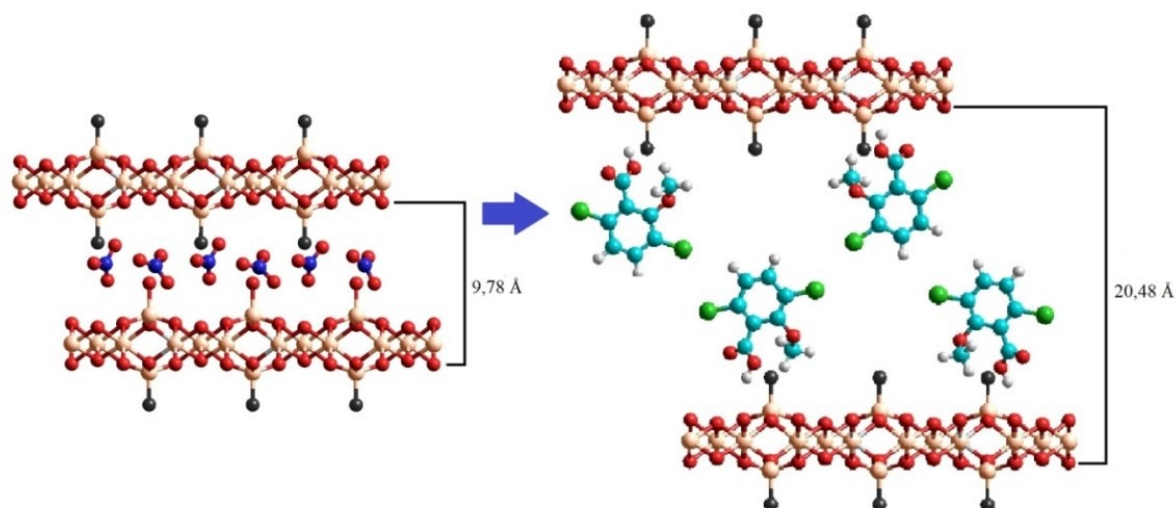
Fonte: Autoria própria (2021)

Por meio dos difratogramas (Figura 4) pode-se evidenciar a formação da estrutura da lamela do hidroxinitrato de zinco nos dois compostos de intercalação do Dicamba pelo pico (002) em aproximadamente 33° também identificado na ficha 24-1460 do Comitê Conjunto de Padrões de Difração em Pó (JCPDS) (CURSINO; GARDOLINSKI; WYPYCH, 2010; LEE; CHOI; KIM, 2010). Identificou-se, também, a partir dos difratogramas de intercalação do Dicamba a alta cristalinidade e ordem de

repetição lamelar (picos 1, 2, e 3) em ambos compostos. Ademais, pode-se verificar a replicabilidade da intercalação do Dicamba na matriz lamelar já que as duas sínteses de intercalação apresentaram o mesmo padrão de difração.

Para comprovar a intercalação do Dicamba no hidroxissal lamelar de zinco, a síntese do hidroxinitrato de zinco (HNZ) foi realizada. Como resultado da análise difratograma (Figura 4-a) tem-se que sua distância basal, calculada pela Lei de Bragg, foi de 9,78 Å. Ao comparar a distância do HNZ com o HSL/Dicamba (Figura 4-b,c), observa-se um aumento de 10,70 Å na distância basal, passando a 20,48 Å (Figura 5).

**Figura 5 - Representação das estruturas de hidroxinitrato de zinco (a) e de hidroxissal lamelar de zinco intercalado com Dicamba (b)**

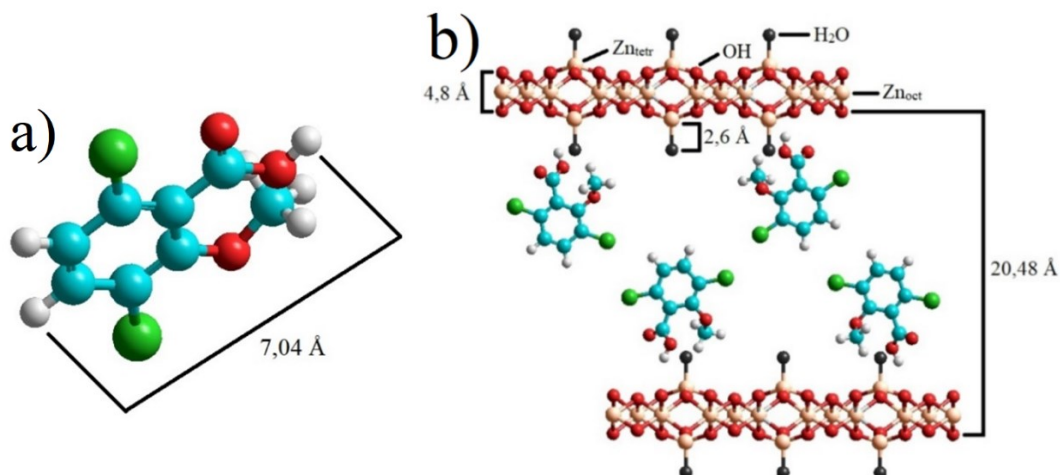


Fonte: Autoria própria (2021)

Na Figura 6-a, observa-se o tamanho do Dicamba de 7,04 Å, tamanho estimado pelo programa Hyperchem. Ao ser intercalada, a estrutura do hidroxissal passa a ter o tamanho da estrutura lamelar de zinco octaédricos ligados a hidroxilas (4,8 Å) mais duas vezes o tamanho correspondente a zinco tetraédricos (2,6 Å), além do valor correspondente a uma bicamada de Dicamba (14,08 Å), como demonstrado na Figura 6-b.

Para auxiliar na comprovação da intercalação do Dicamba, foram realizados espectros vibracionais na região do infravermelho (Figura 7) do HNZ (a), Dicamba (b) e HSL/Dicamba (c).

**Figura 6 - Representação das dimensões da molécula do Dicamba (a) e da estrutura lamelar após intercalação do ânion Dicamba (b)**



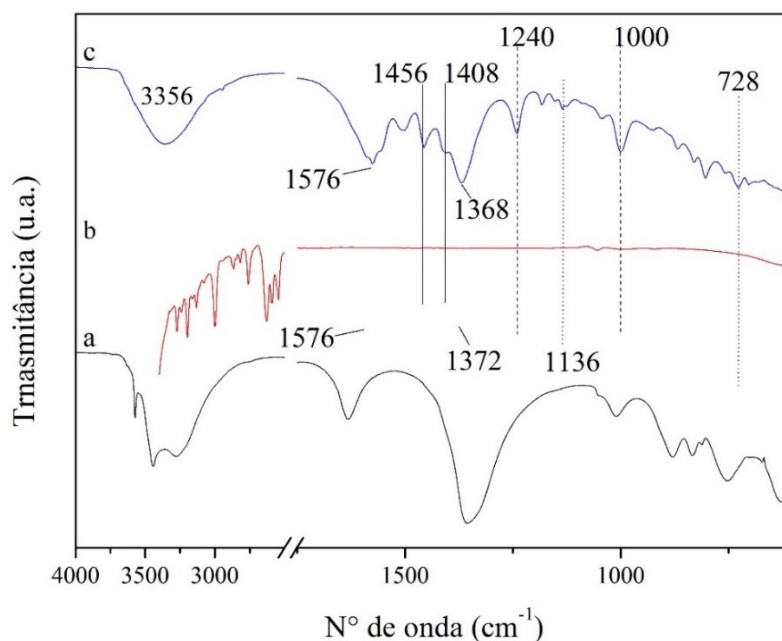
Fonte: Autoria própria (2021)

Corroborando com os resultados da análise dos difratogramas, os espectros vibracionais na região do infravermelho evidenciam a presença do Dicamba no produto de intercalação (Figura 7-c) pelas bandas correspondentes às ligações C=C do anel aromático do Dicamba em  $1456\text{ cm}^{-1}$  e  $1408\text{ cm}^{-1}$ , assim como a banda de estiramento angular de  $\text{CH}_2$  em  $728\text{ cm}^{-1}$  (ZHAO; JAYNES; VANCE, 1996; PAIVA *et al.*, 2015). Além disso, duas bandas da ligação C-O-C do éter fenil alquílico em  $1240\text{ cm}^{-1}$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  e uma banda característica das ligações de carbono-oxigênio em  $1136\text{ cm}^{-1}$ , também estão presentes no espectro tanto do Dicamba puro, quanto intercalado (NAKAMOTO, 2009; PAIVA *et al.*, 2015; ZHAO; JAYNES; VANCE, 1996).

Observa-se também, a banda correspondente a estiramento assimétrico ( $\nu_a$ ) em  $1576\text{ cm}^{-1}$  que, segundo ZHAO (1996), pode corresponder ao carboxilato do Dicamba interagindo por atração eletrostática a lamela. Além disso, verifica-se bandas de estiramento simétrico ( $\nu_s$ ) do mesmo íon em  $1368\text{ cm}^{-1}$ , como proposto por Wan (2021).

Partindo da diferença entre a separação das duas bandas ( $\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$ ) e da comparação entre  $\Delta\nu$  do sal do herbicida e do composto lamelar, avalia-se a forma de coordenação do ânion com o metal da lamela (NAKAMOTO, 2009).

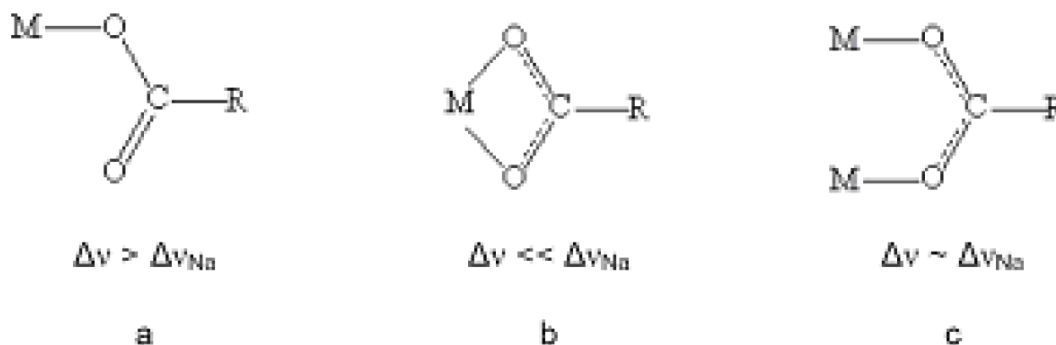
**Figura 7 - Espectros vibracionais na região do infravermelho do HNZ (a), Dicamba (b) e HSL/Dicamba (c)**



Fonte: Autoria própria (2021)

Dessa forma, configura-se a coordenação do ânion com o centro metálico como monodentado (Figura 8-a), bidentado quelato (Figura 8-b) ou em ponte (Figura 8-c).

Figura 8 - Representação da coordenação monodentada (a), bidentada quelato (b) e em ponte (c)



Fonte: Nakamoto (1986).

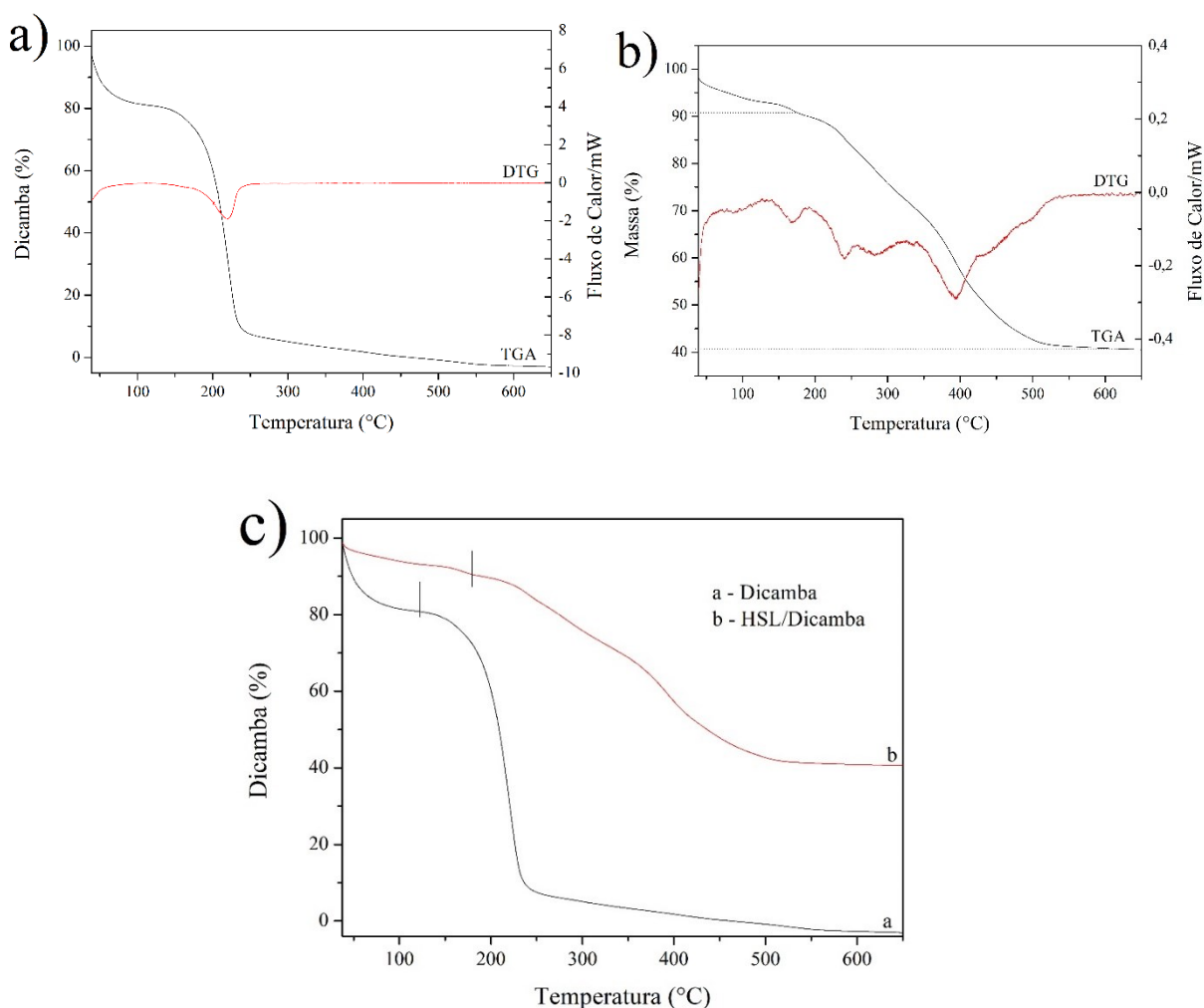
Neste caso, a variação das frequências dos estiramentos simétricos e assimétricos, para o HSL/Dicamba ( $\Delta v = 208 \text{ cm}^{-1}$ ) e o Dicamba puro ( $\Delta v_{Na} = 204 \text{ cm}^{-1}$ ) possuem valores aproximados indicando ligação em ponte entre o ânion e o centro metálico. As ligações do ânion com a lamela podem apresentar diferentes propriedades para a liberação da molécula, já que esta pode possuir maior ou menor estabilidade. No caso da ligação em ponte, a ligação é realizada com dois metais

distintos favorecendo uma maior estabilidade para a ligação com a molécula intercalada, podendo favorecer uma liberação mais lenta do herbicida.

Para confirmar a manutenção da estrutura da matriz lamelar, observa-se na Figura 7-c uma banda fraca do estiramento simétrico e assimétrico de ligações O-H entre  $3714\text{-}2837\text{ cm}^{-1}$  (NAKAMOTO, 2009; PAIVA *et al.*, 2015)

Nas análises termogravimétricas do sólido com a termogravimetria derivada (DTG) (Figura 9), a temperatura inicial de degradação do Dicamba intercalado no hidroxissal lamelar de zinco foi de  $169,21^\circ\text{C}$ , temperatura maior quando comparada à temperatura de degradação do Dicamba puro, de  $122,33^\circ\text{C}$ . Esse resultado comprova que a intercalação do Dicamba no composto lamelar garantiu aumento de estabilidade térmica ao herbicida de auxina.

**Figura 9 - Análise térmica do Dicamba (a), do HSL/Dicamba (b) e comparação entre as análises térmicas (c)**



Fonte: Autoria própria (2021)



A partir da análise termogravimétrica (TGA) do HSL/Dicamba e da termogravimetria derivada (DTG) (Figura 9-c) foi possível também realizar a estimativa da quantidade de Dicamba no sólido de intercalação, a qual utilizou a porcentagem de sólido sem água de hidratação e a porcentagem final de óxido de zinco, considerando a fórmula geral lamelar de  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_{2-x}(Dicamba)_x \cdot nH_2O$ .

Pressupondo que restaram 5 mols de óxido de zinco (ZnO) no fim da TGA para cada mol de HNZ, calcula-se a quantidade de matéria orgânica e desidroxilação das lamelas perdidas na queima do material. Considerando a porcentagem de sólido correspondente ao início da degradação do sólido desidratado em 179,63°C como 92,37% e a porcentagem de ZnO como 41,41% estimou-se que a fórmula do composto de intercalação do Dicamba em hidroxissal lamelar de zinco é  $Zn_5(OH)_8(Dicamba)_{2.4,14}H_2O$  e massa molar igual a 979,86 g.mol<sup>-1</sup>.

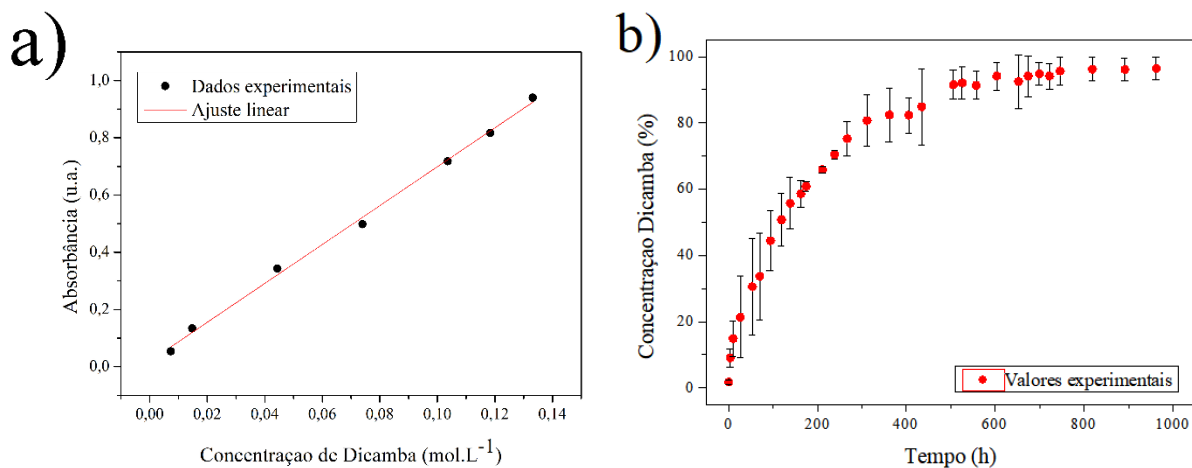
## 5.2 Estudo de Liberação

O experimento em duplicata com Dicamba puro em solução aquosa indicou que mesmo a 40°C a concentração de Dicamba em solução aquosa manteve-se constante por 400 h, ou seja, não houve perda por volatilização. Considerou-se, portanto, que na liberação do Dicamba intercalado no hidroxissal lamelar de zinco também não houve perda do herbicida por volatilização.

Para a caracterização da liberação do Dicamba intercalado no hidroxissal lamelar de zinco, foi utilizada uma adaptação de metodologias de análise de sólidos com liberação lenta, como dos HDLs e microcápsulas (AHMAD et al., 2015). A Figura 10 apresenta curva de calibração para quantificação do Dicamba utilizada, que apresentou  $r^2 = 0,99$  para o ajuste linear e a curva de liberação do volátil contido no sólido com valores médios e respectivos desvios padrões obtidos em duplicata experimentais.

Observou-se que a liberação de Dicamba foi mais efetiva em até 506 h (21 dias e 2 horas) com percentual de 89,57% de todo o Dicamba e posteriormente iniciando estabilização até 961 h (40 dias e 1 hora) liberando, neste período, 94,36% do Dicamba presente no composto lamelar.

**Figura 10 - Curva de Calibração para quantificação do Dicamba (a) e Curva de Liberação do Dicamba em HSL/Dicamba (b)**



Fonte: Autoria própria (2021)

Os resultados, portanto, indicam que a intercalação do Dicamba no hidroxissal lamelar de zinco forma um liberador lento do herbicida de auxina, já que comprova a liberação de 94,36% do Dicamba do sólido em uma curva tênue de 40 dias de experimento.

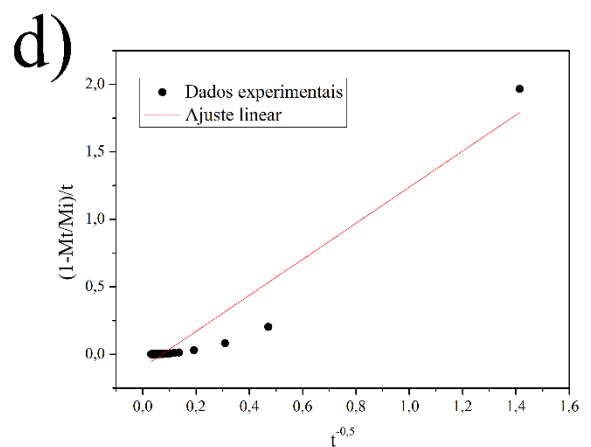
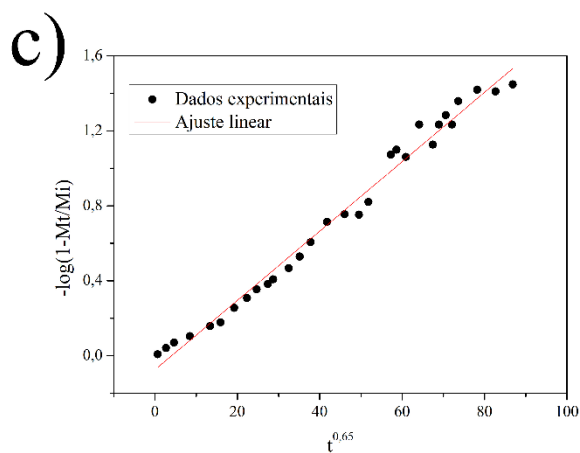
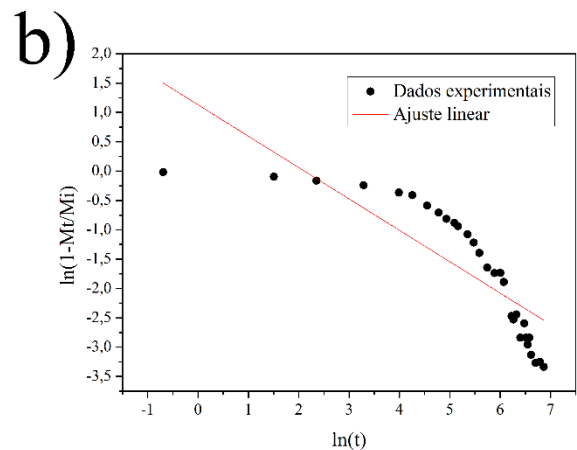
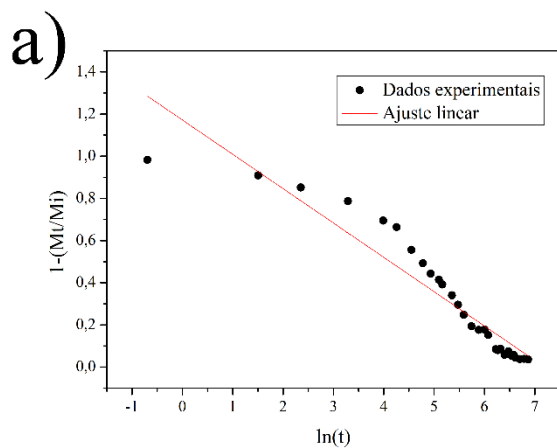
Os dados da curva de liberação foram ajustados (Figura 11) utilizando o modelo cinético de Elovich, Freundlich, Bhaskar e Difusão Parabólica (Tabela 1), em que  $Mt/M_i$  indica a fração de Dicamba liberado, com as respectivas constantes.

Tabela 1 – Parâmetros cinéticos obtidos para liberação de Dicamba do hidroxissal lamelar de zinco

Modelo Cinético	Equação
Elovich	$1 - \frac{Mt}{M_i} = a \ln(t) + b$
a	1,1716
b	-0,1628
r <sup>2</sup>	0,6803
Freundlich	$\ln\left(1 - \frac{Mt}{M_i}\right) = \ln(k) + a \ln(t)$
k	3,0978
a	-0,5348
r <sup>2</sup>	0,8945
Bhaskar	$\log\left(1 - \frac{Mt}{M_i}\right) = -kt^{0,65}$
k	0,0185
r <sup>2</sup>	0,9855
Difusão Parabólica	$\frac{1 - \frac{Mt}{M_i}}{t} = k_d t^{-0,5} + a$
k <sub>d</sub>	1,3357
a	-0,0978
r <sup>2</sup>	0,9305

Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 11 – Modelo de cinética de Elovich (a), Freundlich (b), Bhaskar (c) e Difusão Parabólica (d) para liberação de Dicamba do HSL/Dicamba



Fonte: Autoria própria (2021)

A partir do ajuste linear destes modelos, verificou-se que o melhor modelo que se adequou à liberação do Dicamba em água foi o de Bhaskar com coeficiente linear  $r^2 = 0,98$  e constante de velocidade  $k = 0,0185 \text{ mol.s}^{-1}$ , mostrando-se adequado para representação da cinética de liberação do Dicamba intercalado em hidroxissal lamelar de zinco, sugerindo que a difusão do processo é dada por via de difusão intrapartícula (BHASKAR *et al.*, 1986).

## 6. CONCLUSÕES

A intercalação do Dicamba no hidroxissal lamelar de zinco foi comprovada pela distância basal calculada pela Lei de Bragg, a qual resultou em 20,48 Å correspondendo ao tamanho da lamela mais uma bicamada do herbicida. Os difratogramas de raios X evidenciam alta cristalinidade e ordem de repetição lamelar, também comprovaram que houve a manutenção da estrutura da lamela do hidroxinitrato de zinco, visto que está presente o pico não-basal (002). É possível observar a reprodutibilidade da metodologia pela comparação dos difratogramas das duas sínteses.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho corroboram com os resultados obtidos pela difratometria de raios X, já que as bandas de C=C, CH<sub>2</sub>, C-O-C e COO<sup>-</sup> do Dicamba podem ser observadas também no espectro do produto de intercalação do herbicida, ademais da presença da banda de hidroxila das lamelas.

A partir da comparação das variações dos números de ondas das bandas de estiramento simétrico e assimétrico do íon carboxilato do sal com o sólido de intercalação foi possível identificar que este é ligado em ponte com os íons metálicos das lamelas do composto.

As análises de termogravimetria auxiliaram na identificação do aumento de estabilidade do Dicamba quando intercalado, já que este apresentou temperatura inicial de degradação de 169,21°C, sendo esta 46,88°C a mais do que a temperatura inicial de degradação do Dicamba puro.

A partir da análise termogravimétrica também foi possível estimar a fórmula geral do composto, sendo esta Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>(Dicamba)<sub>2.4</sub>.14H<sub>2</sub>O, e sua massa molar de 979,86g.mol<sup>-1</sup>.

No estudo cinético em solução aquosa baseada em uma curva de calibração, observou-se liberação significativa de Dicamba até 21 dias com percentual de liberação de 89,57% do total calculado e estabilizando até 40 dias liberando, neste período, 94,36% do Dicamba presente no composto lamelar. Este resultado foi ajustado pelo modelo cinético de Bhaskar ( $r^2 = 0,98553$ ) que indicou difusão por intrapartícula.

Esses dados corroboram para a conclusão de que a intercalação do Dicamba em hidroxissal lamelar de zinco produziu um sólido para aplicação como herbicida de liberação lenta.

Estudos de aplicação deverão ser realizados para verificação da eficácia do sólido de intercalação do Dicamba em hidroxissal lamelar de zinco como herbicida de incorporação no processo de calagem, assim como tanto da sua imobilização para evitar solubilização na água seguida por lixiviação, quanto do valor nutricional adicional ao solo pela disponibilização de zinco.

## REFERÊNCIAS

- AHMAD, R. et al. Evaluation of Controlled-Release Property and Phytotoxicity Effect of Insect Pheromone Zinc-Layered Hydroxide Nanohybrid Intercalated with Hexenoic Acid. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 63, p. 10893–10902, 2015.
- ALVES FILHO, J. P. **Uso de agrotóxicos no Brasil: controle social e interesses corporativos**. São Paulo: Annablume, 2002.
- ARIZAGA, G. G. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications. **Solid State Ionics**, v. 178, n.15–18, p. 1143–1162, 2007.
- AZEJJEL, H. et al. Natural and modified clays from Morocco as sorbents of ionizable herbicides in aqueous medium. **Desalination**, v. 249, n. 3, p. 1151–1158, 2009.
- BEHRENS, M. R. et al. Dicamba resistance: Enlarging and preserving biotechnology-based weed management strategies. **Science**, v. 316, n. 5828, p. 1185–1188, 2007.
- BEHRENS, R.; LUESCHEN, W. E. Dicamba Volatility. **Weed Science**, v. 27, n. 5, 1979.
- BHASKAR, R. et al. Novel method to evaluate diffusion controlled release of drug from resinate. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 28, n. 1, p. 59–66, 1986.
- BROWN, L. R. et al. Soybean response to simulated dicamba/diflufenzopyr drift followed by postemergence herbicides. **Crop Protection**, v. 28, n. 6, p. 539–542, 2009.
- BURNSIDE, O. C.; LAVY, T. L. Dissipation of Dicamba. **Weeds**, v. 14, n. 3, p. 211, 1966.
- CARDOSO, L. P. et al. Layered double hydroxides as supports for the slow release of acid herbicides. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 16, p. 5968–5975, 2006.
- CARRINGER, R. D.; WEBER, J. B.; MONACO, T. J. Adsorption-Desorption of Selected Pesticides by Organic Matter and Montmorillonite. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 23, n. 3, p. 568–572, 1975.
- CARRIZOSA, M. J. et al. Dicamba adsorption - Desorption on organoclays. **Applied Clay Science**, v. 18, n. 5–6, p. 223–231, 2001.
- CURSINO, A. C. T.; GARDOLINSKI, J. E. F. DA C.; WYPYCH, F. Intercalation of anionic organic ultraviolet ray absorbers into layered zinc hydroxide nitrate. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 347, n. 1, p. 49–55, 2010.
- DA SILVA, M. L. N. et al. Poly(vinyl alcohol) composites containing layered hydroxide salts, intercalated with anionic azo dyes (tropaeolin 0 and tropaeolin 0). **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 2, p. 248–256, 2013.
- DEGANI, E. et al. Crop rotations in a climate change scenario: short-term effects of

crop diversity on resilience and ecosystem service provision under drought. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 285, n. July, p. 106625, 2019.

DOMAGALSKI, J. L.; DUBROVSKY, N. M. Pesticide residues in ground water of the San Joaquin Valley, California. **Journal of Hydrology**, v. 130, n. 1–4, p. 299–338, 1992.

E SILVA, M. F. DE O.; DA COSTA, L. M. **A indústria de defensivos agrícolas**. Rio de Janeiro: BNDES Setorial, 2012.

FALLIS, A. . **Pest Management and Food Production: Looking to the Future**. Washington: International Food Policy Research Institute, 2013.

GANIE, Z. A.; JHALA, A. J. Interaction of 2,4-D or dicamba with glufosinate for control of glyphosate-resistant giant ragweed (*Ambrosia trifida* L.) in glufosinate-resistant maize (*zea mays* L.). **Frontiers in Plant Science**, v. 8, n. July, p. 1–10, 2017.

GHARIBSHAHIAN, E.; JAFAR TAFERSHI, M.; FAZLI, M. Effects of solution concentration and capping agents on the properties of potassium titanyl phosphate nanoparticles synthesized using a co-precipitation method. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 116, p. 241–249, 2018.

GOULART, H. F. et al. Feromônios : Uma Alternativa Verde para o Manejo Integrado de Pragas. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1205–1224, 2015.

GROSSMANN, K. Auxin herbicides: Current status of mechanism and mode of action. **Pest Management Science**, v. 66, n. 2, p. 113–120, 2009.

HALL, J. K.; MUMMA, R. O. Dicamba mobility in conventionally tilled and non-tilled soil. **Soil and Tillage Research**, v. 30, n. 1, p. 3–17, 1994.

HARP, P. R. Dicamba. In: **Hayes' Handbook of Pesticide Toxicology**. Lewisville, 2010.

HUSSEIN, M. Z. BIN et al. Nanocomposite-based controlled release formulation of an herbicide, 2,4-dichlorophenoxyacetate encapsulated in zinc-aluminium-layered double hydroxide. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 6, n. 8, p. 956–962, 2005.

HUSSEIN, M. Z. et al. Herbicide-intercalated zinc layered hydroxide nanohybrid for a dual-guest controlled release formulation. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 13, n. 6, p. 7328–7342, 2012.

KRYSZEWSKI, M. Nanointercalates - novel class of materials with promising properties. **Synthetic Metals**, v. 109, n. 1, p. 47–54, 2000.

LEE, J. W.; CHOI, C.; KIM, J. Size-controlled layered zinc hydroxide intercalated with dodecyl sulfate : effect of alcohol type on dodecyl sulfate template. **Crystal Engineering Communications**, v. 12, p. 3249–3254, 2010.

LIU, J.; ZHANG, X.; ZHANG, Y. Preparation and release behavior of chlorpyrifos adsorbed into layered zinc hydroxide nitrate intercalated with dodecylbenzenesulfonate. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 21, p.

11180–11188, 2015.

MARANGONI, R.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. New multifunctional materials obtained by the intercalation of anionic dyes into layered zinc hydroxide nitrate followed by dispersion into poly(vinyl alcohol) (PVA). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 330, n. 2, p. 303–309, 2009.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds - Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry**. 6. ed. Hoboken: Wiley, 2009.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **The Future Role of Pesticides in US Agriculture**. Washington, DC: The National Academies Press, 2000.

NEWMAN, S. P.; JONES, W. Comparative Study of Some Layered Hydroxide Salts Containing Exchangeable Interlayer Anions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 148, n. 1, p. 26–40, 1999.

NOLAN, R. J. et al. Chlorpyrifos: in Human Volunteers. **Toxicology and applied pharmacology**, v. 73, n. 1976, p. 8–15, 1984.

PERNAK, J. et al. Dicamba-Based Herbicides: Herbicidal Ionic Liquids versus Commercial Forms. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 68, n. 16, p. 4588–4594, 2020.

RAHMANI, M. et al. A comparative study of synthesis and spark plasma sintering of YAG nano powders by different co-precipitation methods. **Ceramics International**, v. 44, n. 9, p. 10035–10046, 2018.

RAMOS, S. E. et al. Damage and recovery from drift of synthetic-auxin herbicide dicamba depends on concentration and varies among floral, vegetative, and lifetime traits in rapid cycling Brassica rapa. **Science of the Total Environment**, v. 801, p. 149732, 2021.

ROMAN, E. S. et al. **Como Funcionam Os Herbicidas: da biologia à aplicação**. Passo Fundo: Gráfica Editora Berthier, 2005.

RUAN, X. et al. Sorption of aqueous organic contaminants onto dodecyl sulfate intercalated magnesium iron layered double hydroxide. **Applied Clay Science**, v. 72, p. 96–103, 2013.

US EPA, (US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY). **Reregistration Eligibility Decision for Dicamba and Associated Salts**. List [B] Case No. 0065.

Disponível em:

<[https://archive.epa.gov/pesticides/reregistration/web/pdf/dicamba\\_red.pdf](https://archive.epa.gov/pesticides/reregistration/web/pdf/dicamba_red.pdf)>. Acesso em 08 de dezembro de 2021.

VILLAVERDE, J.; KAH, M.; BROWN, C. D. Adsorption and degradation of four acidic herbicides in soils from southern Spain. **Pest Management Science**, v. 63, p. 809–814, 2008.

VOOS, G.; GROFFMAN, P. M. Dissipation of 2,4-D and dicamba in a heterogeneous landscape. **Applied Soil Ecology**, v. 5, n. 2, p. 181–187, 1997.



WAITE, D. T. et al. Dry atmospheric deposition and deposition velocities of dicamba, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and  $\gamma$ -1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane. **Analytica Chimica Acta**, v. 467, n. 1–2, p. 245–252, 2002.

WEEK, D. P. .; WANG, X.-Z.; HERMAN, P. L. **Methods and materials for making and using transgenic Dicamba-degrading organisms** United States Patent, 2010. Disponível em: <<https://patentimages.storage.googleapis.com/da/d8/ef/cb51104606cab1/US7812224.pdf>>. Acesso em 08 de dezembro de 2021.

WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G. . **Clay surfaces: fundamentals and applications**. Curitiba: Elsevier, 2004.

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

ZHAO, H.; JAYNES, W. F.; VANCE, G. F. Sorption of the ionizable organic compound, dicamba (3,6-dichloro-2-methoxy benzoic acid), by organo-clays. **Chemosphere**, v. 33, n. 10, p. 2089–2100, 1996.

ZIMDAHL, R. L. Herbicides and Soil. In: **Fundamentals of Weed Science: Herbicides and Soil**. 5ª ed. Colorado: Academic Press 2018. p. 445–462.