



UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE

**FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO: QUÍMICA**

TRABALHO DE LICENCIATURA

**Intercalação de Insecticidas Malatião, Fenitrotião e Pirimifos Metílico
em Argila Bentonite de Boane**

Autora:

Cuambe, Joice Oseias

Maputo, Dezembro de 2011



UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE

**FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO: QUÍMICA**

TRABALHO DE LICENCIATURA

**Intercalação de Insecticidas Malatião, Fenitrotião e Pirimifos Metílico
em Argila Bentonite de Boane**

Autora: Cuambe, Joice Oseias

Supervisor: dr. Arão Manhique

Co-Supervisores: Professor Doutor Carvalho Madivate

dr. Francisco Maleiane

Maputo, Dezembro de 2011

Dedicatória

Dedico a:

Meus queridos pais, Oseias e Luísa, pelo esforço e dedicação ilimitada durante minha caminhada até o término dos meus estudos;

Aos meus irmãos, Danilo, Sheila, Evelina e Gizela, pelo companheirismo, ajuda e amor incondicional.

Agradecimentos

Agradeço a todas as pessoas e instituições que, na forma de orientação, estímulo e auxílio foram fundamentais na realização deste trabalho.

Especialmente, desejo expressar os meus sinceros agradecimentos:

A Deus pelo dom de vida, por me ter conduzido em todos os dias da minha vida e por me ter proporcionado imensas oportunidades...

Ao dr. Arão Manhique, o meu Supervisor pelo acompanhamento na realização das experiências, pelas preciosas discussões e na correcção e melhoramento de aspectos deste trabalho;

Ao Prof. Doutor Carvalho Madivate e ao dr. Francisco Maleiane, os meus Co – Supervisores pela orientação, incentivo e paciência;

Ao dr. Julião Monjane pela disposição;

A todos os professores do departamento de Química em especial aos do Ramo de Química Física, por compartilharem seus conhecimentos.

A todos os colegas do curso, em particular as minhas colegas do ano pelo seu apoio, incentivo e pela sua valiosa amizade, muito obrigado;

A minha família, que é o meu alicerce, obrigado por tudo.

Declaração de compromisso de honra

O presente trabalho de licenciatura é da minha autoria, tendo contudo usado os recursos citados ao longo do texto.

Maputo, aos..... de de 2011

A autora

(Joice Oseias Cuambe)

Resumo

A Organização Mundial da Saúde (OMS) estima que anualmente são registados 300 a 500 milhões de casos de malária em todo o mundo. A pulverização intradomiciliária é uma das estratégias usadas pela OMS para o combate à malária.

De todos os insecticidas aprovados pela OMS para uso no combate à malária, doze, o DDT é o mais eficiente e mais económico. Contudo devido à sua persistência tende a criar danos ao ambiente. Por esta razão vários países estão a abolir o seu uso em programas de saúde pública mas Moçambique é um dos países que ainda usa o DDT. Os outros insecticidas apesar de pouco persistentes apresentam uma maior susceptibilidade aos efeitos ambientais, o que significaria custos adicionais aos programas de saúde. Uma das formas de resolver o problema seria proteger o insecticida dos efeitos ambientais e permitir a sua libertação controlada.

As argilas apresentam uma estrutura estratificada que pode ser expandida de forma a poder acomodar moléculas de insecticida, por exemplo. O presente trabalho apresenta a intercalação de insecticidas organofosfatados com argila bentonite de Boane. Os insecticidas organofosfatados têm uma baixa persistência quando comparados com os organoclorados, daí a sua escolha.

Para se proceder à intercalação, a argila inicialmente bruta foi purificada com ácido clorídrico, posteriormente tornada sódica usando o carbonato de sódio. A argila sódica assim obtida foi intercalada pelo método directo, por aquecimento a 20 °C da mistura argila-insecticida sob agitação. A caracterização das argilas: bruta, purificada com ácido, sódica, após tratamento e depois de 6 meses, foi realizada pela técnica IR.

As análises FT-IR efectuadas indicaram a presença do insecticida no seio da argila. Os resultados obtidos logo após a preparação das formulações indicaram que o insecticida sofreu degradação. Esta conclusão é fundamentada pela ausência da banda correspondente a ligação principal dos insecticidas organofosfatados, a ligação $P = S$, para o caso do fenitrotião e do malatião. Para o pirimifos-metílico foi observada a forte

presença das bandas dos grupos metil (CH₃) e metileno (CH₂) e também pela ausência da ligação $P = S$.

Os resultados obtidos neste trabalho sugerem que os insecticidas fenitrotião, malatião e pirimifos metílico degradaram a 3-metil-4-nitrofenol, malaixon e 2-dietilamino 4-hidroxi-6-metilpirimidina respectivamente. Estes produtos foram obtidos maioritariamente devido ao aquecimento no processo da intercalação.

Índice

Dedicatória.....	I
Agradecimentos	II
Declaração De Compromisso De Honra.....	III
Resumo	IV
Índice.....	VI
Índice De Figuras	VIII
Índice De Tabelas	IX
Índice De Anexos.....	IX
Índice De Abreviaturas	X
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	1
OBJECTIVOS DO TRABALHO	3
Objectivo Geral.....	3
Objectivos Específicos.....	3
METODOLOGIA DO TRABALHO.....	3
JUSTIFICATIVA	3
CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
PESTICIDAS	5
INSECTICIDAS ORGANOFOSFATADOS	5
Efeito Dos Insecticidas Organofosfatados Sobre A Saúde Humana	9
ARGILAS.....	10
Argila Bentonítica.....	12
MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE ARGILAS	13
Organofilização.....	14
Intercalação.....	15
DEGRADAÇÃO DE INSECTICIDAS ORGANOFOSFATADOS	17
TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS ORGANOFÍLICAS	23

Difracção De Raios X	23
Microscopia Electrónica De Varredura (MEV).....	24
Microscopia Electrónica De Transmissão (MET)	25
Espectroscopia Na Região Do Infravermelho.....	25
CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL	26
LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA DA BENTONITE DE BOANE.....	26
PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	26
CARACTERIZAÇÃO	27
CAPÍTULO 4. RESULTADOS.....	28
ACTIVAÇÃO E PURIFICAÇÃO DA BENTONITE.....	28
Bentonite Bruta	28
Bentonite Purificada E Sódica	29
RESULTADOS DAS FORMULAÇÕES.....	32
Formulações Logo Após Tratamento.....	32
Formulações Após 6 Meses	36
CAPÍTULO 5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	37
BENTONITE BRUTA, PURIFICADA E SÓDICA.....	37
BENTONITE SÓDICA VERSUS FORMULAÇÕES DEPOIS DE 6 MESES VERSUS INSECTICIDA LIVRE.....	38
FORMULAÇÕES ANTES E DEPOIS DE 6 MESES	42
DEGRADAÇÃO.....	42
CAPITULO 6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	44
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	46

Índice de Figuras

Figura 1 – Estrutura Química Básica Dos Insecticidas Organofosfatados	5
Figura 2 – Representação Estrutural Do Fenitrotião.....	6
Figura 3 – Representação Estrutural Do Malatião	7
Figura 4 – Representação Estrutural Do Pirimifos Metílico.....	8
Figura 5 – Estrutura Da Argila.....	11
Figura 6 – Esquema Da Organofilização Das Argilas.....	14
Figura 7 – Produtos Da Degradação Do Fenitrotião.....	19
Figura 8 – Produtos Da Degradação Do Malatião	20
Figura 9 – Produtos Da Degradação Do Pirimifos Metílico.....	22
Figura 10 – Espectro Da Bentonite Bruta	28
Figura 11 – Espectro IR Da Argila Bentonite Purificada (a) E Da Bentonite Sódica (b). 30	
Figura 12 – Espectro De IR Da Formulação MMT-Malatião Logo Após Tratamento	32
Figura 13 – Espectro De IR Da Formulação MMT-Fenitrotião Logo Após Tratamento . 34	
Figura 14 – Espectro De IR Da Formulação MMT–Pirimifos Metílico Logo Após Tratamento	35
Figura 15 – Espectro Da Bentonite E Da Formulação Malatião/MMT Após 6 Meses	39
Figura 16 – Espectro Da Formulação Fenitrotião/MMT Após 6 Meses	40
Figura 17 – Espectro Da Formulação Pirimifos Metílico/MMT Após 6 Meses.....	41

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Propriedades Químicas e Físicas do Fenitrotião	7
Tabela 2 – Propriedades Físicas e Químicas do Malatião	8
Tabela 3 – Propriedades Químicas e Físicas do Pirimifos Metílico	9
Tabela 4 – Sintomas de Intoxicação Aguda por Organofosfatados	9
Tabela 5 – Propriedades Físicas e Químicas da Bentonite de Boane	296
Tabela 6 – Frequências do Espectro Infravermelho da Bentonite Bruta	29
Tabela 7 – Frequências do Espectro Infravermelho da Bentonite Purificada e Sódica. ...	31
Tabela 8 – Frequências do Espectro IR da Formulação Argila-Malatião.....	33
Tabela 9 – Frequências do Espectro IR da Formulação Argila-Fenitrotião.	34
Tabela 10 – Frequências do Espectro IR da Formulação Argila – Pirimifos Metílico.....	35
Tabela 11 – Frequências do Espectro IR das Formulações Logo Após a Intercalação e Depois de 6 Meses e a Sua Comparação	36

Índice de Anexos

Anexo 1 – Espectros das formulações Fenitrotião/MMT, Malatião/MMT e Pirimifos Metílico/MMT 6 meses depois da intercalação.....	A
Anexo 2 – Espectros dos insecticidas Malatião, Fenitrotião.....	C

Índice de Abreviaturas

- ATG** – Análise termogravimétrica
ATD – Análise termodiferencial
CTC – Capacidade de troca catiónica
Ca-MMT – Montmorilonite cálcica
DDT – Diclorodifeniltricloroetano
DRX – Difraccção de raios-X
FAO – Food and Agriculture Organization
FTIR – Espectrofotometria no infravermelho com transformadas de fourier
MMT – Montmorilonite
MEV – Microscopia Electrónica de varredura
MET – Microscopia Electrónica de transmissão
MISAU – Ministério da Saúde
Na-MMT – Montmorilonite sódica
OMS – Organização Mundial da Saúde
WHO – World Health Organization
HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
GC – Cromatografia Gasosa

Capítulo 1. Introdução

A malária é uma doença que tem como vector o mosquito. A Organização Mundial da Saúde (OMS) considera a pulverização residual intradomiciliária uma das formas de combate a malária. Esta tem um efeito duradouro e com carácter permanente na eliminação constante dos mosquitos no interior e vizinhanças das habitações (Rosemberg *et al* 2004; Casimiro *et al* 2007).

A OMS aprovou 12 insecticidas para serem usados na pulverização intradomicilária. Estão nesta lista pesticidas piretróides (Charbonneau, 2008), organofosfatos (Casimiro *et al* 2007), carbamatos (MISAU, 2005) e organoclorados (MISAU, 2009). Desta lista Moçambique usa o DDT (organoclorado), a lambdacialotrina e a deltametrina (piretróides), o bendiocarbe (carbamato) e o propoxur (carbamato) (MISAU, 2009). A utilização do DDT no combate à malária está envolta de grande controvérsia, devido ao seu desvio para uso extradomiciliário, na agricultura. O outro problema é causado pela descarga de resíduos das pulverizações em locais inadequados. Isto provoca uma cadeia de transmissão do DDT das plantas para os peixes e daí para as aves que se alimentam de peixes comprometendo a sua reprodução.

O DDT é de longe o mais eficiente desta lista de insecticidas, quando combinados os aspectos: custo, eficácia e acessibilidade. As alternativas ao DDT apresentam a desvantagem de pouca persistência, geralmente não superior a 6 meses, o que encurta a sua eficácia. Isto exige a aplicação em ciclos mais curtos, o que encarece os programas de combate à malária (WHO, 2007).

Os organofosfatos apresentam baixa acção residual, com pouca estabilidade no meio ambiente e acumulação limitada em organismos vivos, sendo que 80 a 90% dos compostos são eliminados após 48h do contacto.

A utilização de argilas bentoníticas pode contribuir para elevar o tempo de acção destes insecticidas. Eles possuem uma elevada capacidade de troca de cations resultantes de substituições isomórficas na sua estrutura. Esta troca resulta em estruturas lamelares estratificadas unidas por cations trocáveis (Ca^{2+} , Na^+ ou raramente Mg^{2+}). Estes iões podem ser substituídos por cations orgânicos no processo da organofilização o que possibilita a intercalação com um elevado número

de compostos orgânicos, incluindo os insecticidas (Teixera-Neto e Teixeira-Neto, 2009). Existe a possibilidade de a intercalação se efectuar sem a organofilização. A molécula orgânica pode penetrar nas galerias das argilas por simples difusão mecânica (Yoshimoto et al, 2005).

As camadas de argila após a intercalação actuam como protecção para o insecticida. Protegem-no de uma degradação precoce por acção de efeitos ambientais. Também actuam como uma barreira para a sua libertação, levando a que seja feita de forma mais prolongada.

O presente estudo verifica a possibilidade de intercalação do insecticida na argila, sem a organofilização. Pretende-se também com este estudo verificar a estabilidade dos insecticidas organofosfatados em argilas bentoníticas de Boane.

1.1 Objectivos do Trabalho

1.1.1 Objectivo geral

- ü Formular pesticidas organofosfatados Fenitrotião, Malatião e Pirimifos metílico intercalados em argilas para uso no combate a malária.

1.1.2 Objectivos específicos

- ü Identificar os mecanismos de degradação dos insecticidas Fenitrotião, Malatião e Pirimifos metílico no ambiente e no solo;
- ü Caracterizar a interacção argila/insecticida pela espectroscopia na região do infravermelho.

1.2 Metodologia do trabalho

- ü Pesquisa bibliográfica (que consistiu no levantamento dos mecanismos de degradação e intercalação dos insecticidas fenitrotião, malatião e pirimifos metílico no solo);
- ü Execução da parte experimental;
- ü Análise e discussão dos resultados e considerações finais;
- ü Elaboração do relatório.

1.3 Justificativa

Em 1939, Paul Müller descobriu que o DDT era um insecticida muito eficaz. Transformou-se rapidamente no pesticida mais usado no mundo. Entretanto, na década de 60, descobriu-se que o DDT provocava danos à saúde de diversas espécies de aves, prejudicando a sua reprodução e oferecendo grandes riscos para a biodiversidade (Cumbane, 2008).

O DDT foi banido em muitos países, mas devido à sua elevada eficiência foi reintroduzido em vários países. Moçambique usa o DDT no combate à malária, mas devido aos seus efeitos nocivos ao homem e outros animais aquáticos e terrestres deve ser abolido. A questão que surge é: que

outro insecticida com a mesma ou melhor eficiência e duração, mas com poucos efeitos nocivos que o DDT será usado em sua substituição?

Estudos publicados indicam que os insecticidas organofosfatados apresentam baixa acção residual e acumulação limitada em organismos vivos, sendo que 80 a 90% dos compostos são eliminados após 48h do contacto. A razão principal do sucesso dos organofosfatados como insecticida é a sua forte actividade biológica acoplada com a sua relativa instabilidade na biosfera (dos Santos et al, 2007). Contudo esta baixa estabilidade limita o seu uso em programas de malária. Exigem-se ciclos mais curtos de aplicação, elevando assim os custos dos programas de saúde.

Um dos mecanismos propostos para a extensão do período de vida destes insecticidas é a sua mistura com argilas. Essa mistura permite uma protecção do insecticida contra os efeitos ambientais e permite uma libertação controlada.

Capítulo 2. Revisão bibliográfica

2.1 Pesticidas

Os pesticidas ou praguicidas são todas as substâncias ou misturas que têm como objectivo impedir, destruir, repelir ou mitigar qualquer praga (Ghaly et al, 2007).

Um pesticida pode ser uma substância química ou um agente biológico (tal como um vírus ou bactéria) que é lançado de encontro com as pragas que estiverem destruindo uma plantação, disseminando doenças, incomodando pessoas, etc.

Os pesticidas são classificados de acordo com as pragas que eles atacam e podem ser: *acaricidas*, *bactericidas*, *fungicidas*, *insecticidas*, *nematicidas*, *herbicidas*, *moluscicidas* e *redenticidas*.

Eles também podem ser classificados em:

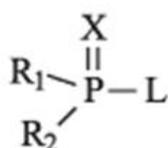
Orgânicos de síntese: Carbamatos (nitrogenados), clorados, fosfatados e clorofosfatados.

Inorgânicos: À base de arsénio, tálio, bário, nitrogénio, fósforo, cádmio, ferro, selénio, chumbo, cobre, mercúrio e zinco.

Botânicos: À base de nicotina, piretrina, sabadina, rotenona.

2.2 Insecticidas Organofosfatados

Insecticidas são pesticidas destinados a combater insectos, como o mosquito, no caso da malária. Os insecticidas organofosfatados são compostos orgânicos derivados do ácido fosfórico e seus homólogos (ácido fosfórico, tiofosfórico, ditiofosfórico e fosfónico) e têm a estrutura geral descrita na Figura 1. Actuam como insecticidas e acaricidas. Podem ser absorvidos pelas vias oral, respiratória e dérmica (dos Santos et al, 2007).



X= O, S e Se

R₁; R₂= alquil, SR, OR ou NHR

L= halogéneos; alquil ou heterocíclicos

Figura 1 – Estrutura Química Básica dos Insecticidas Organofosfatados

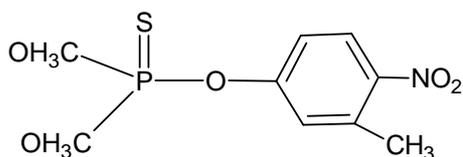
Usualmente, R₁ e R₂ são grupos arilos ou alquilos que são ligados directamente ao átomo de fósforo, formando fosfinatos, ou através de um átomo de oxigénio ou de enxofre, formando fosfatos e fosforotioatos. Em outros casos, R₁ está directamente ligado ao átomo de fósforo e R₂ está ligado por um átomo de oxigénio ou de enxofre, formando fosfonatos ou tiofosfonatos (dos Santos et al, 2007).

Hoje, historicamente, postula-se que os pesticidas organofosfatados surgiram na década de 40, mas os principais representantes desta classe foram introduzidos na década de 60 e 80 e mesmo com a implantação de outras classes de pesticidas e de novas metodologias de controlo de pragas, segundo dos Santos et al (2007), 40% do mercado mundial de pesticidas em 1999 era representado por organofosfatados.

Deve-se notar que durante os últimos 30 anos, insecticidas organofosfatados têm sido amplamente usados como alternativa para substituir compostos organoclorados no controlo de insectos; são os mais utilizados devido ao baixo custo, à síntese fácil e baixa toxicidez para muitos organismos tratados.

2.2.1 Fenitrotião

O fenitrotião (0,0-dimetil 0- (4-nitro-m-toluil) fosfoditioato), forma estrutural presente na Figura 2, é um organofosfatado usado desde 1959 e é usado na agricultura para controlar insectos e para matar os mosquitos causadores da malária nos programas de saúde pública (Sekizawa et al, 1992). As propriedades químicas e físicas do fenitrotião estão apresentadas na Tabela 1.



Fórmula Molecular: C₉H₁₂NO₅PS

Classe: Insecticida.

Grupo Químico: Organofosfatados.

Figura 2 – Representação Estrutural do Fenitrotião (Sekizawa et al, 1992)

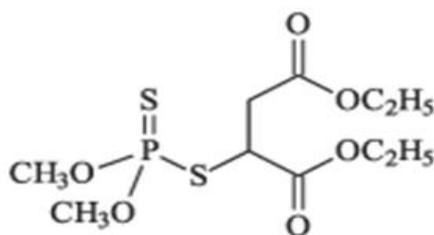
Propriedades Químicas e Físicas

Tabela 1 – Propriedades Químicas e Físicas do Fenitrotião (Sekizawa et al, 1992)

Estado de agregação	Líquido
Cor	Amarelo – castanho
Ponto de fusão	0.3°C
Ponto de ebulição	140 - 145°C
Pressão de vapor	18mPa a 20°C, 6.10^{-6} mmHg a 20°C
Densidade	1.32 – 1.34
Solubilidade em água	14mg/L a 30°C
Solubilidade em solventes orgânicos	Solúvel em álcoois, cetonas, ésteres e hidrocarbonetos aromáticos, mais de 1000g/Kg de diclorometano, metanol, xileno, 193g/Kg de propanol, 42g/Kg de hexano a 20 - 25°C

2.2.2 Malatião

O malatião (0,0-dimetil S1-2-di (etoxicarbonil) etilfosfoditioato) é o inseticida menos tóxico pertencente à classe dos organofosfatados. É usado para substituir os organoclorados devido à sua falta de afinidade com os tecidos lipídicos e sua relativa pouca persistência no solo (Gibson e Burns, 1977). A sua forma estrutural é representada na Figura 3 e as suas propriedades químicas e físicas apresentadas na Tabela 2.



Fórmula molecular: C₁₀H₁₉O₆PS₂

Classe: Inseticida e acaricida fitossanitário organofosfatado.

Grupo Químico: organofosfatado.

Figura 3 – Representação Estrutural do Malatião

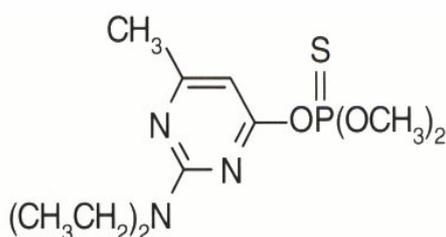
Propriedades Físicas e Químicas

Tabela 2 – Propriedades Físicas e Químicas do Malatião (Npic, sem ano)

Estado de agregação	Líquido
Cor	Amarelo
Ponto de fusão	2.9 °C
Ponto de ebulição	156-157 °C a 0.7 mmHg
Pressão de vapor	1.78 x 10 ⁻⁴ mmHg a 25 °C ou 5.3 mPa a 30 °C e 1.2 x 10 ⁻⁴ a 8 x 10 ⁻⁶ mmHg a 20 °C
Densidade	1.23 g/cm ³
Constante de Henry	4.9 x 10 ⁻⁹ atm·m ³ /mol. ²
Solubilidade em água	145mg/L a 20-25°C
Solubilidade em solventes orgânicos	Solúvel em álcoois, cetonas, ésteres e hidrocarbonetos aromáticos e óleos vegetais.

2.2.3 Pirimifos Metílico

Pirimifos metílico é um insecticida organofosfatado cujo nome químico é 0,2-dietilamino-6-metilpirimidin-4-il-0,0-dimetil fosforotionato e tem a estrutura descrita na Figura 4 e propriedades químicas e físicas apresentadas na Tabela 3. Representa um dos mais extremamente usados no mundo e em particular em África para proteger os alimentos dos insectos nocivos (Ngoula et al, 2007).



Fórmula Molecular: C₁₁ H₂₀ N₃ O₃ P S

Classe: Insecticida fitossanitário organofosfatado.

Grupo Químico: Organofosfatado

Figura 4 – Representação Estrutural do Pirimifos Metílico (JMPR, 1974)

Propriedades físicas e químicas

Tabela 3 – Propriedades químicas e físicas do Pirimifos metílico (Ghaly et al 2007; Yomada, 1992 e JMPR, 1974)

Estado de agregação	Líquido
Constante de Henry	$6.10^{-2} \text{Pa.m}^3 \text{mol}^{-1}$ a 20°C
Ponto de fusão	15-18°C
Ponto de ebulição	140 - 145°C
Pressão de vapor	20µPa a 60°C,
Densidade	1.17Mg/m ³ a 20°C
Fotólise	Tempo de meia-vida 0.46 horas a pH5 e 0.47 horas a pH7
Solubilidade a 20°C em água	10mg/L na água pura, 11mg/L a pH5, 10mg/l a pH7 e 9,7 a pH9
Hidrolise a 25°C	2 dias a pH4, 7 dias a pH5, 117 dias a pH7 e 75 dias a pH9

2.3 Efeito dos Insecticidas Organofosfatados Sobre a Saúde Humana

Os organofosfatados agem por contacto e ingestão. Todo o organofosfatado liga-se ao centro esterásico da acetilcolinesterase (AChE) impossibilitando-a de exercer sua a função, ou seja, hidrólise do neurotransmissor acetilcolina (ACh), em colina e ácido acético (Phillips et al, 2002).

Na Tabela 4 estão presentes alguns sintomas que uma pessoa com intoxicação aguda por organofosfatados pode apresentar a curto e longo tempo.

Tabela 4 – Sintomas de Intoxicação Aguda por Organofosfatados (de Campos, 2003)

Inicialmente	Depois
Suor abundante	Pupilas contraídas
Salivação intensa	Vómitos
Lacrimejamento	Dificuldade respiratória
Fraqueza	Colapso
Tontura	Tremores musculares
Dores e cólicas abdominais	Convulsões

A actividade da acetilcolinesterase pode ser determinada através de teste específico em sangue total, plasma ou eritrócitos. A acetilcolinesterase eritrocitária é mais específica, sendo também conhecida como acetilcolinesterase verdadeira.

Além das medidas gerais, utiliza-se sulfato de atropina como sintomático no tratamento das intoxicações por insecticidas inibidores das colinesterases. No caso dos fosfatados, é indicado o uso de Contrathion como antídoto químico (de Campos, 2003).

2.4 Argilas

As argilas são comumente definidas como materiais naturais, terrosos, de granulação fina que, quando humedecidos com água, apresentam plasticidade. Possuem diâmetro inferior a 2 μm . Podem fazer parte de argilas diferentes tipos de minerais: silicatos lamelares de magnésio e de alumínio (filossilicatos), quartzo, feldspato, carbonatos, óxidos metálicos e até mesmo matéria orgânica (Teixera-Neto. e Teixeira-Neto., 2009).

O termo *argilominerais* é usado para designar especificamente os filossilicatos, que são hemofílicos e conferem a propriedade de plasticidade às argilas. O total de componentes que não são argilominerais nas argilas dificilmente é inferior a 10% em massa (Alcântara et al, 2007; Teixeira-Neto. e Teixeira-Neto, 2009).

As argilas possuem uma estrutura formada por lamelas cristalinas nanométricas *quase* bidimensionais empilhadas, como um baralho de cartas. As lamelas têm pouco menos que 1nm de espessura e poucas centenas de nanómetros de diâmetro médio. Cada lamela é formada pelo arranjo de dois tipos de folhas cristalinas, com estrutura octaédrica ou tetraédrica (Teixera-Neto e Teixeira-Neto, 2009).

Os diferentes grupos de argilas são definidos de acordo com a maneira com que as folhas tetraédricas e octaédricas se arranjam, formando as lamelas:

- 1:1 – Na qual apenas uma folha tetraédrica está ligada a uma folha octaédrica;
- 2:1– Na qual uma folha octaédrica está no meio de duas folhas tetraédricas (Guimarães, 2007).

Entre as argilas 2:1, a montmorilonite (Figura 5), figura entre as mais abundantes e tecnologicamente relevantes. Nesta os vértices dos grupos tetraédricos e octaédricos são compostos por iões oxigénio e por iões hidroxilo, que estão ao redor de pequenos catiões. Estes são principalmente Si^{4+} e Al^{3+} , ocasionalmente Fe^{3+} e Fe^{2+} , nos grupos tetraédricos e Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , ocasionalmente Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Li^+ , nos grupos octaédricos, geralmente com um certo grau de substituição isomórfica. E na camada tetraédrica podem ocorrer substituições isomórficas de Si^{4+} por Al^{3+} (Martins et al, 2007), de Al^{3+} por Mg^{2+} , ou Mg^{2+} por Li^+ (ou uma vacância) nos sítios octaédricos (Botelho, 2006). Essas substituições isomórficas são responsáveis pelo excesso de carga eléctrica negativa na superfície das camadas (Alexandre e Dubois, 2000; Guimarães, 2007).

As folhas tetraédricas são formadas por tetraedros de Si–O com cantos compartilhados. Cada tetraedro compartilha três de seus cantos com três tetraedros vizinhos, resultando em uma fórmula estrutural de $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$ para a folha. Da mesma forma, as folhas octaédricas são compostas por catiões Al^{3+} ligados a aniões O^{2-} e OH^- , resultando na fórmula química efectiva $\text{AlO}(\text{OH})_2$ (Alexandre e Dubois, 2000; Teixeira-Neto e Teixeira-Neto, 2009).

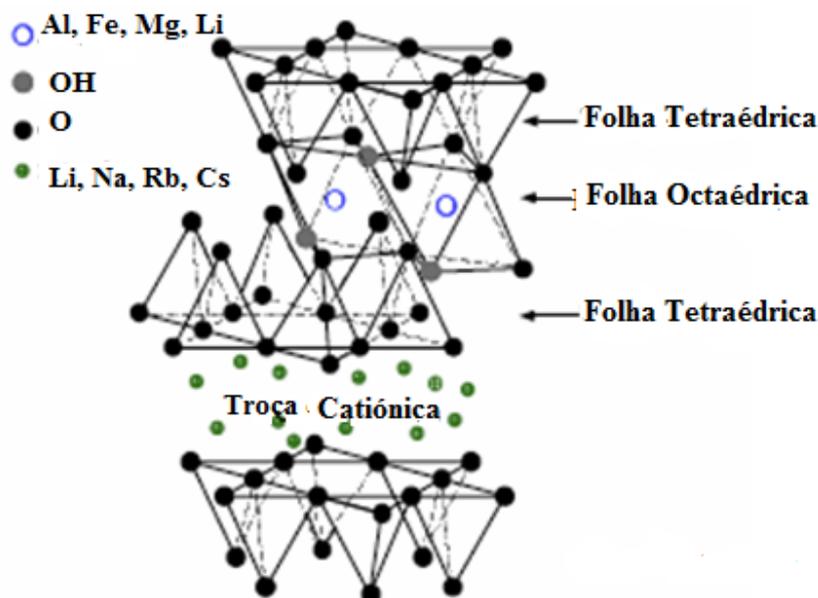


Figura 5 – Estrutura da Argila bentonite (Alexandre e Dubois, 2000)

As ligações químicas entre os átomos dentro de cada folha que formam as lamelas são fortes, do tipo covalente. Em contraste, as ligações entre as lamelas adjacentes são relativamente fracas, permitindo a separação das lamelas quando colocadas em excesso de água ou sob tensão mecânica (Lucas e Diz, 1987).

As argilas do grupo das esmectites exibem uma alta capacidade de troca de catiões (CTC). Isto é, os catiões dentro das lamelas cristalinas e, principalmente, os catiões interlamelares podem ser trocados por outros catiões presentes em uma solução aquosa por troca iónica sem que isso modifique a estrutura cristalina das argilas. (do Nascimento, 2004).

A CTC é uma propriedade importante das argilas, pois pela troca de catiões pode-se modificá-las quimicamente influenciando directamente sobre as suas propriedades físico-químicas e possíveis aplicações tecnológicas. Os catiões trocáveis podem ser orgânicos ou inorgânicos.

Adicionalmente, a hidratação dos catiões interlamelares causa o acúmulo de moléculas de água no espaço interlamelar das argilas e seu conseqüente inchamento ou expansão, aumentando as distâncias interlamelares. O número total de catiões trocáveis que uma argila pode reter é chamado de sua CTC expressa em meq/100 g (Ferreira e Silva, 2008).

2.4.1 Argila Bentonítica

O termo bentonite foi derivado da localização do primeiro depósito comercial de uma argila plástica nos Estados Unidos. Essa argila apresenta a propriedade de aumentar várias vezes o seu volume inicial na presença de humidade. Pode ser definida como uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral montmorilonítico, formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica em ambientes alcalinos de circulação restrita de água (Ferreira e Silva, 2008).

Além de montmorilonite a bentonite é constituída por outras espécies de minerais do grupo da montmorilonite. Mineralogicamente a bentonite de Boane é constituída por 45 a 70% de montmorilonite, 26 a 52% de cristobalite e 3 a 6% de feldspatos e óxidos de ferro e titânio.

É constituída quimicamente por 0.2% de TiO₂, 0.8% de K₂O, 9.2% de Li₂O, 0.1% de Na₂O, 4.0% de MgO, 1.9% de CaO, 4.3% de Fe₂O₃, 22.6% de Al₂O₃ e 57.3% de SiO₂ (Macereque, 2001).

Montmorilonite é o argilomineral mais abundante do grupo das esmectites, cuja fórmula química geral é dada por $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ (Ferreira e Silva, 2008). M^+ é um catião trocável, que pode ser Na^+ , Mg^{2+} ou Ca^{2+} . Se o catião predominante é o Ca^{2+} , a argila é chamada bentonite cálcica e se o catião é o Na^+ , recebe a denominação de bentonite sódica. Não são comuns as argilas magnesianas, mas há ainda um terceiro tipo denominado bentonites policatiónicas, nas quais estão presentes os três catiões supracitados (Lummus e Azar, 1986).

O catião M^+ define o nível de inchamento das bentonites quando estão em solução aquosa.

Bentonites sódicas apresentam inchamento; na presença de água, aumentam várias vezes o seu volume inicial, isto porque o Na^+ permite que várias moléculas de água sejam adsorvidas, aumentando a distância entre as camadas e, conseqüentemente, separando as partículas de argila umas das outras. No caso das argilas cálcicas ou policatiónicas, a quantidade de água adsorvida é limitada e as partículas continuam unidas umas às outras por interacções eléctricas e de massa (Lummus e Azar, 1986).

2.5 Modificação Química de Argilas

A modificação química das argilas permite o ajuste de suas propriedades físico-químicas, dando funcionalidades aos materiais para uso em diversos tipos de aplicações tecnológicas.

Existem diferentes formas de modificar argilas: adsorção, troca iónica com catiões inorgânicos e complexos catiónicos, troca iónica com catiões orgânicos, inserção de compostos orgânicos, reacção com ácidos, polimerização interlamelar ou intraparticular e interparticular, calcinação, delaminação e reagregação da esmectite, e tratamentos físicos como liofilização e ultrassom (Bergaya e Lagaly, 2001).

Os catiões inorgânicos nos espaços interlamelares da argila por exemplo Ca^{2+} ou Na^+ , podem ser directamente trocados por catiões orgânicos por meio do processo de intercalação. A substituição

com catiões orgânicos pode ser parcial ou completa e em alguns casos pode exceder a capacidade de troca catiónica (Beneš et al, 1998; Massinga et al, 2010).

A intercalação de catiões orgânicos é o primeiro passo importante na preparação de híbridos. A intercalação modifica as propriedades da argila mudando sua forma natural hidrofílica em organofílica (Massinga et al, 2010).

2.5.1 Organofilização

As argilas organofílicas são obtidas pela troca iónica dos catiões interlamelares de argilas por catiões orgânicos, principalmente tensoativos quaternários de amónio (Figura 6) (Massinga et al, 2010). Dessa forma, a superfície das lamelas individuais de argila torna-se hidrofóbica.

A hidrofobização das lamelas também pode ser obtida pela adsorção de tensoativos não-iónicos etoxilados sobre as suas superfícies, via interacção electrostática com os catiões interlamelares. As argilas organofílicas são matérias-primas de elevado valor agregado para uma série de aplicações industriais (Teixera-Neto e Teixeira-Neto, 2009).

A substituição dos catiões trocáveis por catiões orgânicos torna as argilas compatíveis a moléculas, permitindo que possam carregar moléculas orgânicas como por exemplo os insecticidas ou outros compostos orgânicos de interesse. A intercalação destes compostos orgânicos entre as lamelas das argilas melhorará a sua estabilidade química, protegendo-as dos agentes físico-químicos de degradação. Proporciona também um controlo sobre a cinética de libertação após a sua aplicação (Botelho, 2006; Teixeira-Neto e Teixeira-Neto, 2009).

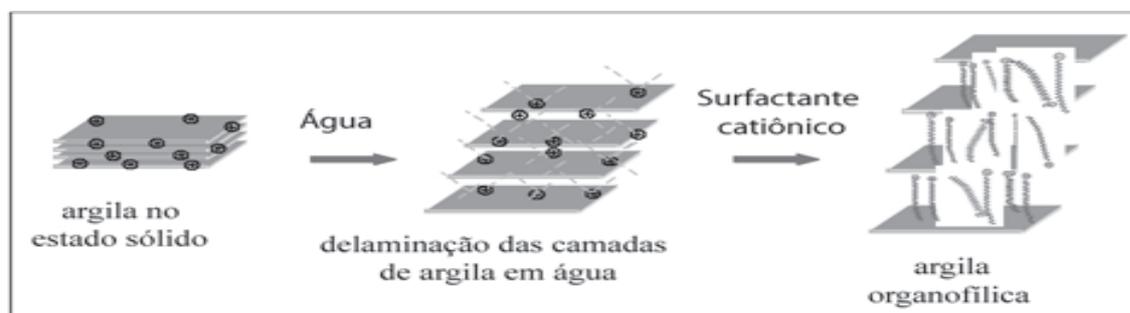


Figura 6 – Esquema da Organofilização das Argilas (de Paiva, 2008).

Para este propósito a montmorilonite tem sido a argila mais frequentemente usada. Ela permite o ajuste do tempo de libertação dos activos carregados, dependendo da interacção argila-molécula do activo orgânico.

2.5.2 Intercalação

O termo intercalação refere-se à inserção reversível de iões, de sais e de moléculas neutras, orgânicas ou inorgânicas em compostos com estrutura lamelar aumentando o espaçamento interlamelar com a manutenção da estrutura dos mesmos. A inserção de moléculas no interior das lamelas através da intercalação permite manipular a reactividade desses materiais para diferentes aplicações (Guimarães, 2007).

2.5.2.1 Métodos de intercalação de insecticidas em argilas

A intercalação pode ser conseguida usando essencialmente dois métodos. Por via directa, sem usar o sal quaternário de amónio e intercalação usando argila organofílica.

No primeiro método o insecticida penetra nas galerias da argila por simples difusão mecânica, e no segundo primeiramente preparam-se argilas organofílicas usando um sal quaternário de amónio.

2.5.3 Processos de absorção dos insecticidas em argilas

Para solos, sedimentos, e seus constituintes em condições naturais, a adsorção é a passagem de um soluto de uma fase aquosa para a superfície de um adsorvente sólido. Vários estudos de absorção de compostos orgânicos no solo foram realizados mas, devido a grande variedade de produtos químicos do solo, e condições experimentais, há muitos resultados; as explicações nem sempre são claras, e é difícil obter conclusões valiosas (Soma e Soma, 1989)

Segundo às propriedades dos solutos e substratos, vários mecanismos de interacção com a superfície são possíveis: troca-iónica, as interacções com catiões metálicos, interacções polares, transferências de carga, e forças de dispersão London-van der Waals (Soma e Soma, 1989).

2.5.3.1 Troca iónica

A troca iónica pode ocorrer tanto entre catiões e superfícies carregadas negativamente ou entre aniões e superfícies carregados positivamente. A primeira situação é o mais frequente para compostos orgânicos e corresponde a a adsorção de catiões orgânicos em argilas e substâncias húmicas.

2.5.3.2 Interações pontes de hidrogénio

A estrutura química de compostos orgânicos adsorvidos e a natureza das superfícies constituintes do solo permitem formação de pontes de hidrogénio.

Em vários estudos, pontes de hidrogénio foram considerados como responsáveis pela adsorção em vários sistemas, quer directamente através de associações com grupos funcionais da superfície ou indirectamente através de associações com moléculas de água de hidratação dos catiões metálicos trocáveis (Calvet, 1989).

De acordo com o poder acceptor de electrões dos catiões, dois tipos de interações são possíveis: interações dipolo entre catiões e compostos orgânicos, provável de ocorrer com Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , ou Mg^{2+} , e ligações de coordenação com os catiões metálicos de transição.

Informações sobre essas interações são geralmente obtidas comparando o efeito de adsorção de vários catiões, e através da análise de espectros de infravermelho. Frequências de vibração característica de $\text{C} = \text{O}$, $\text{C} = \text{N}$ e grupos $\text{P} = \text{S}$ são modificados em interações com catiões metálicos (Calvet, 1989).

2.5.3.3 Transferências carga

Vários autores têm proposto transferência de carga como um mecanismo de adsorção possível. A formação de um complexo dador-acceptor entre uma molécula de doador de electrões e um

receptor de electrões envolve sobreposição parcial de suas respectivas orbitais moleculares que permite trocas de electrões (Calvet, 1989).

2.6 Degradação Ambiental dos Insecticidas Organofosfatados

Quando os insecticidas são degradados muito rapidamente, as pragas podem ser pouco afectadas. Em geral os microrganismos são considerados como os principais agentes de degradação (Arbeli e Fuentes, 2007), isso é devido à sua abundância, diversidade de espécies, versatilidade catabólica, elevada actividade metabólica e à sua capacidade de adaptação a uma diversidade de situações ambientais (Abreu, 2008).

Dentre os factores ambientais que regulam o comportamento dos insecticidas pode-se citar a quantidade de matéria orgânica, pH, temperatura, retenção (adsorção), degradação biológica e/ou química e de transporte (volatilização, lixiviação), e por interações desses processos (Marcondes, 2001). Dentre os factores físicos conhecidos que influenciam a destruição de resíduos de insecticidas na natureza (luz, atmosfera, humidade e pH) a irradiação solar, particularmente as ondas ultravioletas, apresenta-se como a de maior relevância.

Os processos de transformação podem ser de natureza biótica ou abiótica. No primeiro caso, incluem-se os fenómenos de biodegradação neste processo, a população microbial pode adaptar-se aos pesticidas ou degradá-los através de enzimas produzindo metabólitos e compostos mais simples, como amónia e dióxido de carbono, e no segundo os processos de fotólise, hidrólise e processos de oxidação-redução (Abreu, 2008; Salama et al, 1999).

A argila também actua na degradação dos insecticidas ao lado dos microrganismos. Óxidos e hidróxidos metálicos de Si, Al, Fe são capazes de reagir com radicais dos insecticidas (Gil, sem ano). A Tabela 5 apresenta algumas das propriedades físicas e químicas da bentonite que podem influenciar na degradação do insecticida.

Tabela 5 – Propriedades Físicas e Químicas da Bentonite de Boane (Cílek, 1989)

Humidade	8-12%
pH	7.8-10
Densidade	0.9-1.04 g/mL
Capacidade de troca cationica	10-65 meq/100g

A persistência dos inseticidas organofosfatados é curta no solo, 1 a 3 meses. Muitos são instáveis em pH menor que 2, sendo a maioria mais estável na faixa de pH do ambiente (pH 3-6) (FAO, 2004).

2.6.1 Degradação Fenitrotião no Solo

Fenitrotião apresenta alta estabilidade sob condições ácidas e neutras à temperatura de 37 °C, porém é rapidamente hidrolisado em meio alcalino. A sua meia-vida é de três dias em condições fracamente alcalinas e menos de 24 horas em valores de pH acima de 11.

Diferentes bactérias do solo e da água, incluindo *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *E. freundii*, *Pseudomonas reptilovora* e *P. aeruginosa* podem metabolizar ou inactivar o fenitrotião (Coutinho et al, 2005).

Fotólise no solo

Numa experiência realizada por Sekizawa et al, (1992), o fenitrotião foi colocado em chapas de camada fina com 2mm de espessura em sete diferentes tipos de solo e exposto aos raios solares. Levou 50 – 150 dias para 90% do fenitrotião desaparecer do solo. Entretanto, eles concluíram que 10% do fenitrotião é perdido, provavelmente por evaporação, após 14 dias. Eles concluíram também que o fenitrotião é degradado do solo maioritariamente por oxidação do grupo $P = S$ em $P = O$ e clivagem da ligação aril $P - O -$ como está mostrado na Figura 7.

Não existe uma correlação clara entre o desaparecimento do fenitrotião e os parâmetros químicos e físicos do solo. Na ausência da luz a decomposição do fenitrotião é lenta (Sikazawa et al, 1992).

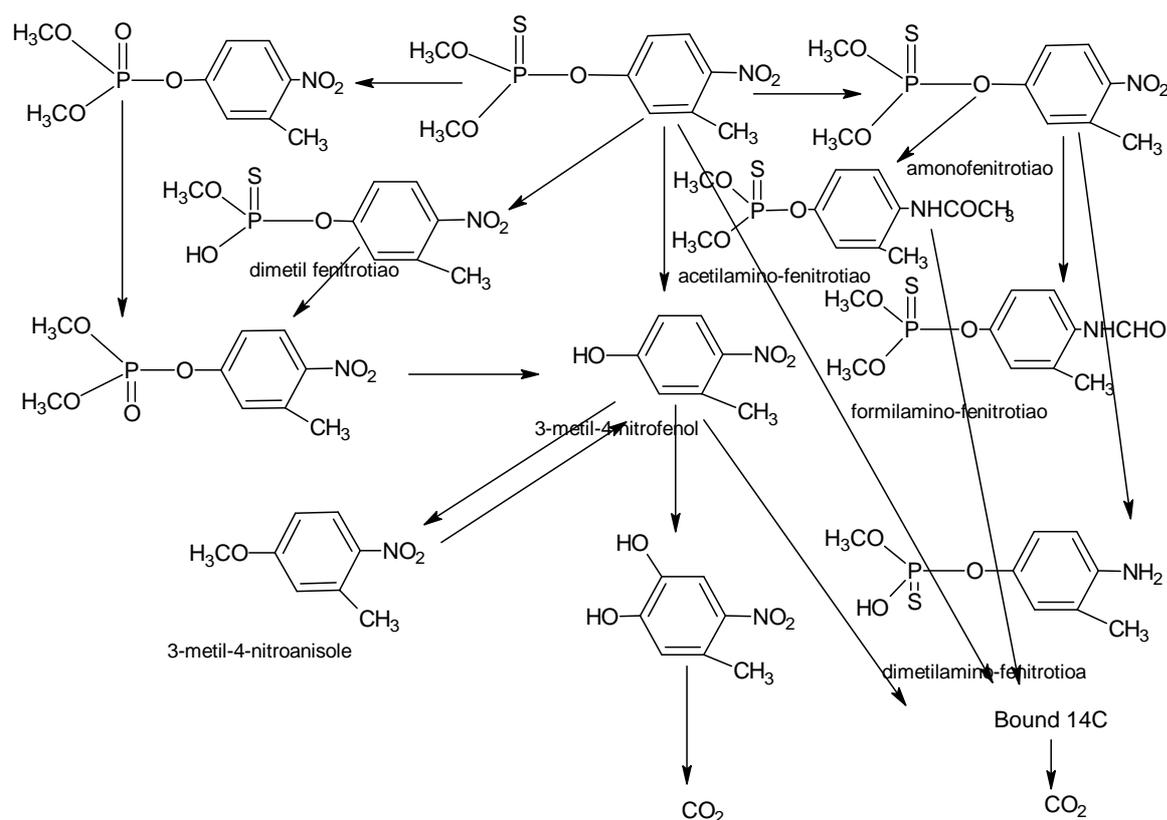


Figura 7 – Produtos da Degradação do Fenitrotião (Sikazawa et al, 1992).

2.6.2 Degradação Malatião no Solo

A sua decomposição é fácil em meio alcalino e em meio ácido. A sua taxa de hidrólise (meia-vida) em pH 7,4, numa temperatura de 37,5 °C, é aproximadamente 32 horas. Em solos com pH 7,0 a hidrólise é mais lenta, tendo neste caso a biodegradação papel importante, variando a meia vida de quatro a seis dias (FAO, 2004).

Muitas contradições surgiram nos recentes anos no que diz respeito aos caminhos em que o malatião é degradado no solo. Konrand (1969) sugeriu que a degradação é predominantemente não biológica. A hidrólise pode ser extremamente lenta nos ambientes neutros e ácidos embora a degradação em condições ácidas (pH=6) tenham sido reportadas.

Alguns ainda acreditam que a degradação hidrolítica dos organofosfatados em geral deve-se a iões de cobre, molibdénio e sais de ferro (Gibson e Barnes, 1977).

Outras contradições surgiram ainda no que concerne à sua adsorção por argilas, alguns defendem que a absorção interlamelar do malatião previne a sua degradação. Em contraste, outros afirmam que argilas com elevado grau de inchamento como a montmorilonite promovem a degradação mais do que as argilas com baixa capacidade de absorção como caulinite (Gibson e Barnes, 1977).

Uma experiência realizada por Zhang et al (2010) concluiu que um dos produtos da degradação do malatião é o malaoxon. Outros produtos de degradação do malatião são ácido malatião α -monocarboxílico e β -monocarboxílico (Lalah e Wandigo, 2002). Esses produtos de degradação do malatião são apresentados na Figura 8.

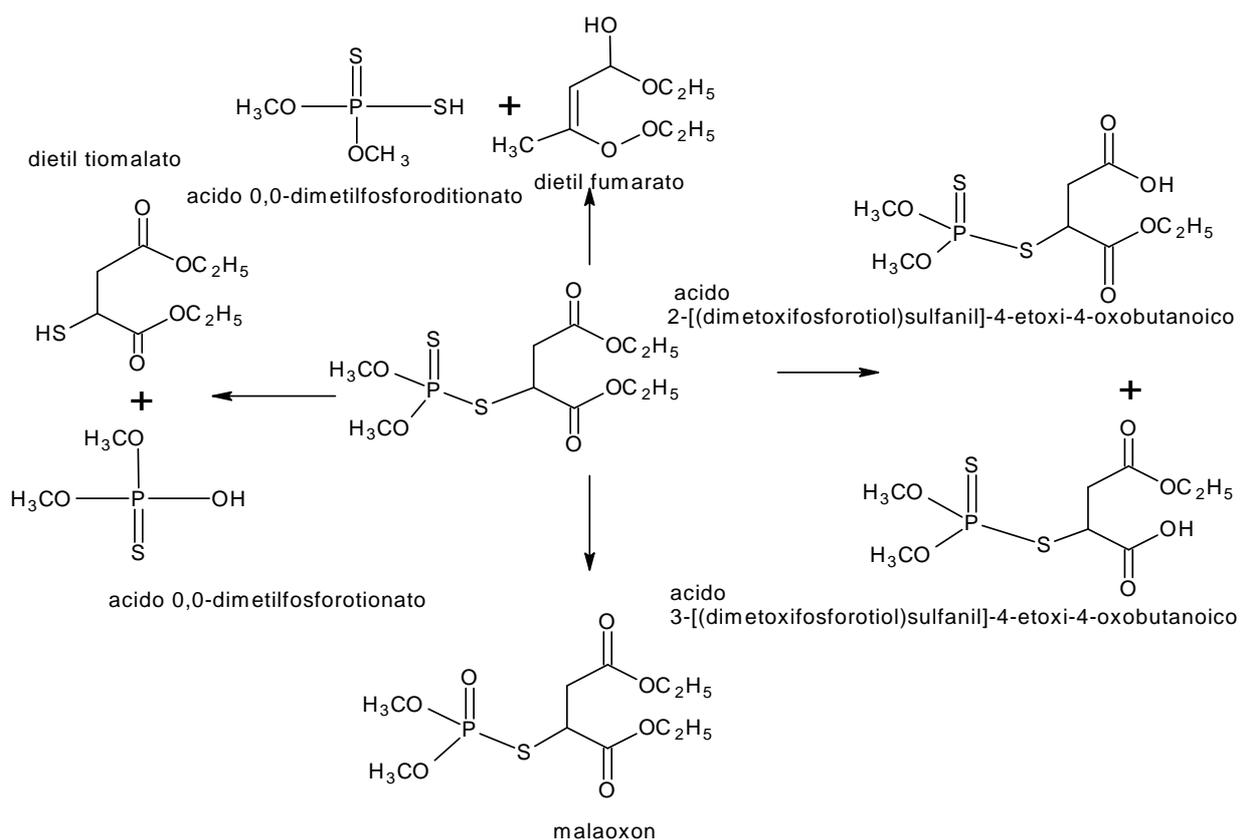


Figura 8 – Produtos da Degradação do Malatião (Wolfe et al, 1975)

A experiência com solo proposto por Walker e Stojanovic para quantificar a contribuição do mecanismo químico e microbial o qual todo o malatião desaparece do solo, concluiu que a degradação é principalmente microbial (77 – 95%) variando com o tipo de solo. (Gibson e Burns, 1977 citando Walker e Stojanovic, 1973).

2.6.3 Degradação Pirimifos Metílico no Solo

A fotodegradação solar do pirimifos metílico foi imitada num microreactor por Herrmann et al (1999), o microreactor operava com um fluxo de luz solar. Essa experiência foi realizada com o objectivo de se obter o máximo de produtos imediatos possíveis usando um largo jogo de técnicas de análises como cromatografia gasosa (GC), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), análises de carbono orgânico total e especialmente cromatografia líquida. Praticamente todo o desaparecimento do pirimifos metílico foi alcançado em 40 min.

Os heteroátomos P, S e N, foram mineralizados para aniões fosfato, sulfato e nitrato respectivamente. Curiosamente foram feitos testes microtóxicos durante a degradação e chegou-se à conclusão que o primeiro intermediário formado durante os primeiros 20 min é mais tóxico que o pirimifos metílico.

Pirimifos metílico é o mais persistente dos insecticidas organofosfatados e comparativamente pouca perda substancial ocorre durante a moagem devido às suas propriedades físico-químicas (Uygun et al, 2008).

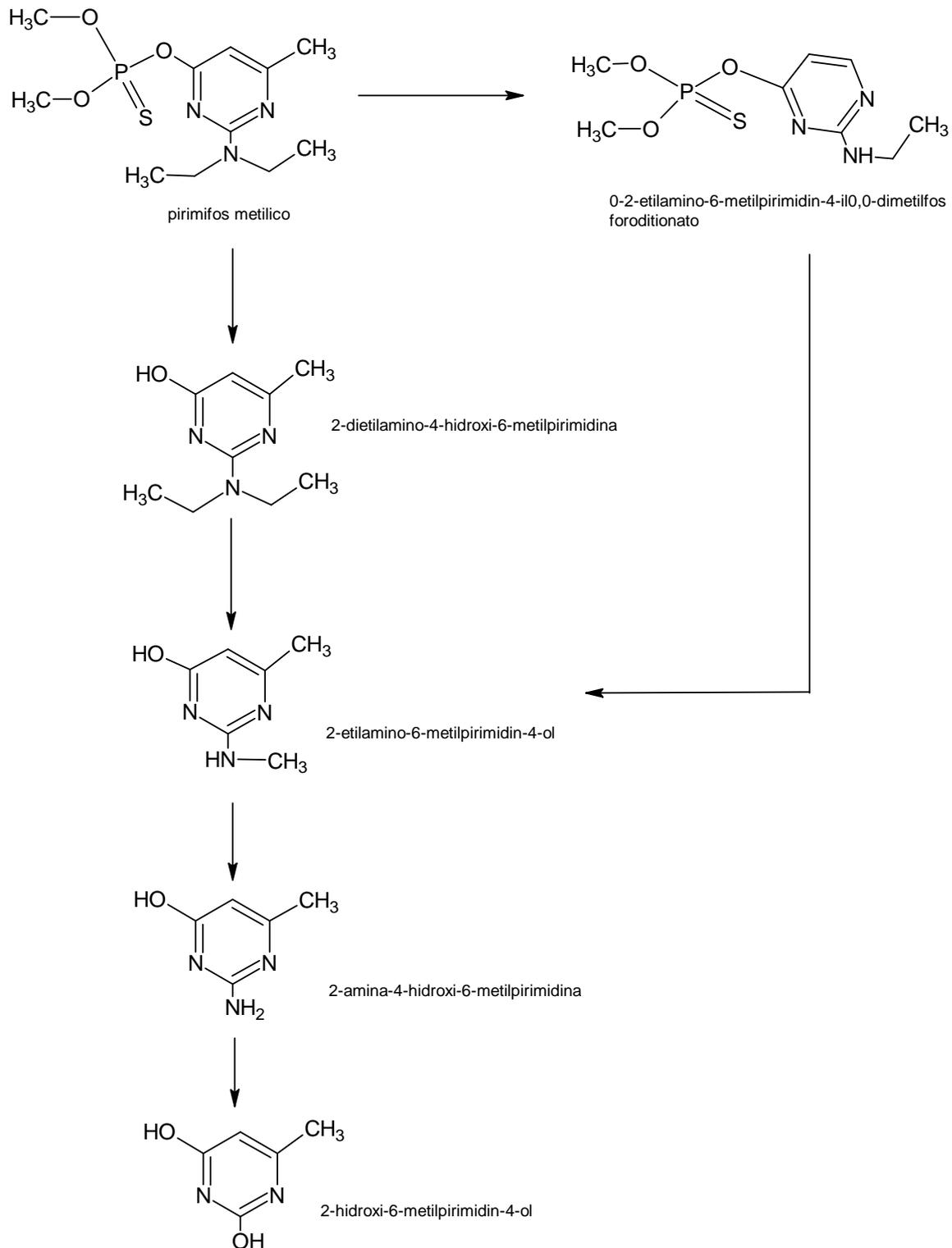


Figura 9 – Produtos da Degradação do Pirimifos Metílico (Yomada, 1992)

2.7 Técnicas de Caracterização das Argilas Organofílicas

Caracterizar uma argila, especialmente visando o seu uso tecnológico é conhecer a variabilidade das suas propriedades, o que não é tão simples, pois, é necessário o emprego de técnicas não apenas comuns, como também as mais trabalhosas e mais sofisticadas (Albanez, 2008).

Todas as técnicas fornecem informação que se complementam. Dentre os diversos métodos empregados na caracterização de argilas a seguir serão apresentados alguns.

2.7.1 Difracção de Raios X

A difracção de raios-X (DRX) é uma técnica que fornece informações mais amplas, precisas e detalhadas quanto à qualificação, caracterização e quantificação dos constituintes presentes numa argila, além disso, é uma técnica de análise não destrutiva, rápida, muito versátil tendo apenas o obstáculo de não se poder aplicar a minerais não cristalinos ou com cristalinidade incipiente. Nas argilas o número destes minerais é pouco (Albanez, 2008).

Pela lei de Bragg quando o material é exposto a um feixe monocromático de raios X, cada cela unitária é capaz de difractar os raios X. A frente de onda é completamente anulada, excepto nas direcções em que os efeitos das células unitárias vizinhas provocam uma interferência construtiva completa. Sòmente nestas direcções é que aparece um feixe difractado de raios-X (Vossen, 2009).

Para o cálculo da distância interplanar é utilizada a fórmula da lei de Bragg, em que:

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

onde:

d - distância entre planos atómicos

θ - orientação desses planos em relação ao feixe, ângulo de Bragg

n - ordem de difracção (número inteiro 1,2,3)

λ - comprimento de onda da radiação

A DRX é muito útil para determinar o espaçamento das camadas do silicato, pois a sua morfologia de camadas empilhadas faz com que os raios-X difractem mostrando a distância entre o topo de uma camada até o topo da próxima camada, que é chamada de distância basal. Desta forma é comparada a medida dos espaçamentos basais da argila antes e depois da mistura com o insecticida. A presença da molécula do insecticida entre as camadas pode ser detectada pelo aumento do afastamento entre lamelas. Quando uma molécula do insecticida intercala entre as galerias da camada de argila, o espaçamento basal aumenta.

2.7.2 Microscopia Electrónica de Varredura (MEV)

A microscopia electrónica é a técnica indicada ao estudo das formas dos cristais individuais dos minerais argilosos. Permite o exame de superfícies, sendo adequada para o estudo de texturas.

A MEV é uma técnica que permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras diversas. Um feixe fino de electrões de alta energia incide na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interacção, parte do feixe é reflectida e colectada por um detector que converte este sinal em imagem de ERE – imagem de electrões retroespalhados - ou nesta interacção a amostra emite electrões produzindo a chamada imagem de ES (electrões secundários). Ocorre também a emissão de raios-X, que podem ser usados para fornecer a composição química dos elementos de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente (Vossen, 2009).

A amostra na forma de pó deve ser recoberta com uma fina camada de um metal (bom condutor de electrões) por um metalizador e fixada ao porta-amostra por uma fita adesiva de carbono (Albanez, 2008).

2.7.3 Microscopia Electrónica de Transmissão (MET)

A técnica relacionada com o MET é uma ferramenta ideal para o estudo da qualidade estrutural das multicamadas, quer a um nível de intracamadas quer ao nível de intercamadas, dado que a estrutura envolvente é sondada com um detalhe bastante diminuto.

O princípio básico desta técnica de análise baseia-se na transformação da intensidade electrónica em intensidade luminosa num alvo, sendo posteriormente registada ou gravada fotograficamente.

Os electrões são um tipo de radiação ionizante, isto é, a radiação consegue remover os electrões fortemente ligados das camadas mais interiores, superando o campo atractivo do núcleo. A vantagem desta radiação é que gera uma vasta gama de sinais secundários provenientes da amostra.

De modo a se poder retirar informação estrutural de uma determinada amostra com um MET, a amostra tem que ser electronicamente transparente. Só nestas condições transmite um número suficiente de electrões tal que a intensidade no ecrã (alvo) ou papel fotográfico seja suficiente para fornecer uma imagem interpretável e num tempo razoável.

2.7.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A espectroscopia no IR baseia-se no facto de as ligações químicas das substâncias possuírem frequências de vibração específica, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de níveis vibracionais). Tais frequências dependem da forma da superfície, da energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibrónico.

Capítulo 3. Parte experimental

3.1 Localização Geográfica da Bentonite de Boane

A bentonite ocorre em Moçambique como produto de meteorização de riolitos e tufos riolíticos. Os depósitos e ocorrências mais conhecidas e investigadas ocorrem nos Pequenos Libombos, especialmente em Boane, a cerca de 35 km a sudoeste de Maputo (Afonso e Marques, 1993).

3.2 Procedimento Experimental

3.2.1 Activação da Bentonite

O tratamento com ácidos serve para três objectivos:

- Ø Dissolver alguma impureza da bentonite (por ex., calcite ou gipsite);
- Ø Substituir o cálcio e outros catiões intercalados por catiões H_3O^+ ;

Alterações morfológicas muito importantes acontecem na estrutura cristalina da montmorilonite durante e após a activação ácida. Os extremos e as arestas das camadas 2:1 lamelares dos cristais desorientam-se, separam-se e ficam como em um leque aberto (Coelho et al, 2007).

Para a activação usou-se HCl comercial (37% em peso). A razão argila/ácido foi de 1/10 e o tempo de tratamento foi de 2 horas a 90°C. No final da reacção, o ácido foi decantado e a argila lavada até não se observar reacção de cloretos com nitrato de prata nos filtrados. O material sólido colectado foi posto a secar a 60°C por 24 horas e subsequentemente moído (Foletto et al, 2000).

3.2.2 Processo da Purificação

A argila foi dispersa em água destilada agitada por cerca de 60 min e deixada em repouso. Após o período de repouso, a dispersão foi agitada vigorosamente com ajuda de agitadores durante 30 min e colocada num recipiente para sedimentação selectiva, permanecendo em repouso por 24 horas. De seguida deve ser colectado do recipiente um volume correspondente aos 2/3 superiores da dispersão. Este processo consiste na purificação que tem como objectivo a eliminação de minerais acessórios e partículas de argila não dispersas (Martins et al, 2007).

3.2.3 Obtenção da Argila Sódica a Partir da Argila Policatiónica

As dispersões de argila com água destilada são mantidas sob agitação constante por 20min; após esta etapa a dispersão ficou em repouso durante 24h. A troca por sódio foi executada a quente (100°C), pela adição de Na₂CO₃ na concentração 0.2g/mL na proporção de 110 meq (Na₂CO₃)/100g de bentonite, novamente deixou-se em repouso por 7dias. Após esse tempo, o material obtido foi filtrado para ser retirado o excesso de sal. A lavagem foi feita com água destilada. Os aglomerados obtidos foram secados na estufa a uma temperatura de 60°C durante 24h. Por fim, os aglomerados secos foram desagregados com o auxílio de almofariz até à obtenção de materiais pulverulentos (Albanez, 2008; Rodrigues et al, 2007).

3.2.4 Preparação das Formulações

Para a preparação das formulações foi feita uma mistura directa usando o processo mecanoquímico (Yoshimoto et al, 2005). Misturou-se a argila e o insecticida sob agitação na proporção 1:1 durante 30 minutos sob aquecimento de 20 °C.

3.3 Caracterização

As argilas foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho num equipamento modelo Shimadzu FTIR – 8400S. A operação foi na região de 400 a 4000 cm⁻¹. As amostras de bentonite foram caracterizadas na forma de comprimidos de KBr.

3.3.2 Leitura das amostras

Levou-se os comprimidos devidamente colocados na porta amostra para o espectrofotómetro de IR, e os espectros obtidos para cada formulação argila-insecticida são apresentados nas Figuras 10 a 17.

Capítulo 4. Resultados

As amostras da argila e das formulações foram analisadas por espectroscopia do infravermelho. Estes testes foram feitos com o objectivo de verificar as alterações na composição dos grupos funcionais e avaliar a persistência dos insecticidas. Este método é sensível a alterações na natureza dos grupos funcionais tanto da argila como dos pesticidas (Madejová *et al*, 1998).

4.1 Activação e Purificação da Bentonite

4.1.1 Bentonite Bruta

A Figura 10 mostra o espectro de infravermelho da argila bentonítica bruta – não processada – usada neste trabalho. Esta argila não foi submetida a qualquer pré-tratamento.

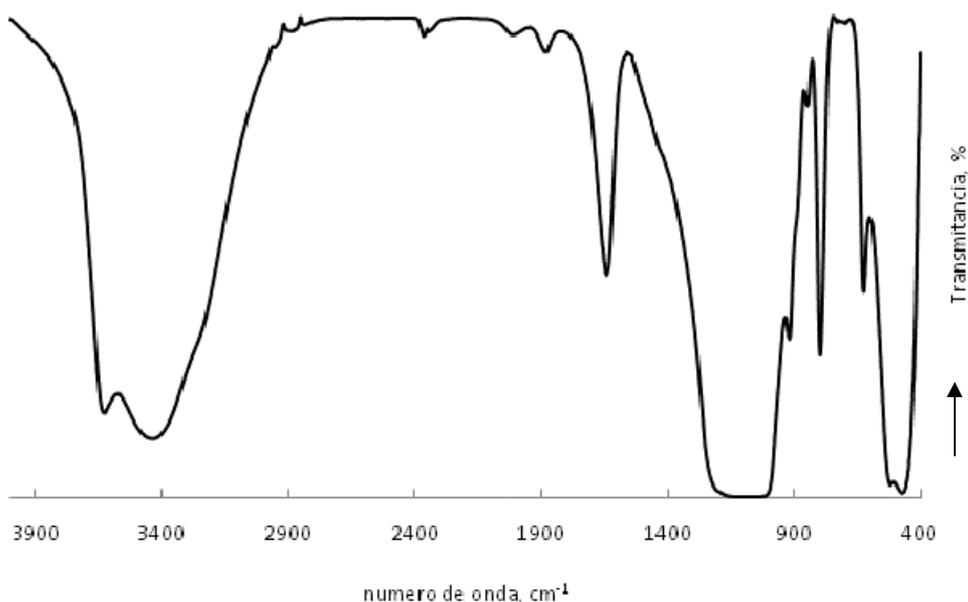


Figura 10 – Espectro da Bentonite Bruta.

A Tabela 6 apresenta as atribuições de bandas do espectro de infravermelho da bentonite bruta, com recurso à literatura indicada na mesma.

Tabela 6 – Frequências do Espectro Infravermelho da Bentonite Bruta

Banda (cm⁻¹)	Atribuição	Fonte
3618	Mg-OH-Al – característica hidroxilo estrutural das lamelas das esmectites dioctaédricas	Onal e Sarikaya, 2009
3410-3440	Estiramento OH da água	Onal e Sarikaya, 2009
2950	Sítios ácidos de Brönsted devido à presença dos cationes metálicos	Aziz et al, sem ano
2354	Flexão da água de hidratação	Onal e Sarikaya, 2009; Manoratne et al, 2006
1636	Deformação angular da água de hidratação	Onal e Sarikaya, 2009; Madejová, 2003; Caglar <i>et al</i> , 2009
1130	Estiramento de Si-O	Onal e Sarikaya 2009; Madejová, 2003; Caglar <i>et al</i> , 2009
1120-1015	Estiramento de Si-O	Onal e Sarikaya, 2009
914	Deformação AlAlOH	Vlasova et al, 2006
850	Frequência de vibração Mg-OH-Al	Vlasova et al, 2006; Manoratne, 2006
796	Si-O-Si	Onal e Sarikaya, 2009; Madejová, 2003
644	Acoplamento Si-O e Al-O fora do plano	Onal e Sarikaya, 2009; Madejová, 2003
462	Si-O-Si vibrações	Gates <i>et al</i> , 2002; Onal e Sarikaya, 2009

4.1.2 Bentonite Purificada e Sódica

A Figura 11 apresenta os espectros da bentonite purificada (a) e sódica (b). A bentonite sódica resulta da activação com ácido (HCl 37%), floculação em água e posterior tratamento com Na₂CO₃. As atribuições das bandas de absorção são apresentadas na Tabela 7. A tabela corresponde à interpretação dos dois espectros visto que apresentam os mesmos picos característicos apenas apresentam algumas diferenças na intensidade das bandas, no alargamento das mesmas e uma ligeira diferença na posição da banda.

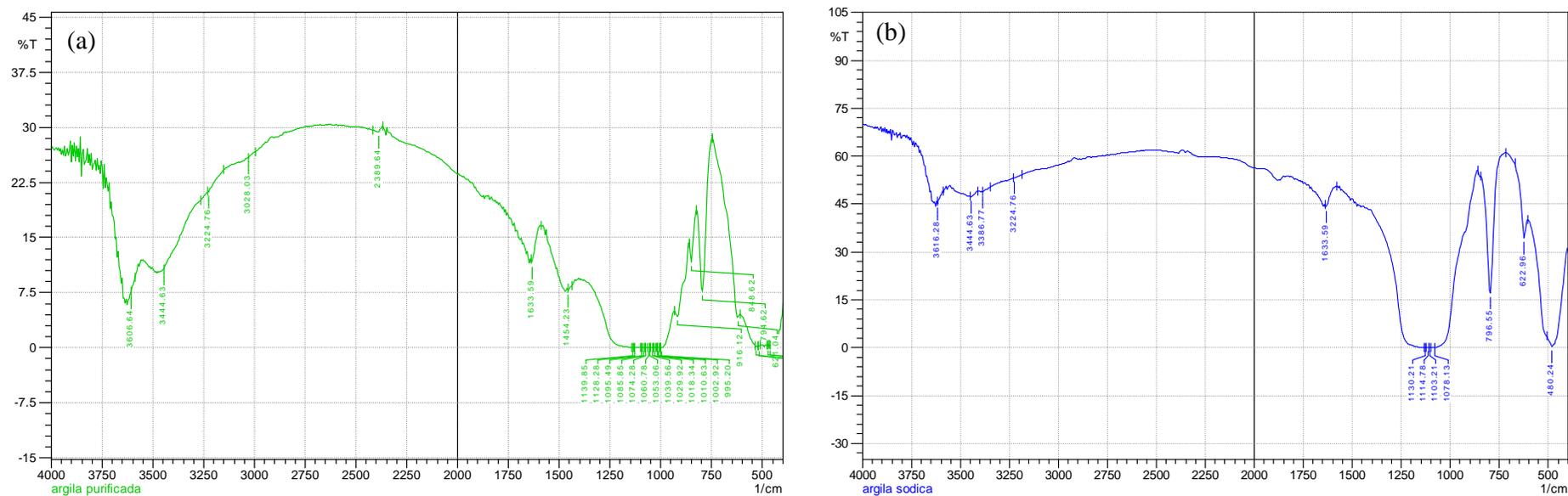


Figura 11 – Espectro IR da Argila Bentonite Purificada (a) e da Bentonite sódica (b).

Tabela 7 – Frequências do Espectro Infravermelho da Bentonite Purificada e Sódica.

Banda (cm ⁻¹)	Atribuição	Comparação		Fonte
		Purificada	Sódica	
3616	Mg-OH-Al – característica dos grupos hidroxilo estrutural das lamelas das esmectitas dioctaédricas	E, Intensa	E, Fraca	Onal e Sarikaya, 2009
3444	Estiramento OH da água	E, Larga	E, Fraca	Onal e Sarikaya, 2009
3387	Vibrações de estiramento de grupos OH em água absorvida	NE	E, Fraca	Onal e Sarikaya, 2009
3225	Flexão da água de hidratação	E, Fraca	E, Fraca	Onal e Sarikaya, 2009
1633	Deformação angular da água de hidratação	E, Intensa	E, Fraca	Manoratne et al, 2006; Aziz et al, sem ano
1130	Estiramento de Si-O	E, Fraca	E, Fraca	Onal e Sarikaya 2009; Madejová, 2003;
1115	Estiramento de Si-O	E, Fraca	E, Fraca	Onal e Sarikaya 2009; Caglar et al, 2009
1078	Estiramento de Si-O	E, Fraca	E, Fraca	Onal e Sarikaya 2009; Madejová, 2003
1030	Deformação axial da ligação Si-O da rede no plano	E, Fraca	E, Fraca	Onal e Sarikaya, 2009; Madejová et al, 1998; Caglar et al, 2009
920	Deformação AlAlOH	E, Fraca	NE	Manoratne et al, 2006
850	Frequência de vibração Mg-OH-Al	E, Fraca	NE	Manoratne et al, 2006
796	Si-O-Si	E, Intensa	E, Intensa	Gates et al, 2002; Caglar et al, 2009
622	Acoplamento Si-O e Al-O fora do plano	E, Fraca	E, Intensa	Onal e Sarikaya 2009; Madejová, 2003;
480	Si-O-Si vibrações	E, Intensa	E, Intensa e Larga	Gates et al, 2000

NE – Não existe e **E** – Existe

4.2 Resultados das Formulações

4.2.1 Formulações Logo Após Tratamento

São apresentados nas figuras seguintes os resultados de formulações recentemente preparadas, com uma semana. As Figuras 12, 13 e 14 mostram os espectros de infravermelho das formulações malatião/MMT, fenitrotião/MMT e pirimifos metílico/MMT respectivamente.

1. Malatião/MMT

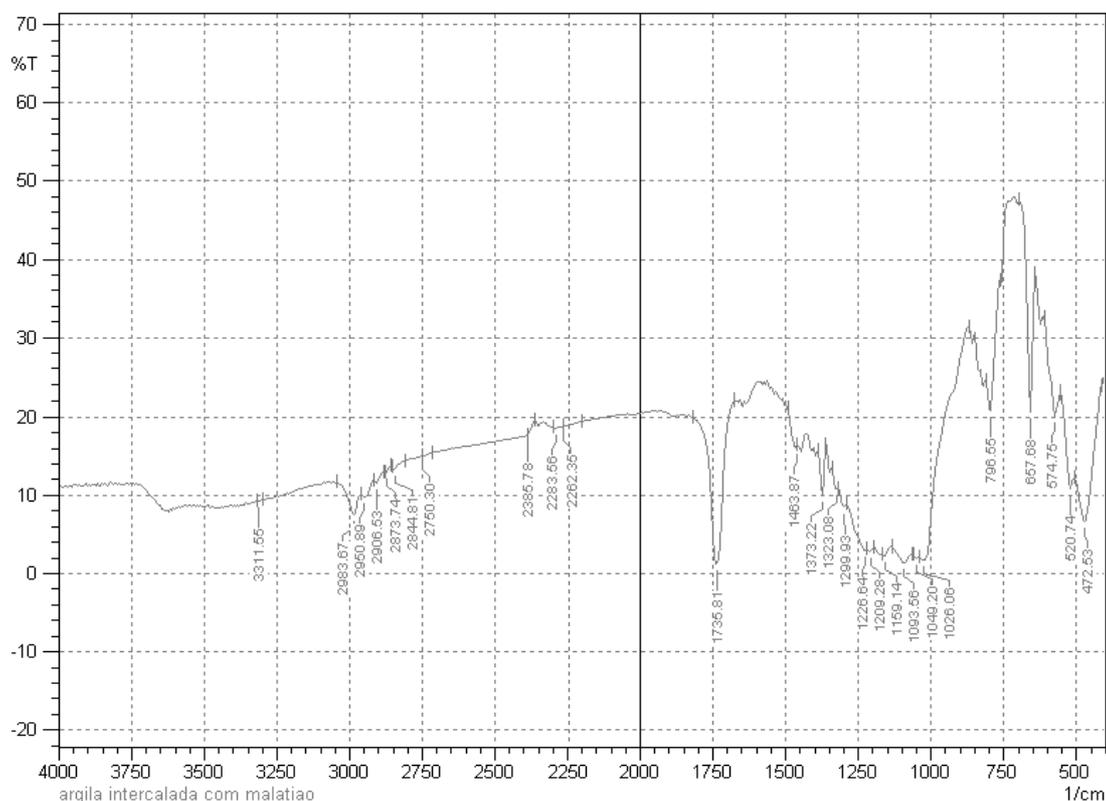


Figura 12 – Espectro de IR da Formulação Argila-Malatião Logo Após Tratamento

A Tabela 8 apresenta as atribuições das bandas do espectro da formulação argila-malatião. Faz-se também a identificação e comparação das bandas presentes no espectro do inseticida livre, da formulação malatião e da MMT-Na.

Tabela 8 – Frequências do Espectro IR da Formulação Argila-Malatião

Banda (cm⁻¹)	Atribuição	MMT-Na	Malatião	Malatião/MMT	Fonte
3311	Flexão da água de hidratação	E. Intensa	–	E. Fraca	Onal e Sarikaya, 2009
2930	Deformação axial assimétrica dos grupos CH ₃ e CH ₂	–	E. Forte	E. Fraca	Manoratne et al, 2006; Aziz et al, sem ano; Rodrigues et al, 2007
2850	Deformação axial simétrica dos grupos CH ₃ e CH ₂	–	E. Forte	E. Fraca	Manoratne et al, 2006; Rodrigues et al, 2007
2360	Flexão da água de hidratação	NE	–	E.	Onal e Sarikaya, 2009
1735	Vibrações do grupo CO	–	E.	E.	Pretsch et al, 2007
1483	Deformação angular assimétrica e simétrica dos grupos CH ₃ e CH ₂	–	E. Intensa	E. Fraca	Manoratne et al, 2006; Rodrigues et al, 2007
1260 – 1160	Ligações – O-C não simétricas	–	E. Intensa	E. Intensa	Pretsch et al, 2007
795 e 657	Vibrações Si-O	E. Intensa	–	E. Fraca	Onal e Sarikaya, 2009
520	Vibrações Al-Si-O	E. Fraca	–	E. Fraca	Onal e Sarikaya, 2009
472	Vibrações Si-O-Si	E. Fraca	–	E. Fraca	Onal e Sarikaya, 2009

2. Fenitrotião/MMT

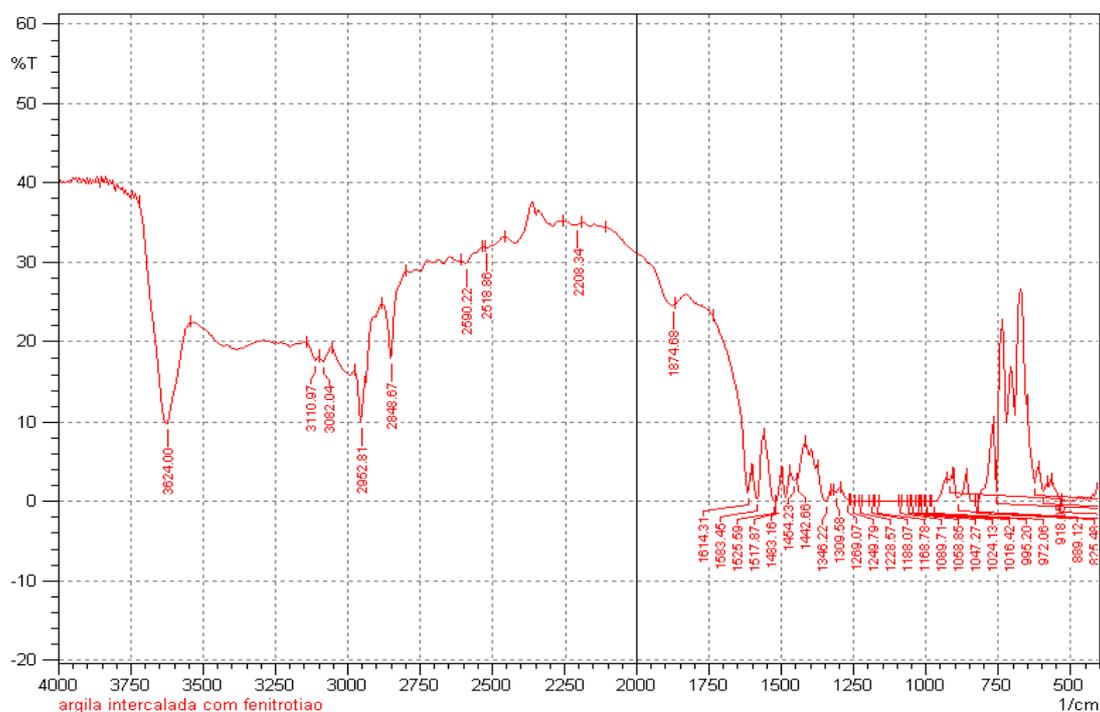


Figura 13 – Espectro de IR da Formulação Argila-Fenitrotião Logo Após Tratamento

A Tabela 9 apresenta as atribuições das bandas do espectro da formulação argila-fenitrotião e a identificação das bandas existentes na argila e no inseticida livre.

Tabela 9 – Frequências do Espectro IR da Formulação Argila – Fenitrotião (FT.).

Banda (cm ⁻¹)	Atribuições	MMT-Na	FT	FT./MMT	Fonte
3624	Vibrações Mg-OH-Al	E. Fraca	–	E. Intensa	Onal e Sarikaya, 2009
3082	Vibrações =CH dos aromáticos	–	E. Fraca	E. Fraca	Pretsch et al, 2007
2952 e 2843	Vibrações alifáticas CH ₃ e CH ₂	–	E. Fraca	E. Fraca	Pretsch et al, 2007
1614 - 1433	Vibrações aromáticas C=C	–	E. Fraca	E. Fraca	Pretsch et al, 2007
1035	Uma das vibrações do grupo NO ₂	–	E. Fraca	E. Fraca	Pretsch et al, 2007
Bandas entre 1400 a 400	Si-O, Al-Al-OH, Mg-OH-Al, AL-O-Si, Si-O-Si	E. Fracas	–	E. Fraca	Onal e Sarikaya, 2009

3. Pirimifos metílico/MMT

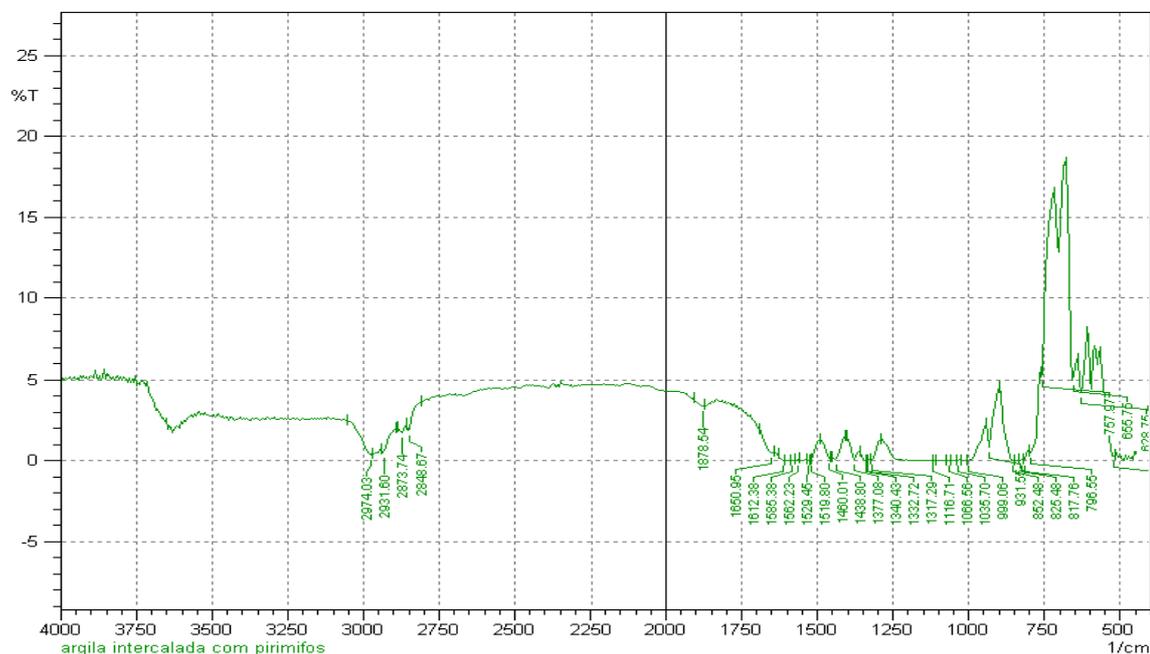


Figura 14 – Espectro de IR da Formulação Argila – Pirimifos Metílico Logo Após Tratamento

A Tabela 10 apresenta as atribuições das bandas do espectro da formulação argila-pirimifos metílico e a identificação das bandas existentes na argila e no inseticida livre.

Tabela 10 – Frequências do Espectro IR da Formulação Argila – Pirimifos Metílico (PM).

Banda (cm ⁻¹)	Atribuições	MMT-Na	PM	MMT/PM	Fonte
3620	Vibrações Mg-OH-Al	E. Fraca	–	E. Intensa	Onal e Sarikaya, 2009
3082	Vibrações =CH dos aromáticos	–	E. Fraca	E. Fraca	Pretsch et al, 2007
2952 e 2843	Vibrações alifáticas CH ₃ e CH ₂	–	E. Fraca	E. Fraca	Pretsch et al, 2007
1612 - 1519	Ligações heterocíclicas	–	E. Fraca	E. Fraca	Pretsch et al, 2007
Bandas entre 1400 a 400	Si-O, Al-Al-OH, Mg-OH-Al, Al-O-Si, Si-O-Si	E. Fracas	–	E.Fraca	Onal e Sarikaya, 2009

4.2.2 Formulações Após 6 Meses

Após um tempo foram feitas novas leituras das formulações com o objectivo de se saber se o insecticida permanece na amostra ou terá sido liberto ou alterada a sua composição com o tempo. A Tabela 11 faz uma comparação dos picos e bandas registados nas formulações logo após a intercalação e depois de 6 meses.

Tabela 11 – Frequências do Espectro IR das Formulações Logo Após a Intercalação e Depois de 6 Meses e sua Comparação. **M.** – Média e **L.** – Larga.

Banda (cm ⁻¹)	Pirimifos metílico		Malatião		Fenitrotião	
	Fresca	6 Meses	Fresca	6 Meses	Fresca	6 Meses
3647	E. Fraca	Forte	E. Fraca	E. M. Fraca	E. Fraca	E. Forte
2993	E. Fraca	E. L. Forte	E. M. Fraca	E. Fraca	E. Fraca	E. Forte
2850	E. Fraca	E. Fraca	E. M. Fraca	E. M. Fraca	E. Fraca	E. Fraca
2366	Ausente	E. Fraca	Ausente	E. Fraca	Ausente	E. Fraca
1652	M. Fraca	E. Media	E. Fraca	E. Fraca	E. Fraca	E. Fraca
1483	Fraca	E. Fraca	E. Fraca	E. Fraca	E. Fraca	E. Fraca
1400-400	E. Fortes e M.	E. Fortes e M.	E. Fortes e M.	E. Fortes e M.	E. Fortes e M.	E. Fortes e M.

Os espectros do infravermelho das amostras em análise não apresentam diferenças significativas. Apresentam-se a seguir as principais constatações (Aziz et al, sem ano; Majedová *et al*, 1999; Onal e Sarikaya 2009; Rodrigues et al, 2007):

Todos apresentam bandas à sensivelmente:

- 3647 cm⁻¹ que representa o grupo H-OH;
- A 2993, 2850, 1483 cm⁻¹ bandas referentes às vibrações de deformação axial assimétrica, simétrica e angular assimétrica e simétrica dos grupos CH₃ e CH₂;
- O pico a 1652 cm⁻¹ atribuído às vibrações do grupo H-OH.

Na região entre 1400-400 cm⁻¹, região característica dos grupos oxi-metálicos, uma série de bandas é também observada. Assim, as bandas e picos observados nesta região podem ser atribuídos a grupos AlAlOH, Si-O, Mg-HO-Al, Si-O-Si, Fe-O-Si, entre outros anteriormente descritos. (Guimarães *et al*; 2009, Madejová *et al*; 1998; Madejová, 2003).

Capítulo 5. Discussão dos Resultados

5.1 Bentonite Bruta, Purificada e Sódica

A argila bruta é tratada com ácido para a activação que consiste na dissolução de algumas impurezas e substituir o cálcio e outros catiões intercalados por catiões hidrogénio. Após isto é purificada com água destilada por floculação para posterior tratamento com Na_2CO_3 para torná-la sódica.

Os espectros IR obtidos (Figuras 10 e 11.a e 11.b), revelam que não existe uma diferença substancial entre a bentonite purificada e a bentonite sódica. Estas duas bentonites apresentam uma ligeira diferença em relação à bentonite bruta. A bentonite bruta apresenta bandas mais largas e mais intensas (3618 , 3410 - 3440 , 1636 e 1120 - 1015 cm^{-1} ; na Figura 10). Estas correspondem às vibrações MgOHAl , estiramento OH da água, deformação angular da água de hidratação e estiramento Si-O respectivamente (Madejová *et al*, 1999; Onal e Sarikaya 2009). Isso significa que certos grupos OH foram atacados por iões H^+ neutralizando-os.

Na argila tratada com ácido os picos observados a 2930 , 2886 e 2819 cm^{-1} na argila bruta desaparecem. Estes picos correspondem aos sítios ácidos de Brønsted devido à presença dos catiões metálicos (Aziz *et al*, sem ano). A técnica FTIR é muito sensível a mudanças na estrutura da argila sob tratamento com ácido. As mudanças durante o tratamento ácido no espectro da MMT dão-se ao nível dos grupos OH e/ou a nível dos catiões octaédricos. Os iões H^+ da solução ácida atacam os grupos OH da estrutura do MMT, neutralizando-os (Madejová *et al*, 1998).

Na MMT não tratada as bandas na região 3410 a 3440 cm^{-1} e 1636 cm^{-1} bem como as bandas a 1990 e 1870 cm^{-1} são mais largas e intensas que na MMT purificada e sódica. Estas diferenças também são devido ao tratamento com ácido qual a MMT é submetida. Há uma redução no teor de grupos OH por acção do ácido, como foi referenciado.

A argila purificada apresenta as bandas a 1454 cm^{-1} e a 865 cm^{-1} que não aparecem na MMT não tratada, isso é provavelmente devido a modos diferentes dos grupos OH, flexão de AlFeOH a 865 cm^{-1} e flexão de FeFeOH a 1454 cm^{-1} (Madejová *et al*, 1998).

5.2 Bentonite sódica versus Formulações depois de 6 meses versus insecticida livre

As formulações foram preparadas a partir da mistura directa do insecticida na argila na proporção de 1:1. A Figura 15 mostra o espectro correspondente à formulação malatião/MMT após 6 meses. Fazendo uma comparação entre este espectro, o espectro da formulação logo após a preparação e o espectro do insecticida livre notam-se algumas diferenças significativas entre o espectro da argila e das formulações, como se descreve a seguir.

5.2.1 Malatião/MMT

O espectro FTIR da bentonite apresenta bandas características apresentadas na Tabela 6. Um espectro de malatião (presente no Anexo 2 e Tabela 8) apresenta as seguintes bandas características (Pretsch *et al*, 2007):

- A 1735 cm^{-1} a banda carbonílica;
- As absorções entre 2960 e 2870 cm^{-1} correspondentes ao estiramento dos grupos alifáticos CH_3 e CH_2 ;
- O sinal a $750\text{-}580\text{ cm}^{-1}$ indica a ligação P=S e
- A $1260\text{-}1160\text{ cm}^{-1}$ a ligação – O-C que aparece com muitos picos devido a diversas ligações – O-C não simétricas.

No espectro correspondente à formulação MMT/malatião, tanto logo após a preparação como depois de 6 meses, nem todas as bandas características do malatião e da bentonite estão presentes. Algumas bandas de absorção aparecem com mais intensidade como é o caso da banda a 2360 cm^{-1} , que aparece no espectro da argila mas pouco intensa.

e da bentonite. O espectro IR do fenitrotião apresenta como bandas características as seguintes (Pretsch et al, 2007):

- Entre 3100 e 3080 cm^{-1} as vibrações =CH dos aromáticos;
- A 2960 e 2850 cm^{-1} as vibrações alifáticas CH_3 e CH_2 ;
- A banda de absorção P=S que aparece normalmente a 1000 cm^{-1} ;
- Vibrações aromáticas C=C entre 1600 e 1500 cm^{-1} ;
- A 1035 uma das vibrações do grupo NO_2 .

Fazendo uma comparação entre o espectro do inseticida livre, da MMT e o espectro da formulação pode-se observar o seguinte:

- A banda entre 3410 a 3440 cm^{-1} da MMT desaparece;
- As vibrações de deformação axial assimétrica dos grupos CH_3 e CH_2 ;
- A 2850 cm^{-1} , as vibrações de deformação axial simétrica dos grupos CH_3 e CH_2 ;

As vibrações de deformação angular assimétrica e simétrica dos grupos CH_3 e CH_2 também estão presentes no espectro da formulação. Uma banda a 1456 cm^{-1} sugere a existência de nitrogénio na amostra o que demonstra a existência do inseticida na amostra (Al-Mulla, 2010).

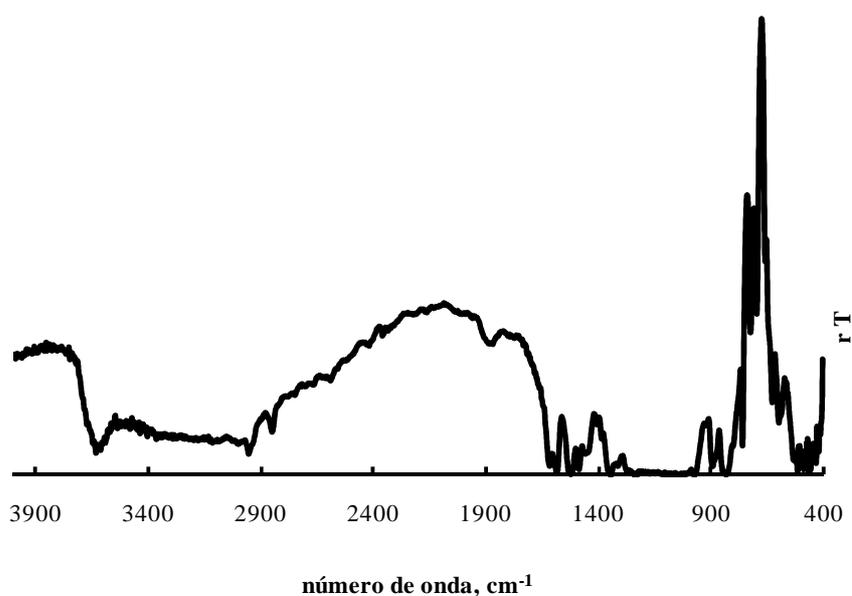


Figura 16 – Espectro da Formulação Fenitrotião/MMT Após 6 Meses

5.2.3 Pirimifos metílico/MMT

No espectro da formulação pirimifos metílico/MMT apresentado na Figura 17 pode-se notar uma banda a 3624 cm^{-1} que pertence à bentonite e as bandas da zona octaédrica. Um espectro FITR do pirimifos metílico apresenta uma banda característica do grupo P=S a 1000 cm^{-1} e as vibrações dos grupos alifáticos CH_3 e CH_2 mesmo abaixo dos 3000 cm^{-1} (Pretsch et al, 2007).

Algumas bandas referentes ao insecticida e outras referentes à bentonite desaparecem e dão lugar a novas bandas de absorção (1456 cm^{-1}). Certas bandas, como é o caso da banda a 2360 cm^{-1} , que é pouco intensa na MMT aparece mais intensa no espectro da formulação. Uma banda a 1456 cm^{-1} no espectro da formulação sugere a existência de nitrogénio na amostra; as bandas 2930 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} e a 1483 cm^{-1} também indicam que o insecticida está presente na amostra.

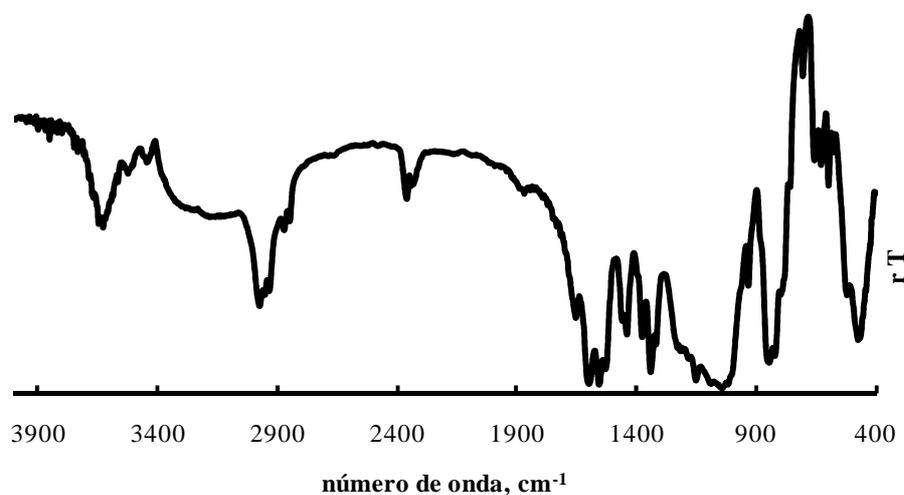


Figura 17 – Espectro da Formulação Pirimifos Metílico/MMT Após 6 Meses

5.3 Formulações antes e depois de 6 meses

Fazendo uma comparação entre as leituras feitas logo após a intercalação e as feitas depois de 6 meses para cada formulação, Tabela 11, pode-se notar que para as primeiras leituras os picos referentes ao insecticida são mais intensos.

Os espectros indicam também que o insecticida sofreu degradação logo após a intercalação com a argila. Tanto nos espectros da formulação após tratamento como nos espectros das formulações após 6 meses, a banda característica dos organofosfatados ($P = S$) não está presente.

As bandas referentes à MMT só aparecem na parte octaédrica com excepção da banda a aproximadamente 3620 cm^{-1} , correspondente aos grupos OH, presente em todas as formulações. Esta banda aparece também nos espectros depois de 6 meses. A banda é mais larga e intensa no fenitrotião seguido pelo pirimifos metílico e por último o malatião. Isto é devido à estrutura dos produtos de degradação dos três compostos. Os produtos de degradação do fenitrotião e do pirimifos metílico apresentam grupos OH adicionais diferentemente do malatião que não apresenta nenhum. Esses grupos OH são responsáveis pelo alargamento da banda. Este alargamento é devido à sobreposição dos grupos OH da argila e do produto de degradação do insecticida.

5.4 Degradação

5.4.1 Fenitrotião

No espectro (Figura 10) é possível ver uma forte e larga banda a $3620 - 3660 \text{ cm}^{-1}$ que é sinal da vibração grupo O-H da água na MMT. Esta banda aparece mais intensa e larga no espectro da formulação. Isto leva-nos a sugerir que a banda aparece mais intensa devido ao O-H de um dos produtos de degradação do fenitrotião. Esse produto possivelmente é o 3-metil - nitrofenol, que apresenta 1 grupo OH adicional. Essa sugestão pode ser suportada pelo desaparecimento da banda correspondente ao $P = S$,

devido à clivagem da ligação $P-O$. Isto deveu-se provavelmente à hidrólise devido ao pH da argila.

5.4.2 Malatião

O principal produto de degradação do malatião é o malaoxon. No espectro da formulação é possível ver alguns picos quase a 1370 cm^{-1} referentes à ligação $P=O$. A ligação $P=S$ do malatião não é possível localizar (Zhang et al, 2010). Isto sugere o completo desaparecimento do malatião, dando lugar ao seu intermediário, o malaoxon. A única diferença estrutural entre estes dois compostos é a presença do grupo $P=O$ no malatião e $P=S$ no malaoxon, como se pode ver na Figura 8, da degradação do malatião.

5.4.3 Pirimifos Metílico

Dois dos primeiros produtos da degradação do pirimifos metílico são 0-2-etilamino-6-metilpirimidin-4-il0,0-dimetilfosforoditionato e 2-dietilamino 4-hidroxi-6-metilpirimidina. Dentre estes dois, é mais provável que o pirimifos metílico tenha degradado ao produto 2-dietilamino 4-hidroxi-6-metilpirimidina porque no espectro nota-se que ainda existe uma forte presença de grupos CH_3 e CH_2 , bandas a quase 3000 cm^{-1} na Figura 17.

O 2-dietilamino 4-hidroxi-6-metilpirimidina apresenta uma maior concentração de grupos CH_3 e CH_2 , em comparação com os outros produtos de degradação que originou a forte presença das bandas de absorção destes grupos. Essa sugestão pode ser suportada pelo completo desaparecimento da banda correspondente à ligação $P=S$.

Capítulo 6. Conclusões e recomendações

6.1 Conclusões

As análises FT-IR efectuadas indicaram a presença do insecticida no seio da argila. Contudo estes resultados não permitem aferir a localização do insecticida. Os resultados obtidos logo após a preparação das formulações indicaram que o pesticida se encontrava na forma alterada/degradada.

Esta conclusão é fundamentada pela ausência da banda correspondente à ligação principal dos insecticidas organofosfatados, a ligação $P = S$, para o caso do fenitrotião e do malatião. Para o pirimifos-metílico foi observada a forte presença das bandas dos grupos metil (CH_3) e metileno (CH_2) e também desaparecimento da banda correspondente à ligação $P = S$.

Os resultados obtidos neste trabalho sugerem que os insecticidas fenitrotião, malatião e pirimifos metílico degradaram a 3-metil-4-nitrofenol, malaoxon e 2-dietilamino 4-hidroxi-6-metilpirimidina respectivamente. Estes produtos foram obtidos provavelmente devido à hidrólise dos insecticidas.

6.2 Recomendações

Este estudo não pode ser conclusivo devido à não realização de ensaios como DRX e MET, que poderiam dar indicações da localização insecticida na argila, isto é, se a intercalação foi conseguida com sucesso ou se obteve uma mistura de argila com insecticida apenas, tendo em conta que o objectivo deste trabalho era verificar se o insecticida pode ser protegido pelas camadas da argila. Por outro lado a utilização destas técnicas, bem como de outras auxiliares, permitiria a identificação dos produtos de degradação dos insecticidas.

A intercalação directa não é apropriada para a formulação deste tipo de compostos, é necessário prepararem-se argilas organofílicas a partir de um sal quaternário de amónio.

Tendo em conta os aspectos acima citados recomenda-se que se faça o estudo da intercalação dos insecticidas em particular e dos agroquímicos no geral em bentonites usando as técnicas DRX, MET, ATG e ATD e o estudo da degradação dos mesmos em argilas empregando técnicas como GC e HPLC.

7. Referências bibliográficas

- Abreu, C. S. (2008). *Electro-remediação de Solos Contaminados com Pesticidas*. Tese de Mestrado. Lisboa, Universidade Nova de Lisboa.
- Afonso, R. S. e Marques, J. M. (1993). *Recursos Minerais Da Republica De Moçambique*. 149 pp, Instituto de Investigação Científica Tropical, Lisboa-Portugal.
- Albanez, N. E. F. K. (2008). *Preparação e Caracterização de Nanocompósitos Preparados com Argilas Esmectitas (Bentonita), Amido e Sacarose*. Tese Doutorado. São Paulo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Disponível em: <http://www.foxitsoftware.com>
- Alcântara, A. F. P.; Teixeira, J. M. C.; Marques, V. S.; Falcão, A. L. N.; Santos Júnior, L. S.; de Matos, J. M. E.; Longo, E.; Santos, M. R. M. C. (2007). *Caracterização de Argilas dos Municípios de Oeiras (PI) e São Raimundo Nonato (PI)*. 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Salvador, BA.
- Al-Mulla, E. A. J. (2010). *Polylactic Acid/epoxidized Palm Oil/fatty Nitrogen Compounds Modified Clay Nanocomposites: Preparation and Characterization*. Korean Journal Chemistry Engineering, **28** (2): 620-626.
- Alexandre, M. e Dubois, P. (2000). *Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a new class of Materials*. Materials Science and Engineering, **28**:1-63.
- Araújo, W. D.; Araújo, E. M.; Melo, T. J. A. (2006). *Influência de Parâmetros de Mistura na Formação de Nanocompositos com Diferentes Matrizes Poliméricas*. 17º Congresso Brasileiro e Ciência dos Materiais, 3895-3907.
- Arbeli, Z. e Fuentes, C. L. (2007). *Accelerated Biodegradation of Pesticides: An Overview of the Phenomenon, its Basis and Possible Solutions; and a Discussion on the Tropical Dimension*. Crop Protection, **26**: 1733-1746.
- Aziz, M. A. L.; Pastre, I. A.; Fertoni, F. L.; Magri, R. (sem ano). *Intercalação de Cátions Metálicos com Hidrogéis*. Química Ambiental. Brasil

- Beneš, L.; Melánová, K.; Zima, V.; Kalousová, J.; Vatinský, J. (1998). *Possible Mechanisms of Intercalation*. Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry, **31**: 275–286.
- Bergaya, F. e Lagaly, G. (2001). *Surface Modification of Clay Minerals*. Applied Clay Science, **19**: 1-3.
- Botelho, K. T., (2006). *Síntese de Argilas Organofílicas e sua Incorporação em Polimerização in Situ para a Obtenção de Nanocompósitos Antichamas de Poliestireno*. p 9-10. Tese de Mestrado. Florianópolis, Universidade Federal De Santa Catarina.
- Caglar, B.; Afsin, B.; Tabak, A.; Eren, E. (2009). *Characterization of the Cation Exchanged Bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG Analyses and BET Measurement*. Chemical Engineering Journal, **149**: 242 - 248.
- Calvet, R., (1989). *Adsorption of Organic Chemicals in Soils*. Environmental Health Perspectives **83**: 145-177.
- Casimiro, S.L.R., Hemingway, J., Sharp, B.L., Coleman, M. (2007). *Monitoring the Impact of Insecticide Usage for Malaria Control on Anopheles Funestes from Mozambique*. Malaria Journal **6**:142.
- Charbonneau, L. (2008). *UN Urges World to Help Africa Fight Malaria*. The US Daily. p1- 4.
- Cílek, V. (1989). *Industrial Minerals of Mozambique*. Czech Geological Office.
- Coelho, A. C. V., de Sousa Santos, P.; de Sousa Santos, H. (2007). *Argilas Especiais: Argilas Quimicamente Modificadas – uma revisão*. Química. Nova, **30** (5): 1282-1294.
- Coutinho, C. F. B., Tanimoto, S. T.; Galli, A.; Garbelline, G. S.; Tokayama, M.; do Amaral, R. B.; Mazo, L. H., Machado, S. A. S. (2005). *Pesticidas: Mecanismo de Acção, Degradação e Toxidez*. Pesticidas: ecotoxicologia e meio ambiente, **5**: 65-72.
- Cumbane, J. J. (2008). *Coisas a Saber Sobre DDT e Seu Uso no Combate Contra a Malária*. III Conselho coordenador do Ministério da Ciência e Tecnologia. Moçambique

- de Campos, S. (2003). *Medicina Avançada: Tóxicos e Intoxicações*. Disponível em: <http://www.drashirleydecampos.com.br/noticias/6300>
- do Nascimento, G. M., (2004). *Síntese e Caracterização Nanocompósitos de Polímeros Condutores com Argilas*. Tese de Doutorado. São Paulo, Universidade de São Paulo.
- de Paiva, L. B.; Morales, A. R.; Diaz F. R. V. (2008). *Argilas Organofílicas: Características, Metodologias de Preparação, Compostos de Intercalação e Técnicas de Caracterização*. *Cerâmica*, **54**: 213-226.
- dos Santos, R. M. V.; Donnici, C. L.; da Costa, J. B. N.; Caixeira, J. M. R. (2007). *Compostos Organofosforados Pentavalentes: Histórico, Métodos Sintéticos de Preparação e Aplicações como Inseticidas e Agentes Antitumorais*. *Química Nova*, **30** (5): 1282-1294.
- FAO. (2004). *FAO Specifications and Evaluations for Agricultural Pesticides. Malathion*.
- Ferreira, H. C. e Silva, A. R. V., (2008) *Argilas Bentoníticas: Conceitos, Estruturas, Propriedades, Usos Industriais, Reservas, Produção e Produtores/Fornecedores Nacionais e Internacionais*. *Revista Electrónica de Materiais e Processos*, **3** (2): 27-28.
- Foletto, E. L. Volzone, C.; Morgado, M. I.; Araújo, W. D.; Araujo, E. M.; Neves, A. G.; de Melo, T. J. A. (2000). *Jornadas SAM 2000 – IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga*, Agosto, p 1081-1086.
- Gates, W.P., Anderson, J.S., Raven, M.D.; Churchman, G.J. (2002). *Mineralogy of a Bentonite From Miles Queensland, Australia and Characterisation of its Acid Activation Products*. *Applied Clay Science*, **20**: 189-197
- Gibson, W. P. e Burns, R. G. (1977). *The Breakdown of Malathion in Soil and Soil Components*, University of Kent, England, **3**: 219-230.
- Gil, F. G., (sem ano). *Biodegradação de pesticidas*. Universidade de São Marcos. Brasil
- Ghaly, A. E.; Alkoaik, F.; Snow, A. (2007). *Degradation of Pirimphos – Methyl During Thermophilic Composting of Green House Tomato Plant Residues*. *Canadian Biosystems Engineering*, **49**: 6.1-6.11.

- Guimarães A. M. F., (2007). *Materiais Híbridos Nanoestruturados Sintetizados a Partir da Funcionalização de Esmectitas para Imobilização de Espécies Inorgânicas e Orgânicas*. Tese de Doutorado. Belo Horizonte, Universidade Federal de Minas Gerais.
- Guimarães, A.; Ciminelli, V. S. T.; Vasconcelos, W. L. (2009). *Smectite Organofunctionalized with Thiol Groups for Adsorption of Heavy Metal Ions*. Applied Clay Science, **42**: 410 - 414.
- Herrmann, J. M.; Chantal, G.; Arguello, M.; Aguera, A.; Fernandez-Alba, A.; Tejedor, A.; Piedra, L. (1999). *Photocatalytic Degradation of Pesticide Pirimiphos-Methyl: Determination of the Reaction Pathway and Identification of Intermediate Products by Various Analytical Methods*. African Health Science, **54**: 353-367.
- JMPR, (1974). *Pirimiphos-methyl*. Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/jmpr/jmpmono/v074pr32.htm>
- Konrand, C. R., (1969). *Soil Degradation of Malathion, a Phosphorodithioate Insecticide*. National Agricultural Library, **33**: 259.
- Lalah, J. O. e Wandiga, S. O., (2002). *The Effect of on the Removal of Persistent Malathion Residues from Stored Grains*. Journal of stored products research, **38** (1): 1-10.
- Lucas, D. B e Diz, H. M. M., (1987). *Tecnologia de Materiais Específicos*. p 85-92, Universidade de Aveiro.
- Lummus, J.L., Azar, J.J., (1986). *Drilling Fluids Optimization a Practical Field Approach*, PennWell Publishing Company, Tulsa.
- Macereque, (2001). *Avaliação da Bentonite de Boane Como Corpo Absortivo Para o Branqueamento de Óleos Vegetais*. Tese de Licenciatura, Universidade Eduardo Mondlane. p 17.
- Madejová, J.; Bujdák, J.; Janek, M.; Komadel, P. (1998). *Comparative FT-IR Study of Strutural Modifications During Acid Treatment of Dioctahedral Smectites and Hectrorite*. Spectrochimica Acta Part, **54**: 1397-1406.
- Madejová, J., 2003. *FTIR Techniques in Clay Mineral Studies*. Review. Vibrational Spectroscopy, **31**: 1-10.

- Manorathne, C. H.; Rajapakse, R. M. J.; Dissanayake, M. A. K. L. (2006). *Ionic Conductivity of Poly (Ethylene Oxide) (PEO) – Montmorillonite (MMT) Nanocomposites Prepared by Intercalation from Aqueous Medium*. International Journal Electrochemistry Science, **1**: 32-46.
- Martins, A. B.; Ferreira, H. S.; Ferreira, H. C.; de Araújo Neves, G. (2007). *Desenvolvimento de Argilas Bentoníticas Organofilizadas para Uso em Fluidos não Aquosos de Baixo Conteúdo Aromático*. Disponível em: www.portalabpg.org.br/PDPetro/.../4PDPETRO_2_2_0287-1.pdf
- Marcondes, M. A., (2001). *Influência de Aplicações de Pesticidas na Degradação do Herbicida "c-2,4-d em Diferentes Solos*. Tese de Mestrado. Sao Paulo, Autarquia Associada À Universidade De São Paulo.
- Massinga Jr, P. H.; Focke, W. W.; de Vaal, P. L.; Atanasova, M. (2010). *Alkyl Ammonium Intercalation of Mozambican Bentonite*. Applied Clay Science, **49** (3): 142-148.
- MISAU – *Programa Nacional de Controlo da Malária (PNCM)*. Documento Estratégico PNCM. Julho **2006-2009**.
- MISAU – *Programa Nacional de Controlo da Malária (PNCM)*. Manual de Pulverização Intra-Domiciliária (PIDOM). Outubro **2005**.
- Ngoula, F., Watcho, P.; Dongmo, M.; Kenfack, A.; Kamtchouing, P.; Tchoumboué, J. (2007). *Effects of Pirimiphos-Methyl (an Organophosphate Insecticide) on Fertility of Male Rats, Uganda*, African Health Sciences, March **7** (1): 3-9.
- Npic - National Pesticides Information Center, (sem ano). *Malathion technical fact sheet*. Disponível em: <http://npic.orst.edu/factsheets/malatech.pdf>
- Onal, M. e Sarikaya, Y. (2009). *Some Phycochemical Smectite and Paly Gorskite*. Applied Clay Science, **44**: 161-165.
- Phillips, T. A., Summerfelt, R. C.; Atchison, G. J. (2002). *Environmental, Biological, and Methodological Factors Affecting Cholinesterase Activity in Walleye (Stizostedion Vitreum)*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, **43** (1): 75-80.
- Pretsch, E.; Buhlmann, P.; Badertscher, M. (2007). *Structure Determination of Organic Compounds, Tables of spectral data*, 4th edition, Springer p 329-330.

- Rodrigues, A. W., Brasileiro, M. I.; Araújo, W. D.; Araújo, E. M.; Neves, A. G.; de Melo, T. J. A. (2007). *Desenvolvimento de Nanocompósitos Polipropileno/Argila Bentonítica Brasileira: I Tratamento da Argila e Influência de Compatibilizadores Polares nas Propriedades Mecânicas*. Polímeros: ciência e tecnologia, **17** (3): 219-227.
- Rosenberg, T. (2004). *What the World Needs Now Is DDT*. New York Times.
- Sekisawa, J.; Eto, M.; Miyamoto, J.; Matsuo, M. (1992). *Fenitrothion*. Environmental Health Criteria 133, World Health Organization, Geneva.
- Salama, A. K.; Al- Mihanna, A. A.; Abdalla, M. Y. (1999). *Microbial Degradation of Pirimiphos Methyl and Carboryl by Pure Cultures of Two Soil Fungi*. Agricultural Science. **11**(1): 25-32.
- Soma Y. e Soma M., (1989). *Chemical Reactions of Organic Compounds on Clay Surfaces*. Environmental Health Perspectives **83**: 205-214
- Teixera-Neto, É. e Teixeira-Neto, Â., (2009). *Modificação Química de Argilas: Desafios Científicos e Tecnológicos Para Obtenção de Novos Produtos com Maior Valor Agregado*. Química Nova, **32** (3): 809-817
- Uygun, U.; Ozkara, R.; Ayse, O.; Koksel, H. (2008). *Dissipation of Organophosphorus Pesticides in Wheat During Pasta Processing*. Food Chemistry, **109**: 355-360.
- Vossen, C. A., (2009). *Nanocompósitos de ABS / PA e Argilas Organofílicas*. Tese de Mestrado. São Paulo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- Vlasova, M.; León, I.; Méndez, Y. E.; Dominguez-Patiño, G.; Kakazey, M.; Dominguez-Patiño, M.; Nikolic, M. V.; Ristic, M. M. (2006). *Monitoring of Transformation in Bentonite after NaOH-TMA Treatment*. Ceramics International, **33**: 405-412.
- Wolfe, N. L.; Zepp, R. G., Bauchman, G. L.; Gorgon, J. A. (1975). *Kinetic Investigation of Malathion Degradation in Water*. Bulletin of Environmental contamination and toxicology, **13** (6): 707-713.
- WHO (World Health Organization) (2007). *The use of DDT in Malaria Vector Control*. WHO position statement. Global Malaria Programme.
- Yomada, Y., (1992). *Pirimiphos methyl (086)*. National Food Research Institute, Japan.

- Yoshimoto, S.; Ohashi, F.; Kameyama, T. (2005). *X-ray Diffraction Studies of Intercalation Compounds Prepared From Aniline Salts and Montmorillonite by Mechanochemical Processing*, *Solid State Communications*, **136**: 251-256.
- Zhang, Y.; Xiao, Z.; Gen, F.; Ge, Y.; Wu, J.; Hu, X. (2010). Degradation Behavior and Products of Malathion and Chlorspyrifos Spiked in Apple Juice by Ultrasonic Treatment. *Applied Clay Science*, **17** (1): 72-77
- Zheng, J. P.; Luan, L.; Wang, H. Y.; Xi, L. F.; Yao, K. D. (2007). *Study on Ibuprofen/Montmorillonite Intercalation Composites as Drug Release System*. *Applied Clay Science*, **36**: 297-301

Anexo 1

Espectros das formulações Fenitrotião/MMT, Malatião/MMT e Pirimifos Metílico/MMT 6 meses depois da intercalação.

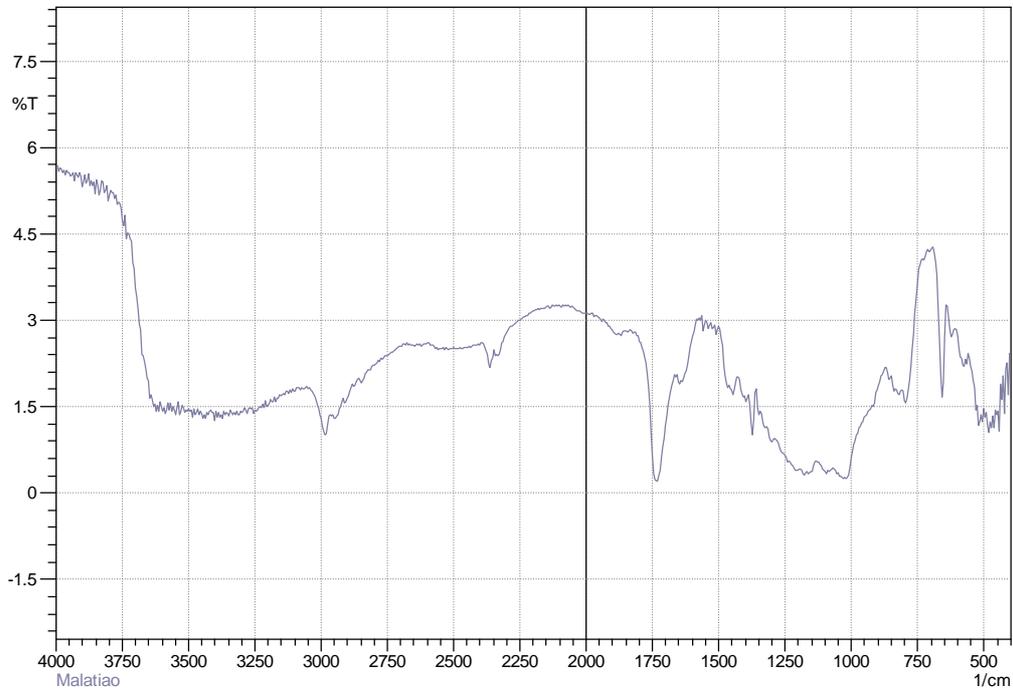


Figura 1 – A: Espectro da formulação Malatião/MMT Depois de 6 Meses

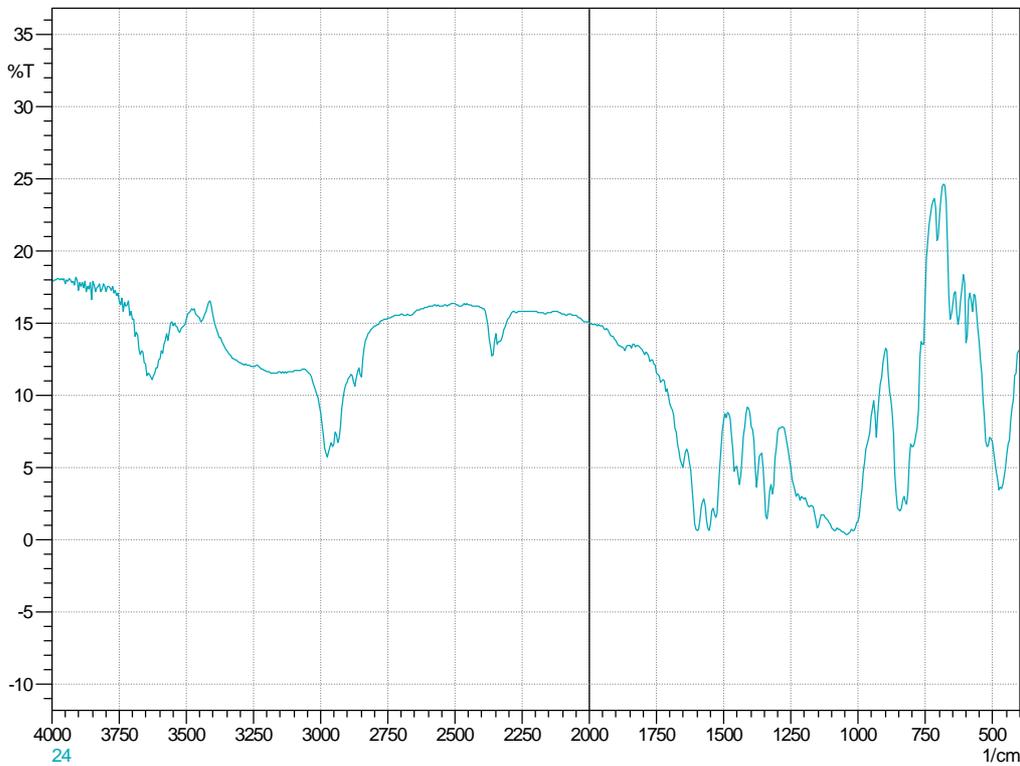


Figura 1 – B: Espectro da Formulação Pirimifos Metílico/MMT Depois de 6 Meses

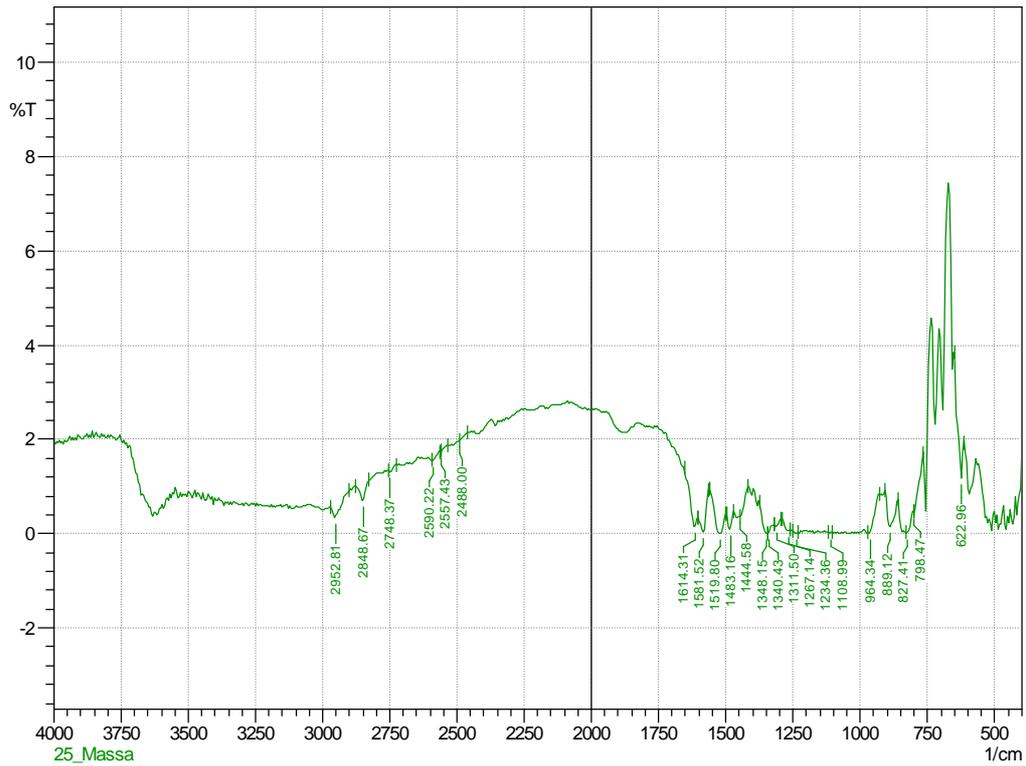


Figura 1 – C: Espectro da Formulação Fenitrotião/MMT Depois de 6 Meses

Anexo 2

Espectros dos inseticidas Malatião, Fenitrotião. Estes espectros foram retirados da internet.

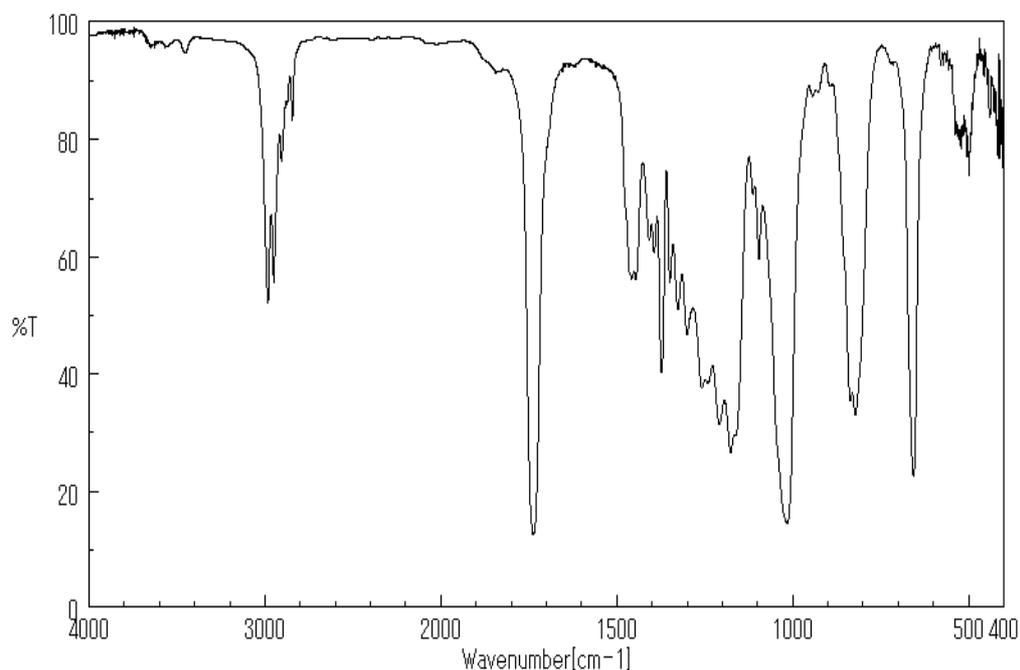


Figura 2 – A: Espectro do inseticida Malatião

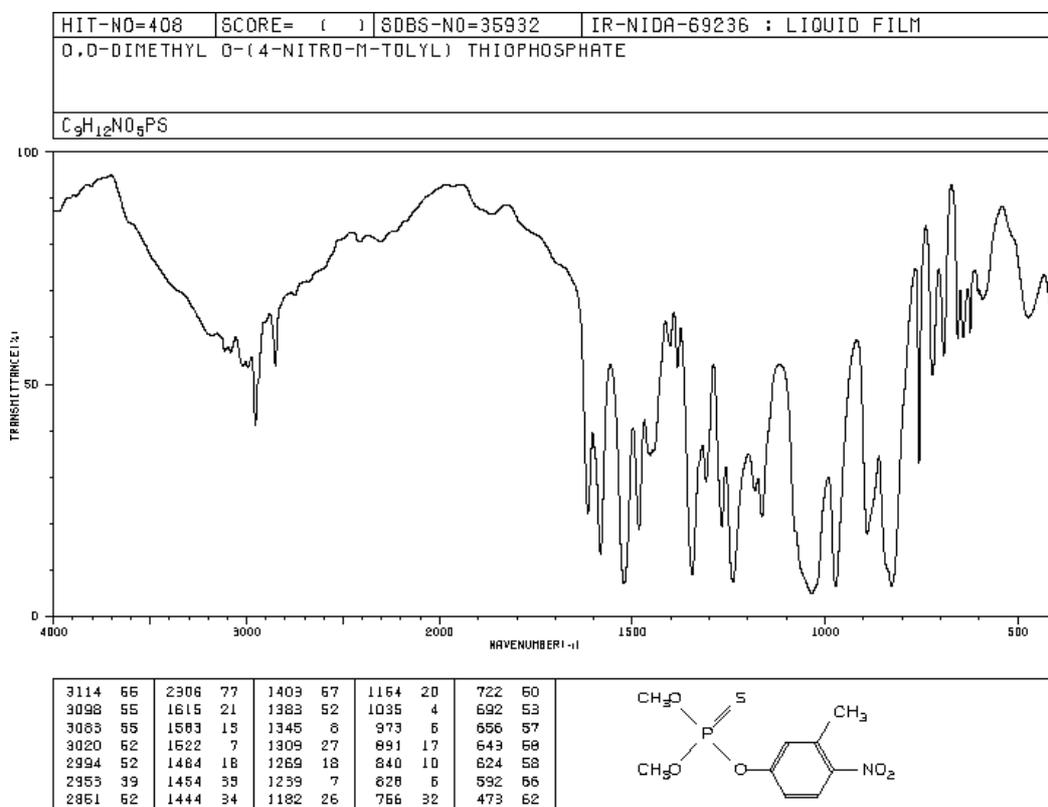


Figura 2 – B: Espectro do inseticida Fenitrotião