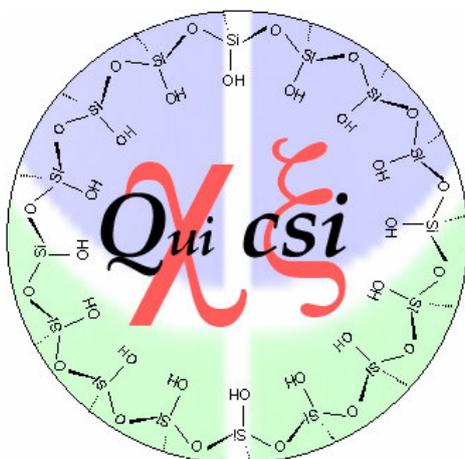


UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Pós-graduação em Química

*Nanosílica modificada com ácido carboxílico
para liberação controlada de herbicidas*



Jocilene Dantas Torres

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

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Gustavo Soares do Prado

Brasília-DF
2007

“Ando devagar porque já tive pressa e levo esse sorriso, porque já chorei demais. Hoje me sinto mais forte, mais feliz quem sabe. Eu só levo a certeza de que muito pouco eu sei, nada sei. Conhecer as manhas e as manhãs, o sabor das massas e das maçãs, é preciso amor pra poder pulsar, é preciso paz pra poder sorrir, é preciso a chuva para florir. Penso que cumprir a vida seja simplesmente compreender a marcha, e ir tocando em frente como um velho boiadeiro tocando a boiada, eu vou tocando os dias pela longa estrada eu vou, estrada eu sou. Todo mundo ama um dia, todo mundo chora. Um dia a gente chega, no outro vai embora. Cada um de nós compõe a sua própria história, e cada ser em si carrega o dom de ser capaz, e ser feliz.”

(Tocando em frente – Almir Sater e Renato Teixeira)

OFEREÇO

*A Deus,
pela vida e pela oportunidade de realizar este trabalho
Aos meus pais,
João e Aláides, pelo amor
e pelo exemplo de dignidade e determinação
Aos meus irmãos pelo carinho e companheirismo
Aos meus amigos pela força e lealdade
E ao Jakson pelo amor, paciência, preocupação
e por acreditar mais em mim do que eu mesma.*

Agradecimentos

Agradeço a todas as pessoas que de alguma maneira contribuíram para a realização desta pesquisa, em especial:

Ao Prof. Dr. Alexandre Gustavo Soares Prado pelo apoio e orientação, pela amizade, pelo aprendizado, por acreditar em mim e principalmente por ser essa pessoa preocupada e interessada em ajudar seus alunos no crescimento pessoal e profissional.

À minha família pelo apoio, carinho e segurança de hoje e sempre.

Aos amigos do Grupo QuiCSI, Luquinha, Lucão, Aline, Sheila, Edimar, Priscila, Jonas, Elaine, Leonardo, Carol, Jéssica, Valéria, Paola, Augusto e ao amigo de laboratório Adolfo, pelos bons momentos compartilhados e pela valiosa amizade.

Aos amigos funcionários do Instituto de Química, Inocência, Júnior, Jean, Andrea (Chuchu), Salvador, Solange, Beto, Teles, Faustino, Sr. Wilson, Reginaldo, João Sales (Juju), Edson, Betânia, Rogério, Dona Chiquinha e Cleta, pelos bons momentos compartilhados, pela valiosa amizade e pela ajuda incondicional.

Ao meu namorado Jackson por saber ouvir, entender, acreditar e ter me ajudado a superar as dificuldades... Você torna minha caminhada mais amena.

Aos professores membros da banca examinadora: Marcelo Henrique Sousa, Jeane Cristina Gomes Rotta e Hugo Clemente de Araújo pela participação e colaboração com este trabalho.

Ao meu amigo Rosevaldo pelas correções e por estar sempre disposto a ajudar.

A todos os colegas do curso de pós-graduação, em especial Eduardo, Sandra, Valéria, Ricardo, Lígia, Wender, Rafael, Guilherme, Andréia, Fernando, Adão e Roseane.

Ao Prof. Dr. Osvaldo Serra por possibilitar a realização de medidas de MEV na USP-Ribeirão.

Ao CNPq-CTEnerg pelas medidas de BET.

Ao Instituto de Química da Universidade de Brasília por todo apoio concedido para a realização deste trabalho.

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pelo suporte financeiro.

À todas as pessoas que, mesmo não citadas aqui, não foram esquecidas ... e fazem parte de uma história que sempre vou lembrar.

Muito Obrigada!!!

RESUMO

A sílica hexagonal mesoporosa modificada com ácido carboxílico (SiAc) foi obtida pela síntese de um novo agente sililante produzido a partir da reação entre o ácido cloro-acético e 3-aminopropilmetoxissilano, o qual foi imobilizado na sílica pelo processo sol-gel direcionado por n-dodecilamina. A SiAc foi caracterizada por TG, FTIR, ^{29}Si -RMN, ^{13}C -RMN, MEV, densidade superficial de carga, área superficial e diâmetro de poros, que comprovaram que o grupo carboxílico estava covalentemente ligado a matriz inorgânica e que o material apresenta uma estrutura nanométrica com esferas < 50 nm e com poros de 10 nm. Os herbicidas 2,4-D, diuron e picloram foram ancorados nos poros da SiAc, formando os materiais SiD, SiDi e SiPi, respectivamente. A liberação do picloram da matriz de sílica foi mais lenta em comparação com a liberação das matrizes contendo diuron e 2,4-D. Em 26 dias de liberação, $4,43 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de picloram foram liberados pela sílica SiPi, enquanto $5,0 \cdot 10^{-5}$ e $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ foram liberadas pelas amostras SiD e SiDi, em 30 e 20 dias, respectivamente.

Palavras chave: Sílica modificada; liberação controlada; agroquímicos.

ABSTRACT

Hexagonal mesoporous silica modified with carboxylic acid (SiAc) has been obtained by reaction between chloroacetic acid and 3-aminopropyltrimetoxysilane, which was immobilized in silica porous by sol-gel process in presence of n-dodecylamine template. SiAc was characterized by TG, FT-IR, ^{29}Si -NMR, ^{13}C -NMR, SEM, surface charge density, surface area and porous diameter, which proved that carboxylic group was chemically bonded to inorganic structure, and the material presented nanometric structure with spheres < 50 nm and porous with 10 nm. Herbicides 2,4-D, diuron and picloram was anchored in SiAc porous gel to produce the materials named SiD, SiDi and SiPi, respectively. The controlled release of picloram from the SiAc was slower than diuron and 2,4-D. After 26 days of releasing, $4.43 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ of picloram were delivered by SiPi, $5.0 \cdot 10^{-5}$ and $1.4 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ were released from the SiD and SiDi, in 30 and 20 days, respectively.

Key words: Modified silica; controlled release; agrochemicals.

Índice

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xvi
Lista de Abreviaturas	xvii
1. Prólogo	1
1.1 Breve histórico sobre a nanotecnologia	2
1.2 A nanoescala	3
1.3 Nanotecnologia aplicada no campo	5
1.4 O campo, onde o Brasil é mais forte	6
1.5 Agroquímicos	9
1.5.1 Herbicidas	12
1.5.1.1 Diuron	12
1.5.1.2 2,4-D	13
1.5.1.3 Picloram	14
1.6 Problemas ambientais gerados pelos agrotóxicos	15

1.7 Química Verde	17
1.8 Liberação controlada	21
1.9 Ancoramento de herbicidas em sílica gel	23
1.9.1 Sílica gel	23
1.9.2 Perspectivas do uso de sílicas modificadas para a liberação controlada	25
2. Objetivos	27
3. Procedimento Experimental	28
3.1 Reagentes e solventes	28
3.2 Sílica modificada com ácido cloro-acético (SiAc)	28
3.2.1 Obtenção do agente sililante	28
3.2.2 Obtenção da sílica hexagonal mesoporosa SiAc	28
3.2.3 Ancoramento dos herbicidas em SiAc	29
3.3 Caracterização dos materiais	29
3.3.1 Análise termogravimétrica	29
3.3.2 Caracterização por adsorção de nitrogênio	29

3.3.3 Estudo da densidade de carga superficial	30
3.3.4 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	30
3.3.5 Espectroscopia na região do infravermelho	31
3.3.6 Espectroscopia de RMN de ^{29}Si e ^{13}C no estado sólido	31
3.4 Liberação controlada	31
3.4.1 Determinação da liberação dos herbicidas	31
4. Resultados e Discussão	33
4.1 Síntese	33
4.1.1 Síntese do compósito SiAc	33
4.1.2 Ancoramento dos herbicidas em SiAc	37
4.2 Caracterização do compósito SiAc	39
4.2.1 Análise termogravimétrica	39
4.2.2 Caracterização por adsorção de nitrogênio	41
4.2.3 Estudo da densidade de carga superficial	44
4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	48
4.2.5 Espectroscopia na região do infravermelho	49

4.2.6 Espectroscopia de RMN de ^{29}Si no estado sólido	51
4.2.7 Espectroscopia de RMN de ^{13}C no estado sólido	54
4.3 Estudo da liberação controlada de herbicidas	55
4.3.1 Diuron	55
4.3.2 2,4-D	57
4.3.3 Picloram	58
4.3.4 Aspectos gerais da aplicação do compósito SiAc para a liberação controlada de herbicidas	60
5. Conclusões	62
6. Referências Bibliográficas	64

Lista de Figuras

- Figura 1.** Escala logarítmica comparativa com destaque no intervalo de domínio da nanotecnologia. **2**
- Figura 2.** O impacto do agronegócio na economia brasileira. **7**
- Figura 3.** Fórmula estrutural do diuron. **12**
- Figura 4.** Fórmula estrutural do 2,4-D. **13**
- Figura 5.** Fórmula estrutural do picloram. **14**
- Figura 6.** Destino e comportamento dos pesticidas no meio ambiente. **16**
- Figura 7.** Esquema da união entre a Química Verde, a agricultura e o uso de agroquímicos resultando em sistemas de liberação controlada. **21**
- Figura 8.** Esquema geral da estrutura da sílica gel com seus grupos silanóis geminal (1), vicinal (2) e siloxano (3). **24**
- Figura 9.** Síntese do novo agente sililante. **33**
- Figura 10.** Formação da sílica SiAc a partir da co-condensação de TEOS e o agente sililante. **36**
- Figura 11.** Ancoramento do herbicida 2,4-D em SiAc formando o composto SiD. **37**
- Figura 12.** Ancoramento do herbicida diuron em SiAc formando o composto SiDi. **38**

Figura 13. Ancoramento do herbicida picloram em SiAc formando o compósito SiPi.	38
Figura 14. Curva termogravimétrica do nanomaterial SiAc.	40
Figura 15. Condensação dos grupos silanóis.	40
Figura 16. Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio da amostra SiAc.	42
Figura 17. Curva de distribuição de tamanho dos poros para o material SiAc.	44
Figura 18. Titulações potenciométrica e condutimétrica da SiAc protonada.	46
Figura 19. Variação da densidade de carga superficial da SiAc em função do pH.	48
Figura 20. Imagem de microscopia eletrônica de varredura do nanomaterial SiAc.	49
Figura 21. Espectro de absorção na região do infravermelho do material SiAc.	50
Figura 22. Esquema estrutural do grupo carboxílico de SiAc fazendo ligação com os grupos silanóis e siloxanos da sílica (A) e de dímeros de ácido (B).	51
Figura 23. Espectro de RMN ²⁹ Si da sílica modificada SiAc.	52
Figura 24. Reação de formação de um espécime carboxilato.	53

Figura 25. Ataque do grupo ácido ao siloxano levando a formação de grupo silanol.	53
Figura 26. Esquema da distribuição dos ambientes químicos do silício.	54
Figura 27. Espectro de RMN de ^{13}C do material SiAc.	55
Figura 28. Liberação cumulativa (mol L^{-1}) de diuron do compósito SiDi.	56
Figura 29. Liberação cumulativa (mol L^{-1}) de 2,4-D do compósito SiD.	57
Figura 30. Liberação cumulativa (mol L^{-1}) de picloram do compósito SiPi.	59

Lista de Tabelas

Tabela 1. Principais categorias de pesticidas quanto à natureza da praga 11
combatida e ao grupo químico a que pertencem.

Tabela 2. Percentuais das perdas de massa (Δm) através da curva 41
termogravimétrica nos intervalos de temperatura (ΔT) da sílica SiAc
com os respectivos fenômenos relativos.

Lista de Abreviaturas

ACS – American Chemical Society

BET – Equação formulada por S. Brunauer, P. Emmet e E. Teller para cálculo da área superficial de um sólido.

BJH – Método matemático proposto por Barret, Joyner e Halenda utilizado para o cálculo da distribuição de tamanho de poro

CP/MAS – Cross-polarization and magic-angle spinning technique

DL₅₀ – Dose letal média que provoca a morte de 50 % dos animais testados após sua administração

DTG – Termogravimetria Diferencial

EPA – U.S. Environmental Protection Agency

FAO – Food and Agricultural Organization

FTIR – Infravermelho com transformada de Fourier

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

JCB – Canadian Joint Centre for Bioethics

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PCZ – Ponto de carga zero

PF – Ponto de fusão

PIB – Produto Interno Bruto

PPA – Plano Plurianual

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

SiAc – Sílica hexagonal mesoporosa funcionalizada com ácido carboxílico

SID – Sílica modificada com 2,4-D ancorado em sua superfície

SiDi – Sílica modificada com diuron ancorado em sua superfície

SiPi – Sílica modificada com picloram ancorado em sua superfície

TEOS – Tetraetilortosilicato

TG – Termogravimetria

USA – Estados Unidos da América

UV – Ultra-violeta

1. Prólogo

Nos últimos anos, a literatura tem apresentado uma série de realizações atribuídas a uma nova área do conhecimento: a nanotecnologia. A nanotecnologia tem provocado uma revolução na ciência e tecnologia nos seus mais diversos setores, atraindo a atenção de grupos de pesquisa em todo o mundo, devido ao seu gigantesco potencial de aplicação e ao impacto de seus resultados no desenvolvimento tecnológico e econômico dos países.¹

O domínio da nanotecnologia encontra-se compreendido entre 0,1 e 100 nm (Figura 1). Nano é derivado da palavra grega *νάνος* que significa anão. O termo deu origem a uma unidade de medida, o nanômetro, que batiza essa tecnologia e equivale a bilionésima parte do metro ($1 \text{ nm} = 1/1.000.000.000 \text{ m}$). Tecnologia (derivada das palavras gregas *τέχνη* e *λόγος* que significam arte, prática, ofício e conhecimento, estudo, ciência, respectivamente) é definida como a aplicação do método científico com objetivos práticos e comerciais. Assim, nanotecnologia significa “a habilidade de manipular átomo a átomo na escala compreendida entre 0,1 a 100 nm, para a criação de estruturas maiores com uma nova organização estrutural, geralmente para fins comerciais”.¹ Ou melhor a nanotecnologia é o campo da ciência que estuda as aplicações e o desenvolvimento de nanoestruturas e nanodispositivos, explorando as propriedades físicas, químicas, mecânicas, elétricas e óticas desses materiais avançados, o que resulta no advento de propriedades totalmente novas pela manipulação da matéria em nível atômico e molecular.

A nanotecnologia é uma ciência de caráter multidisciplinar que está sendo assimilada e aplicada nas mais diversas áreas de pesquisa científica, permeando as áreas de Química, Física, Biologia e Engenharias com um gigantesco potencial de aplicação tecnológica em vários setores industriais.²⁻⁶

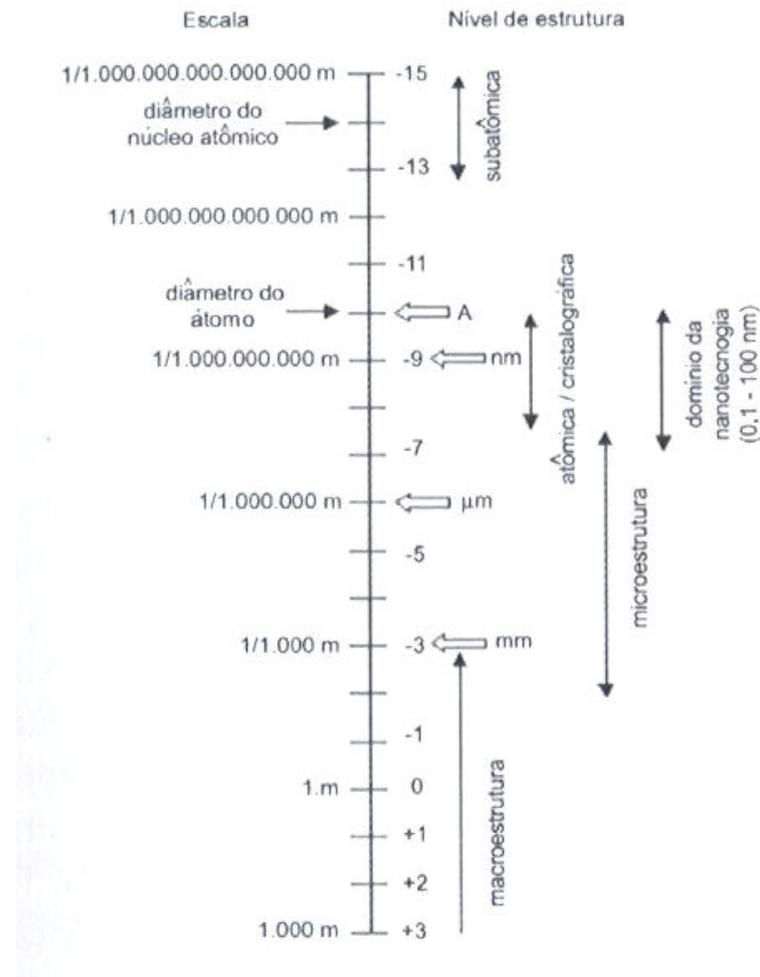


Figura 1. Escala logarítmica comparativa com destaque no intervalo de domínio da nanotecnologia.¹

1.1 Breve histórico sobre a nanotecnologia

O físico norte-americano Richard Feynman (1918-1988), prêmio Nobel de 1965, é considerado uma das mentes mais brilhantes de todos os tempos. Quase meio século atrás, no dia 28 de dezembro de 1959, no encontro anual da Sociedade Norte-americana de Física, Feynman fez uma palestra de título inusitado: 'There is plenty of room at the bottom' ('Há muito mais espaço lá embaixo') sobre o controle e manipulação da matéria à escala atômica. Ele defendeu que não existia nenhum obstáculo teórico à construção de pequenos dispositivos compostos por elementos muito pequenos, compostos átomo a

átomo, desde de não fossem violadas as leis da natureza e disse: “Por que não gravar todo o conteúdo da Enciclopédia Britânica na cabeça de um alfinete?”⁷

Porém, a palavra "Nanotecnologia" foi utilizada pela primeira vez pelo professor Norio Taniguchi em 1974 para descrever as tecnologias que permitam a construção de materiais a uma escala de 1 nanômetro.⁸

1.2 A nanoescala

Na nanoescala, surgem novos fenômenos causados não apenas pela redução da ordem de magnitude, mas por novos fenômenos intrínsecos, que se tornam predominantes em nanoescala e não são necessariamente previsíveis a partir do comportamento observável em escalas maiores. Esta alteração está relacionada com as forças de gravidade, atrito, eletrostática que mudam de importância e magnitude quando há uma redução da escala de trabalho.¹

No mundo macroscópico, as forças gravitacional e de atrito são predominantes até as dimensões de cerca de um milímetro. Mas à medida que as dimensões dos corpos diminuem, as forças de atrito e gravitacional tornam-se de menor importância, enquanto novas forças, como a força eletrostática ganha notoriedade. Em escala subatômica, a força de atração eletrostática entre dois prótons é cerca de 10^{36} vezes mais forte que a força gravitacional.¹ Assim, na estruturação de materiais na nanoescala há a indução de dois fenômenos principais:

i) Efeito de tamanho: quando partículas são reduzidas a dimensões diminutas, há o surgimento de novos fenômenos como mudanças nas propriedades ópticas e elétricas do material e etc.

ii) Efeito induzido devido ao aumento da área superficial: o aumento da área superficial nos nanomateriais leva a um aumento significativo na sua reatividade, o que pode permitir, por exemplo, uma redução no uso de insumos na agricultura, criação de nanocatalisadores mais eficientes e etc.

Desde modo, a descoberta de que materiais em escala nanométrica (milionésimo de milímetro, nm) podem apresentar novas propriedades e

comportamentos distintos, e melhores desempenhos do que aqueles que são geralmente apresentados em escala micro ou macro, tem provocado uma corrida no cenário científico atual para o desenvolvimento de nanomateriais com as mais diversas aplicações científicas e tecnológicas.

A nanotecnologia pode claramente interferir nos mais variados tipos de materiais nanoestruturados, sejam eles naturais ou sintéticos, de modo a formar nanoblocos de construção tais como: nanopartículas, nanocompósitos, nanoesferas, nanotubos, nanofibras, que além de apresentar novas propriedades, em decorrência da escala, levam a um ganho significativo e mais refinado no desempenho dos produtos resultantes. Do ponto de vista tecnológico, essas nanoestruturas podem ser trabalhadas quimicamente através da modificação de suas superfícies com moléculas específicas ou polímeros, o que amplia enormemente suas aplicações. Deste modo, a síntese, a modificação e o controle da matéria neste nanomundo representa o início de uma nova era, em que se pode ter acesso a novas propriedades e comportamento de materiais macroestruturados e onde se evidencia o mega efeito do nano.^{1,2}

A nanotecnologia é atualmente um negócio mundial de 100 bilhões de dólares, que atrai, a cada dia, mais investimentos devido ao seu enorme potencial de aplicação. O impacto nos setores acadêmico, empresarial e na própria sociedade já é bastante marcante e tende a aumentar, visto que o universo da nanotecnologia se expande em ritmo crescente, com um fluxo de investimentos cada vez mais intenso. Os americanos têm destinado a esse ramo de pesquisa mais dinheiro do que aplicaram em qualquer outra iniciativa desde o programa Apollo, que levou o homem à Lua na década de 60. De acordo com a média dos últimos anos, em 2007, US\$ 1,2 bilhões serão gasto em laboratórios. O Japão tem investido em proporção quase equivalente. A China assumiu a liderança na publicação de artigos científicos sobre o tema e depois do Japão e dos Estados Unidos, a China já é o 3º produtor mundial de patentes de aplicações em nanotecnologia.^{2,9}

Atualmente, o investimento global situa-se na faixa de US\$ 4 bilhões por ano, apenas em nível governamental sem mencionar o investimento

empresarial, distribuindo-se de forma equilibrada entre os quatro blocos: Japão, Estados Unidos, União Européia e o conjunto formado pelos demais países. Em 2015, a Fundação Nacional de Ciência dos Estados Unidos estima que a nanotecnologia movimentará mais de US\$ 1 trilhão na economia mundial. Perspectivas e aportes desse nível fazem com que o Brasil se esforce para não ficar de fora desta tecnologia.^{7,9}

No Brasil, já existem programas de investimento em nanotecnologia, a proposta orçamentária encaminhada ao Congresso Nacional para o Programa de Nanotecnologia no Plano Plurianual (PPA) 2004-2007 prevê recursos da ordem de R\$ 77,7 milhões⁸ e o Programa Nacional de Desenvolvimento da Nanociência e Nanotecnologia destinou recursos de US\$ 30 milhões no biênio 2005/2006.²

1.3 Nanotecnologia aplicada no campo

Um estudo recente da Universidade de Toronto (The University of Toronto Joint Centre for Bioethic) fez uma seleção das dez áreas nas quais as aplicações de nanotecnologia possuem maior impacto. Neste estudo a agricultura se encontra em segundo lugar.¹⁰ Em abril de 2005, o site da BBC News publicou o artigo “Nanotech Promise for Global Poor”, o qual mostra o resultado de uma pesquisa com 63 especialistas mundiais que identificaram para o JCB (Canadian Joint Centre for Bioethics) as áreas mais promissoras da nanotecnologia, novamente a agricultura aparece como a segunda área que sofrerá um grande impacto.¹¹ Abaixo se encontram alguns dos usos da nanotecnologia, apontados pelo JCB:

- 1) Armazenamento, produção e conversão de energia;
- 2) Incremento da produtividade agrícola;
- 3) Tratamento de água e remediação ambiental;
- 4) Diagnósticos e mapeamento de doenças;
- 5) Sistemas de liberação controlada de “drogas” (controlled delivery);
- 6) Processamento e armazenamento de alimentos;

- 7) Controle e remediação dos efeitos da poluição do ar;
- 8) Construção;
- 9) Monitoramento da saúde;
- 10) Vetores, detecção e controle de pragas.

O potencial da nanotecnologia vem revolucionando a agricultura e contribuirá direta e indiretamente em novos e significativos avanços no campo. O número de possíveis aplicações dessas novas tecnologias já é grande, são elas: (1) desenvolvimento de pesticidas ambientalmente corretos; (2) melhoramento genético de animais e plantas; (3) redução da emissão de poluentes por meio da conversão eficiente de energia; e (4) desenvolvimento de sistemas para o sensoriamento, monitoramento e controle de doenças, pragas e qualidade de alimentos.¹

É importante para o Brasil, que é um país de base econômica agrícola, investir em nanotecnologia para obter uma maior competitividade dos seus produtos agrícolas, com um maior valor agregado no cenário econômico mundial.

1.4 O campo, onde o Brasil é mais forte

O agronegócio é sem dúvidas uma das áreas em que o nosso país pode ter a maior competitividade em nanotecnologia, graças às especificidades e oportunidades de questões vinculadas ao nosso clima e agricultura tropical.

Os dados estatísticos de 2004 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) mostram que agronegócio brasileiro é responsável por 33 % do Produto Interno Bruto (PIB), 42 % das exportações totais e 37 % dos empregos brasileiros (Figura 2).¹²

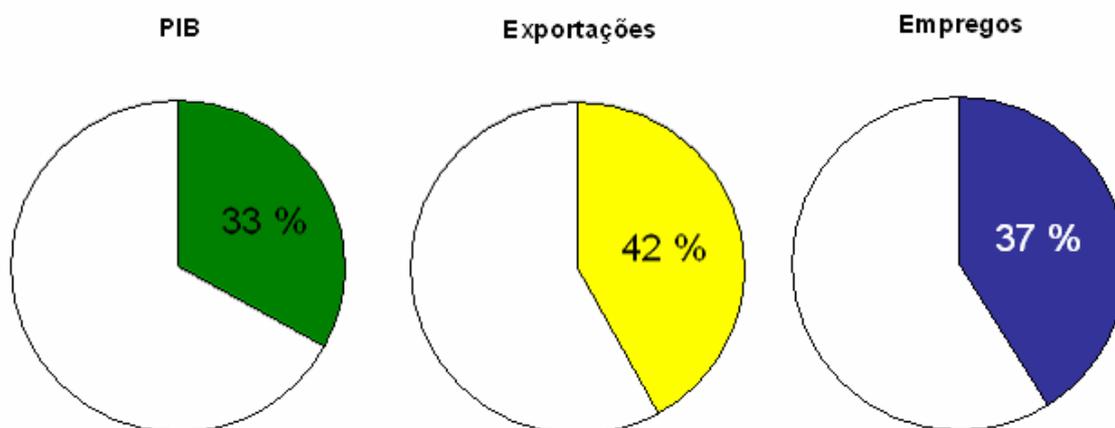


Figura 2. O impacto do agronegócio na economia brasileira em 2004.¹²

A produção agrícola gera recursos e renda aos países exportadores de matéria prima, estando diretamente relacionada ao crescimento de divisas. Deste modo, o aumento da produção agrícola é importante para a estabilidade política, econômica e social desses países não se limitando ao puro e simples aumento da produção de alimentos.¹³

Porém, a partir de 1950, as taxas de crescimento da população humana aumentaram sem precedentes. Até 2020, as projeções são de um aumento de 32 %, isto é, iremos para 7,5 bilhões de habitantes. Neste início de milênio, um grande desafio para a humanidade é a produção de alimentos para uma população em plena expansão com a continuação do desenvolvimento, mitigando os danos causados ao meio ambiente. Para aumentar a oferta de alimentos, os produtores deverão produzir 40 % a mais do que produzem hoje. O grande aumento na produção mundial de alimentos ocorrerá nos países em desenvolvimento (Terceiro Mundo). As previsões são de que esse aumento de produção de alimentos deverá ocorrer com menos terra, menos água, menos agroquímicos e menos trabalho humano.¹⁴

Um modo viável para aumentar a produção agrícola, que irá gerar renda, melhorar a economia do país e levar à produção rápida em grande escala de alimentos, é a aplicação de agroquímicos.¹³ Assim, criou-se há muitas décadas um sistema de produção agrícola baseado na aplicação desses insumos, chamado de agricultura tradicional. No contexto atual de produção agrícola

brasileira, com cultivo de grandes áreas, há a utilização intensiva de insumos agrícolas, sendo que os agroquímicos são diretamente responsáveis pela duplicação da produtividade da safra brasileira na última década, sendo mantida a mesma área cultivada.^{13,15}

O Brasil é um país de clima tropical favorável ao desenvolvimento de pragas agrícolas, o que torna impossível a produção de soja, algodão e outras culturas extensivas sem fazer uso de agroquímicos. Segundo a Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (Food and Agricultural Organization - FAO), as perdas na produção agrícola mundial giram em torno de 35 %. Desse total, estima-se que 14 % são perdas provocadas pelo ataque de insetos, 12 % é perdido devido às doenças causadas por fungos e bactérias e 9 % advém de prejuízos provocados pela competição com plantas daninhas. Levando-se em consideração as perspectivas de que a expansão das áreas cultivadas fornecerá somente 20 % da necessidade da comida no ano de 2020, o defensivo agrícola aparece como uma ferramenta imprescindível de produção agrícola com condições reais para reverter um possível quadro catastrófico.¹⁶

Assim, os pesticidas figuram entre os mais importantes para a obtenção dos altos índices de produtividades atuais, sendo que o Brasil é o quarto maior consumidor mundial de pesticidas e os estados brasileiros que apresentam maior consumo são: São Paulo, Paraná, Rio Grande do Sul, Mato Grosso do Sul e Goiás. Por outro lado, o uso inadequado destes defensivos agrícolas pode acarretar sérias conseqüências para o meio ambiente, como a contaminação de águas subterrâneas através do lixiviamento de agroquímicos e águas superficiais pelo seu escoamento.¹⁷

O mercado latino-americano de agroquímicos é o que mais cresce. De acordo com o Crop Protection in Latin América, na publicação Agrow Reports, o Brasil responde por 55 % do mercado latino-americano. Com a expansão das nossas fronteiras agrícolas, as projeções são de aumentos nas vendas de pesticidas, principalmente herbicidas que desde 1994 dominam o mercado brasileiro, ultrapassando 50 % das vendas de pesticidas.¹⁴

A nanotecnologia apresenta-se como ferramenta potencial para alavancar o agronegócio brasileiro, podendo melhorar a qualidade, a produtividade e

agregar valor aos produtos do agronegócio. Para vencer esse desafio, devem ser adotadas práticas agrícolas que proporcionem uma maior sustentabilidade ao sistema produtivo induzindo a agroindústria a rever seus processos com a criação de um conceito ecológico aliado à inovação tecnológica. Deve-se levar em conta que na agricultura atual, a tendência é a liberação de herbicidas e fertilizantes com ações extremamente pontuais, para uma maior eficiência de ação do mesmo.

1.5 Agroquímicos

De acordo com a Food and Agricultural Organization (FAO), os agroquímicos podem ser definidos como substâncias ou misturas químicas utilizadas para prevenir, destruir, repelir ou atenuar qualquer praga, incluindo insetos, roedores e ervas daninhas, ou seja, formas de vida vegetal ou animal não desejáveis nas várias culturas e criações.¹⁸

Já a legislação brasileira, no decreto 4.074, de 04 de janeiro de 2002, que dispõe sobre a regulamentação da lei N° 7.802, de 11 de julho de 1989, define agroquímicos e afins como:

“os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos; bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento”.¹⁹

Esta definição inclui substâncias empregadas em diversas atividades, e várias denominações são empregadas para designar a ação de tais substâncias: defensivos agrícolas, agroquímicos, biocidas, pesticidas, praguicidas e agrotóxicos.¹⁸ Os agroquímicos são classificados, quanto à natureza da praga a que se destinam, nas seguintes categoriais principais: inseticidas usados para eliminar insetos; fungicidas para fungos; herbicidas

para ervas daninhas; assim como o alvo específico dos demais tais como: desfolhantes, fumigantes, raticidas, moluscocidas, nematicidas e acaricidas. Cada uma destas classes subdividem-se em categorias de produtos de acordo com o grupo químico a que pertencem, como mostra a Tabela 1.

É incontestável que o uso de fungicidas, inseticidas, herbicidas e outros insumos químicos tem uma participação importante na agricultura mundial mantendo a viabilidade econômica e a produtividade agrícola. A eficácia dos agroquímicos na erradicação de pragas agrícolas tem relação direta com a produtividade, conseqüentemente, com a diminuição do preço dos alimentos na mesa do consumidor.¹⁴

Dentre os fatores que contribuem para a redução da colheita agrícola, as ervas daninhas dão uma contribuição expressiva provocando um impacto negativo na produção, pois elas competem com a cultura por espaço, água, luz e principalmente nutrientes, sendo muitas vezes hospedeiras de pragas (insetos) que acabam atacando a cultura. Porém, o uso indiscriminado dos pesticidas pode acarretar danos ao meio ambiente e conseqüentemente, a qualidade de vida dos seres humanos fica comprometida.²⁰

Tabela 1. Principais categorias de pesticidas quanto à natureza da praga combatida e ao grupo químico a que pertencem.²¹

Classificação quanto à natureza da praga controlada	Classificação quanto ao grupo químico	Exemplos (produtos/substâncias/agentes)
Inseticidas (controle de insetos)	Inorgânicos	Fosfato de alumínio, arsenato de cálcio
	Extratos vegetais	Óleos vegetais
	Organoclorados	Aldrin, DDT, BHC
	Organofosforados	Fenitrotion, Paration, Malation, Metilparation
Fungicidas (combate aos fungos)	Carbamatos	Carbofuran, Aldicarb, Carbaril
	Piretróides sintéticos	Deltametrina, Permetrina
	Microbiais	<i>Bacillus thuringiensis</i>
	Inorgânicos	Calda bordaleza, enxofre
	Ditiocarbamatos	Mancozeb, Tiran, Metiram
	Dinitrofenóis	Binapacril
	Organomercuriais	Acetato de fenilmercúrio
	Antibióticos	Estreptomicina, cicloheximida
	Trifenil estânico	Duter, Brestam
	Formilamina	Triforina, Cloraniformetam
	Fentalamidas	Captafol, Captam
Herbicidas (combate às ervas daninhas)	Inorgânicos	Arsenito de sódio
	Dinitrofenóis	Bromofenoxim, Dinoseb, DNOC
	Fenoxiacéticos	2,4-D; 2,4,5-T; CMPP
	Carbamatos	Profam, Cloroprofam, Bendiocarb
	Aminopiridínicos	Picloram, Fluroxypir
	Dipiridilos	Paraquat, Diquat, Difenzoquat
	Dinitroanilinas	Nitralin, Profluralin
	Uréicos	Diuron, Linuron, Fenuron, Monuron
	Benzonitrilas	Bromoxinil, Diclobenil
	Glifosfato	Round-up
Desfoliantes (combate às folhas indesejadas)	Dipiridilos	Diquat, Paraquat
	Dinitrofenóis	Dinoseb, DNOC
Fumigantes (combate às bactérias do solo)	Hidrocabonetos halogenados	Brometo de metila, cloropicrina
	Geradores de metilissocianato	Danzomet, Metam
	-	Formaldéidos
Rodenticidas/raticidas (combate aos roedores)	Cumarínicos	Cumatetralil, Difenacum
	Indênicos	Pindona, fenilmetil-pirozolona
Moluscocidas (combate aos moluscos)	Inorgânicos (aquáticos)	Sulfato de cobre
	Carbamatos (terrestres)	Amonocarb, Metiocarb, Mexacarbamato
Nematicidas (combate aos nematóides)	Hidrocabonetos halogenados	Dicloropropeno, DD
	Organofosforados	Diclofention, Fensulfotion
Acaricidas (combate aos ácaros)	Organoclorados	Dicofol, Fensulfotion
	Dinitrofenóis	Dinocap, Quinometionato

1.5.1 Herbicidas

Os Estados Unidos representam, atualmente, o maior mercado consumidor de defensivos agrícolas, seguido do Japão e do Brasil (1,5 bilhões de dólares somente no Brasil em 1995). Dentro deste mercado, os herbicidas merecem destaque, representando 55 % do total, seguidos de 22 % de inseticidas, 15 % de fungicidas e 8 % dos outros tipos.^{22,15}

Dentre os diversos herbicidas utilizados no Brasil, os compostos diuron, picloram e 2,4-D merecem destaque pela sua larga aplicação no cultivo de alguns dos principais produtos agrícolas brasileiros.

1.5.1.1 Diuron

O diuron, 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia, é um herbicida que pertence à família da fenilamida e da classe da feniluréia. Ele é um composto cristalino, não-iônico, incolor (PF=158-159°C) que apresenta uma solubilidade moderada em água de 42 mg/L a 20°C,^{23,24} com uma meia vida de 90 e 200 dias em água e no solo, respectivamente. É estável em pH neutro à temperatura ambiente sofrendo hidrólise em meios ácidos e básicos com a formação de derivados da anilina, 3,4-dicloroanilina.^{24,25} Sua dose letal (DL₅₀) oral é de 3400 mg/kg em ratos. Sua fórmula estrutural está representada na Figura 3.

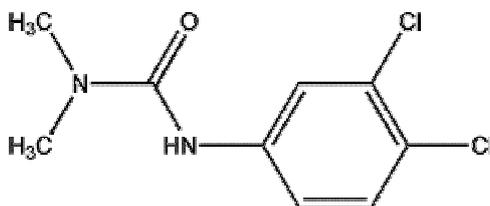


Figura 3. Fórmula estrutural do diuron.

O diuron é um herbicida sistêmico pré e pós-emergente usado no controle das ervas daninhas, que age na planta por absorção, principalmente pelas raízes, é deslocado através do xilema inibindo a fotossíntese.²⁶⁻²⁸ Sua ação herbicida foi primeiramente descrita em 1951 e só em 1954 foi colocado no

mercado por E.I. DuPont de Nemours, sendo que sua produção mundial está por volta de 14000 a 16000 toneladas por ano.^{25,29}

O diuron tem sido utilizado nas plantações de frutas (abacaxi, uva, banana e citros), algodão, cana-de-açúcar, café, alfafa e trigo a 1,8 kg ha⁻¹ano⁻¹ e também em áreas não-cultiváveis como ao longo de rodovias e ferrovias, e em caminhos de jardins a 3 kg ha⁻¹ano⁻¹.^{23,24,27}

1.5.1.2 2,4-D

O herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) é um sólido branco (PF=140,5°C), de leve odor fenólico, com pKa 2,6, e possui uma solubilidade de 620 ppm a 25°C em água. Este herbicida é cancerígeno acarretando danos ao fígado, rins, baço, pâncreas, cérebro e ao coração, concentra-se especialmente no tecido adiposo e músculos. Ele ataca o sistema nervoso central, provocando convulsões. Sua dose letal (DL₅₀) oral é de 370 mg/kg (em coelhos) e por via derme é de 1400 mg/kg (em camundongos).^{20,24} Sua fórmula estrutural é apresentada na Figura 4.

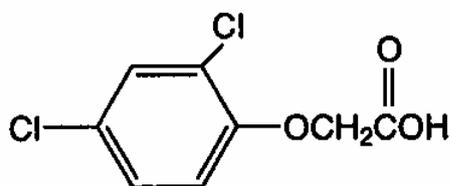


Figura 4. Fórmula estrutural do 2,4-D.

Este herbicida é de grande interesse científico e comercial, apresentando-se como um dos herbicidas de maior consumo no Brasil, sendo introduzido no mercado em 1941.²⁴ O 2,4-D age como um herbicida seletivo e sistêmico, matando ervas daninhas de folhas largas por contato ou absorção, sem prejudicar o desenvolvimento de plantas de folhas finas. É absorvido pelas raízes, sendo transportado até as folhas, inibindo o crescimento das plantas.²⁸

Utilizado no controle pós-emergente de ervas daninhas e é muito usado nas culturas de trigo, arroz, milho, sorgo e principalmente cana-de-açúcar, em

reflorestamentos, acostamentos de estradas, caminhos de jardim, na manutenção de ferrovias e as áreas das linhas de alta tensão elétrica. Na cultura de cana-de-açúcar é utilizado a 2,0 kg por hectare. O composto ácido 2,4-diclorofenoxiacético é comercializado com o nome de 2,4-D. Seus sais e ésteres são os mais conhecidos agentes químicos utilizados como herbicida desta classe dos fenóxidos.^{20,24}

1.5.1.3 Picloram

O picloram corresponde ao ácido 4-amino-3,5,6-tricloro-piridina-2-carboxílico, ele foi introduzido no mercado em 1971 para o uso na agricultura, porém, o picloram já tinha sido extensivamente usado durante a guerra do Vietnam, sendo conhecido como o “Agente Branco”.^{24,30} Quando puro é um sólido incolor (PF=218-219°C), apresentando um leve odor de cloro. É pouco solúvel em água (630 mg/L), benzeno (200 mg/L), diclorometano (600 mg/L) e éter etílico (1.200 mg/L). É solúvel em acetona (20 g/L), etanol (10 g/L), metanol (18 g/L) e em outros solventes orgânicos polares.²⁴

Picloram é um ácido aminopiridínico. Ele se decompõe sob irradiação ultravioleta, sendo estável em meio ácido e alcalino, e é mais resistente que a maioria dos agroquímicos comerciais. É suscetível a fotodegradação na água, no solo e na superfície das plantas, com uma meia-vida fotolítica de 2,6 dias.^{24,31} A fórmula estrutural do picloram está representada na Figura 5.

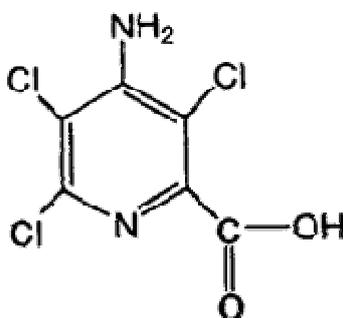


Figura 5. Fórmula estrutural do picloram.

O picloram é um herbicida sistêmico, rapidamente absorvido pelo sistema radicular e pelas folhas das plantas. Empregado no controle de plantas de

folhas largas em pastagens e nas culturas de arroz, cana-de-açúcar, cevada, trigo, aveia, espécies de plantas madeireiras, para a manutenção de áreas em ferrovias e linhas de alta tensão.^{24,31} Porém, há uma grande preocupação em relação às propriedades tóxicas de tal herbicida à vida animal.

É compatível com uma grande parte dos herbicidas, podendo ser formulado em mistura com 2,4-D, nomeado de Tordon. Existem também formulações em mistura com o diuron.²⁴

1.6 Problemas ambientais gerados pelos agroquímicos

Inúmeras perdas acompanham a utilização de defensivos agrícolas provocadas por evaporação, lixiviação, escoamento, degradações química e biológica, absorção no solo, bem como o arraste pelo vento durante aplicações.

Na Figura 6, podem ser visualizadas as diferentes rotas que um agrotóxico pode tomar, após ser lançado no meio ambiente mostrando os ecossistemas que podem ser atingidos por agrotóxicos e por seus produtos de degradação. O esquema da Figura 6 demonstra que os agrotóxicos podem sofrer lixiviação e contaminar os lençóis freáticos. Quando aplicados por pulverização aérea, sofrem deriva e atingem regiões não-alvo distantes, por meio de escoamento superficial e etc.²⁰

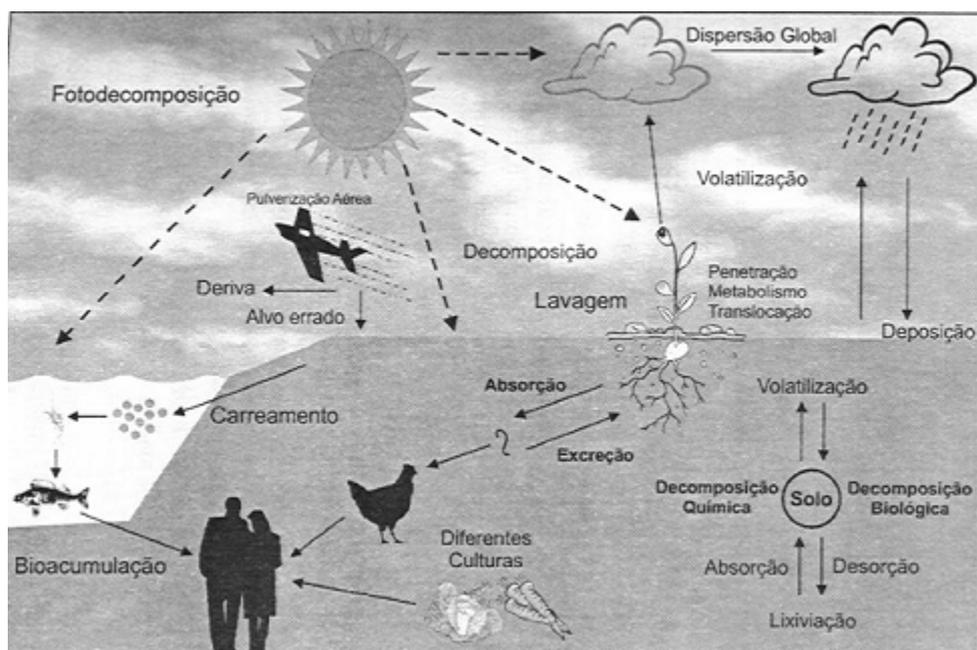


Figura 6. Destino e comportamento dos pesticidas no meio ambiente.¹⁴

Estudos realizados para verificar o potencial de lixiviação de pesticidas em solos tropicais na região de Cuiabá (Mato Grosso) demonstraram que em regiões tropicais a meia-vida dos agroquímicos na superfície do solo é menor do que nas regiões temperadas, principalmente devido à facilidade de dissipação por volatilização, escoamento, lixiviação, etc, causados por fenômenos climáticos.³²

Devido a estas e outras perdas mostradas na figura acima, superdosagens de agroquímicos são necessárias a fim de se alcançar o efeito desejado no plantio.²² É importante notar que menos de 1% dos pesticidas aplicados alcançam realmente seu alvo, a grande maioria é perdida no meio ambiente. Além de aumentar significativamente o custo dos agroquímicos por aplicação, as superdosagens são fontes de contaminação ambiental.

Assim, os pesticidas têm se tornado um dos mais freqüentes poluentes orgânicos nas águas e solos, gerando uma grande preocupação em relação aos seus efeitos no ambiente e na vida humana.^{22,23,33} Muitos debatem sobre a não utilização de praguicidas na agricultura, mas um estudo realizado por C.R. Taylor da Universidade de Auburn e R. Knutson, da Texas A&M – USA, concluiu que o uso de pesticidas na agricultura evita a perda de US\$ 20 bilhões

anuais na economia norte-americana.³⁴ Assim, é importante o uso adequado dos pesticidas.

Para promover uma solução para tal contaminação sem deixar de utilizar tal composto, surge a Química Verde.

1.7 Química Verde

A Química Verde recebe vários nomes: Química sustentável, Química limpa, Química ambientalmente correta. Independente de qual denominação seja adotada, ela almeja a mitigação dos danos causados ao planeta, propondo como filosofia uma nova alternativa de cunho tecnológico e científico que visa à conservação dos recursos naturais sem deixar de lado a preocupação com a saúde humana.³⁵

Em 1991, a Agência de Proteção Ambiental Americana (U.S. Environmental Protection Agency - EPA) em colaboração com a American Chemical Society (ACS) e o Green Chemistry Institute oficializou Química Verde, a qual pode ser vista como a associação do desenvolvimento da Química e a busca da auto-sustentabilidade.³⁶⁻⁴⁰ A Química verde traz novas diretrizes, que expressam uma nova alternativa de cunho tecnológico e científico visando a preservação dos recursos naturais e sem deixar de lado a preocupação com a saúde humana. Podendo ser definida como a utilização de técnicas químicas e metodologias que reduzem ou eliminam o uso de solventes e reagentes ou a geração de produtos e sub-produtos tóxicos, que são nocivos à saúde humana ou ao ambiente. Este conceito, não é novidade em aplicações industriais, principalmente em países com controle rigoroso na emissão de poluentes. Ao longo dos anos os princípios da química verde têm sido inseridos no meio acadêmico em atividades de ensino e pesquisa.⁴¹⁻⁴⁵ Os doze princípios que dão base a essa nova filosofia são:⁴⁶

1. Prevenção.

É mais barato evitar a formação de resíduos tóxicos do que tratá-los depois que eles são produzidos;

2. Eficiência Atômica.

As metodologias sintéticas devem ser desenvolvidas de modo a incorporar o maior número possível de átomos dos reagentes no produto final;

3. Síntese Segura.

Deve-se desenvolver metodologias sintéticas que utilizam e geram substâncias com pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente;

4. Desenvolvimento de Produtos Seguros.

Deve-se buscar o desenvolvimento de produtos que após realizarem a função desejada, não causem danos ao ambiente;

5. Uso de Solventes e Auxiliares Seguros.

A utilização de substâncias auxiliares como solventes, agentes de purificação e secantes precisam ser evitadas ao máximo; quando inevitável a sua utilização, estas substâncias devem ser inócuas ou facilmente reutilizadas;

6. Busca pela Eficiência de Energia.

Os impactos ambientais e econômicos causados pela geração da energia utilizada em um processo químico precisam ser considerados. É necessário o desenvolvimento de processos que ocorram à temperatura e pressão ambientes;

7. Uso de Fontes de Matéria-Prima Renováveis.

O uso de biomassa como matéria-prima deve ser priorizado no desenvolvimento de novas tecnologias e processos;

8. Evitar a Formação de Derivados.

Processos que envolvem intermediários com grupos bloqueadores, proteção/desproteção, ou qualquer modificação temporária da molécula por processos físicos e químicos devem ser evitados;

9. Catálise.

O uso de catalisadores (tão seletivos quanto possível) deve ser escolhido em substituição aos reagentes estequiométricos;

10. Produtos Degradáveis.

Os produtos químicos precisam ser projetados para a biocompatibilidade. Após sua utilização não deve permanecer no ambiente, degradando-se em produtos inócuos;

11. Análise em Tempo Real para a Prevenção da Poluição.

O monitoramento e controle em tempo real, dentro do processo, deverá ser viabilizado. A possibilidade de formação de substâncias tóxicas deverá ser detectada antes de sua geração;

12. Química Intrinsecamente Segura para a Prevenção de Acidentes.

A escolha das substâncias, bem como sua utilização em um processo químico, devem procurar a minimização do risco de acidentes, como vazamentos, incêndios e explosões.^{38,39}

Esta série de princípios, que norteiam a Química verde, são iniciativas que visam à redução do impacto ambiental. Para que essa nova conduta química seja alcançada é necessário o aprimoramento dos processos, de um modo geral, com o objetivo fundamental da geração cada vez menor de resíduos e efluentes tóxicos indesejáveis no ambiente. A nanotecnologia pode auxiliar para um maior aprimoramento da Química Verde.^{35,47}

A nanotecnologia oferece a perspectiva de grandes avanços que permitem melhorar a qualidade de vida e ajudar a preservar o meio ambiente, podendo ser aplicada para uma maior sustentabilidade do planeta. Há três áreas principais nas quais podem-se esperar grandes benefícios:⁴⁸

- i) prevenção de poluição ou dos danos indiretos ao meio ambiente;
- ii) tratamento ou remediação da poluição;
- iii) detecção e monitoramento da poluição.

Uma associação entre a Química verde e a agricultura concilia produção, qualidade, conservação e recuperação dos recursos naturais, o que só traz vantagens, sem contar que os agroquímicos melhorarão sua atuação na

proteção das safras e ainda ficarão menos agressivos ao homem e ao meio ambiente.

A comunidade científica e industrial tem procurado criar soluções que venham ao encontro não só do aumento da eficiência dos defensivos no tratamento das lavouras, mas, principalmente, da diminuição de seus impactos no homem, no meio ambiente e no próprio alimento, com o mínimo de resíduo possível. Diante de tal cenário, a agricultura tradicional vem perdendo espaço em relação às novas formas produtivas agrícolas, pois têm sido observadas as desvantagens que tal procedimento traz à saúde do solo, do ambiente, e principalmente do trabalhador rural e do consumidor.²⁸

Há que se lembrar, ainda, que uma produção agrícola condizente com os novos padrões que se deseja para o desenvolvimento ambiental sustentável é primordial, para que consigamos ter um meio ambiente sadio e equilibrado, como preconizado pelo artigo 225 do capítulo VI, da nossa Constituição Federal:

“Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações”.

Uma proposta que está de acordo com a Química Verde é a diminuição das quantidades aplicadas de agroquímicos sem interferência em suas atividades fitotóxicas para garantir a manutenção da produtividade, sem acarretar danos ao ambiente, uma proposta de acordo com o que prega a Química Verde.^{35,49}

Para conciliar os princípios da Química Verde e o desenvolvimento da agricultura, visando um equilíbrio ambiental com a utilização de agroquímicos sistema de liberação controlada foram propostos.

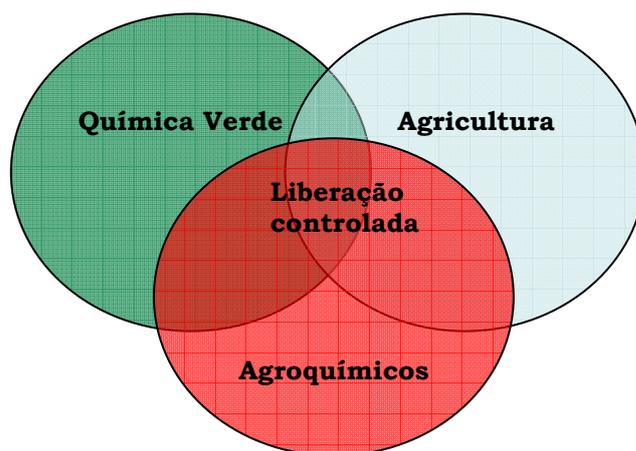


Figura 7. Esquema da união entre a Química Verde, a agricultura e o uso de agroquímicos resultando em sistemas de liberação controlada.

1.8 Liberação controlada

Com a finalidade de prolongar o tempo de ação, reduzir toxicidade, diminuir a quantidade de herbicidas utilizada sem uma diminuição da eficácia, sistemas de liberação controlada têm sido estudados.^{22,50-55}

A liberação controlada é definida como um método em que os materiais bioativos se fazem disponíveis para um alvo específico, a uma taxa e duração pré-determinadas, para cumprir os efeitos necessários. Através da diminuição do processo de lixiviação e da proteção do ingrediente ativo contra degradações, os dispositivos de liberação controlada visam amenizar os problemas apresentados pelas formulações convencionais, obtendo assim formulações menos tóxicas e mais eficazes.²²

Atualmente, definem-se como sistemas de liberação controlada aqueles nos quais o agente ativo é liberado independentemente de fatores externos e com uma cinética bem estabelecida. Esses sistemas de liberação controlada oferecem inúmeras vantagens:^{49, 56}

- i) Maior eficácia, com a liberação progressiva e controlada do herbicida;

- ii) Diminuição significativa da toxicidade e maior tempo de permanência no solo;
- iii) Administração segura para o aplicador e conveniente (menor quantidade utilizada com menor número de doses);
- iv) Grande variedade da natureza e composição dos suportes utilizados;
- v) Diminuição da toxicidade para organismos não-alvos;
- vi) Diminuição dos riscos potenciais de lixiviação ou escoamento (intemperismos);
- vii) Redução da quantidade de pesticida lançado no meio ambiente;
- viii) Redução de impactos ambientais;
- ix) Oferta de alimentos com maior qualidade nutritiva e mais segura.

Atualmente, há diversos trabalhos na literatura de sistemas de liberação controlada de herbicidas os quais utilizam os principais suportes clássicos como: óxidos duplos,⁵⁷ celulose,^{58,59} ciclodextrina,⁶⁰ sílica lamelares⁶¹ e ácido húmico⁶¹. Assim, pode-se perceber a grande quantidade de trabalhos que estudam a liberação controlada de pesticidas, mas não há o uso de suporte nanoestruturado para este mesmo fim, o que está sendo proposto nesta dissertação.

Na agricultura, há uma nova tendência de liberação de herbicidas e fertilizantes com ações extremamente pontuais com uma maior eficiência de ação, visando um equilíbrio ambiental sustentável. O sistema de liberação controlada vai ao encontro com essa nova tendência e com os princípios de uma Química Verde, baseada no desenvolvimento de uma Química sustentável. Sendo um sistema dito “inteligente”, elimina os excessos e evita a poluição da água, do solo e dos alimentos, mostrando-se menos agressiva ao meio ambiente.⁶²

Desde modo, o desenvolvimento de superfícies modificadas com pesticidas é uma importante área da química a ser explorada que permitirá que tais compostos possam ser utilizados de uma forma mais sustentável na área agrícola.

1.9 Ancoramento de herbicidas em sílica-gel

1.9.1 Sílica gel

Nos últimos anos, a possibilidade de modificação química da superfície de um polímero a fim de explorar as propriedades químicas e físicas dos materiais modificados, atraiu a atenção dos cientistas do mundo todo, resultando no surgimento de diversos materiais com várias aplicações tecnológicas.⁶³⁻⁶⁵

Entre esses materiais poliméricos destacam-se os compostos orgânicos como celulose, poliuretana, quitosana, dextrana e os inorgânicos tais como a sílica, zeólitos, óxidos metálicos e argilas.⁶³ Dentre os compostos inorgânicos, a sílica gel merece destaque devido às suas propriedades ímpares: é um polímero resistente, amorfo com alta porosidade, boa estabilidade térmica, atóxico, com grande estabilidade de sua matriz inorgânica, material barato de fácil manuseio, alta área superficial (maior que $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), e tamanho de poros (5 a 500 \AA).⁶⁶ Devido a estas características é amplamente utilizada como suporte com diversas aplicabilidades tais como: troca iônica,⁶⁷ extração de cátions,⁶⁸ fases estacionárias para cromatografia,⁶⁹ catálise,⁷⁰ sensores eletroquímicos,^{71,72} pré-concentração⁷³ e processos biotecnológicos.⁷⁴

Sua estrutura é constituída por unidades tetraédricas SiO_4 distribuídas aleatoriamente e unidas por pontes de siloxanos (Si-O-Si) em seu interior com grupos silanóis (Si-OH) dispersos cobrindo toda a superfície, os quais podem ser modificados por diversas reações. Dependendo das posições dos grupos silanóis, eles são denominados vicinais, isolados ou geminais.⁷⁵ A Figura 8 mostra a disposição dos grupos silanóis na sílica.

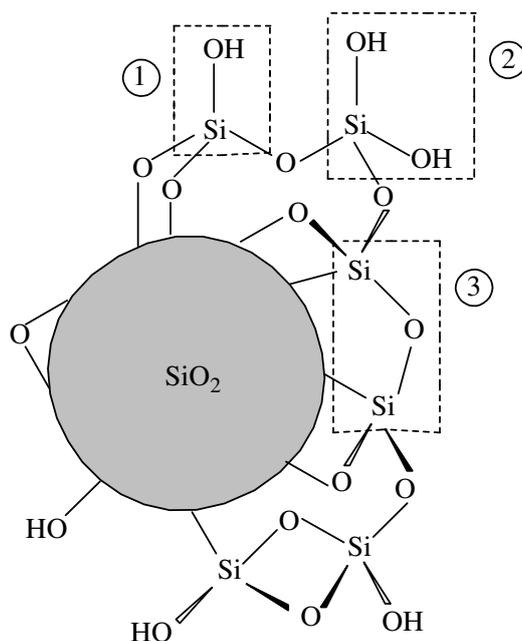


Figura 8. Esquema geral da estrutura da sílica gel com seus grupos silanóis geminal (1), vicinal (2) e siloxano (3).

Os grupos silanóis conferem característica polar à sílica, sendo responsáveis pela sua capacidade adsorptiva. A sílica possui um caráter levemente ácido com características de um ácido de Brønsted, devido aos grupos silanóis superficiais, sendo que seus sítios ácidos são responsáveis pelo controle da reatividade que ocorre na superfície, assim é interessante que os grupos silanóis estejam livres para possíveis interações antes de efetuar quaisquer reações.⁷⁵

Através da modificação química da superfície da sílica, obtém-se compostos de maior versatilidade e com propriedades mais refinadas, com as propriedades do agente modificador (relacionada às espécies ligadas à superfície e suas propriedades específicas), com a vantagem do aumento da estabilidade do mesmo em relação à perda por lixiviação.⁶⁴

1.9.2 Perspectivas do uso de sílicas modificadas para a liberação controlada

A funcionalização de herbicidas em nanoesferas de sílica é uma proposta para a formulação de agroquímicos mais eficientes, menos tóxicos e ecologicamente corretos. Isso permitirá ao agricultor ter o controle de pragas de maneira efetiva, sem degradação e contaminação de solo, rios e florestas.^{1,41} O ancoramento de pesticidas proporciona pesticidas mais resistentes à degradação microbiana e aos intemperismos que os convencionais, aumentando a segurança para o aplicador e para os organismos não-alvo, com potenciais propriedades de liberação controlada. Em outras palavras, consiste em um método em que os materiais bioativos estejam disponíveis para um alvo específico, à uma taxa e duração pré-determinadas para cumprir os efeitos desejados.^{22,41}

A tecnologia de liberação controlada faz-se presente na indústria farmacêutica há algum tempo. Seus objetivos iniciais eram produzir a liberação controlada de drogas para manter o nível efetivo dos medicamentos no corpo humano por um período de tempo mais prolongado, visto que a concentração das drogas tradicionais na corrente sanguínea apresentava um aumento, atingiam um pico máximo e então declinavam. Assim, grandes quantidades de fármacos eram administradas para obter o efeito farmacológico desejado, o que acarretava o aparecimento de toxicidade para o organismo.⁷⁶ A liberação controlada tem como principal objetivo diminuir e até eliminar os efeitos causados pelas altas doses de drogas aplicadas e mitigar o número destas aplicações, controlando sua velocidade de liberação no organismo, modulando a velocidade com que as drogas atravessam as barreiras biológicas, penetram na circulação e atingem o alvo farmacológico.^{1,22,42}

O grande potencial dos sistemas de liberação controlada no setor farmacêutico chamou a atenção do setor agrícola, onde o uso de agroquímicos poderia possuir os mesmos problemas do uso de medicamentos. Na agricultura, agroquímicos são utilizados em grandes quantidades com várias

aplicações, deste modo os sistemas de liberação controlada se mostraram interessantes na área agrícola.⁴²

As formulações dos agroquímicos convencionais estão sujeitas a vários fatores externos de perda, tais como lixiviação, escoamento e degradação microbiana.^{15,28} Essas perdas causadas levam a necessidade de várias aplicações com doses excessivas o que resulta em perturbações no meio ambiente devido à toxicidade do pesticida ou dos seus produtos degradados, bem como um maior custo ao produtor. As vantagens obtidas nos sistemas de liberação controlada na aplicação de fármacos foram, então, estendidas para os agroquímicos.

Desta forma, a liberação controlada pode contribuir no uso de menores quantidades de agroquímicos lançados às áreas de plantio, diminuindo as quantidades escoadas e lixiviadas, gerando agrossistemas mais sustentáveis. A diminuição das quantidades aplicadas de agroquímicos sem interferência em suas atividades fitotóxicas poderá garantir a manutenção da produtividade, sem acarretar danos ao ambiente, uma proposta de acordo com o que prega a Química Verde.^{42,44}

O desenvolvimento de novas superfícies modificadas com herbicidas é uma importante área da química a ser explorada, permitindo que estes compostos continuem sendo parte integrante da agricultura moderna, sendo o primeiro passo para um desenvolvimento de um sistema de controle de pestes sustentável.

2. Objetivos

O objetivo desta dissertação é o desenvolvimento de materiais sintéticos nanoestruturados para a liberação controlada de herbicidas visando a sua aplicação na agricultura, fazendo uma aliança entre a nanotecnologia e os princípios da Química Verde.

Para atender esta meta, o presente trabalho tem como objetivos específicos:

- 1.** Sintetizar a sílica hexagonal mesoporosa funcionalizada com grupo carboxílico, bem como a sua caracterização;
- 2.** Ancorar de herbicidas nos nanoporos da sílica hexagonal mesoporosa;
- 3.** Avaliar da capacidade de aplicação dos nanomateriais num sistema para as liberações controladas dos herbicidas diuron, 2,4-D e picloram.

3. Procedimento Experimental

3.1 Reagentes e solventes

Os reagentes: metanol (Vetec), xileno (Vetec), 3-aminopropiltrimetoxissilano (Fluka), tetraetilortosilicato (TEOS) (Acros), o surfactante n-dodecilamina (Acros), os herbicidas diuron (Sigma), 2,4-D (Sigma) e picloram (Sigma) foram utilizados sem prévia purificação. A trietilamina (Aldrich) junto com óxido de cálcio e o ácido cloro-acético (Sigma) foram destilados na linha de vácuo a 100 °C e 140 °C, respectivamente. Os solventes usados, metanol (Vetec) e xileno (Vetec), foram destilados antes de sua utilização (destilação simples).

3.2 Sílica modificada com ácido cloroacético (SiAc)

3.2.1 Obtenção do agente sililante

Em um balão reacional foram misturados 4,36 mL (25 mmol) de aminopropiltrimetoxissilano e 2,53 g (25 mmol) de ácido cloro-acético, solubilizados em 40 mL de metanol contendo 6,97 mL (50 mmol) de trietilamina como agente desprotonante. A reação permaneceu sob aquecimento a 50 °C durante 24 h.⁷⁷

3.2.2 Obtenção da sílica hexagonal mesoporosa SiAc

A parte, foi sintetizada a estrutura mesoporosa pela adição de 13,9 g (75 mmol) de n-dodecilamina suspensa em 150,0 mL de água/etanol (3:1 v/v) sob agitação mecânica por 30 min a 25 °C, obtendo uma solução opaca com a conseqüente formação da estrutura micelar.⁷⁸ A essa suspensão foi adicionado 27,88 mL (125 mmol) de tetraetilortosilicato (TEOS) e o agente sililante preparado anteriormente. Esta suspensão foi mantida sob agitação mecânica durante 48 h à temperatura ambiente. Houve a formação de um precipitado

branco, o qual foi removido por filtração a vácuo. A n-dodecilamina inclusa dentro dos poros do novo material sintetizado foi extraída em refluxo de etanol quente em sistema Soxhlet por 72 h. Este novo material produzido foi filtrado e seco em linha de vácuo a 120 °C, e denominado SiAc.

3.2.3 Ancoramento dos herbicidas em SiAc

0,5 g da sílica hexagonal mesoporosa modificada SiAc foi misturada com 0,1 g de cada um dos herbicidas (diuron, 2,4-D e picloram) juntamente com 10 mL de água. O ancoramento foi realizado hidrotermicamente em uma autoclave a 150°C durante 48 h. Em seguida o material foi filtrado, lavado exaustivamente em água (até não ser mais detectado o herbicida por absorção no UV) e depois foi seco em linha de vácuo a 120°C, produzindo o compósitos SiD, SiDi e SiPi, contendo os herbicidas 2,4-D, diuron e picloram, respectivamente.

3.3 Caracterização dos materiais

3.3.1 Análise Termogravimétrica

Estudos de Termogravimetria (TG) foram realizados para a determinação da estabilidade térmica e para a quantificação dos grupos orgânicos ancorados na sílica mesoporosa hexagonal. As curvas foram obtidas aquecendo a amostra SiAc em porta-amostra de platina, na faixa de temperatura de 25 a 800°C empregando o analisador termogravimétrico TA-2960 em atmosfera dinâmica, sob fluxo de nitrogênio, com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ usando aproximadamente 10 mg do compósito.

3.3.2 Caracterização por adsorção de nitrogênio

A determinação da área superficial e do diâmetro de poros da nanosílica funcionalizada SiAc foi calculada através da isoterma de adsorção de

nitrogênio usando a equação de BET e BJH em um analisador Quantachrome Nova 2200.^{79,80,81}

3.3.3 Estudo da densidade de carga superficial

Titulações condutimétricas e potenciométricas simultâneas foram realizadas utilizando 25,0 mL de uma suspensão aquosa de SiAc 20,0 g/L. A sílica foi totalmente protonada pela adição de 2,0 mL de HCl 1,0 mol/L. A mesma foi titulada com uma solução aquosa de NaOH 0,88 mol/L. A densidade superficial da SiAc foi determinada através da equação:⁸²

$$\sigma_0 = \frac{F}{A} \left(\frac{10^{-2pH} - K_1 K_2}{10^{-2pH} + K_1 \cdot 10^{-pH} + K_1 K_2} \right) N_T \quad (3.1)$$

onde σ_0 é a densidade superficial de carga, F a constante de Faraday, A área superficial, N_T é o número total de sítios superficiais e K_1 e K_2 são respectivamente a primeira e a segunda constantes de dissociação.

As medidas potenciométricas foram obtidas em um pHmetro PHTEK PHS-3B, enquanto as condutimétricas foram obtidas num condutímetro Metrohm 712.

3.3.4 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de MEV foram obtidas para observar a morfologia e o tamanho das partículas do compósito. As amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO 50. As amostras foram fixadas com fita adesiva dupla face em suporte próprio para o MEV e submetidas à metalização em ouro em um metalizador Baltec SCD 050. O equipamento foi operado com um feixe de elétrons de 20 KeV.

3.3.5 Espectroscopia na região do infravermelho

Foram pesados em torno de 1 mg da amostra de sílica modificada SiAc e 10 mg de KBr. A amostra foi macerada com KBr em um almofariz de ágata. Após prensar o sólido em forma de pastilha, foram obtidos os espectros com resolução de 4 cm^{-1} , com acumulação de 60 varreduras, em um espectrofotômetro FTIR MB-Bomem.

3.3.6 Espectroscopia de RMN de ^{29}Si e ^{13}C no estado sólido

A Ressonância Magnética Nuclear da amostra sólida SiAc foi obtida em um espectrômetro Varian Mercury Plus 300 à temperatura ambiente. Para cada análise, aproximadamente 1,0 g de sílica modificada foi compactada dentro de um rotor de nitreto de silício de 7 mm. As medidas foram obtidas numa frequência de 75,47 e 59,61 MHz para carbono e silício, respectivamente, com a velocidade do ângulo mágico de spin de 4 KHz. Neste processo, utilizou-se a técnica CP/MAS para aumentar o sinal da taxa de ruído dos espectros de ^{29}Si e ^{13}C no estado sólido. Os espectros de ^{29}Si e ^{13}C CP/MAS foram obtidos com repetição de pulso de 1 s e 3 s, e tempo de contato de 1 e 5 ms, respectivamente.

3.4 Liberação controlada

3.4.1 Determinação da liberação dos herbicidas

Os ensaios de liberação em água foram realizados em triplicata em um sistema estático mantido a temperatura ambiente e a $\text{pH} = 5,1$. 20,0 mg do compósitos (SiD, SiDi e SiPi) foram imersos em 500 mL de água, individualmente. As alíquotas foram retiradas em intervalos de tempo definidos (24h) e os volumes das alíquotas removidos foram imediatamente devolvidos após a análise. A determinação das concentrações de 2,4-D, diuron e picloram liberadas em cada respectiva solução foram determinadas em um

espectrofotômetro ThermoSpectronic Genesys 10uv na região do UV-Vis (281, 248 e 221 nm, respectivamente), cuja concentração foi determinada por padrão externo de uma curva analítica feita entre as concentrações de zero a $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹. A quantidade liberada de cada herbicida foi determinada pela curva de calibração.

4. Resultados e Discussão

4.1 Síntese

4.1.1 Síntese do compósito SiAc

Primeiramente, foi feita a purificação dos reagentes, pois quaisquer traços de água resultariam na polimerização dos silicatos orgânicos.

Posteriormente, foi sintetizado o novo agente sililante, a partir da reação do 3-aminopropiltrimetoxissilano com ácido cloro-acético na presença de um agente desprotonante (triethylamina) para garantir a formação quantitativa do novo agente sililante. A reação do novo agente sililante ocorreu conforme mostra a Figura 9.

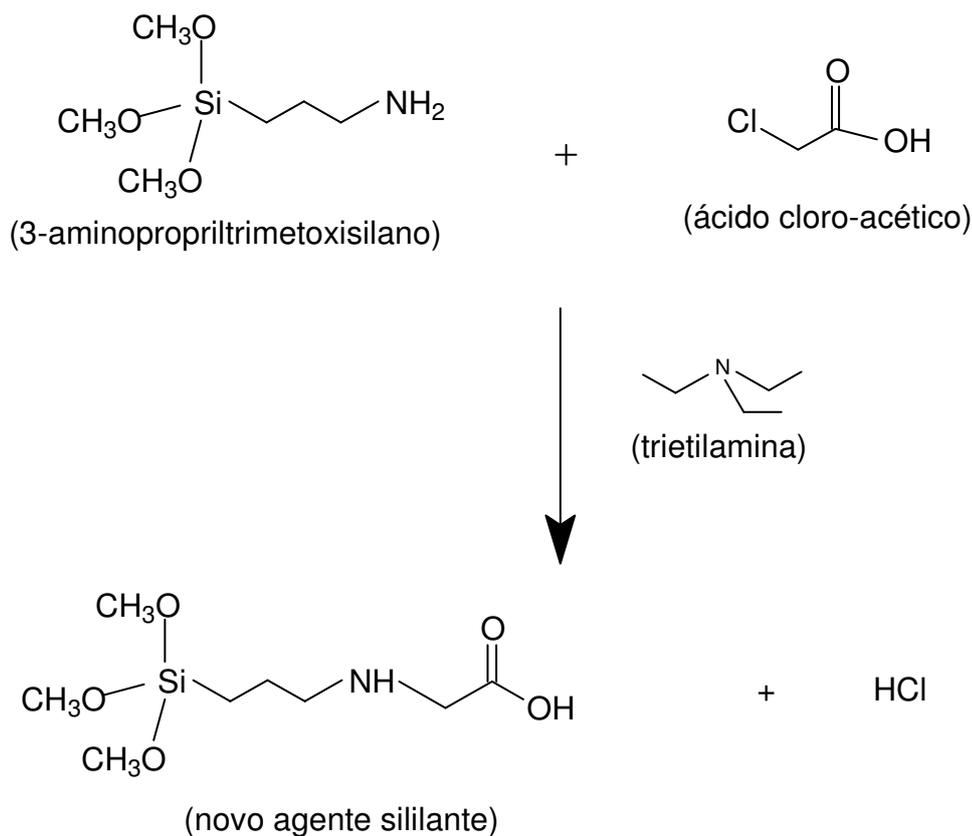


Figura 9. Síntese do novo agente sililante.

No próximo passo reacional, o novo agente sililante foi ancorado na sílica pelo processo sol-gel na presença de direcionador neutro (n-dodecilamina) para se obter um material de poros controlados e mesoestruturados.⁴⁴ O direcionador foi removido do material final utilizando um sistema Soxhlet.⁷⁸

A reação de formação da sílica mesoporosa hexagonal está baseada no processo sol-gel que ocorre através da co-condensação entre os grupos silanóis (Si-OH) dos organosilicatos hidrolisados e a conseqüente polimerização que conduz ao produto final.^{44,83,84} Os poros podem ser controlados e uniformizados através da adição do direcionador neutro ao meio que atua na formação de uma microemulsão micelar. Os direcionadores neutros são moléculas que apresentam uma cabeça polar e uma cauda apolar, resultando na formação de microemulsões micelares em solventes polares. A parte apolar direciona-se no centro da esfera, devido ao seu caráter hidrofóbico, enquanto a parte polar interage diretamente com as moléculas de água.⁴⁴ O diâmetro das micelas depende da natureza do surfactante utilizado como direcionador na reação, dependendo do tipo de surfactante utilizado poderá ser obtido ou não um poro mesoporoso (~2 a 50 nm) segundo a classificação da IUPAC.⁸⁵

Assim, o direcionador gera produtos mesoestruturados com volume e diâmetro de poros muito bem controlados.⁷⁶ Neste processo a micela é envolta pelo reagente tetraetilortossilicato, $\text{Si}(\text{OEt})_4$, permitindo a agregação do agente sililante, antes que ocorra o direcionamento estrutural, para que sejam formado os poros.⁸⁶

No processo sol-gel, primeiramente é formada a microemulsão micelar com o direcionador neutro, Figura 10A. Depois, a sílica é polimerizada em torno da micela formada (Figura 10B), e finalmente a micela é extraída por um solvente orgânico (Figura 10C). Normalmente, materiais mesoporosos são sintetizados usando surfactantes catiônicos como molde, através do processo sol-gel. Entretanto, para remover este surfactante catiônico é necessário que seja feita a calcinação do material. Recentemente, para desenvolver novos materiais baseados no processo de co-condensação, utilizar-se um surfactante neutro como direcionador.^{87,88,89,90,91} O uso de um direcionador neutro

possibilita a sua futura extração por uma série de métodos, como a extração com o sistema Soxhlet, além da calcinação. A grande vantagem deste método é a possibilidade do ancoramento de compostos orgânicos à matriz inorgânica da sílica durante o próprio processo de co-condensação de processo sol-gel que leva a formação do material híbrido orgânico-inorgânico sem perda do composto orgânico imobilizado.⁹²

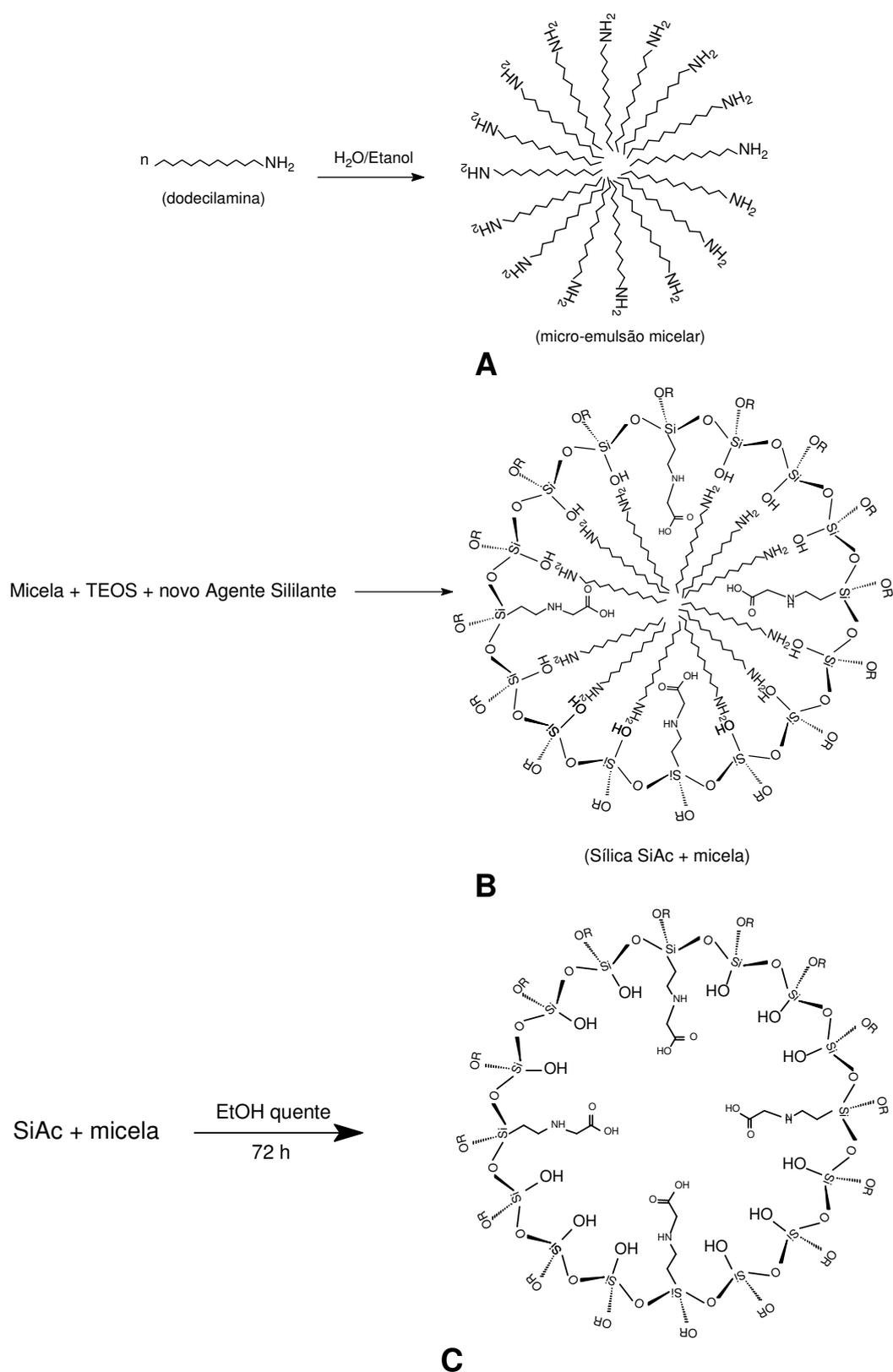


Figura 10. Formação da sílica SiAc a partir da co-condensação de TEOS e o agente sililante.

4.1.2 Ancoramento dos herbicidas em SiAc

Na nanosílica SiAc foram ancorados os herbicidas 2,4-D, diuron e picloram. As interações devem ocorrer via ligação de hidrogênio que são ligações fortes que favorecem a liberação controlada conforme as Figuras 11 a 13.

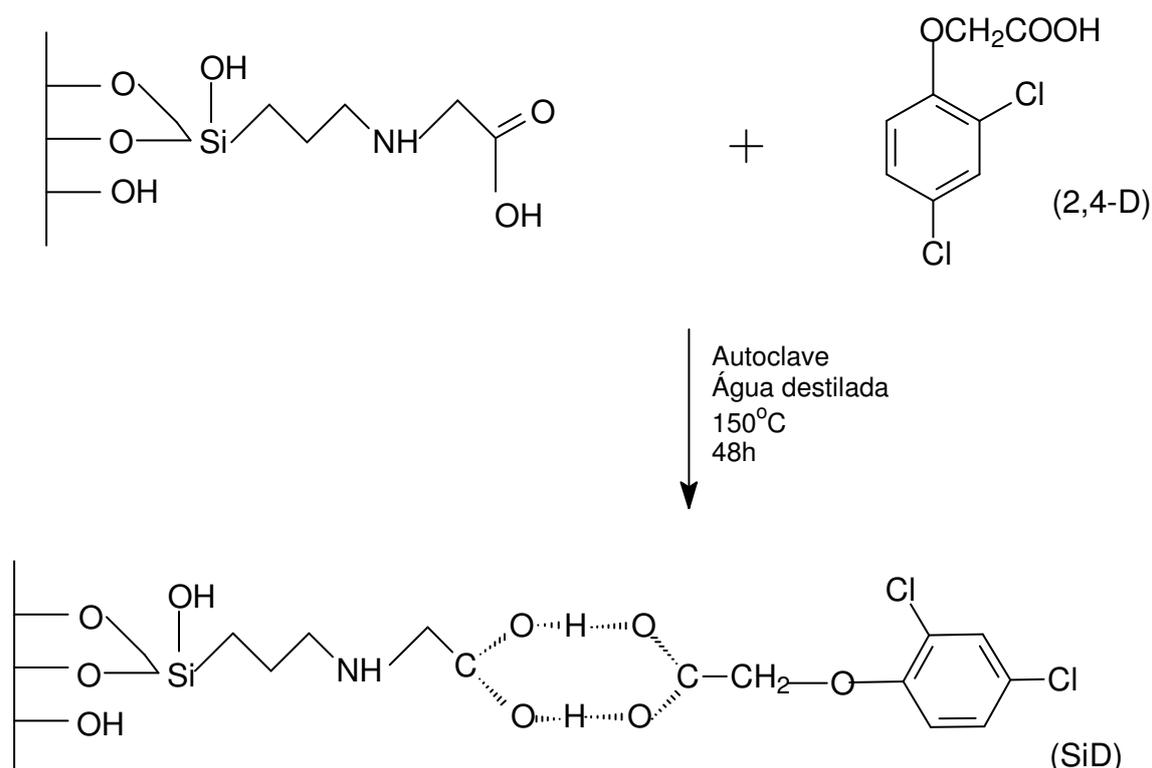


Figura 11. Ancoramento do herbicida 2,4-D em SiAc formando o composto SiD.

Os herbicidas picloram e diuron também foram ancorados em SiAc, os esquemas reacionais estão representados nas Figuras 12 e 13, respectivamente.

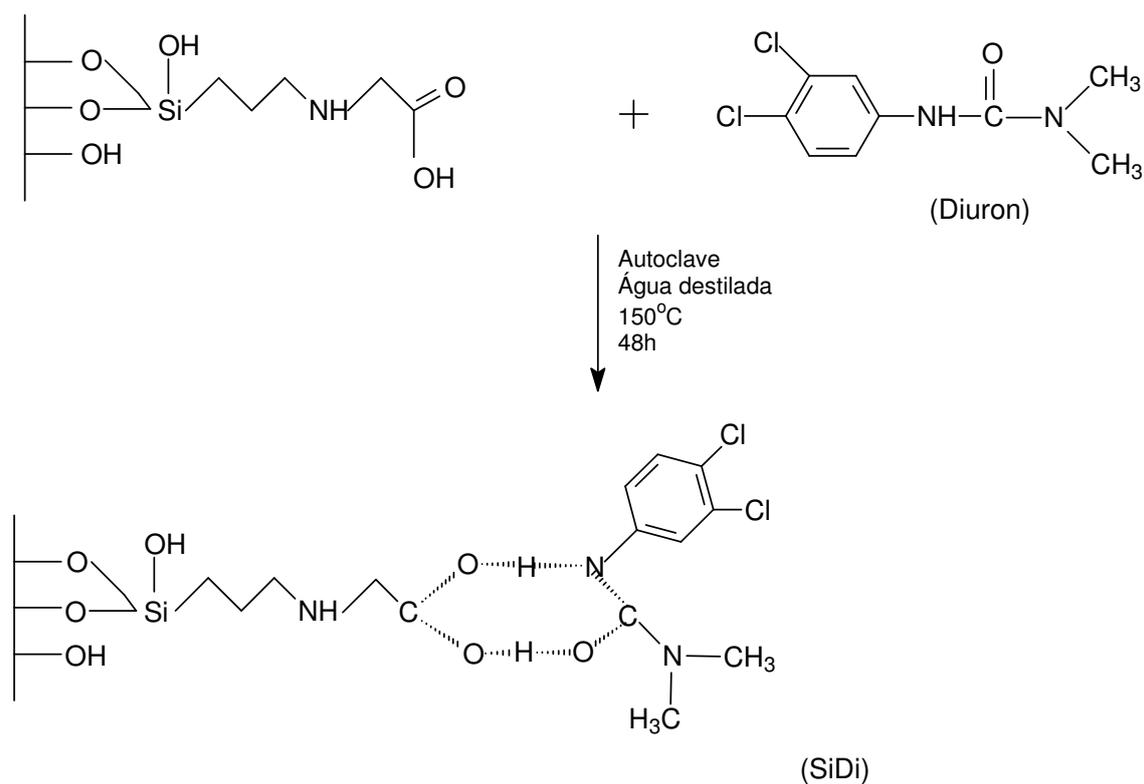


Figura 12. Ancoramento do herbicida diuron em SiAc formando o composto SiDi.

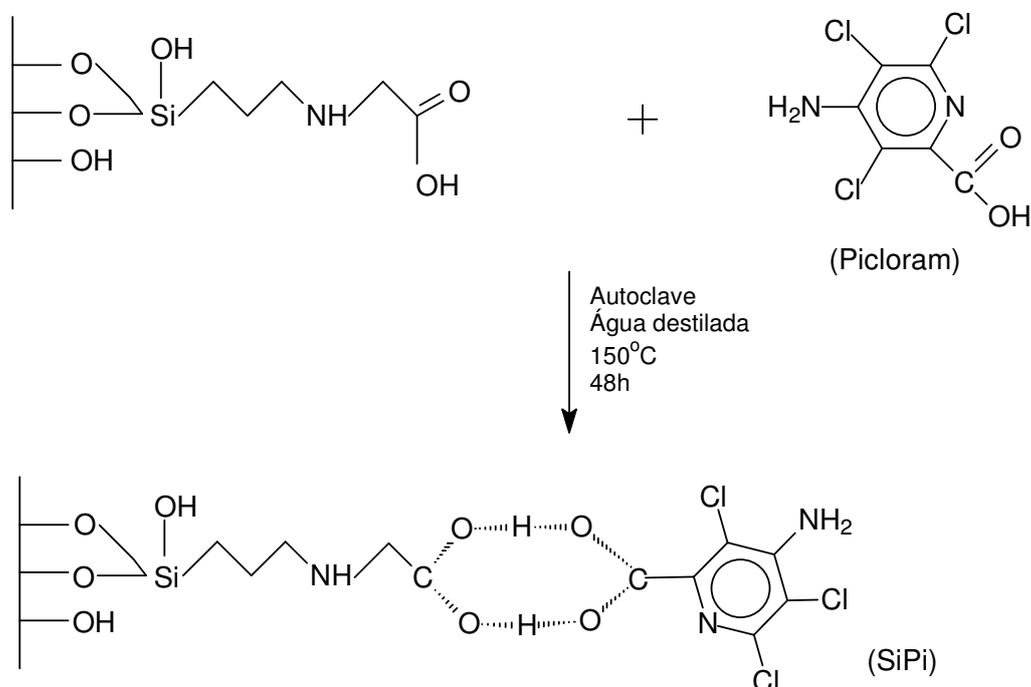


Figura 13. Ancoramento do herbicida picloram em SiAc formando o composto SiPi.

4.2 Caracterização do compósito SiAc

4.2.1 Análise termogravimétrica

A técnica de termogravimetria é indispensável na avaliação da estabilidade térmica dos materiais, permitindo também quantificar as moléculas imobilizadas em sílica. Tal técnica consiste em acompanhar a variação da massa de uma amostra durante um certo tempo enquanto faz-se variar a temperatura segundo uma taxa de aquecimento.⁹³ Essa variação de massa pode resultar da ruptura ou da formação de diferentes ligações físicas ou/e químicas a altas temperaturas conduzindo a liberação de produtos voláteis.⁹³

A curva termogravimétrica da amostra SiAc, indicada na Figura 14, mostra claramente três estágios de perda de massa. A primeira perda de massa ocorreu entre a temperatura ambiente e 101,5°C indicando a dessorção de moléculas de água, o que acarretou uma perda percentual de massa 2,33 % em relação a massa original. O segundo estágio entre 101,5-241,3°C, correspondente a uma perda de 1,56 %, perda esta atribuída à decomposição do final grupamento orgânico terminal ancorado na superfície da sílica, isto é, o grupo carboxílico gerando CO₂. Por último, uma perda de massa de 14,45 % foi observada entre 241,3-690,2°C, a qual pode ser relacionada à degradação do material orgânico restante, bem como a condensação dos grupos silanóis em grupos siloxanos (Figura 15).⁹⁴ Ao final do processo registrou-se uma perda total de 18,34 %.

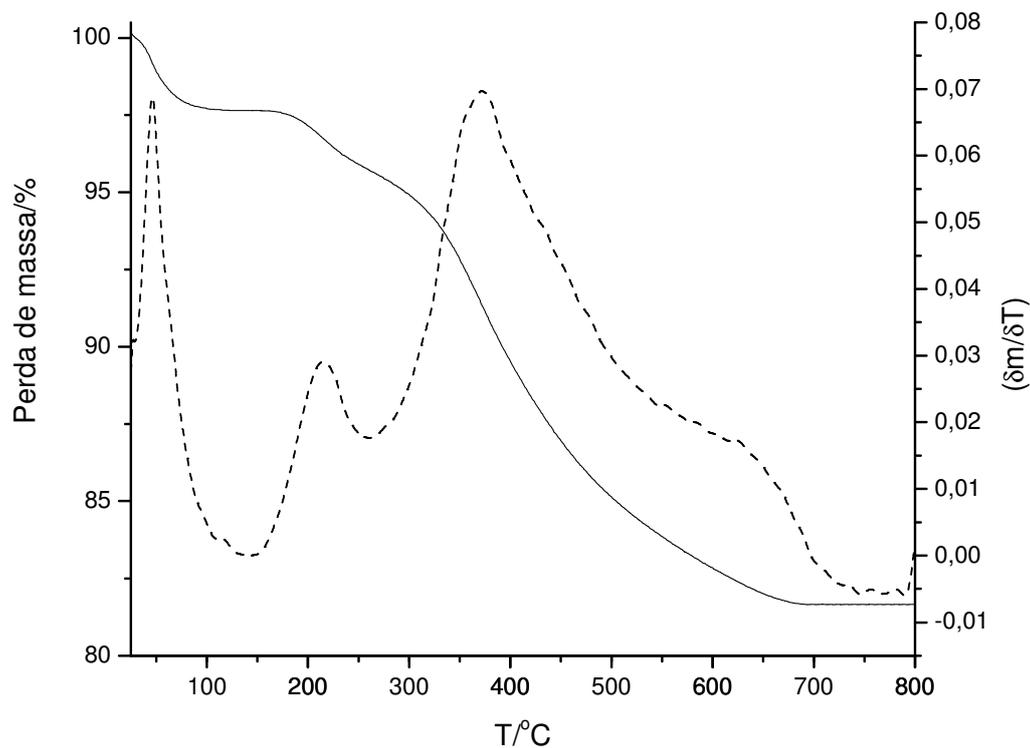


Figura 14. Curva termogravimétrica do nanomaterial SiAc (linha sólida) e DTG (linha pontilhada).

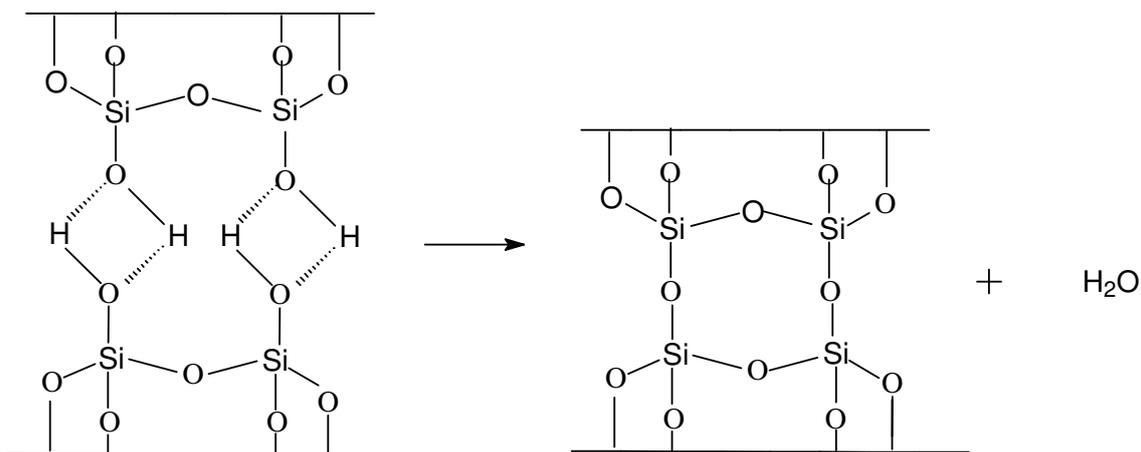


Figura 15. Condensação dos grupos silanóis.

Um resumo dos resultados das perdas de massa no processo de decomposição da sílica SiAc está apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Percentuais das perdas de massa (Δm) através da curva termogravimétrica nos intervalos de temperatura (ΔT) da sílica SiAc com os respectivos fenômenos relativos.

	Δm / %	ΔT / °C	Fenômeno relativo
SiAc	2,33	25,0 - 101,5°C	H ₂ O
	1,56	101,5 - 241,3°C	Grupo orgânico terminal COOH
	14,45	241,5 - 690,2°C	Grupo orgânico residual e condensação dos grupos silanóis

A partir dos dados de perda de massa do grupamento orgânico obtidos pela termogravimetria do material, pôde-se determinar que a quantidade imobilizada de ácido carboxílico nos poros da sílica foi de 1,23 mmol/g (ácido carboxílico/sílica), valor este dentro do esperado de acordo com a proposta sintética inicial.⁹⁵

4.2.2 Caracterização por adsorção de nitrogênio

A técnica de adsorção de nitrogênio a baixas temperaturas tem sido normalmente utilizada apenas para a obtenção da área superficial, através da metodologia de cálculo denominada de BET (em referência a equação de S. Brunauer, P. Emmett e E. Teller).^{80,81} Diversas informações sobre a morfologia do material podem ser obtidas através de uma análise mais aprofundada de tais isotermas.

As análises dos materiais foram realizadas utilizando-se nitrogênio de alta pureza como adsorbato em nitrogênio líquido como banho refrigerante, visto que a adsorção é um processo exotérmico e um aumento de temperatura desfavorece a adsorção. Por este método foi caracterizada a amostra SiAc.

A isoterma de adsorção/dessorção desta amostra está na Figura 16. As curvas das isotermas são obtidas a partir dos valores de volume de nitrogênio adsorvido no material em função da pressão relativa P/P_0 , onde P_0 é a pressão de saturação do gás, ou seja, a pressão em que o gás entrará em equilíbrio com a forma líquida na temperatura de ebulição do nitrogênio. Deste modo, a isoterma mostra a relação entre a quantidade molar de gás n adsorvida ou dessorvida por um sólido, a uma temperatura constante em função da pressão do gás. De acordo com o perfil da isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio, novas informações podem ser obtidas sobre propriedades da amostra analisada.^{96,97} Uma histerese é observada a partir de $P/P_0 = 0,5$ até $0,9$; resultado de uma condensação capilar causada por poros mesoestruturados. Esta histerese estrita indica uma polidispersão do material. Mais ainda, a isoterma obtida na amostra estudada se enquadra nas isotermas do tipo IV, característico de materiais mesoporosos.⁹⁷

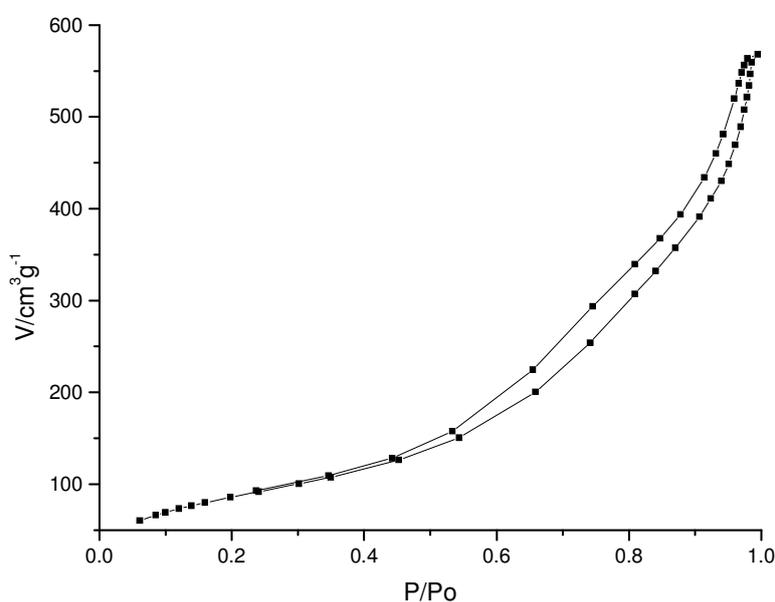


Figura 16. Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio da amostra SiAc.

Quando um sólido é exposto a um gás ou vapor em um sistema fechado à temperatura constante, o sólido passa a adsorver o gás, ocorrendo assim um aumento da massa do sólido e um decréscimo da pressão do gás. Após um determinado tempo, a massa do sólido e a pressão do gás assumem um valor constante. A quantidade de gás adsorvida pode ser calculada pela diminuição da pressão por meio da aplicação das leis dos gases ou pela massa de gás adsorvida pelo sólido. A natureza dos processos de adsorção de nitrogênio consistem basicamente em três tipos: (i) adsorção monocamada-multicamada, (ii) condensação capilar e (iii) preenchimento de microporos. Na amostra SiAc ocorre o processo de adsorção e dessorção com condensação capilar. Neste processo o espaço residual dentro dos poros, que permanece após a formação da multicamada, é preenchido pelo adsorbato condensado. Este condensado (nitrogênio líquido) permanece separado da fase gasosa (neste caso nitrogênio) por um menisco. Este processo de condensação capilar é freqüentemente acompanhado de uma histerese entre as curvas de adsorção e dessorção, confirmando a mesoporosidade do material. A partir dos resultados da isoterma foi determinada a área superficial do SiAc igual a $824 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Tal resultado, evidencia o sucesso da síntese no material nanométrico com uma altíssima área superficial, o que oferece a este nanomaterial propriedades superficiais de grande potencial, em comparação a sílica-gel 60 (Merck) que possui área superficial de $341,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.⁹⁸

E.P. Barret, L.G. Joyner e P.P. Halenda (1951) propuseram um método matemático denominado BJH que é utilizado até hoje no cálculo da distribuição de tamanho de poros.⁷⁹ Assim, para a determinação de distribuição do diâmetro de poros do material, foi aplicada a equação de BJH nos dados da isoterma de adsorção de N_2 , conforme a Figura 17. Este gráfico mostra claramente uma distribuição de poros muito homogênea, confirmando a qualidade e a homogeneidade do material sintetizado, apresentando um diâmetro médio de poros em 10,17 nm, corroborando com a formação da estrutura mesoporosa no material.

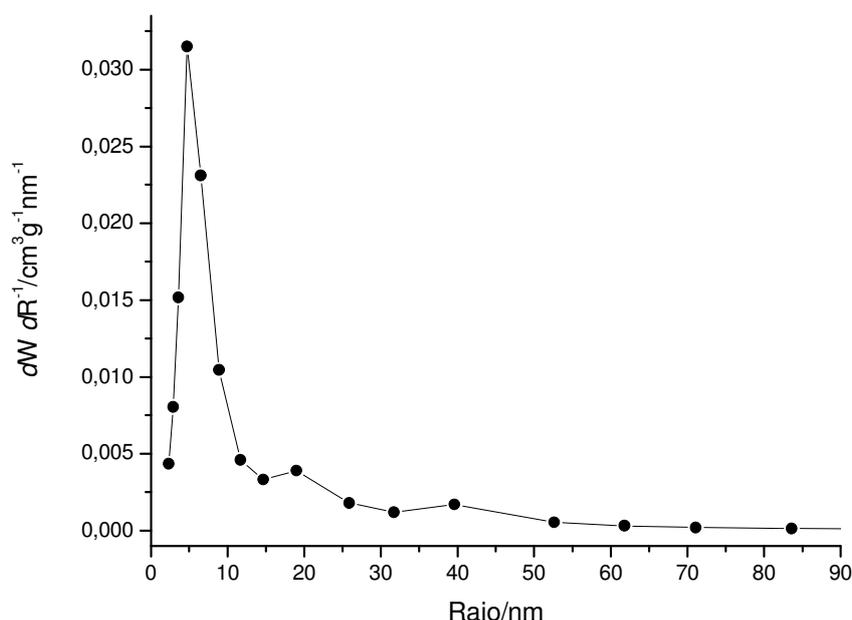


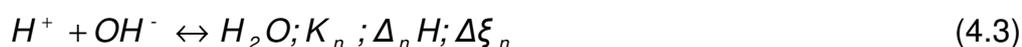
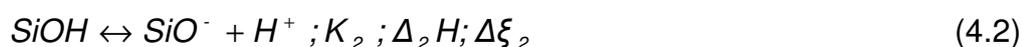
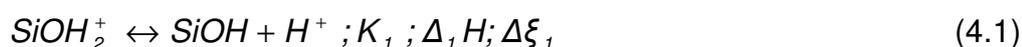
Figura 17. Curva de distribuição de tamanho dos poros para o material SiAc.

4.2.3 Estudo da densidade de carga superficial

A densidade de carga superficial é um parâmetro de fundamental importância para monitorar reações de interface sólido-líquido, para assim investigar o efeito do pH e a concentração de íons em uma solução eletrolítica⁹⁹ e para o entendimento de diversas propriedades que estão ligadas direta ou indiretamente ao desenvolvimento e ao balanço de cargas elétricas na superfície das partículas que compõem um determinado sistema coloidal.¹⁰⁰

No caso de sistemas de partículas sólidas em meio aquoso, a origem de cargas superficiais relaciona-se a fenômenos de interação (dos tipos adsorção e dessorção) dos sítios superficiais do material com as espécies H^+ e OH^- , chamados de íons determinantes do potencial, este modelo foi feito para óxidos metálicos. A partir de tal modelo foi feita uma adaptação para a sílica que se comporta da mesma maneira, assim se assume que a superfície da sílica é quimiosorvida por moléculas de água via ligações de hidrogênio, que podem sofrer dissociação originando grupos hidroxílicos superficiais ($\equiv SiOH$).

De acordo com o modelo de complexação superficial, referido na literatura como modelo 2-pK, a superfície de um material imerso em água é representado como um arranjo de sítios anfóteros, comportando-se como um ácido fraco diprótico de Brønsted, em que K_1 e K_2 são as constantes termodinâmicas relativas aos equilíbrios e dependem, fundamentalmente, da natureza da superfície das partículas. De acordo com tal modelo as seguintes reações são consideradas:



onde K é a constante de equilíbrio para cada reação, ΔH a entalpia para cada reação e $\Delta\xi$ a extensão para cada reação.¹⁰¹⁻¹⁰⁴

Utilizando a relação entre concentração de prótons e o pH, a densidade superficial da SiAc pode ser determinada através da equação:⁸²

$$\sigma_0 = \frac{F}{A} \left(\frac{10^{-2,pH} - K_1 K_2}{10^{-2,pH} + K_1 \cdot 10^{-pH} + K_1 K_2} \right) N_T \quad (4.4)$$

onde σ_0 é a densidade superficial de carga, F a constante de Faraday, A a área superficial específica, N_T é o número total de sítios superficiais e K_1 e K_2 são respectivamente a primeira e a segunda constantes de dissociação.

Ao se efetuar titulações potenciométricas e condutimétricas simultâneas, registradas na Figura 18, é possível determinar a concentração de sítios superficiais carregados bem como as constantes relacionadas aos equilíbrios termodinâmicos. As constantes de equilíbrios obtidas através das titulações simultâneas utilizando a equação de Henderson-Hasselbach forneceram valores de K_1 e K_2 de $1,05 \times 10^{-2}$ e $2,82 \times 10^{-9}$, respectivamente.

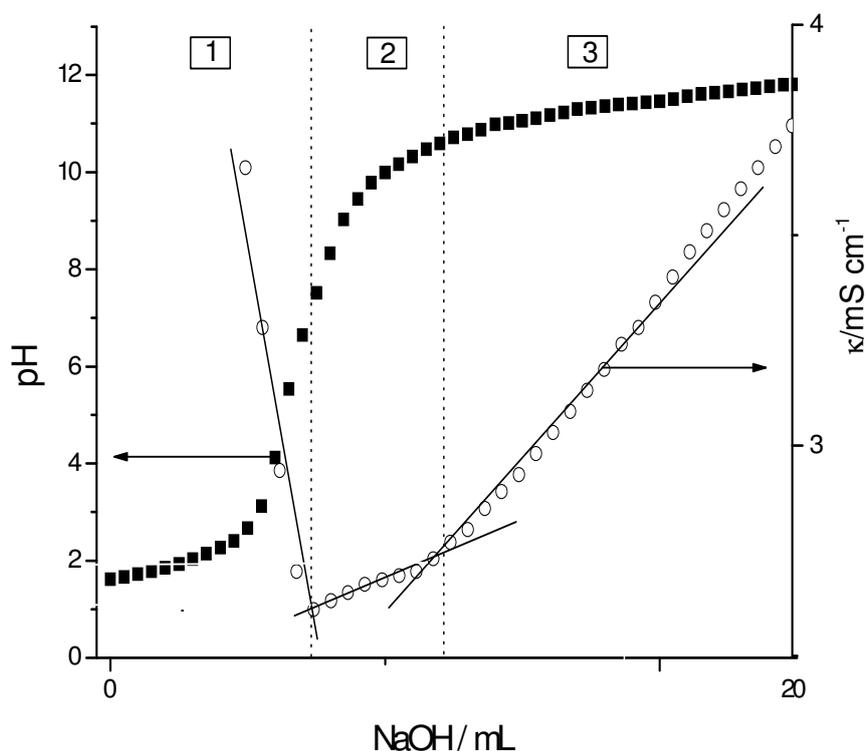


Figura 18. Titulações potenciométrica e condutimétrica da SiAc protonada.

De acordo com a Figura 18, podem ser observadas três regiões definidas por dois pontos de equivalência. A região 1 é a região de ácido forte, nela há neutralização do excesso de ácido. Nesta região, a condutividade diminuiu drasticamente até o primeiro ponto de equivalência, devido a completa neutralização dos íons H_3O^+ livres e o aumento dos íons Na^+ oriundos da base titulante que não conseguiram reter o valor de condutividade inicial, pois os íons Na^+ possuem uma condutividade molar menor ($\lambda = 50 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ a $20,0^\circ\text{C}$) que os dos íons H_3O^+ livres ($\lambda = 350 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ a $20,0^\circ\text{C}$).⁸² A região 2 corresponde a titulação da superfície da nanopartícula, nela há a neutralização dos dois sítios ácidos superficiais e de acordo com os equilíbrios 4.1 e 4.2, os sítios superficiais correspondentes a $\equiv\text{SiOH}_2^+$ e $\equiv\text{SiOH}$ são sucessivamente titulados e, assim podem ser determinados 2 pontos de equivalência. Finalmente, a região 3 está relacionada ao excesso de base

titulante adicionada e a total desprotonação da superfície do nanomaterial, na qual um aumento da condutividade é evidenciado.

A Figura 19 mostra os casos extremos de protonação com formação do máximo de cargas positivas, e desprotonação com formação do máximo de carga negativa. Entre os extremos de carga positiva e negativa há um ponto em que a carga é zero pela ausência de espécies ionizáveis na superfície do nanomaterial.¹⁰⁵ Esse ponto recebe a denominação genérica de ponto de carga zero (PCZ). No ponto de carga zero, há uma neutralização entre cargas superficiais opostas, sendo definido como $\sigma_0 = 0$. O ponto de carga nula a 25,0°C ocorreu quando $\text{pH}_{\text{PCZ}} = 5,15$. Observando a Figura 19, nota-se que na faixa de pH entre 4,12 e 6,65 a 25,0°C a densidade de carga superficial é aproximadamente nula ($\sigma_0 \approx 0$).

A superfície da partícula é formada por três tipos de sítios, cuja maioria é composta por $\equiv\text{SiOH}_2^+$ em meio fortemente ácido, um anfotérico $\equiv\text{MOH}$ em região de neutralidade e outro $\equiv\text{SiO}^-$ em meio fortemente básico. Assim, a superfície está positivamente carregada em $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ e negativamente carregada em $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$. Desta forma, a superfície das partículas está positivamente carregada em meio ácido e negativamente carregada em meio básico.

Os dados obtidos mostram que na região com $\text{pH} < 4,12$, a superfície encontra-se parcialmente protonada e com carga positiva. Entre os pH 4,12 e 6,65 a carga dos sítios superficiais é mínima ($\sigma_0 \approx 0$). Quando o $\text{pH} > 10,00$ os sítios encontram-se totalmente desprotonados e a superfície possui carga negativa.

A determinação do ponto de carga zero e da densidade de carga superficial podem ser utilizadas para se fazer inferências a respeito do processo de liberação controlada de herbicidas em solo. Tal fato sugere que os herbicidas devem ser ancorados nesta faixa de pH a fim de que as ligações de hidrogênio entre a nanosílica e o herbicida sejam mais efetivas.

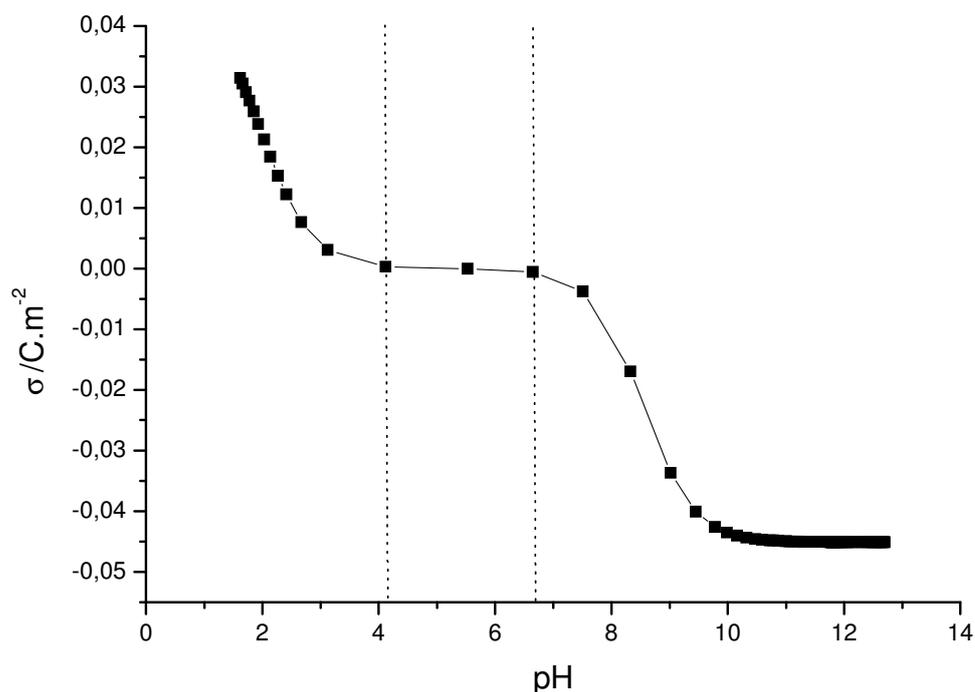


Figura 19. Variação da densidade de carga superficial da SiAc em função do pH.

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é amplamente utilizado e a razão principal de sua utilização está associada a alta resolução que pode ser atingida, tipicamente da ordem de 3.0 nm, e a grande profundidade de foco, da ordem de 300 vezes melhor que a do microscópio ótico, resultando em imagens com aparência tri-dimensional.¹⁰⁶

A interpretação das imagens de MEV é direta, sendo possível associar, na maioria dos casos, a imagem observada às características superficiais do material. A Figura 20 mostra a imagem de MEV para o material nanoestruturado SiAc.

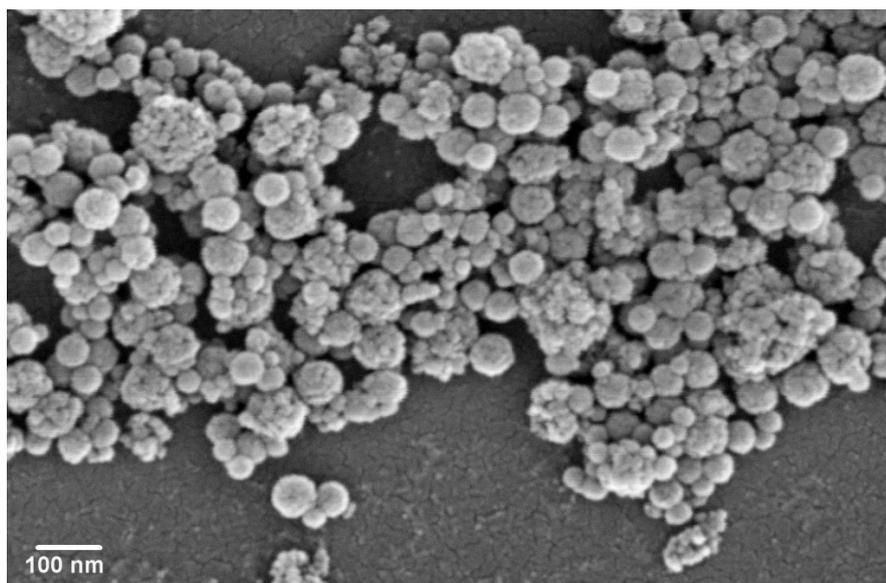


Figura 20. Imagem de microscopia eletrônica de varredura do nanomaterial SiAc.

A imagem mostra claramente uma morfologia esférica para SiAc, também se pode observar que as esferas apresentam um alto grau de agregação causado por interações de hidrogênio entre os grupo silanóis superficiais. Mais ainda, também se pode observar que as nanoesferas estão polidispersas com diâmetro médio inferior a 50 nm.

4.2.5 Espectroscopia na região do infravermelho

O espectro na região do infravermelho da sílica SiAc está indicado na Figura 21. Observa-se na região de $3500-3300\text{ cm}^{-1}$ uma banda larga, de forte intensidade, atribuída às ligações de hidrogênio dos grupos hidroxilas presentes na superfície da sílica, além de moléculas de água superficiais, o que resulta em uma banda bastante larga.

Observa-se duas bandas na região de 2940 e 2860 cm^{-1} , características do estiramento $\nu(\text{C-H})$ do carbono tetraédrico, que sugerem a presença da cadeia carbônica imobilizada na estrutura inorgânica da sílica.^{107,108}

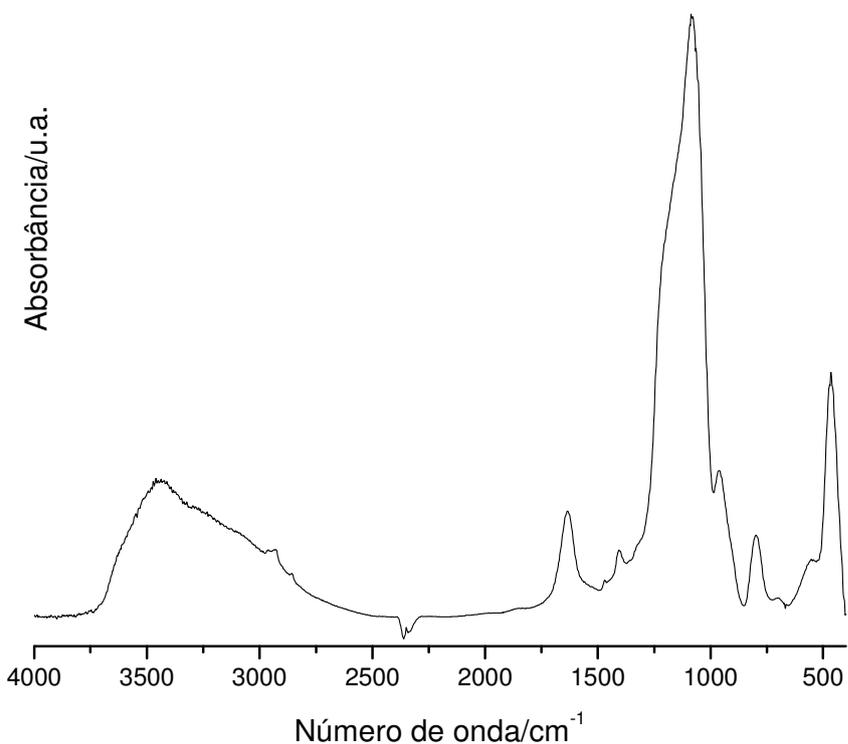


Figura 21. Espectro de absorção na região do infravermelho do material SiAc.

A banda na região de 1050 cm^{-1} , de forte intensidade, é característica do estiramento assimétrico das ligações siloxano $\nu(\text{Si-O-Si})$, os quais são responsáveis pela formação do esqueleto inorgânico. Outra banda característica corresponde ao grupo $\equiv\text{Si-OH}$, que trata da deformação dos silanóis livres que cobrem a superfície da sílica e foi observada em 966 cm^{-1} . Um outro pico de baixa intensidade a 480 cm^{-1} é atribuído a ligação $\delta\text{ O-Si-O}$.¹⁰⁸

O espectro de FTIR do material (Figura 21) sugere a ausência do grupo ácido e apresenta características de um íon carboxilato em 1634 e 1404 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico do carboxilato. Assim, os grupos carboxílicos devem estar fazendo ligações de hidrogênio em ponte com os grupos silanóis e siloxanos da sílica (Figura 22A).

Este fenômeno deve ocorrer da seguinte forma: o grupo ácido deve atacar (protonar) os grupos siloxanos gerando um grupo silanol. Por sua vez, a

carbonila do ácido deve formar uma ligação de hidrogênio ao silanol vicinal ao siloxano protonado, estabilizando assim outro grupo siloxano através da ligação de hidrogênio em ponte com o grupo carboxílico.¹⁰⁹

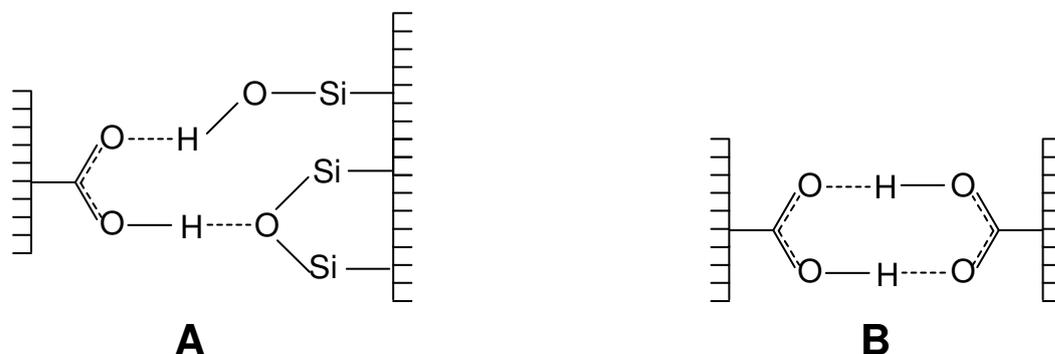


Figura 22. Esquema estrutural do grupo carboxílico de SiAc fazendo ligação com os grupos silanóis e siloxanos da sílica (A) e de dímeros de ácido (B).

4.2.6 Espectroscopia de RMN de ²⁹Si no estado sólido

A Ressonância Magnética Nuclear de ²⁹Si no estado sólido é uma técnica analítica bastante versátil na determinação das espécies de silício na matriz de sílica antes e após as várias modificações químicas realizadas.¹¹⁰ As espécies detectadas na superfície da sílica são descritas como Qⁿ e Tⁿ em que *n* representa o número de grupos de siloxanos ligados ao átomo de silício,¹¹¹ onde Qⁿ indica os grupos típicos na sílica e Tⁿ relaciona a existência de grupos orgânicos ligados covalentemente a estrutura da sílica.

Assim, o espectro de RMN de ²⁹Si, no estado sólido da sílica original, permite distinguir os átomos de silício envolvidos em pontes como no caso do grupo siloxano (SiO)₄Si que forma o esqueleto da sílica, cujo sinal de ressonância é indicado como Q⁴. O aparecimento de grupos silanóis livres do tipo (SiO)₃SiOH, o sinal atribuído tem a denominação das espécies Q³. Os silanóis geminais encontrados nos grupos (SiO)₂Si(OH)₂ são denominados de Q².^{110,112}

Através da técnica de spin do ângulo mágico com polarização cruzada (cross-polarization and magic-angle spinning - CP/MAS) utilizada para obter os

espectros de RMN de ^{29}Si , obtêm-se a proporção relativa destas diferentes vizinhanças do átomo de silício, que caracteriza os silanóis livres, geminais e vicinais, presentes em grupos siloxanos.^{112,113}

O espectro de RMN de ^{29}Si do material SiAc está apresentado na Figura 23. Tal espectro confirma que houve a formação da ligação covalente entre o agente sililante e grupos silanóis dispersos na superfície da sílica gel.

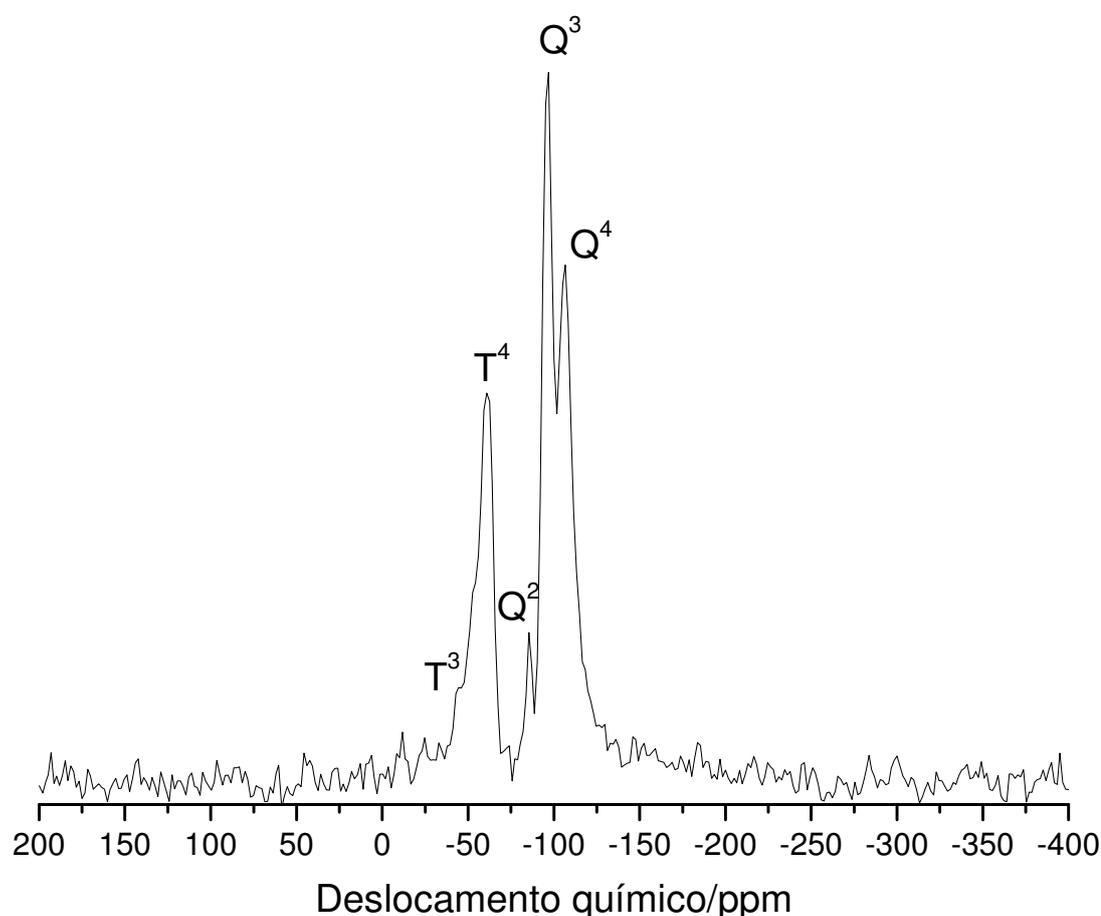


Figura 23. Espectro de RMN de ^{29}Si da sílica modificada SiAc.

O espectro apresenta um ombro em -47 ppm e quatro picos bem característicos em -62, -86, -97 e -106 ppm.

Os sinais observados em -47 e -62, originados a partir de unidades estruturais, confirmam a presença de partes orgânicas ligadas quimicamente à estrutura da sílica devido a formação de novos ambientes químicos

introduzidos na etapa da modificação da superfície da sílica. O primeiro, em -47 ppm, mostra que o átomo de silício do agente sililante ligou ao grupo OH, $\text{RSi}(\text{OSi})_2(\text{OH})$, denominado de T^3 , já o pico em -62 ppm refere-se formação da estrutura, $\text{RSi}(\text{OSi})_3$, nomeada como T^4 .

Uma série de sinais típicos da sílica é encontrada em compostos poliméricos inorgânicos descritos como: i) $\text{Si}(\text{OSi})_4$, Q^4 em -106 ppm; ii) silanóis livres $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$, Q^3 em -97 ppm, e iii) $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$, Q^2 . Este último merece destaque pois não é um pico muito comum de aparecer. Porém ele reforça a tese do ataque ácido (do grupo carboxílico) ao grupo silanol e/ou siloxano, formando grupos silanóis vicinais, como mostra a Figura 24 e 25.

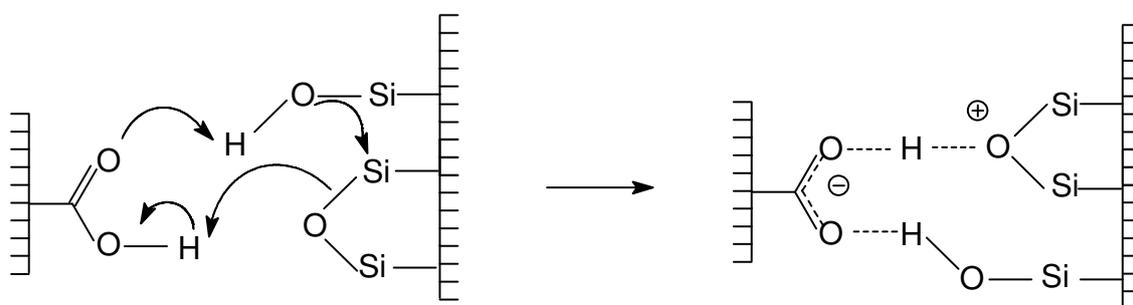


Figura 24. Reação de formação de um espécime carboxilato.

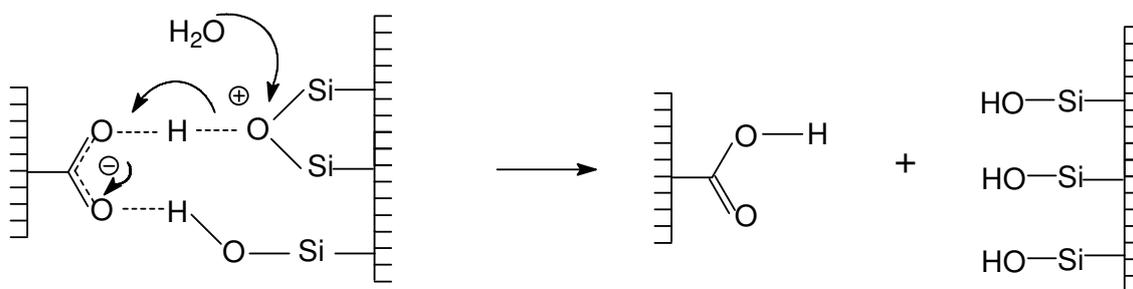


Figura 25. Ataque do grupo ácido ao siloxano levando a formação de grupo silanol.

Esses sinais típicos confirmam que os grupos orgânicos foram ligados covalentemente junto a superfície da sílica, os quais podem ser melhor visualizados na Figura 26.

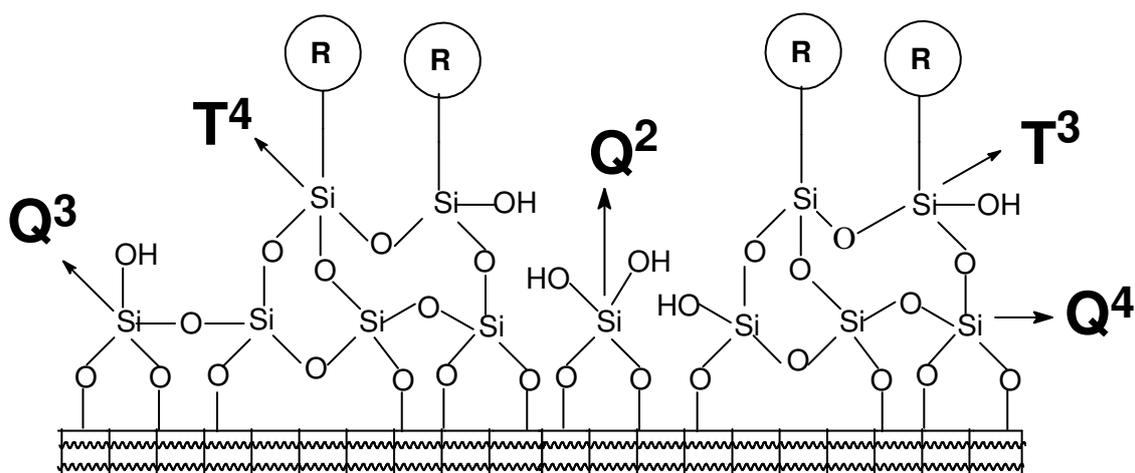


Figura 26. Esquema da distribuição dos ambientes químicos do silício.

4.2.7 Espectroscopia de RMN de ^{13}C no estado sólido

Um importante resultado para enriquecer a informação sobre a imobilização do grupo orgânico na estrutura inorgânica do compósito formado é o espectro de RMN de ^{13}C no estado sólido.

O compósito SiAc também foi caracterizado por espectroscopia de RMN de ^{13}C , conforme o espectro na Figura 27. O espectro apresenta 5 sinais bem definidos em 8, 23, 30, 46 e 173 ppm que são característicos do grupo orgânico ancorado na sílica conforme a numeração dada na Figura. Estes picos são atribuídos aos carbonos do grupamento imobilizados, conforme as estruturas propostas, confirmando a imobilização do grupamento carboxílico no suporte.

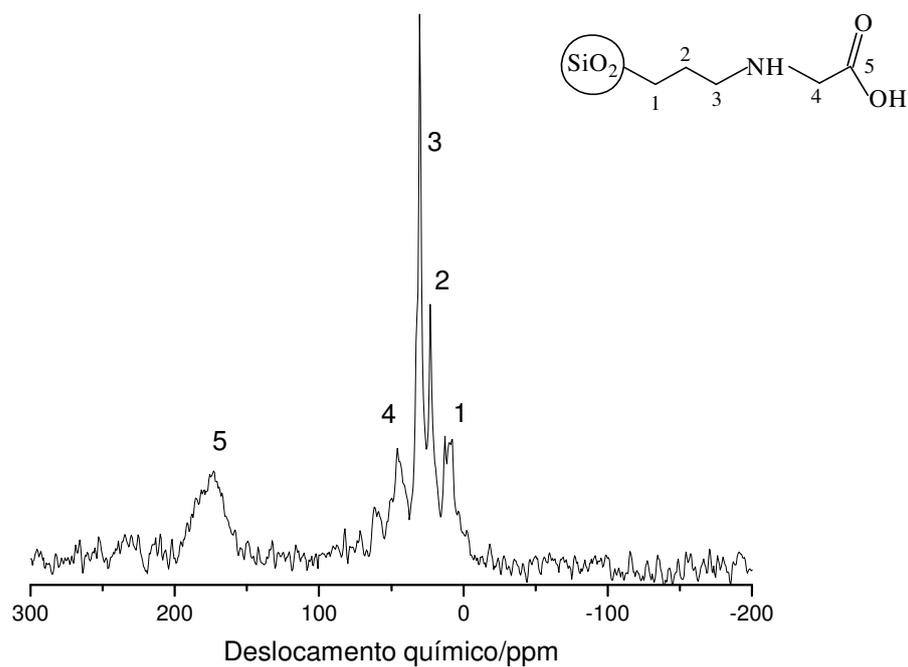


Figura 27. Espectro de RMN de ^{13}C do material SiAc.

4.3 Estudo da liberação controlada dos herbicidas

4.3.1 Diuron

A liberação controlada cumulativa do diuron suportado em matriz de sílica é mostrada na Figura 28.

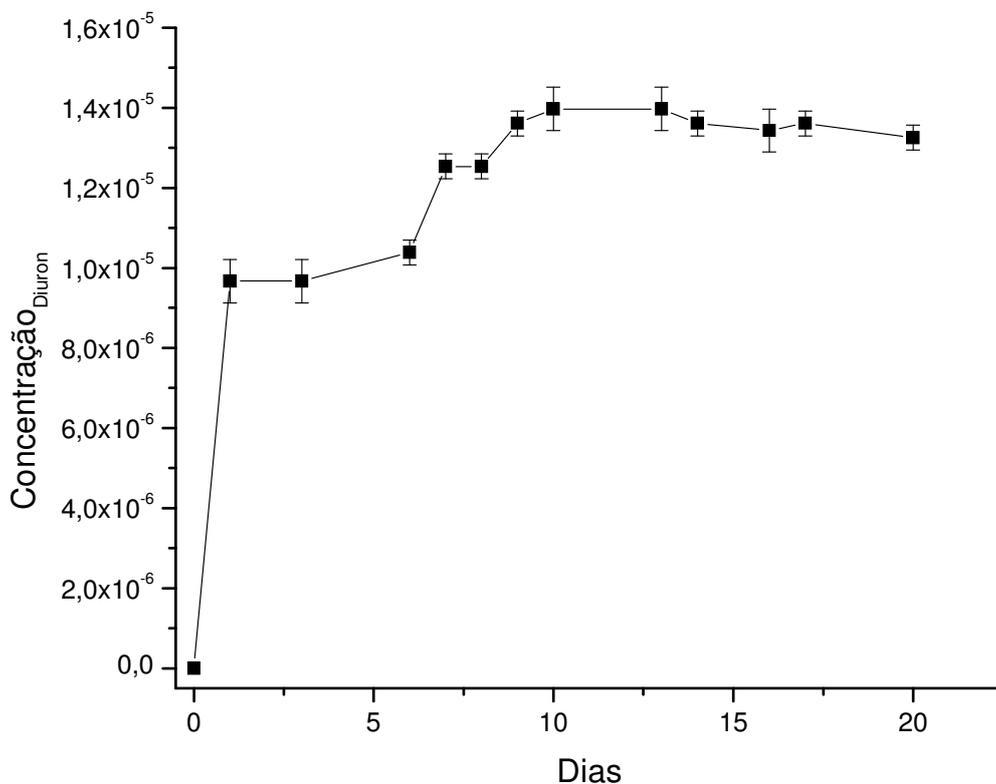


Figura 28. Liberação controlada (mol L⁻¹) de diuron do compósito SiDi.

Estudos de liberação controlada de cinco herbicidas da família da feniluréia, dentre eles, o diuron, todos suportados em lignina, uma matriz orgânica foram realizados.¹¹⁴ Após 21 dias de experimento (3 semanas) 41,25 % do diuron foi liberado da matriz inorgânica.

No nanocompósito SiDi houve uma liberação rápida com o máximo de liberação em $1,4 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹, o que corresponde a 8,0 % da quantidade total de diuron ancorado na matriz do nanocompósito, durante 20 dias. O estudo de liberação controlada do diuron foi feito durante 20 dias, pois ocorreu a formação de fungos na solução do referido herbicida o que inviabilizou a continuação do estudo do mesmo.

Os herbicidas são fontes de carbono para microorganismos. Estudos sobre o ancoramento de herbicidas em sílica relatam que os pesticidas ao serem ancorados em sílica ocorre uma diminuição do ataque microbiano ao

mesmo.^{30,115} O ancoramento do herbicida diuron foi efetivo na sílica, porém o ancoramento em si, não protegeu o diuron do ataque microbiano como foi evidenciado na literatura.

4.3.2 2,4-D

Na Figura 29, observa-se a curva de liberação controlada do herbicida 2,4-D em um banho estático.

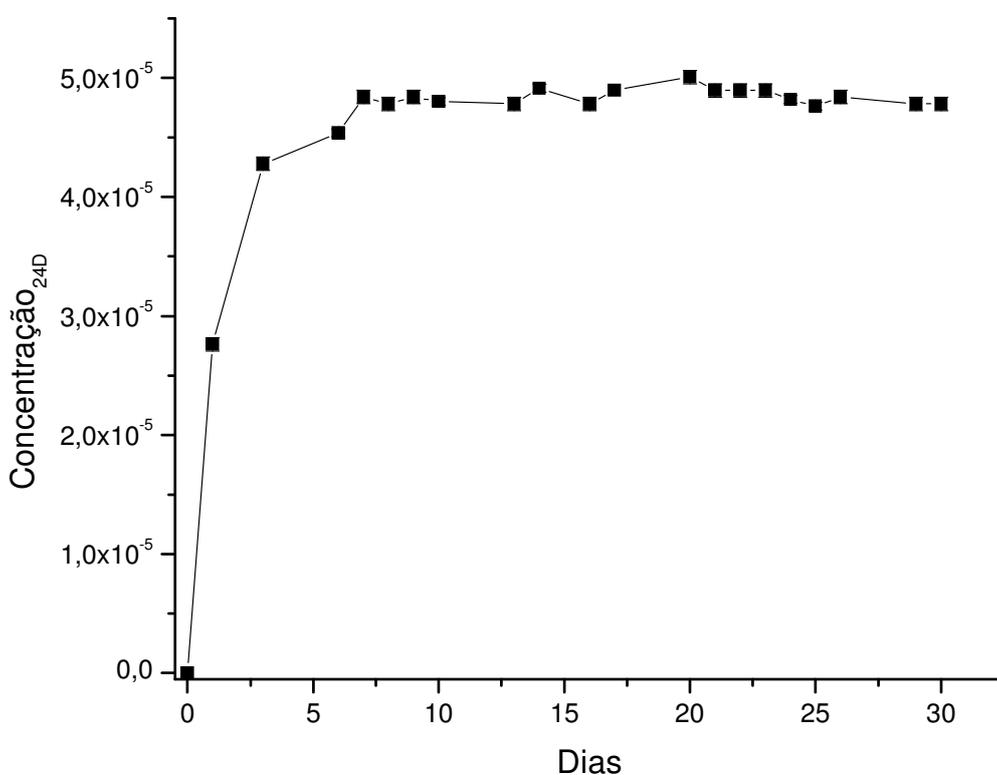


Figura 29. Liberação cumulativa (mol L⁻¹) de 2,4-D do compósito SiD.

A literatura relata que a liberação controlada de 2,4-D, picloram e MCPA [ácido (4-cloro-2-metilfenoxi)acético] em hidróxidos lamelares Mg/Al (2:1).³⁵ Nestes estudos, o máximo de liberação foi realizada em 8 dias, liberando $9,05 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ de 2,4-D, isto é, 18,1 % da quantidade de herbicida suportada no compósito. No nanocompósito, aqui proposto, houve uma liberação com o máximo de liberação em torno de $5,0 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹, o que corresponde a 18,97

% da quantidade total de 2,4-D ancorada na matriz do nanocompósito SiD, durante 30 dias. A quantidade remanescente de herbicida na matriz de SiD foi de $2,14 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹ de 2,4-D que ainda poderão ser liberados. O suporte utilizado, compósito SiAc, apresentou uma habilidade melhor para retardar a liberação de 2,4-D em água, visto que não foi evidenciado o ataque microbiano visual ao pesticida.

O ancoramento de agroquímicos comerciais em superfícies de sílica está sendo estudado para aumentar a sua efetividade, diminuindo as perdas com lixiviação e degradação microbiana com uma efetiva diminuição de sua toxicidade. Os resultados destes agroquímicos ancorados são promissores, apresentando maior durabilidade do material e evitando a aplicação de quantidades excedentes nos campos agrícolas, sem afetar drasticamente a microbiota dos solos onde estes agroquímicos são aplicados.³⁵

4.3.3 Picloram

Na Figura 30, observa-se a curva de liberação controlada de picloram em um banho estático.

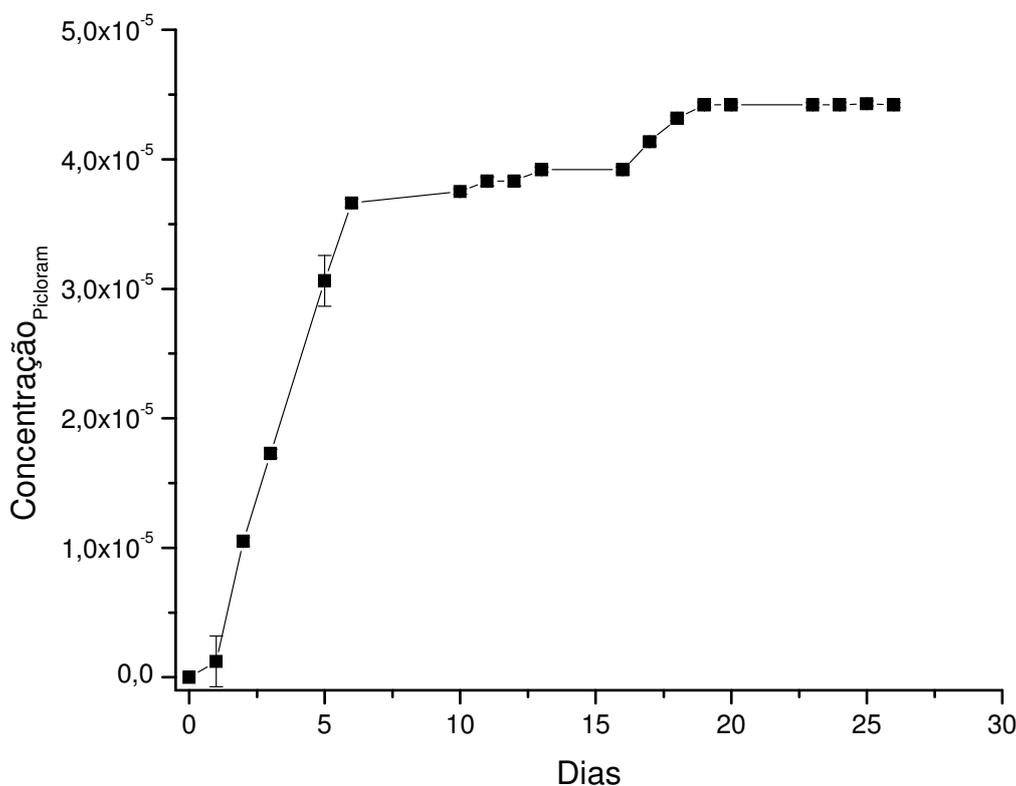


Figura 30. Liberação cumulativa (mol L⁻¹) de picloram do composto SiPi.

A literatura menciona que em alguns estudos, o máximo de liberação de picloram ocorreu em 8 dias, liberando $7,45 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ de picloram, isto é, 0,15 % da quantidade de herbicida suportada em hidróxidos lamelares Mg/Al (2:1).³⁵

No nanocomposto SiPi houve uma liberação com o máximo em torno de $4,43 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹, o que corresponde a 17,31 % da quantidade total de picloram ancorada na matriz do nanocomposto SiPi, durante 26 dias. A quantidade de picloram remanescente em SiPi foi de $2,12 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹, que ainda podem ser liberados.

A liberação controlada pode contribuir no uso de menores quantidades de agroquímicos lançados às áreas de plantio, diminuindo as quantidades escoadas e lixiviadas. Desta forma, a liberação controlada contribui para o desenvolvimento sustentável e segue os princípios da Química Verde, que tem

a preocupação de desenvolver tecnologias e processos incapazes de causar poluição.³⁵

Como foi dito anteriormente, o movimento dos pesticidas no solo pode ocorrer por lixiviação, escoamento superficial e volatilização. O transporte de pesticidas por lixiviação chega a 1 % da dose aplicada podendo, em casos excepcionais, chegar a 5 %. As informações sobre o movimento de pesticidas são úteis para se fazer uma previsão da sua eficácia química.¹¹⁶ O pesticida convencional pode ser transportado facilmente pelo solo, já ao ser ancoramento na sílica, há uma diminuição em sua mobilidade no solo, pois a argila, um dos principais componentes do solo, agrega-se aos compostos silicosos reduzindo a sua mobilidade, assim há uma diminuição da quantidade de pesticida que sofre lixiviamento e escoamento.¹¹⁶

4.3.4 Aspectos gerais da aplicação do compósito SiAc para a liberação controlada de herbicidas

Todas as sílicas modificadas (SiD, SiDi e SiPi) mostraram-se capazes de serem utilizadas para a liberação controlada.

A liberação do picloram da matriz de sílica foi mais lenta em comparação com à liberação das matrizes contendo diuron e 2,4-D. Em 26 dias de liberação, $4,43 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ de picloram foram liberados pela sílica SiPi, isto é, cerca de 17,31 % de picloram total, enquanto cerca de 18,97 % e 8 % foram liberada pelas amostras SiD e SiDi, em 30 e 20 dias, respectivamente. As formulações de liberação controlada de herbicidas resultam em agrotóxicos mais verdes pois se libera paulatinamente os pesticidas ao meio. Mais ainda o ancoramento dos pesticidas diminui a sua degradação devido a ataques microbianos¹¹⁷ e também diminui o efeito tóxico a microbiota do solo.¹¹⁷

Porém, alguns problemas foram evidenciados na degradação do diuron, que mostra que neste caso o ancoramento diminui pouco a acessibilidade deste herbicida a ataques microbianos.

A proposta inovadora do ancoramento de agroquímicos na superfície da sílica gel para a produção de produtos agrícolas mais eficazes e com menor

toxicidade mostrou-se muito interessante, pois tais compósitos diminuem consideravelmente os efeitos tóxicos ao meio ambiente.²⁸ Tal proposta está comprometida à filosofia da Química verde, pois a formulação de liberação controlada de pesticidas resulta na diminuição da quantidade de produtos tóxicos ao meio (primeiro princípio da Química Verde), bem como na diminuição da toxicidade da formulação convencional do pesticida (terceiro princípio da Química Verde).

5. Conclusões

O ancoramento do novo agente sililante na sílica pelo processo sol-gel na presença do direcionador n-dodecilamina mostrou-se um processo totalmente viável, que ocorreu com total sucesso, obtendo um material de nanoestruturado com poros controlados e mesoestruturados.

Os métodos de caracterização utilizados (FTIR, ^{29}Si -RMN, ^{13}C -RMN) comprovaram que o grupo carboxílico estava covalentemente ligado à matriz inorgânica na forma de carboxilato.

Os herbicidas 2,4-D, diuron, picloram foram ancorados com sucesso nos poros de SiAc, formando os materiais SiD, SiDi e SiPi, respectivamente.

Todas as sílicas modificadas (SiD, SiDi e SiPi) mostraram-se capazes de serem utilizadas para a liberação controlada.

Durante o tempo de liberação, $4,43 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ de picloram foram liberados pela sílica SiPi, isto é, cerca de 17,31 % de picloram total, enquanto cerca de 18,97 % e 8 % foram liberada pelas amostras SiD e SiDi, em 30 e 20 dias, respectivamente.

As liberações controladas dos herbicidas aqui propostos apresentaram resultados melhores do que descritos na literatura, com um maior tempo de liberação controlada, no caso do picloram e do 2,4-D.

As formulações de liberação controlada de herbicidas vão de encontro com a filosofia de uma Química ambientalmente sustentável, isto é, uma Química Verde, resultando na síntese de “agrotóxicos verdes”, os quais possibilitam a liberação paulatina e constante de pesticidas ao meio ambiente, sendo necessário um número menor de doses para sua aplicação.

O ancoramento de pesticidas em sílica diminui a sua degradação devido a ataques microbianos ao passo que também diminui o efeito tóxico de composto a microbiota do solo pelos agroquímicos convencionais das formulações convencionais como já foi exposto na literatura.

O futuro dos sistemas de liberação controlada na agricultura é muito promissor. E ainda há muito o que se fazer e pesquisar sobre o comportamento

e ação das formulações de herbicida para a liberação controlada, deverão ser realizados: estudos sobre a atividade microbiana do solo, ensaios microbilógicos, fitoquímicos, avaliação da eficiência dos “agroquímicos verde” na proteção das lavouras em comparação com os agroquímicos convencionais, etc.

6. Referências Bibliográficas

1. Duran, N.; Mattoso, L.H.C.; de Moraes, P.C. *Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação*; Editora Artliber; São Paulo, 2006.
2. Toma, H.E. *Quim. Nova* 2005, 28, Suplemento 48.
3. Wood, J. *Mater. Today* 2006, 9, 9.
4. Resasco, D.E.; Larsen, G. *Top. Catal.* 2006, 39, 121.
5. Scott, N.R. *Revue Scientifique et des Epizooties* 2005, 24, 425.
6. Morrissey, S. *Chem. Eng.* 2006, 84, 31.
7. Toma, H.E.; Araki, K. Nanociência e nanotecnologia - O gigantesco e promissor mundo do muito pequeno', *Ciência Hoje*, vol. 37, nº 217, julho de 2005.
8. <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Nanotecnologia>>. Acessado em 01/03/2007.
9. Shimizu, H.; *Revista Veja*, edição especial 71, ano 39, julho de 2006, 16.
10. <<http://www.etcgroup.org>>. Acessado em 20/10/2006.
11. <<http://news.bbc.co.uk>>. Acessado em 15/11/2006.
12. <<http://www.agricultura.gov.br>>. Acessado em 30/11/2006.
13. Kenawy, E.R.; Sherrington, D.C. *Eur. Polym. J.* 1992, 8, 841.
14. Ecobichon, D.J. *Toxicol.* 2001, 160, 27.
15. Grisolia, C.K. *Agrotóxicos - Mutações, câncer e reprodução: riscos ao homem e ao meio ambiente, pela avaliação de genotoxicidade, carcinogenicidade e efeitos sobre a reprodução*; Editora Universidade de Brasília; Brasília, 2005.
16. <<http://www.fao.org/>>. Acessado em 28/12/2006.
17. <<http://www.opas.org.br/saudedotrabalhador/Arquivos/Sala249.pdf>>. Acessado em 20/10/2006.
18. Armenta, S.; Quintás, G.; Garrigues, S.; de la Guardia, M. *Trends in Anal. Chem.* 2005, 24, 772.
19. <<http://www4.anvisa.gov.br/agrosia/asp/default.asp>>. Acessado em 30/11/2006.
20. Vieira, E.M.; Prado, A.G.S.; Langraf, M.D.; Rezende, M.O.O. *Quim. Nova* 1999, 22, 305.
21. Peres, F.; Moreira, J.C. *É veneno ou é remédio? Agrotóxicos, saúde e meio ambiente*; Editora Fiocruz; Rio de Janeiro, 2003.
22. Souza, J. A.; Tese, Estudo da biodegradação do ácido 2,4-diclorofenoxiacético em formulações de liberação controlada. Universidade de Campinas, 1999.

23. Giacomazzi, S.; Cochet, N. *Chemosphere* 2004, 56, 1021.
24. Larini, L. *Toxicologia dos praguicida*; Editora Manole Ltda; São Paulo, 1999.
25. Simon, D.; Helliwell, S.; Robards, K. *Anal. Chim. Acta* 1998, 360, 1.
26. Råberg, S.; Nyström, M.; Erös, M.; Plantman, P. *Marine Environ. Research* 2003, 56, 503.
27. Teisseire, H.; Couderchet, M.; Vernet, G. *Environ. Pollution* 1999, 106, 39.
28. Prado, A. G. S. Tese, Efeitos provocados por agroquímicos livre ou ancorados em sílica gel na microbiota do solo. Universidade de Campinas, 2001.
29. Malato, S.; Cáceres, J.; Fernandez-Alba, A.R. *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37, 2516.
30. Prado, A.G.S.; Airoidi, C. *Green Chem.* 2002, 4, 288.
31. Lee, D.J.; Senseman S.A.; Sciumbato, A.S.; Sang-Chul, J.; Krutz, L.J. *J. Agric. Food Chem.* 2003, 51, 2659.
32. Laabs, V.; Amelung, W.; Pinto, A.; Altstaedt, A.; Zech, W. *Chemosphere* 2000, 41, 1441.
33. Canle, M.L.; Rodríguez, S.; Vázquez, L.F.R.; Santaballa, J.A.; Steenken, S. *J. Mol. Struct.* 2001, 565-566, 133.
34. <<http://www.andef.com.br/2003/agri01.asp>>. Acessado em 01/03/2007.
35. Prado, A.G.S. *Quim. Nova* 2003, 26, 738.
36. <<http://www.epa.gov./oppintr/gccl>>. Acessado em 11/01/2006.
37. Lenardão, E.J.; Freitag, R.A.; Dabdub M.J.; Batista, A.C.F.; Silveira, C.C. *Quim. Nova* 2003, 26, 123.
38. Anastas, P.T.; Kirchoff, M.M. *Acc. Chem. Res.* 2002, 35, 686.
39. Trost, B.M. *Science* 1991, 254, 1471.
40. Macquarrie, D.J. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 2000, 358, 419.
41. Collins, T. *Science* 2001, 291, 48.
42. Collins, T.J. *J. Chem. Educ.* 1995, 72, 965.
43. Cann, M.C.; Connelly, M.E. *Real World Cases in Green Chemistry*; American Chemical Society; Washington DC, 2000.
44. Singh, M.M.; Szafran, Z.; Pike, R.M. *J. Chem. Educ.* 1999, 76, 1684.
45. Cann, M.C. *J. Chem. Educ.* 1999, 76, 1639.
46. Anastas, P.T.; Warner, J. *Green Chemistry: Theory and Practice*; Oxford University Press; Oxford, 1998.
47. Clark, J.H. *Green Chem.* 2006, 8, 17.
48. Quina, F.H. *Quim. Nova* 2004, 27, 1028.

49. Cardarelli, N. *Controlled Release Pesticides Formulations*; CRC Press Publisher; The United States, 1976.
50. Cardoso, L.P.; Celis, R.; Cornejo, J.; Valim, J.B. *J. Agric. Food Chem.* 2006, 54, 5968.
51. Cotterill, J.V.; Wilkins, R.M.; Silva, F.T. *J. Control. Release* 1996, 40, 133.
52. Celis, R.; Hermosín, M.C.; Cornejo, L.; Carrizosa, M.J.; Cornejo, J. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 2002, 82, 503.
53. Sopena, F.; Cabrera, A.; Maqueda, C.; Morillo, E. *J. Agric. Food Chem.* 2005, 53, 3540.
54. Elbahri, Z.; Taverdet, J.L. *Polym. Bull.* 2005, 54, 353.
55. Böttcher, H.; Jagota, C.; Trepte, J.; Kallies, K.H.; Haufe, H. *J. Control. Release* 1999, 60, 57.
56. Fernández-Pérez, M.; Villafranca-Sánchez, M.; Gonzáles-Pradas, E.; Flores-Céspedes, F. *J. Agric. Food Chem.* 1999, 47, 791.
57. Cardoso, L.P.; Celis, R.; Cornejo, J.; Valim, J.B. *J. Agric. Food Chem.* 2006, 54, 5968.
58. Elbahri, Z.; Taverdet, J.L. *Poly. Bull.* 2005, 54, 353.
59. Elbahri, Z.; Taverdet, J.L. *J. Appl. Poly. Sci.* 2007, 103, 2742.
60. Villaverde, J.; Morillo, E.; Pérez-Martínez, J.I.; Ginés, J.M.; Maqueda, C. *J. Agric. Food Chem.* 2004, 52, 864.
61. Fernandez-Perez, M.; Gonzalez-Pradas, E.; Villafranca-Sanchez, M.; Flores-Cespedes, F.; Urena-Amate, M.D. *J. Environ. Qual.* 2000, 29, 304.
62. <<http://www.ufpel.tche.br/iqg/wwverde/>>. Acessado em 28/12/2006.
63. Arakaki, L.N.H.; Airoidi, C. *Quim. Nova* 1999, 22, 246.
64. Airoidi, C.; Santos, M.R.M.C. *J. Mater. Chem.* 1994, 4, 1479.
65. Dias, N.L.; Gushikem, Y.; Franco, D.W.; Shultz, M.S.; Vasconcellos, L.C.G. *Colloids Surf. A* 1998, 141, 181.
66. Price, P.M.; Clark, J.H.; Macquarie, D.J. *Chem. Soc. Dalton Trans.* 2000, 101.
67. Lisichkin, G.V. *Mendeleev Chem. J.* 1989, 34, 1.
68. Sales, J.A.A.; Prado, A.G.S.; Airoidi, C. *Surf. Scien.* 2005, 590, 51.
69. Poole, C.F.; Poole, S.K. *Anal. Chim. Acta* 1989, 216, 109.
70. Macquarrie, D.J.; Maggi, R.; Mazzacani, A.; Sartori, G.; Sartorio, R. *Appl. Catal. A* 2003, 246, 183.
71. Yang, H.P.; Zhu, Y.F. *Anal. Chim. Acta* 2005, 554, 92.
72. Yantasee, W.; Deibler, L.A.; Fryxell, G.E.; Timchalk, C.; Lin, Y.H. *Electrochem. Commun.* 2005, 7, 1170.

73. Yanovska, E.S.; Glushchenko, O.V.; Karmanov, V.I.; Kichkiruk, O.Y.; Tertykh, V.A. *Adsorpt. Sci. Technol.* 2006, 24, 229.
74. Coradin, T.; Allouche, J.; Boissiere, M.; Livage, J. *Curr. Nanoscience* 2006, 2, 219.
75. Airoidi, C.; de Farias, R.F. *Quim. Nova* 2000, 23, 496.
76. Azevedo, M. M. M. Monografia, Nanoesferas e a liberação controlada de fármacos, Universidade de Campinas, 2003.
77. DeOliveira, E.; Torres, J.D.; Silva, C.C.; Luz, A.A.M.; Bakuzis, P.; Prado, A.G.S. *J. Braz. Chem. Soc.* 2006, 17, 994.
78. Prado, A.G.S.; DeOliveira, E. *J. Colloid Interface Sci.* 2005, 291, 53.
79. Barret, E.P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. *Am. Chem. Soc. J.* 1951, 73, 373.
80. Brunauer, S.; Emmett, P.; Teller, E. *J. Amer. Chem. Soc.* 1938, 60, 309.
81. Brunauer, S.; Deming, L.S.; Deming, W.S.; Teller, E. *J. Amer. Chem. Soc.* 1940, 62, 1723.
82. Campos, A.F.C.; Tourinho, F.A.; Silva, G.J.; Lara, M.C.F.L.; Depeyrot, J. *Eur. Phys. J. E.* 2001, 6, 29.
83. Blanc, A.C.; Macquarrie, D.J.; Valle, S.; Renard, G.; Quin, C.R.; Brunel, D. *Green Chem.* 2000, 2, 283.
84. Che, S.; Sakamoto, Y.; Terasaki, O.; Tatsumi, T. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2005, 85, 207.
85. IUPAC Manual of Symbols and Terminology, *Pure Appl. Chem.* 1972, 31, 1578.
86. Macquarrie, D.J.; Jackson, D.B.; Tailland, S.; Utting, K.A. *J. Mater. Chem.* 2001, 11, 1843.
87. Macquarrie, D.J. *Philos. Trans. R. Soc. London* 2000, 358, 419.
88. Mercier, L.; Pinnavaia, T.J. *Microporous Mesoporous Mater.* 1998, 20, 101.
89. Mercier, L.; Pinnavaia, T.J. *Chem. Commun.* 1999, 69.
90. Mercier, L.; Pinnavaia, T.J. *Microporous Mesoporous Mater.* 2000, 37, 41.
91. Clark, J.H.; Price, P.M.; Martin, K.; Macquarrie, D.J.; Bastock, T. W. *J. Chem. Res.* 1997, 430.
92. Prado, A. G. S.; Airoidi, C. *J. Mater. Chem.* 2002, 12, 3823.
93. Brown, M.E. *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*; Kluwer academic Publishers; Netherlands, 2001.
94. Farias, R.F.; Airoidi, C. *Quim. Nova* 2000, 23, 88.
95. Cestari, A.R.; Airoidi, C. *J. Thermal. Anal.* 1995, 44, 79.
96. Teixeira, V.G.; Coutinho, F.M.B.; Gomes, A.S. *Quim. Nova* 2001, 24, 808.
97. Cónsul, J.M.D.; Baibich, I.M.; Benvenuto, E.V.; Thiele, D. *Quim. Nova* 2005, 28, 393.
98. Teixeira, S.C G.; Mathias, L.; Canela, M.C. *Quim. Nova* 2003, 26, 931.

99. Rudzinski, W.; Piasecki, W.; Panas, G.; Charmas, R. *J. Colloid Interface Sci.* 2000, 226, 353.
100. Fontes, M.P.F.; Camargo, O.A.; Sposito, G. *Sci. Agric.* 2001, 58, 627.
101. Rudzinski, W.; Charmas, R.; Piasecki, W. *Langmuir* 1999, 15, 8553.
102. Kosmulski, M. *Colloids Surf. A* 1995, 95, 81.
103. Gaboriaud, F.; Ehrhardt, J.J. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2003, 67, 967.
104. Kallay, N.; Madic, T.; Kucej, K.; Preocanin, T. *Colloids Surf. A* 2004, 230, 3.
105. Stumm, W.; Morgan, J.J. *Aquatic Chemistry: Na introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*; John Wiley & Sons; The United States of America, 1981.
106. Ferreira, Y. K. Dissertação, Nanoesferas de sílica: Otimização das condições de síntese e estudo de propriedades. Universidade Federal de São Carlos, 2004.
107. Pavia, D.L.; Lampman, G.M.; Kriz, G.S. *Introduction to Spectroscopy*; Saunders Publisher; New York, 1996.
108. Prado, A.G.S.; Airoidi, C. *J. Colloid Interface Sci.* 2001, 371, 169.
109. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley, New York, 1978.
110. Albert, K.; Bayer, E. *J. Chromatogr.* 1991, 544, 345.
111. Bachmann, S.; Melo, L.F.C.; Silva, R.B.; Anazawa, T.A.; Jardim, I.C.S.F.; Collins, K.E.; Collins, C.H.; Albert, K. *Chem. Mater.* 2001, 13, 1874.
112. Luhmer, M.; d'Espinoza, J.B.; Hommel, H.; Legrand, A.P. *Magn. Reson. Imaging* 1996, 14, 911.
113. Faria, C. G. Dissertação, Adsorção de cátions metálicos sobre sílica organofuncionalizada. Universidade de Campinas, 1996.
114. Cotterill, J.V.; Wilkins, R.M. *J. Agric. Food Chem.* 1996, 44, 2908.
115. Vieira, E. M.; Prado, A. G. S.; Landgraf, M. D.; Rezende, M. O. O. *Quím. Nova* 1999, 22, 305.
116. Airoidi, C.; Prado, A.G.S. *Thermochim. Acta* 2002, 394, 163.
117. Prado, A.G.S.; Airoidi, C. *Anal. Bioanal. Chem.* 2003, 376, 686.