



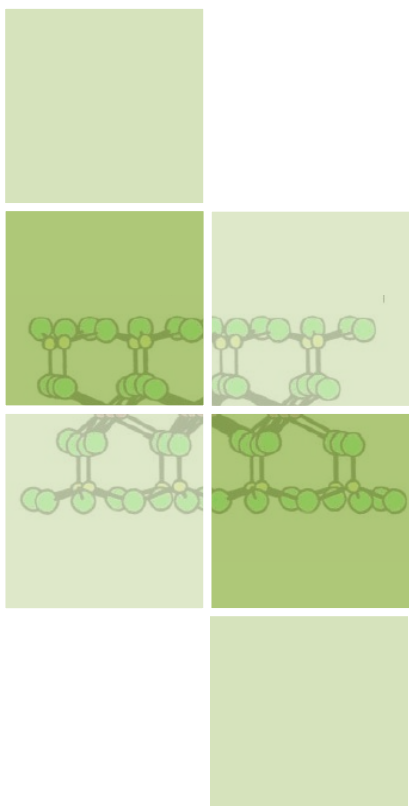
UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE

FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TRABALHO DE LICENCIATURA

**INTERCALAÇÃO DIRECTA DOS INSECTICIDAS
FENTROTIÃO, MALATIÃO E PIRIMIFOS
METÍLICO NA BENTONITE DE BOANE**



Autor: Albino José Amosse





UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE

FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TRABALHO DE LICENCIATURA

**INTERCALAÇÃO DOS INSECTICIDAS
FENTROTIÃO, MALATIÃO E PIRIMIFOS
METÍLICO NA BENTONITE DE BOANE**

Autor: Albino José Amosse

Supervisor: dr. Pedro Horácio Massinga Júnior

Co-supervisor: dr. Francisco Manuel Flávio Maleiane

Maputo, Junho de 2013

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho:

A Deus Pai Todo-Poderoso, pelas graças dadas e por me proporcionar momentos felizes aqui na terra.

Aos meu pais, em especial a minha querida mãe Belarmina da Conceição José pelo amor, dedicação e por tudo feito para que nada faltasse durante a minha formação.

Aos meus irmãos, em especial a Calisto Castelo Amosse, Abel José Amosse, Albertina José Amosse, Julieta da Conceição José Amosse, Neta da Conceição José Amosse, Valério José e Olegário Belomar pelo companheirismo, ajuda e amor incondicional.

AGRADECIMENTOS

A todos os docentes do Departamento de Química em especial aos do Ramo de Química Física e Inorgânica pelos ensinamentos transmitidos durante a formação.

Ao meu supervisor dr. Pedro Horácio Massinga Júnior e co-supervisor dr. Francisco Manuel Flávio Maleiane, pelos ensinamentos e paciência durante a realização do presente trabalho.

Ao responsável do registo académico do departamento de Química, senhor João Macuácuca pela amizade.

Aos meus padrinhos Sebastião Cossa e Belinda Alberto Muando pela amizade, apoio moral e material, vocês são a minha fonte de inspiração.

Ao meu irmão e sua esposa Calisto Castelo Amosse e Olivia da Silva Amosse pelos ensinamentos e encorajamento que tem me transmitido.

A todos os colegas do curso, em particular a Silva Condoeira pela valiosa amizade e, principalmente, pela valiosa ajuda na correção gramatical do presente trabalho.

Ao dr. Herminio Muiambo pela realização das análises termogravimétricas e pela amizade e carinho.

Ao dr. Jacinto Cumba, do Ministério do Interior, pela realização das análises IV e pela paciência e compreensão.

Aos meus amigos Ângelo, Arsênio, Celso, Djamba, Edson, Elígio, Fernando, Leonel, Madaughy, Manuel, Moreno, Nonávio, Raquel, Santos e Tomás o meu muito obrigado pelas risadas e encorajamento.

“Nas grandes batalhas da vida, o primeiro passo para a vitória é o desejo de vencer”

Mahatma Gandhi

DECLARAÇÃO SOB PALAVRA DE HONRA

Eu, Albino José Amosse, declaro pela minha honra que este trabalho é minha autoria, tendo sido elaborado com base nos recursos aos quais faço referência ao longo do texto e experiências realizadas ao longo do referido trabalho.

O Autor

ALBINO JOSÉ AMOSSE

Maputo, Junho de 2013

RESUMO

Insecticidas são um grupo de compostos pertencentes à classe dos pesticidas. São amplamente usados no combate dos vectores causadores de doenças em seres humanos, animais e plantas. Estes compostos podem ser aplicados tanto sozinhos quanto combinados com outros, acrescentando assim as suas propriedades físico-químicas. O propósito deste trabalho é prolongar o tempo de vida dos insecticidas organofosforados (Fenitrotião, Malatião e Pirimifos-Metil), produzindo uma formulação insecticida-bentonite por intercalação directa. A formulação insecticida-bentonite foi preparada obedecendo à quatro etapas distintas a saber: (i) activação da bentonite, (ii) purificação da bentonite, (iii) sodificação da bentonite e (iv) mistura directa de igual quantidade dos insecticidas e da bentonite. A formulação assim obtida foi analisada por duas técnicas, análise termogravimétrica e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. A análise termogravimétrica (ATG) indicou a intercalação dos compostos orgânicos na formulação. Os picos referentes as temperaturas de ebulição dos insecticidas que deveriam ocorrer, nos intervalos de 156-157°C (Malatião) e 140-145°C (Fenitrotião e Pirimifos-Metil). ATG indicou ainda uma troca efectiva dos iões Ca^{2+} pelo Na^+ devido à perda de água no intervalo de 250-350°C que corresponde a catiões trocáveis nas intercamadas da bentonite. Por outro lado as análises espectroscópicas no infravermelho com transformada de Fourier indicaram a intercalação dos insecticidas na bentonite. Há existência de um pico a 706.67cm^{-1} , referente à vibração de estiramento do grupo P=S nos espectros de Fenitrotião e Malatião intercalado na bentonite sodificada à temperatura ambiente e a quente. A inexistência do sinal do mesmo grupo, no referido comprimento de onda, para Pirimifos-Metil intercalado na bentonite sodificada à temperatura ambiente e a quente sugere que este insecticida tenha intercalado e adoptado uma conformação diferente dos outros.

ÍNDICE

I. INTRODUÇÃO	1
1. CONTEXTUALIZAÇÃO	1
2. OBJECTIVOS DO TRABALHO.....	3
1) Objectivo Geral	3
2) Objectivos Específicos	3
3. ORDEM DE APRESENTAÇÃO DO TRABALHO	3
II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
1. PESTICIDAS	4
2. CLASSIFICAÇÃO DOS PESTICIDAS	4
3. INSECTICIDAS.....	5
3.1. Insecticidas Organofosforados.....	5
3.1.1. Fenitrotião	5
3.1.2. Malatião.....	6
3.1.3. Pirimifos Metílico	7
3.2. Persistência e Degradação dos Insecticidas Organofosforados	8
4. ARGILAS.....	8
4.1. Bentonite.....	9
4.2. Tipos de Bentonite.....	10
6. BENTONITE DO DISTRITO DE BOANE.....	11
6.1. Propriedades Físicas da Bentonite de Boane	12
7. MODIFICAÇÃO DAS ARGILAS.....	12
8. TÉCNICAS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS.....	13
8.1. Análise Térmica Gravimétrica.....	13
8.2. Espectroscopia no Infravermelho (IV)	14
III. PARTE EXPERIMENTAL.....	15
1. REAGENTES.....	15

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	15
i) Purificação e Activação Sódica da Bentonite.....	15
ii) Intercalação de Insecticida na Argila	16
4. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	17
4.1. Análise Termogravimétrica	17
4.2. Espectroscopia no Infravermelho	17
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG)	18
1.1. ATG da Bentonite Natural	18
1.2. ATG da Bentonite Purificada.....	19
1.3. ATG da Inserção de Iões de Sódio na Bentonite	20
1.4. ATG da Intercalação do Fenitrotião na Bentonite	21
1.5. ATG da Intercalação do Malatião na Bentonite	22
1.6. ATG da Intercalação de Pirimifos-Metil na Bentonite	24
2. ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS.....	25
2.1. Espectro IV de KBr.....	25
2.2. Espectro IV da Argila	26
2.3. Espectro IV da bentonite sodificada a Temperatura Ambiente	27
2.4. Espectro IV da bentonite sodificada a quente.....	28
2.5. Espectro IV do Insecticida Fenitrotião	28
2.5.1. Fenitrotião Intercalado na Bentonite sodificada á Temperatura Ambiente.....	29
2.5.2. Fenitrotião Intercalado com bentonite sodificada a quente.....	30
2.6. Espectro IV do Insecticida Malatião.....	31
2.6.1. Malatião Intercalado na Bentonite sodificada á Temperatura Ambiente	32
2.6.2. Malatião Intercalado na Bentonite sodificada a quente	33
2.7. Espectro IV do Insecticida Pirimifos-Metil	33
2.7.1. Espectro IV do Pirimifos-Metil Intercalado na Bentonite sodificada á Temperatura Ambiente	35
2.7.2. Espectro IV do Pirimifos-Metil Intercalado na Bentonite Sodificada a quente	36
5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	37
5.1. Conclusões.....	37

5.2. Recomendações	38
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química básica dos insecticidas organofosforados	5
Figura 2: Representação estrutural do fenitrotião.....	6
Figura 3: Representação estrutural do malatião	7
Figura 4: Representação estrutural do pirimifos-metílico	7
Figura 5: Estrutura de duas lamelas de montmorilonite (Fonte: Silva e Ferreira, 2008)	Error!
Bookmark not defined.	
Figura 6: Estrutura cristalina do argilomineral esmectítico (Fonte: Da Silva, 2010).....	10
Figura 7: Termograma da bentonite natural	19
Figura 8: Termograma da bentonite purificada	19
Figura 9: Termograma da inserção a temperatura ambiente de iões sódio na bentonite.....	20
Figura 10: Termograma da inserção a quente de iões de sódio na bentonite	21
Figura 11: Termograma da intercalação do fenitrotião na bentonite sodificada á temperatura ambiente	22
Figura 12: Termograma da intercalação do fenitrotião na bentonite sodificada a quente.....	22
Figura 13: Termograma da intercalação do malatião na bentonite sodificada á temperatura ambiente	23
Figura 14: Termograma da intercalação do malatião na bentonite sodificada a quente.....	23
Figura 15: Termograma da intercalação do pirimifos-metil na bentonite sodificada á temperatura ambiente	24
Figura 16: Termograma da intercalação do pirimifos-metil na bentonite sodificada a quente	24
Figura 17: Espectro IV de KBr.....	25
Figura 18: Espectro IV da bentonite natural.....	26

Figura 19: Espectro IV da bentonite sodificada á temperatura ambiente.....	27
Figura 20: Bentonite sódica a quente	28
Figura 21: Espectro de fenitrotião	29
Figura 22: Espectro do fenitrotião interagido com bentonite á temperatura ambiente	30
Figura 23: Espectro de fenitrotião interagido com bentonite sodificada a quente	30
Figura 24: Espectro de malatião	31
Figura 25: Espectro IV do malatião interagido com bentonite sodificada á temperatura ambiente..	32
Figura 26: Espectro de malatião interagido com bentonite sodificada a quente	33
Figura 27: Espectro IV de pirimifos-metil	34
Figura 28: Espectro IV de pirimifos-metil interagido com bentonite sodificada á temperatura ambiente	35
Figura 29: Espectro IV de pirimifos-metil interagido com bentonite sodificada a quente.....	36

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físicas do fenitrotião (Fonte: Cuambe, 2011)	6
Tabela 2: Propriedades físicas do malatião (Fonte: Cuambe, 2011)	7
Tabela 3: Propriedades Físicas do pirimifos-metílico (Fonte: Cuambe, 2011).....	8
Tabela 4: Propriedades físicas da bentonite (Fonte: Mecereque, 2001).....	11
Tabela 5: Propriedades físicas da bentonite de Boane (Cuambe, 2011)	12

LISTAS DE ACRÓNIMOS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ATG	Análise Termogravimétrica
DDT	Dicloro-Difenil-Tricloroetano
cm	Centímetros
CTC	Capacidade de troca catiónica
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
g	Gramma
h	Hora
HCl	Ácido Clorídrico
IV	Infravermelho
KBr	Brometo de potássio
meq	Miliequivalentes
mL	Mililitros
M	Molaridade
Misau	Ministério da Saúde
OF	Organofosforado
OMS	Organização Mundial da Saúde
P.eb	Ponto de ebulição
PIDOM	Pulverização intra-domiciliária
pH	Potencial hidrogeniónico
Unicef	Fundo das Nações Unidas para a Infância

I. INTRODUÇÃO

1. Contextualização

A malária é a principal causa da mortalidade de crianças em Moçambique. Anualmente, cerca de 36.000 crianças morrem de malária e cerca de 40% de todas as consultas externas e 60% de consultas internas nas enfermarias de pediatria devem-se à malária (Unicef, 2010).

O Ministério da Saúde (Misau), através do Programa Nacional de Controlo da Malária (PNCM), apoia uma estratégia integrada de controlo da malária. A pulverização intra-domiciliária (PIDOM) é um dos métodos mais eficazes para o controlo do vector da malária e é o método estratégico mais recomendado para situações de emergência (Misau, 2005). A distribuição de redes mosquiteiras impregnadas com insecticidas de efeito residual é outro método utilizado.

Em Moçambique a PIDOM consiste na pulverização anual de paredes internas de casas com uso de um insecticida com efeito residual. Espera-se que o insecticida reduza a população de mosquitos, o que resulta na redução da transmissão da malária.

Da lista dos insecticidas recomendados pela Organização Mundial da Saúde (OMS) para a PIDOM, constam entre outros o dicloro-difenil-tricloroetano (DDT), Fenitrotião, Malatião e Pirimifos metílico (Misau, 2005).

O DDT é um insecticida organoclorado e é o mais usado no combate à malária, devido à sua eficácia e o seu baixo custo. Contudo DDT é um poluente orgânico persistente que provoca contínuos problemas ecológicos. Este insecticida foi banido pela convenção de Estocolmo para usos diferentes da PIDOM. Porém, devido à sua eficácia na agricultura, tem sido desviado para aplicação nos campos agrícolas.

Os insecticidas organofosforados (Fenitrotião, Malatião e Pirimifos-Metil), apesar de serem alternativas mais seguras (no que se refere ao impacto ambiental) em comparação com o DDT são instáveis nas condições atmosféricas. Degradam-se facilmente, apresentando um tempo de vida muito

curto. Isto implica custos adicionais aos programas de saúde pública, pois teriam de ser pulverizados mais de uma vez por ano.

A extensão do período de vida destes insecticidas pode ser realizada através da sua intercalação ou co-intercalação em argilas. Essa mistura permite uma protecção do insecticida contra os efeitos ambientais e permite uma libertação controlada (Cuambe, 2011).

Um grupo especial de argilas são as esmectites, sendo o mineral montmorilonite seu principal representante. Este mineral é o principal constituinte das bentonites. Tecnicamente, as argilas esmectíticas são geralmente denominadas bentonites, que foi o termo dado às argilas plásticas e coloidais inicialmente encontradas na região de Fort Benton (Wyoming, EUA), que apresentam a propriedade específica e peculiar de aumentar (inchar) várias vezes o seu volume inicial se humedecida com água (Silva, 2011).

A grande utilização dessa argila esmectítica deve-se à sua abundância, ao baixo custo e o mais importante, a estrutura estratificada que pode ser expandida de forma a poder acomodar moléculas orgânicas sob condições apropriadas (Arioli, 2009).

Cuambe (2011) investigou a intercalação dos insecticidas (Fenitrotião, Malatião e Pirimifos-Metil) com bentonite de Boane usando o método directo, tendo concluído que as formulações obtidas encontravam-se na forma alterada/degradada. Suspeita-se que essa degradação deveu-se à não optimização do valor do pH e da incompatibilidade do insecticida/argila visando intercalação directa.

Cuambe (2011), mencionou que no processo da intercalação directa, o insecticida penetra nas galerias da argila por simples difusão mecânica. As mudanças conformacionais das partículas argilosas com alteração do valor de pH para valores menores favorece a criação de sítios hidrofóbicos e, com isto pode aumentar a sua interacção com material orgânico (Brighenti, 2011). Assim pode-se evitar a degradação dos insecticidas (Malatião, Fenitrotião e Pirimifos-Metil) que são estáveis na faixa de pH 3-6.

Em Cuambe (2011) verificou-se que o pH da argila usada é alcalino, e que neste meio os insecticidas usados não são estáveis.

2. Objectivos do Trabalho

1) Objectivo Geral

- ❖ Testar a intercalação directa dos insecticidas Fenitrotião, Malatião e Pirimifos-Metílico na bentonite de Boane.

2) Objectivos Específicos

- ❖ Intercalar directamente os insecticidas na bentonite a pH optimizado;
- ❖ Confirmar a intercalação dos insecticidas na bentonite usando Análise Termogravimétrica;
- ❖ Avaliar a estabilidade do produto da intercalação com base na espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR);
- ❖ Aumentar a capacidade adsortiva da bentonite;
- ❖ Determinar o efeito da temperatura na activação sódica.

3. Ordem de Apresentação do Trabalho

No capítulo 1 faz-se a inserção do problema e apresentam-se as hipóteses. No capítulo 2 apresenta-se noções sobre pesticidas, sua classificação e estabilidade/degradação ambiental. Neste capítulo também aborda-se aspectos sobre argilas, sua classificação e propriedades e descreve-se as técnicas de análise usadas para caracterizar a bentonite, os insecticidas e as formulações bentonite-insecticidas. O capítulo 3 se refere a parte experimental. Alistam-se os materiais e reagentes usados, descreve-se o procedimento experimental, preparação das amostras e técnicas usadas para caracterização das amostras. São apresentados no capítulo 4 os resultados e sua discussão que incluem termogramas das amostras (bentonite natural, bentonite purificada, bentonite sodificada a temperatura ambiente e a quente e bentonite interagido com os insecticidas). São apresentados ainda espectros IV das mesmas amostras, como também suas conclusões e recomendações.

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. Pesticidas

A manufatura de pesticidas químicos trouxe grandes benefícios. Desde 1945 eles tornaram-se uma forma de controlar as pragas de maneira significativa em, praticamente todo o mundo. Hoje existe uma variedade enorme de fórmulas químicas comerciais para combater muitos organismos considerados nocivos (Carapeto, sem ano).

Considera-se pesticidas todas as substâncias utilizadas, com a finalidade de proteger a produção animal e vegetal, bem como os seres humanos contra vectores de doenças provocadas por agentes patogénicos. Os pesticidas podem ser produtos bioquímicos naturais extraídos das plantas ou produtos químicos orgânicos e inorgânicos sintetizados artificialmente.

2. Classificação dos Pesticidas

Há várias maneiras de classificar os pesticidas. A classificação pode ser baseada no seu estado físico, nas espécies alvo a que se destinam, na finalidade da sua aplicação e na natureza química. As formas comuns de classificar os pesticidas são quanto às espécies alvo à que se destinam e quanto à sua natureza química.

a) Quanto às espécies alvo a que se destinam, destacam-se sete grandes grupos:

GRUPO	ESPÉCIE ALVO
Insecticidas	Insectos
Herbicidas	Plantas
Fungicidas	Fungos
Acaricidas	Ácaros
Moluscicidas	Caracóis, lesmas e outros moluscos
Nematicidas	Nematódeos
Rodenticidas	Ratos e outros roedores

b) Quanto à natureza química dividem-se nas seguintes categorias:

- | | |
|----------------------|----------------|
| 1) Organoclorados; | 3) Carbamatos; |
| 2) Organofosforados; | 4) Piretróides |

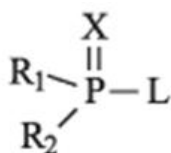
3. Insecticidas

São compostos químicos destinados ao combate de pragas, insectos e vectores de doenças humanas mortais como, por exemplo, a malária, a febre-amarela, o tifo e a peste (Carapeto, sem ano). Insecticidas podem ser classificados quanto à sua natureza química, de maneira idêntica aos pesticidas.

3.1. Insecticidas Organofosforados

Os insecticidas organofosforados são compostos orgânicos derivados do ácido fosfórico e seus homólogos (ácido tiofosfórico, ditiofosfórico, etc). Os compostos organofosforados (OF) são, possivelmente, os insecticidas mais amplamente usados no mundo. Mais de 50.000 compostos OF são conhecidos pelo homem.

A crescente preocupação sobre a poluição ambiental por insecticidas organoclorados tem levado ao uso dos organofosforados para várias finalidades como a agricultura, pecuária, ambiente doméstico e em saúde pública.



onde: $X=O, S \text{ e } Se$

$R_1; R_2= \text{alquil, SR, OR ou NHR}$

$L= \text{halogéneos; alquil ou heterocíclicos}$

Figura 1: Estrutura química básica dos insecticidas organofosforados

3.1.1. Fenitrotião

O Fenitrotião [O,O-dimetil-O-(3-metil-4-nitrofenilfosforotionato)], fórmula molecular $C_9H_{12}NO_5PS$, é um importante pesticida organofosforado, empregue como insecticida e acaricida. Tem sido utilizado

em diversos tipos de plantações para combater pragas, nos domicílios contra moscas e mosquitos (Cuambe, 2011). É apresentado abaixo a tabela 1 referente as propriedades físicas do fenitrotião.

O Fenitrotião apresenta alta estabilidade sob condições ácidas e neutras a 37°C, porém, é rapidamente hidrolisado em meio alcalino. A sua meia-vida é de três dias em condições fracamente alcalinas e menos de 24 horas em valores de pH acima de 11 (Coutinho, 2005).

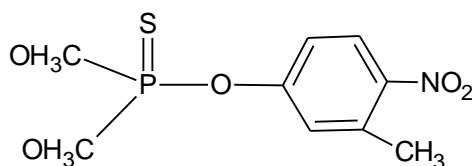


Figura 2: Representação estrutural do fenitrotião

a) Propriedades Físicas do Fenitrotião

Tabela 1: Propriedades físicas do fenitrotião (Fonte: Cuambe, 2011)

Estado de agregação	Líquido
Cor	Amarelo – castanho
Ponto de fusão	0.3°C
Ponto de ebulição	140 - 145°C
Pressão de vapor	6.10 ⁻⁶ mmHg a 20°C
Densidade	1.32 – 1.34 g/cm ³
Solubilidade em H₂O	14mg/L a 30°C

3.1.2. Malatião

O Malatião [O,O-dimetilS1-2-di(etoxicarbonil)etilfosfoditioato], com a forma molecular C₁₀H₁₉O₆PS₂, é o inseticida menos tóxico pertencente à classe dos organofosfatados. É usado para substituir os organoclorados devido à sua falta de afinidade com os tecidos lipídicos e sua pouca persistência no solo (Cuambe, 2011). É apresentado na tabela 2 as propriedades físicas do malatião.

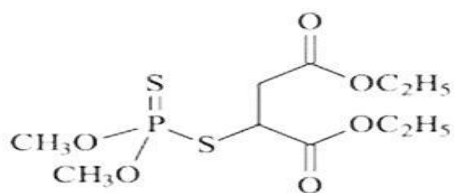


Figura 3: Representação estrutural do malatião

a) Propriedades Físicas do Malatião

Tabela 2: Propriedades físicas do malatião (Fonte: Cuambe, 2011)

Estado de agregação	Líquido
Cor	Amarelo
Ponto de fusão	2.9 °C
Ponto de ebulição	156-157 °C
Pressão de vapor	1.78 x 10 ⁻⁴ mmHg a 25 °C
Densidade	1.23 g/cm ³
Solubilidade em água	145mg/L a 20-25°C

3.1.3. Pirimifos Metílico

Pirimifos metílico [O,2-dietilamino-6-metilpirimidin-4-il-O,O-dimetil fosforotionato] é um inseticida organofosfatado com fórmula molecular C₁₁H₂₀N₃O₃PS. Representa um dos mais usados no mundo e em particular em África para proteger os alimentos dos insectos nocivos (Coutinho, 2005). Na tabela 3 são apresentados as propriedades físicas do pirimifos-metílico.

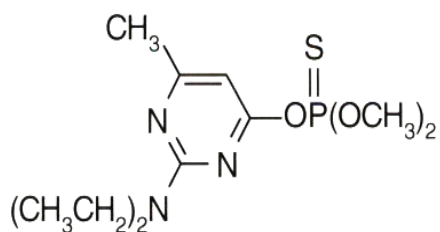


Figura 4: Representação estrutural do pirimifos-metílico

a) Propriedades Físicas de Pirimifos Metílico

Tabela 3: Propriedades físicas do pirimifos-metílico (Fonte: Cuambe, 2011)

Estado de agregação	Líquido
Cor	Amarelo-Castanho
Ponto de fusão	15-18°C
Ponto de ebulição	140 - 145°C
Pressão de vapor	20µPa a 60°C
Densidade	1.17 g/cm ³ a 20°C
Solubilidade em água	10mg/L a 20°C

3.2. Persistência e Degradação dos Inseticidas Organofosforados

Os inseticidas organofosforados são biodegradáveis, sendo a sua persistência curta no solo de 1 a 3 meses. O principal meio de degradação no ambiente é a hidrólise sob condições de alcalinidade. Muitos inseticidas organofosforados são instáveis em pH <2, sendo a maioria mais estável na faixa de pH 3-6. Em algumas circunstâncias do processo de oxidação podem transformar-se em fosfatos, resultando em compostos potencialmente perigosos. Isto pode ocorrer quando os praguicidas são armazenados sob altas temperaturas (Lopes, sem ano).

4. Argilas

A argila é um material natural, terroso, de granulação fina que tem como característica a sua plasticidade, quando humedecida com teor adequado de água. Compostos argilosos são formados principalmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio (Júnior, 2007).

O interesse no uso das argilas vem ganhando força devido à busca por materiais que não agredem o meio ambiente quando descartados, à abundância das reservas mundiais e ao seu baixo preço (Teixeira –Neto, 2009). Graças aos argilominerais, as argilas na presença de água desenvolvem uma série de propriedades tais como: plasticidade, resistência mecânica a húmido, retracção linear na secagem, compactação, tixotropia e fluidez que explicam a sua grande variedade de aplicações tecnológicas (Silva e Ferreira, 2008).

Minerais argilosos com características adsorventes têm aplicabilidade em vários ramos da purificação. Existem na natureza, diversos tipos de argilas com distinções em propriedades físico-químicas; capacidade de troca catiónica, catiões trocáveis, área superficial específica, proporcionando diversas aplicações (De Almeida, 2010). No âmbito deste trabalho, utilizou-se a rocha argilosa bentonite.

4.1. Bentonite

Actualmente, definiu-se bentonite como sendo uma argila constituída essencialmente por um ou mais argilominerais do grupo das esmectites especialmente a montmorilonite, não importando qual seja a origem geológica (Monteiro, 2008).

Montmorilonite é o argilomineral mais abundante do grupo das esmectites. É constituída por partículas cristalinas e lamelares de perfil irregular, muito finas dispostas em arranjo T-O-T ou 2:1, indicando que uma camada octaédrica (O) está ensanduichada no meio de duas camadas tetraédricas (T) (Barbosa, 2009).

As camadas tetraédricas são formadas por tetraedro de Si-O com cantos compartilhados, como mostra a Figura 6. Cada tetraedro compartilha três de seus cantos com três tetraedros vizinhos, resultando em uma fórmula estrutural de $(\text{SiO}_5)_n$ para a folha. Da mesma forma, as camadas octaédricas são compostas por catiões Al^{3+} ligados a aniões O^{2-} e OH^- , resultando em uma fórmula química efectiva de $\text{AlO}(\text{OH})_2$ (Teixeira-Neto, 2009).

A ligação entre as camadas cristalinas octaédricas e tetraédricas é feita quando cada tetraedro Si-O na camada tetraédrica compartilha um oxigénio com um octaedro Al-O/OH da camada octaédrica, podendo-se observar na Figura 6 em perspectiva a estrutura cristalina da montmorilonite. As ligações químicas entre os átomos dentro de cada folha que forma as lamelas são fortes, do tipo covalente em contraste, as ligações entre as lamelas adjacentes são relativamente fracas, permitindo a separação das lamelas quando colocadas em excesso de água ou sob tensão mecânica (Fonte: Silva e Ferreira, 2008).

A montmorilonite exhibe uma alta capacidade de troca de catiões, isto é, os catiões dentro das lamelas cristalinas e, principalmente, os catiões interlamelares podem ser trocados por outros catiões presentes em uma solução aquosa sem que isso modifique a estrutura cristalina da argila. A capacidade de troca catiónica é uma propriedade importante das argilas, pois pela troca de catiões pode-se modificar

quimicamente, influenciando directamente sobre as suas propriedades físico-químicas e possíveis aplicações tecnológicas (Teixeira-Neto, 2009).

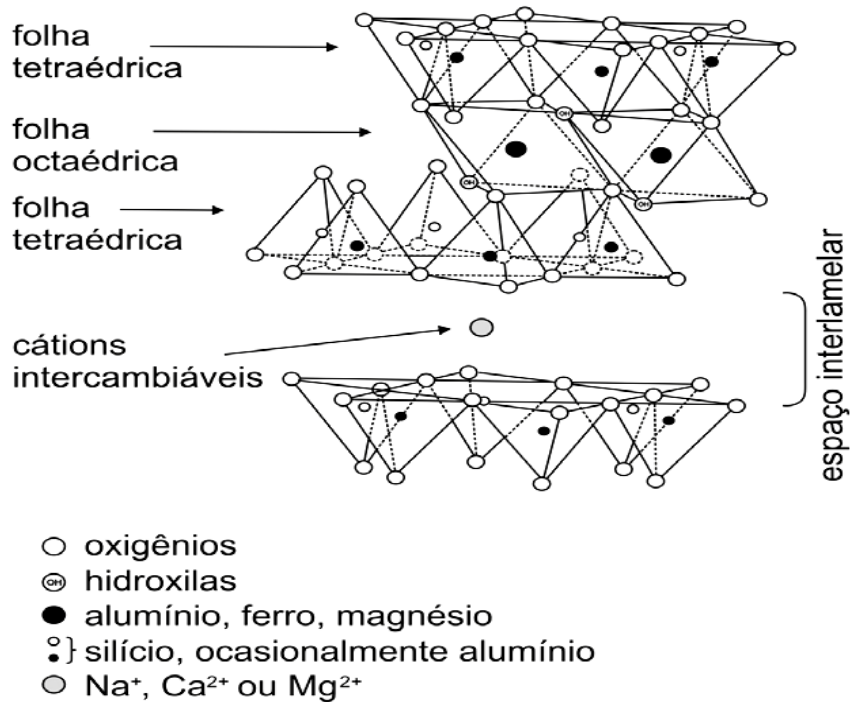


Figura 5: Estrutura cristalina do argilomineral esmectítico (Fonte: Da Silva, 2010)

4.2. Tipos de Bentonite

Na indústria existem vários critérios para a classificação da bentonite, um destes baseia-se no seu comportamento e propriedades físico-químicas. A classificação industrial mais aceite, estabelece dois tipos de bentonite em função da sua capacidade de inchamento em água (Macereque, 2001).

Bentonite altamente inchável ou sódica (tem o sódio como catião interlamelar predominante);

Bentonite pouco inchável ou cálcica (tem o cálcio como catião interlamelar predominante).

As bentonites sódicas adsorvem água continuamente e aumentam de volume até completa esfoliação das suas lamelas cristalinas, proporcionando o seu uso tecnológico característico e exclusivo. As bentonites cálcicas não se esfoliam em suspensão aquosa, o inchamento das suas partículas é pequena

e elas precipitam rapidamente, podendo ser convertidas em bentonites sódicas por activação físico-química (Teixeira-Neto, 2009).

A origem natural, o baixo custo, a elevada razão de aspecto (relação entre as dimensões da partícula, comprimento versus largura), a resistência a solventes e altas temperaturas e o alto grau de delaminação são propriedades que conferem às argilas bentoníticas um amplo uso industrial, sendo utilizadas como componente tixotrópico dos fluidos ou lamas de perfuração, como ligante de areias em moldes para fundição, na descoloração de óleos, na pelotização de minérios de ferro e manganês, como dessecante, impermeabilizante de barragens, etc (Da Silva, 2010).

A Tabela 4 apresenta algumas das propriedades físicas da bentonite que podem influenciar na degradação do insecticida. A persistência dos insecticidas organofosfatados é curta no solo, 1 a 3 meses. Muitos são instáveis em pH menor que 2, sendo a maioria mais estável na faixa de pH 3-6.

Tabela 4: Propriedades físicas da bentonite (Fonte: Mecereque, 2001)

Cor	Creme, amarelo, roxa, verde-claro, verde-escuro, cinzento, castanho claro e escuro.
Dureza	2,00 - 2,50 (escala de Mohs)
Densidade	2,00 – 2,70 g.cm ⁻³
Ponto de fusão	1330 – 1450 °C
Índice de Refracção	1,55 – 1,56
Humidade	8.00 – 15.00%
Viscosidade	0,015 Pa.s
pH	8 – 13
C.T.C	Acima de 50 meq/100 g

6. Bentonite do Distrito de Boane

Em Boane, nos montes dos Pequenos Libombos, 35 km a sudoeste de Maputo e cerca de 9 km do distrito de Boane existe o jazigo de bentonite. O acesso a este jazigo é feito pela estrada asfaltada

Maputo-Boane. Do distrito de Boane à zona mineira, pela estrada que se dirige a Namaacha (Monteiro, 2008).

Mineralogicamente, esta bentonite é constituída por 60.3% de montmorilonite, 35.7% de cristobalite e 4.0% de quartzo (Massinga *at. al.*, 2010). É constituída quimicamente por 0.2% de TiO₂, 0.8% de K₂O, 9.2% de Li₂O, 0.1% de Na₂O, 4.0% de MgO, 1.9% de CaO, 4.3% de Fe₂O₃, 22.6% de Al₂O₃ e 57.3% de SiO₂ (Macereque, 2001).

6.1. Propriedades Físicas da Bentonite de Boane

A importância do estudo da bentonite de Boane, como “protector dos insecticidas” contra a degradação precoce assenta no facto de ser um mineral sedimentar com alto teor de montmorillonita, que lhe confere uma alta propriedade de expansão das suas camadas interlamelares permitindo acomodar moléculas orgânicas. Na tabela 5 são apresentados algumas das suas importantes propriedades físicas.

Tabela 5: Propriedades físicas da bentonite de Boane (Cuambe, 2011)

Humidade	8-12%
pH	7.8-10
Densidade	0.9-1.04 g/ml
CTC	10-65 meq/100g

7. Modificação das Argilas

A modificação superficial de argilas é uma área que tem recebido bastante atenção porque permite ampliar os horizontes de aplicação das argilas, gerando novos materiais e novas aplicações. O principal foco de modificação de argilas vem sendo direccionado à ciência dos materiais, cujo objectivo é a obtenção de argilas organofílicas para aplicação em nanocompósitos poliméricos (De Paiva, 2008).

Diversas rotas podem ser empregadas na modificação de argilas incluindo a troca de catiões inorgânicos por catiões de sais quaternários de amónio e graftização directa de compostos orgânicos (De Paiva, 2008), por inserção directa de materiais orgânicos sob tensão mecânica.

A argila modificada torna-se organofílica, onde a energia superficial é diminuída e é mais compatível com líquidos orgânicos ou matrizes poliméricas (Gonzaga et al., sem ano).

8. Técnicas Utilizadas na Caracterização de Argilas

São várias as técnicas usadas para a caracterização de argilas, dentre elas destacam-se a Análise Termogravimétrica (ATG), Difraccção de Raios-X, Espectroscopia UV-Visível, Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Fluorescência de Raios-X (FRX), Microscopia Electrónica de Varredura (MEV), etc. Para o presente estudo usou-se as técnicas de ATG e FTIR, devido ao fácil acesso relativamente as outras.

8.1. Análise Térmica Gravimétrica

É uma técnica na qual as propriedades físicas de uma argila e/ou seus produtos de reacção são medidas de forma contínua em função da temperatura em um ciclo térmico controlado que permite determinar o teor de catiões orgânicos intercalados e as temperaturas onde ocorrem as transformações de interesse. Também permite indicar os teores e tipos de água (superficial, interlaminar e ou estrutural) presente, a cinética e variações de entalpia de reacções de decomposição. Estabilidade térmica, temperaturas de transições de fases e calores de reacção. Adicionalmente, permite determinar o teor de cinzas, além de componentes voláteis.

Em uma análise termogravimétrica (ATG), a massa de uma amostra em uma atmosfera controlada é registada continuamente como uma função da temperatura ou do tempo à medida que a temperatura da amostra aumenta (em geral linearmente com o tempo). Um gráfico de massa ou do percentual da massa em função do tempo ou da temperatura é chamado termograma ou curva de decomposição térmica.

Os instrumentos comerciais modernos usados para a análise termogravimétrica consistem de uma balança analítica sensível, um forno, um sistema de gás de purga de modo a fornecer uma atmosfera inerte ou reactiva um computador para o controlo, aquisição e apresentação de dados (Da Silva, 2010).

8.2. Espectroscopia no Infravermelho (IV)

A espectroscopia de infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção que usa a região do infravermelho do espectro electromagnético. Baseia-se no facto de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem níveis de energia da molécula, níveis vibracionais. A radiação no infravermelho faz com que os átomos ou grupos de átomos de compostos orgânicos vibrem com amplitude aumentada ao redor das ligações covalentes que os ligam. Uma vez que os grupos funcionais das moléculas orgânicas incluem arranjos específicos de átomos ligados, a absorção da energia no IV por uma molécula orgânica ocorrerá de uma maneira característica dos tipos de ligações e átomos presentes nos grupos funcionais específicos daquela molécula. Essas vibrações são quantizadas e, à medida que elas ocorrem, os compostos absorvem energia no IV em regiões específicas da parte IV do espectro (Barbetta, 2011).

III. PARTE EXPERIMENTAL

1. Reagentes

- ❖ Argila bentonite de Boane (Boane – Moçambique)
- ❖ Insecticidas (Malatião, Fenitrotião e Pirimifos metílico)
- ❖ Carbonato de sódio (South Africa – 98.5% m/m)
- ❖ Nitrato de Prata (England – 99.5% m/m)
- ❖ Ácido clorídrico (England – 37% m/m)
- ❖ Água destilada (UEM – Moçambique)

2. Procedimento Experimental

O procedimento experimental compreendeu quatro (4) etapas, resumidos em dois pontos abaixo apresentados. Na primeira etapa activa-se a bentonite natural com HCl a 4M, a activação ácida modifica as propriedades estruturais da bentonite natural, tornando a numa bentonite com boa estabilidade térmica, para além de aumentar consideravelmente as suas propriedades adsorptivas (*Foletto et al.*, 2000). A etapa seguinte resulta na eliminação de minerais acessórios e partículas da bentonite não dispersas em água, também o ajuste do valor do pH. A activação sódica que corresponde à terceira etapa visa promover a troca do catião cálcio pelo catião sódio na bentonite, isto porque o catião sódio hidrata mais em comparação com o cálcio permitindo assim a penetração de uma maior quantidade de água no espaço entre as lamelas e conseqüentemente aumento de distância interlamelar, o que facilitará a inserção dos insecticidas na etapa seguinte. A intercalação do insecticida na bentonite sódica é feita pela adição de igual quantidade (2g) da bentonite sódica e insecticida (Fenitrotião, Malatião e Pirimifos-Metil) e mistura-se com uma vareta até obtenção de uma fase homogénea.

i) Purificação e Activação Sódica da Bentonite

- ❖ De modo a aumentar a capacidade ou poder adsorvente realizou-se activação sódica da bentonite de Boane. Em uma balança analítica pesou-se, em um copo de precipitação, 50g de

bentonite e a ela adicionou-se 500 mL de HCl a 4M, e agitou-se por aproximadamente 20 min com ajuda de uma vareta.

- ❖ A dispersão resultante submeteu-se a um refluxo por 2 horas; volvido esse tempo, fez-se a filtração e lavou-se o filtrado com água destilada até pH 5.
- ❖ Os resíduos daí obtidos foram secos na estufa a 55°C por um período de 24h.
- ❖ Os resíduos já secos foram submetidos ao processo de desagregação com ajuda de um almofariz.
- ❖ Adicionou-se 500 mL de água destilada a argila resultante (30g) do processo de activação e agitou-se por 60 min.
- ❖ Deixou-se em repouso a mistura do ponto anterior por 24h para a sedimentação selectiva.
- ❖ Decantou-se a fase líquida e guardou-se a fase aquosa para o processo seguinte.
- ❖ Em duas etapas a fase aquosa (do ponto anterior), foi adicionado 1.74g de Na₂CO₃ (na primeira etapa a adição foi a temperatura ambiente e na segunda sob aquecimento em banho-maria) de modo a promover a troca do catião Ca²⁺ por catião Na⁺.
- ❖ Deixou-se a mistura em repouso por 7 dias. Decorrido esse período, lavou-se o residuo com água destilada com o objectivo de se retirar o excesso do sal. Tendo-se comprovado tal facto pela reacção da fase líquida com AgNO₃, o não aparecimento do precipitado branco correspondente a (Ag₂CO₃) denota a não existência do excesso do sal. Tendo-se levado depois os aglomerados para secar numa estufa por 24h a 60°C.
- ❖ Com auxílio de um almofariz, desagregou-se os aglomerados resultantes do ponto anterior até á obtenção de partículas muito finas.

ii) Intercalação de Insecticida na Argila

- ❖ Pesou-se 2g da argila sódica em vidro de relógio e adicionou-se igual quantidade de insecticida (Fenitrotião, Malatião ou Pirimifos-Metil); misturou-se até à obtenção de uma fase única.
- ❖ A formulação resultante guardou-se para a sua posterior análise.

4. Caracterização das Amostras

4.1. Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas na Universidade de Pretória, Departamento de Engenharia Química. Usou-se um método dinâmico num aparelho de marca METTLER TOLEDO A851 TGA/SDTA. Cerca de 15mg da amostra (bentonite natural, bentonite purificada, bentonite sodificada à temperatura ambiente e a frio e bentonite interagida com Fenitrotião, Malatião e Pirimifos-Metil) foi colocado em um cadinho com cerca 70 μ L de alumina fundida. Colocou-se no aparelho devidamente calibrado num intervalo de temperatura de 25°C a 1000°C, velocidade de 10°C/min, com uma circulação de ar a uma velocidade de 50mL/min, e procedeu-se à leitura.

4.2. Espectroscopia no Infravermelho

As análises IV foram realizadas no Ministério do Interior, no Laboratório Criminalística. Foi usado um espectrofotómetro de marca SHIMADZU-FTIR 8400S previamente calibrado sob a condição de obtenção de espectros na região de Infravermelho Médio (4000 – 400 cm^{-1}) e 20 varimentos. Antes da leitura das amostras submeteu-se o KBr sem adição de qualquer amostra para a leitura para se verificar até que ponto este pode influenciar no resultado das amostras em análise. É importante salientar que o KBr é higroscópico e a humidade que ele pode absorver pode influenciar nos resultados das amostras em estudo.

A preparação das amostras em pastilhas de KBr consistiu em:

- ❖ Colocou-se cerca de 400mg de KBr em um almofariz e moeu-se até obtenção de um pó fino e homogéneo, depois adicionou-se cerca de 4mg de amostra (bentonite natural, bentonite purificada, bentonite sodificada à temperatura ambiente e a quente e bentonite interagida com Fenitrotião, Malatião e Pirimifos-Metil) e moeu-se até obtenção de um pó fino e homogéneo;
- ❖ Colocou-se uma quantidade de cerca de 200mg da amostra em um molde do pastilhador e pressionou-se entre 5 a 10 min com uma pressão equivalente a 80KN, utilizando-se para tal uma prensa hidráulica, a fim de formar a pastilha;
- ❖ Retirou-se cuidadosamente a pastilha formada do molde e colocou-se no suporte de pastilha do espectrofotómetro e procedeu-se à sua leitura.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Análise Termogravimétrica (ATG)

1.1. ATG da Bentonite Natural

A curva termogravimétrica da bentonite de Boane é mostrada na Figura 7 e apresenta picos típicos de argilas bentoníticas (Da Silva, 2010), a saber:

- ❖ Existência de um ponto de inflexão no intervalo de 60 – 160°C que denota a desidratação (perda da água da humidade) da amostra, que está associado à perda de aproximadamente 4.7% de massa;
- ❖ Menos nítido a 180°C um ponto de inflexão que corresponde á perda de aproximadamente 0.2% da massa da amostra, pela libertação em forma de água existente na capa octaédrica da estrutura da montmorilonite;
- ❖ Existência de um pequeno “ombro” no intervalo de 250 - 350°C que correspondente á perda de água coordenada dos catiões trocáveis nas intercamadas, para o caso vertente Ca^{2+} confirmando a natureza cálcica dessa argila, que está associada com a perda de 0.7% da massa da amostra;
- ❖ Existência de um ponto de inflexão de intensidade fraca no intervalo de 600 – 750°C, associado á perda de aproximadamente 2% da massa da amostra, denota a perda de água interna do cristal;
- ❖ Menos nítido um ponto de inflexão no intervalo de 820 – 860°C associado ao colapso estrutural, que é acompanhado por 0.16% de perda de massa;
- ❖ A aproximadamente 910°C menos nítido um efeito de baixa intensidade associado possivelmente a formação de cristais pouco ordenados, acompanhado com uma perda de massa de 0.19-%.

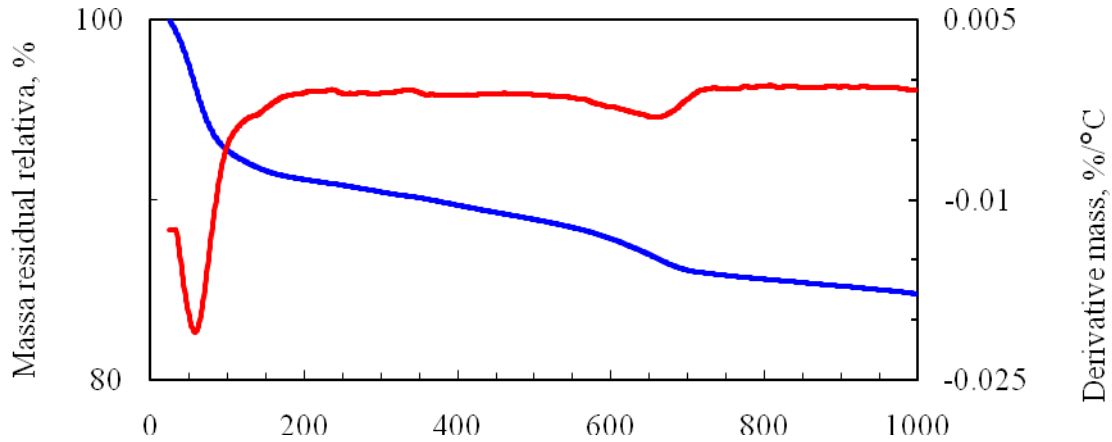


Figura 6: Termograma da bentonite natural

1.2. ATG da Bentonite Purificada

- ❖ O ponto de inflexão a 50°C na Figura 8 denota a perda da água da humidade da amostra, cerca de 1.4%;
- ❖ Entre 500 – 650°C na Figura 8 um “ombro” de intensidade fraca indica a perda de água interna do cristal (aproximadamente 1.6%), uma maior perda de massa em comparação com a bentonite natural, isto comprova o maior poder adsorvente da bentonite purificada em comparação com a bentonite natural (com menor poder adsorvente).

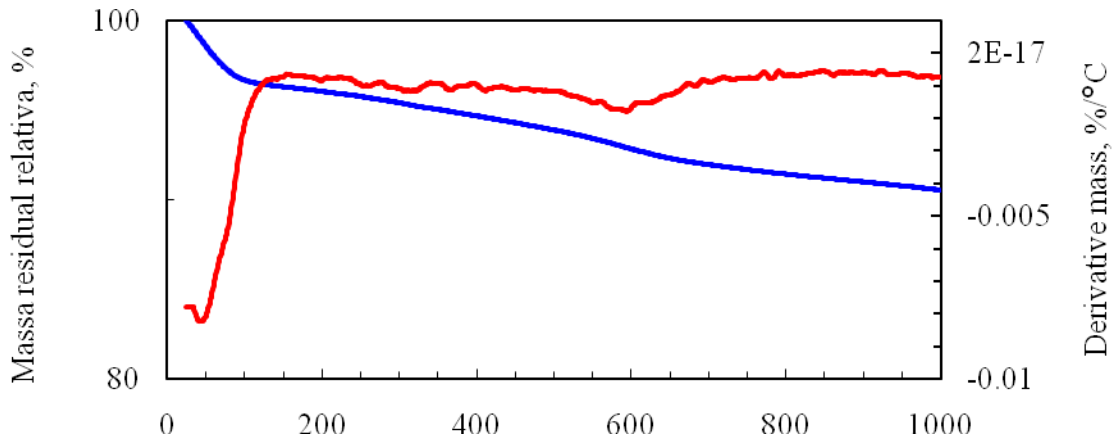


Figura 7: Termograma da bentonite purificada

1.3. ATG da Inserção de Iões de Sódio na Bentonite

- ❖ O ponto de inflexão a praticamente 50°C nos termogramas apresentado na Figura 9 e Figura 10 referem-se a desidratação (perda da água da humidade) da amostra, que está associado á perda de aproximadamente 1.46% e 1% respectivamente;
- ❖ O “ombro” no intervalo de 250 - 350°C mais pronunciado no termograma representado na Figura 9 denota a perda de massa por uma eficiente substituição do ião cálcio (Ca^{2+}) pelo ião sódio (Na^+) em comparação com o termograma representado na figura 10, com uma perda de massa de 0.86%.
- ❖ A eficiência da substituição do ião cálcio (Ca^{2+}) pelo ião sódio (Na^+) é reforçada por uma perda maior de água interna do cristal no intervalo de 500 - 600°C no termograma da inserção á temperatura ambiente de iões sódio na bentonite (0.86%), visto que o ião sódio hidrata-se mais que o ião cálcio, o que permite a penetração de uma maior quantidade de água no espaço entre as lamelas da bentonite; o mesmo não acontece na inserção a quente dos iões sódio na bentonite (0.72%).

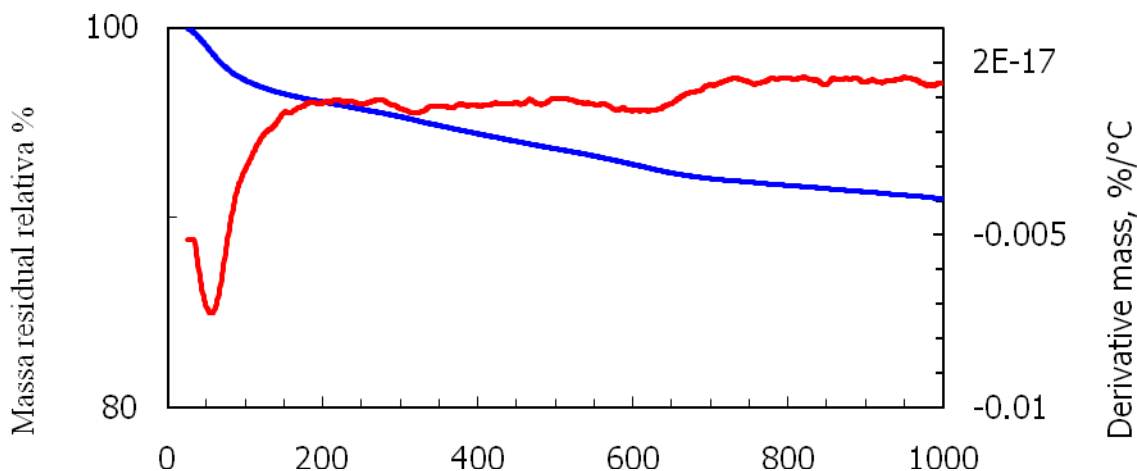


Figura 8: Termograma da inserção a temperatura ambiente de iões sódio na bentonite

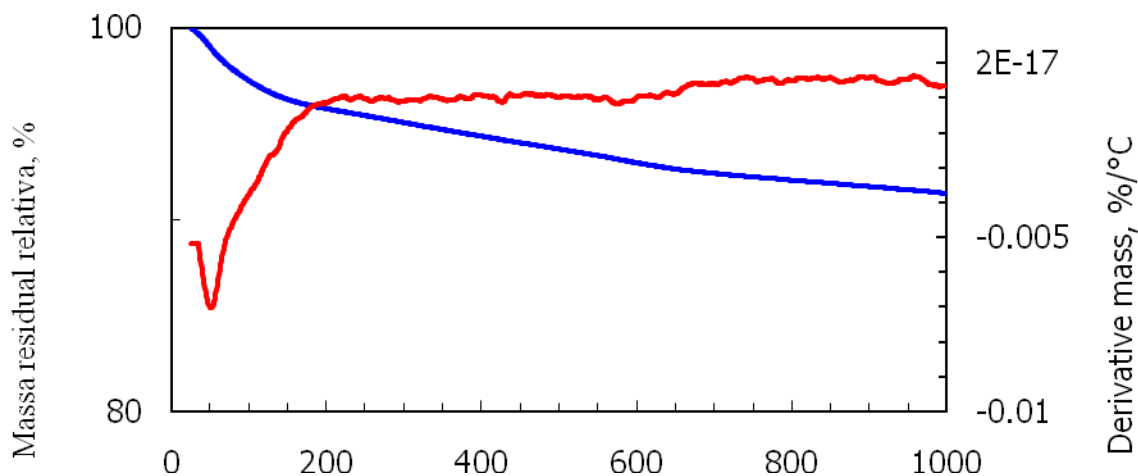


Figura 9: Termograma da inserção a quente de íons de sódio na bentonite

1.4. ATG da Intercalação do Fenitrotião na Bentonite

- ❖ Os pontos de inflexão a aproximadamente 220°C nos termogramas apresentados nas Figuras 11 e 12 (acompanhados de uma perda de massa de 16.17% e 19.5% respectivamente), são atribuídos á evaporação do insecticida Fenitrotião intercalado na bentonite á temperatura ambiente e a quente respectivamente; a evaporação tardia do insecticida (cujo o P.eb está na faixa de 140-145°C) comprova a sua intercalação.
- ❖ Não obstante, os pontos de inflexão intensos a aproximadamente 280°C nos termogramas acima descritos, denotam grande perda de água correspondente a catiões trocáveis nas intercamadas da bentonite em comparação com os termogramas não interagidos (Bentonite natural, bentonite purifica, bentonite sodificada á temperatura ambiente e a quente). Moléculas orgânicas hidratam quando combinados com outros, o que vem a confirmar a intercalação do insecticida Fenitrotião na bentonite.
- ❖ O pico endotérmico de intensidade fraca entre 550 – 650°C indica a perda de água interna do cristal do fenitrotião intercalado na bentonite a temperatura ambiente e a quente respectivamente.

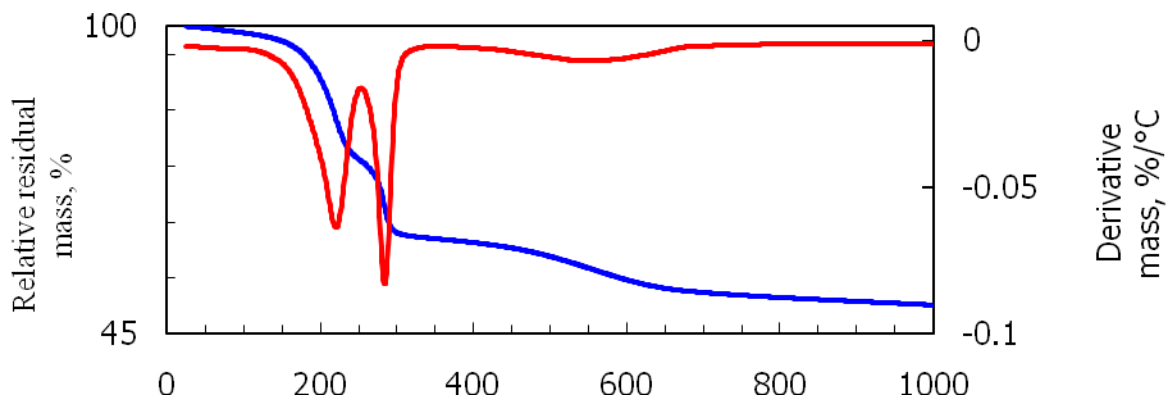


Figura 10: Termograma da intercalação do fenitrotião na bentonite sodificada á temperatura ambiente

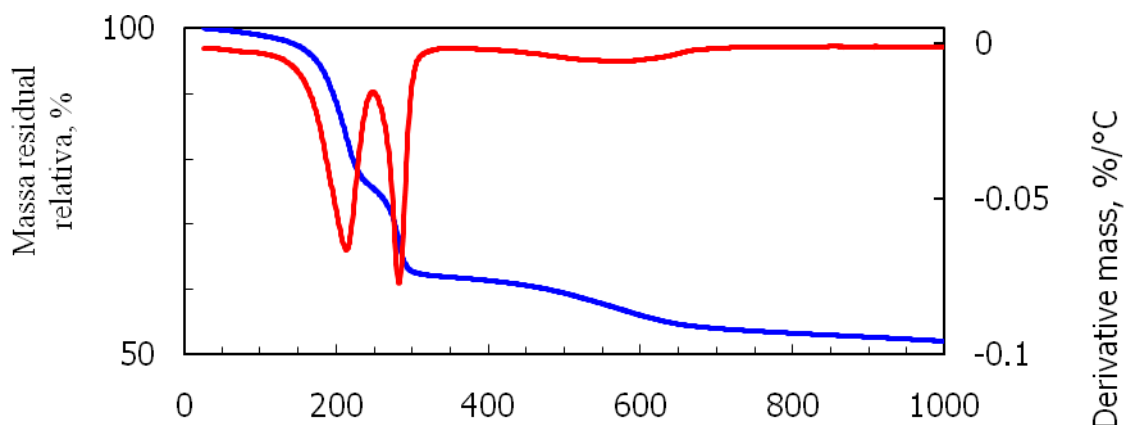


Figura 11: Termograma da intercalação do fenitrotião na bentonite sodificada a quente

1.5. ATG da Intercalação do Malatião na Bentonite

- ❖ Os sinais a praticamente entre 200°C e 300°C no termograma mostrado na Figura 13 são atribuídos á evaporação do insecticida Malatião e perda de água correspondente aos catiões trocáveis nas intercamladas da bentonite no entanto a perda de massa corresponde a 21% e 28.72% respectivamente.
- ❖ O sinal intenso entre 210°C no termograma mostrado na Figura 14 é atribuído simultâneamente á evaporação do insecticida Malatião e á perda de água referente aos catiões trocáveis da bentonite, que esta associada á perda de cerca de 23.26% da massa da amostra.
- ❖ No termograma apresentado na Figura 14 após a temperatura de 210°C a massa permanece constante, o que sugere que e a estrutura cristalina da bentonite é preservada.

- ❖ O pico endotérmico no termograma da intercalação do Malatião com bentonite sódica a quente acima de 900°C denota a perda de massa devido à formação de cristais pouco ordenados, isto porque apartir da temperatura de 800°C a estrutura da montmorillonita colapsa.

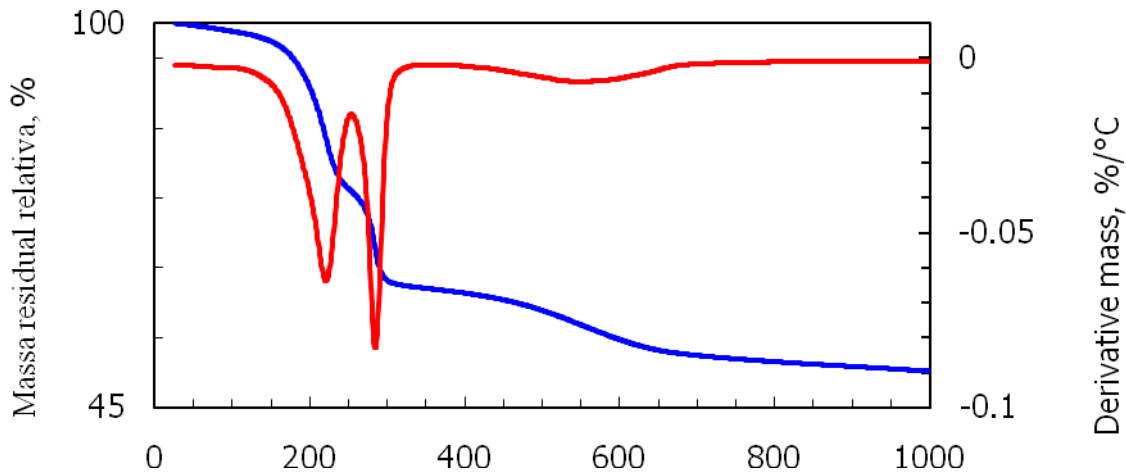


Figura 12: Termograma da intercalação do malatião na bentonite sodificada á temperatura ambiente

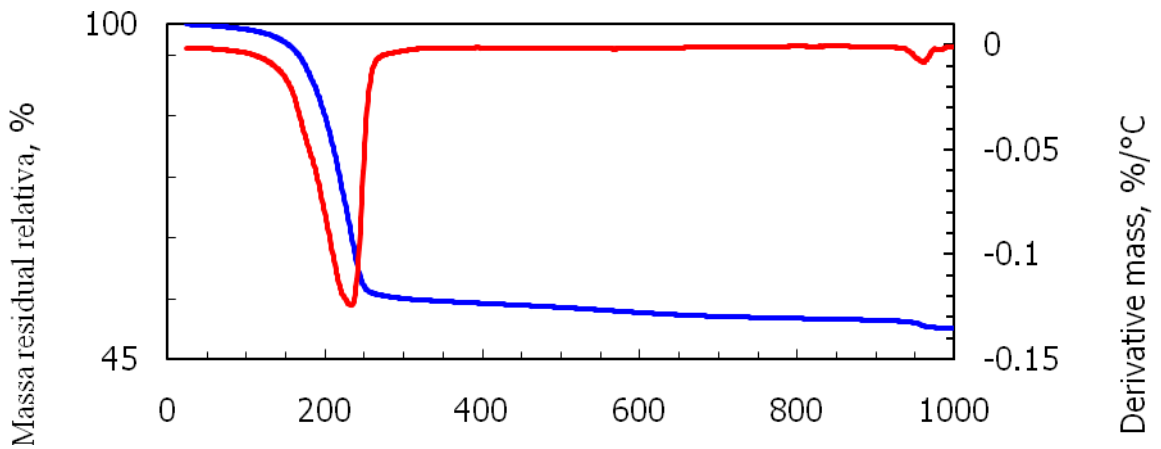


Figura 13: Termograma da intercalação do malatião na bentonite sodificada a quente

1.6. ATG da Intercalação de Pirimifos-Metil na Bentonite

- ❖ Os picos a aproximadamente 180°C nos termogramas apresentados nas Figuras 15 e 16 correspondem á evaporação do inseticida Pirimifos-metil, associada a perda de 15.62% de massa da amostra.
- ❖ Os picos menos intensos a praticamente 250°C denotam perda de água coordenada dos cátions trocáveis nas intercamadas da bentonite, que ocorre com perda de aproximadamente 17.80 % da massa da amostra quer no tratamento á temperatura ambiente, quer no tratamento a quente.

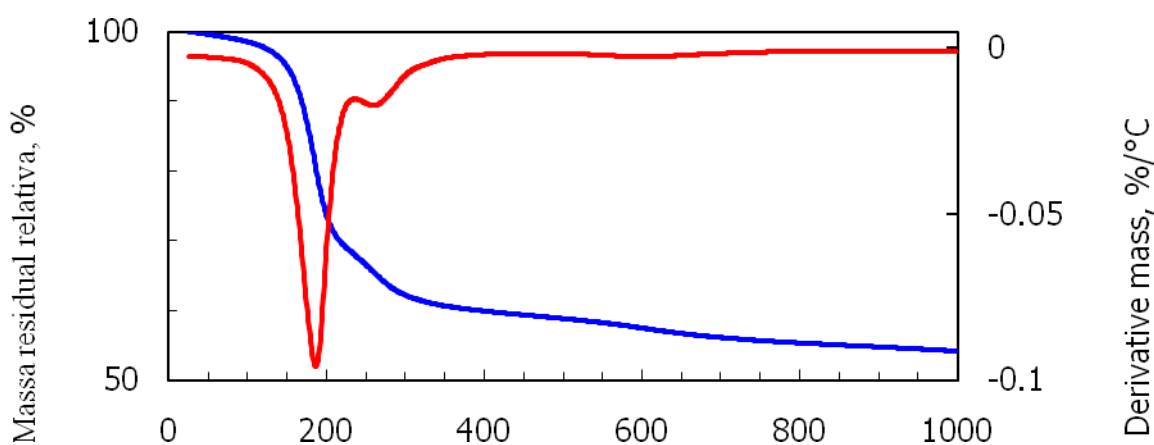


Figura 14: Termograma da intercalação do pirimifos-metil na bentonite sodificada á temperatura ambiente

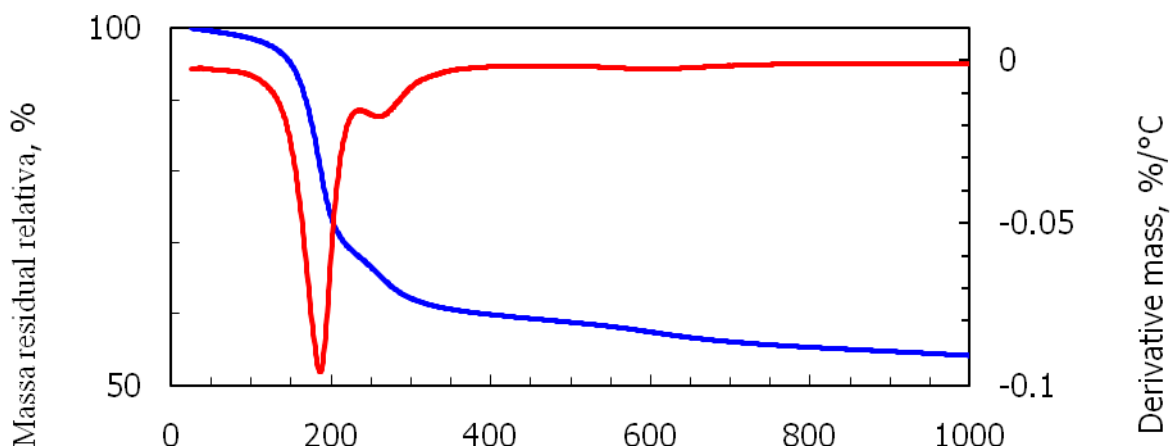


Figura 15: Termograma da intercalação do pirimifos-metil na bentonite sodificada a quente

2. Análises Espectroscópicas

2.1. Espectro IV de KBr

A figura 17 é referente ao espectro de brometo de potássio. A presença de uma banda de absorção de intensidade ligeiramente forte no espectro de KBr é resultante do seu contacto com o ambiente, deste modo, a absorção da água reflecte-se a aproximadamente 3500 cm^{-1} através da frequência de vibração de estiramento do grupo O-H da sua molécula.

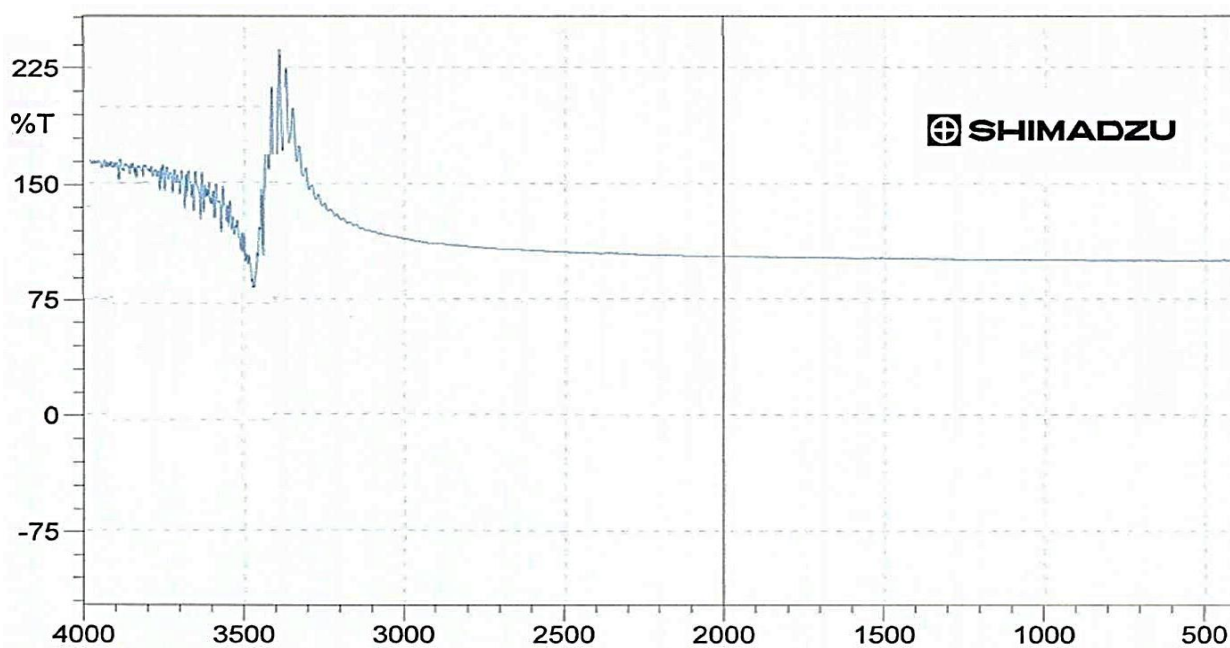


Figura 16: Espectro IV de KBr

2.2. Espectro IV da Argila

Na figura 18 pode se observar:

- ❖ Sinal a 2380.71 cm^{-1} é referente a flexão da água de hidratação.
- ❖ Sinal a 918.05 cm^{-1} corresponde á deformação da ligação entre as camadas cristalinas octaédricas e tetraédricas $\text{AlO}(\text{OH})_2$.
- ❖ Entre 794.62 e 1091.63 cm^{-1} os sinais são característicos do estiramento da ligação Si-O presente no retículo cristalino da esmectite.
- ❖ Pico a 622.96 cm^{-1} corresponde ao acoplamento Si-O e Al-O fora do plano.

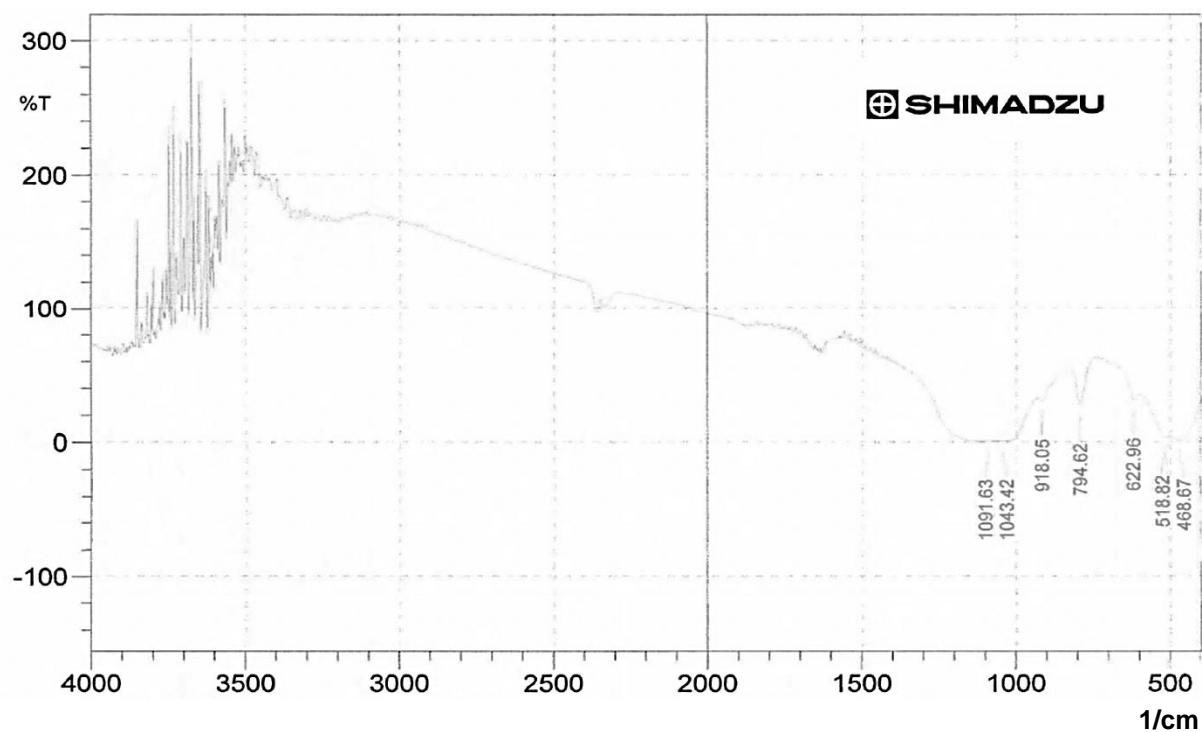


Figura 17: Espectro IV da bentonite natural

2.3. Espectro IV da bentonite sodificada a Temperatura Ambiente

O espectro da figura 19 é semelhante ao espectro IV da bentonite natural, diferenciando-se pela existência de picos relativamente intensos. Ressalte-se contudo que a interferência entre 3200 a 3700 cm^{-1} das ligações de estiramento da ligação Si-OH, grupo presente na estrutura cristalina da montmorilonite, pode estar relacionado com a absorção de água do KBr em contacto com a atmosfera.

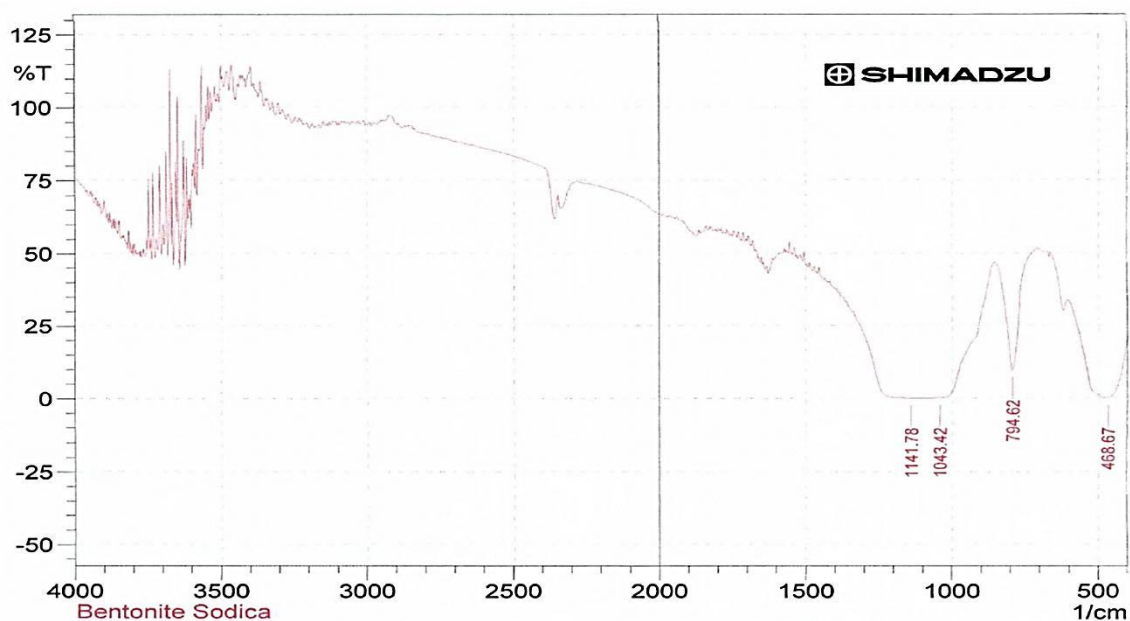


Figura 18: Espectro IV da bentonite sodificada á temperatura ambiente

2.4. Espectro IV da bentonite sodificada a quente

Na região de 1600 cm^{-1} no espectro apresentado na figura 20 a banda representa água adsorvida no material, resultado de possível umidade na amostra.

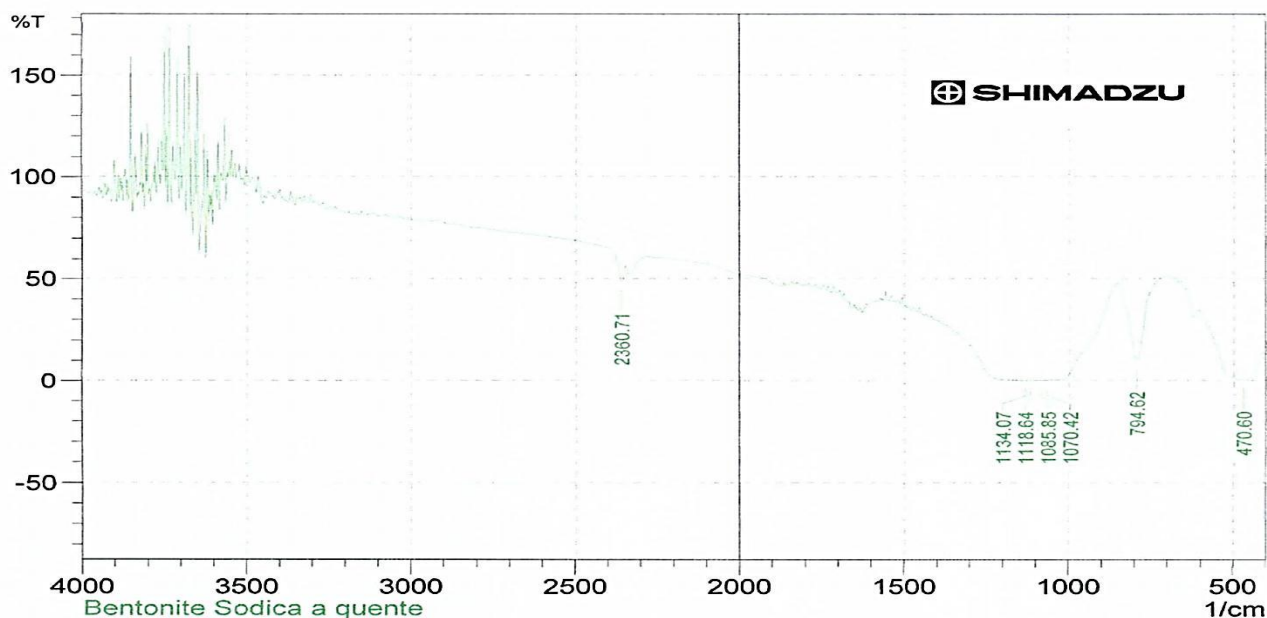


Figura 19: Bentonite sódica a quente

2.5. Espectro IV do Inseticida Fenitrotião

O espectro apresentado na figura 21 sugere:

- 1) O pico a $706,67\text{ cm}^{-1}$ é resultante da vibração de estiramento do grupo P=S na molécula;
- 2) A presença de um anel aromático (Ar-CH) substituído é confirmada por duas bandas de absorção, todas de intensidades fortes, referentes a vibração de deformação fora do plano a comprimentos de onda correspondentes a $827,41\text{ cm}^{-1}$ e $891,05\text{ cm}^{-1}$;
- 3) O pico com sinal a $1521,73\text{ cm}^{-1}$ é correspondente á vibração de estiramento assimétrico do grupo NO_2 e indica a existência de um nitrocomposto aromático;
- 4) Os picos a $1538,45\text{ cm}^{-1}$ e $1614,31\text{ cm}^{-1}$ resultam da vibração de estiramento e indicam a presença de um anel aromático (Ar-C=C);

- 5) A presença do grupo P-O no espectro é confirmada pelo pico de intensidade média que resulta da vibração de estiramento a 1240.14 cm^{-1} de comprimento de onda.
- 6) A absorção que resulta em um pico de intensidade fraca a 2848.67 cm^{-1} é referente à vibração de estiramento assimétrico do grupo (OCH_3);
- 7) As bandas com sinais a 2952.81 cm^{-1} e 2987.53 cm^{-1} de comprimento de onda correspondem a vibrações de estiramento assimétrico do grupo metílico (CH_3).

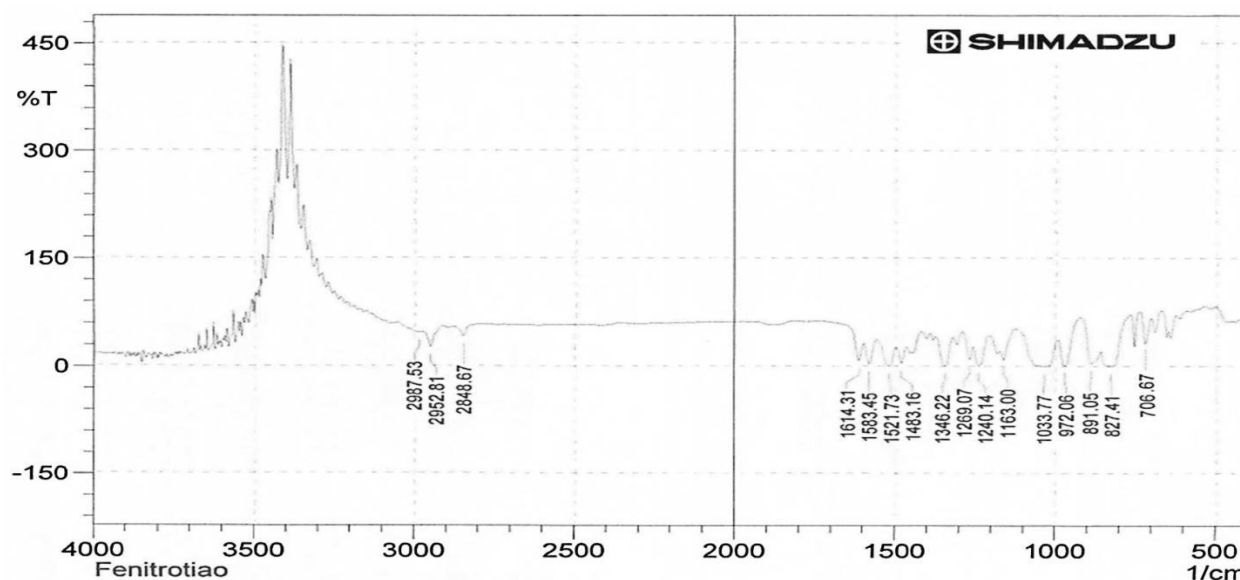


Figura 20: Espectro de fenitrotião

2.5.1. Fenitrotião Intercalado na Bentonite sodificada á Temperatura Ambiente

O espectro representado na Figura 22 confirma uma mistura intensiva entre o fenitrotião com bentonite sódica á temperatura ambiente. Aparecem neste espectro bandas ou picos idênticos aos que os deram origem. Isto é, há uma sobreposição do espectro da bentonite sódica á temperatura ambiente no espectro do fenitrotião não interagido. As bandas ou picos que ocorrem no espectro do fenitrotião interagido com bentonite sódica á temperatura ambiente originadas pelo fenitrotião são 827.41 cm^{-1} , 891.05 cm^{-1} , 972.06 cm^{-1} , 1269.07 cm^{-1} , 1346.22 cm^{-1} , 1521.73 cm^{-1} , 1583.45 cm^{-1} , 2848.67 cm^{-1} e 2952.81 cm^{-1}). As bandas originadas pela bentonite sódica á temperatura ambiente são (a 796.55 cm^{-1} e 1010.63 cm^{-1} , 1583.45 cm^{-1} , 1616.24 cm^{-1} , 2327.92 cm^{-1}).

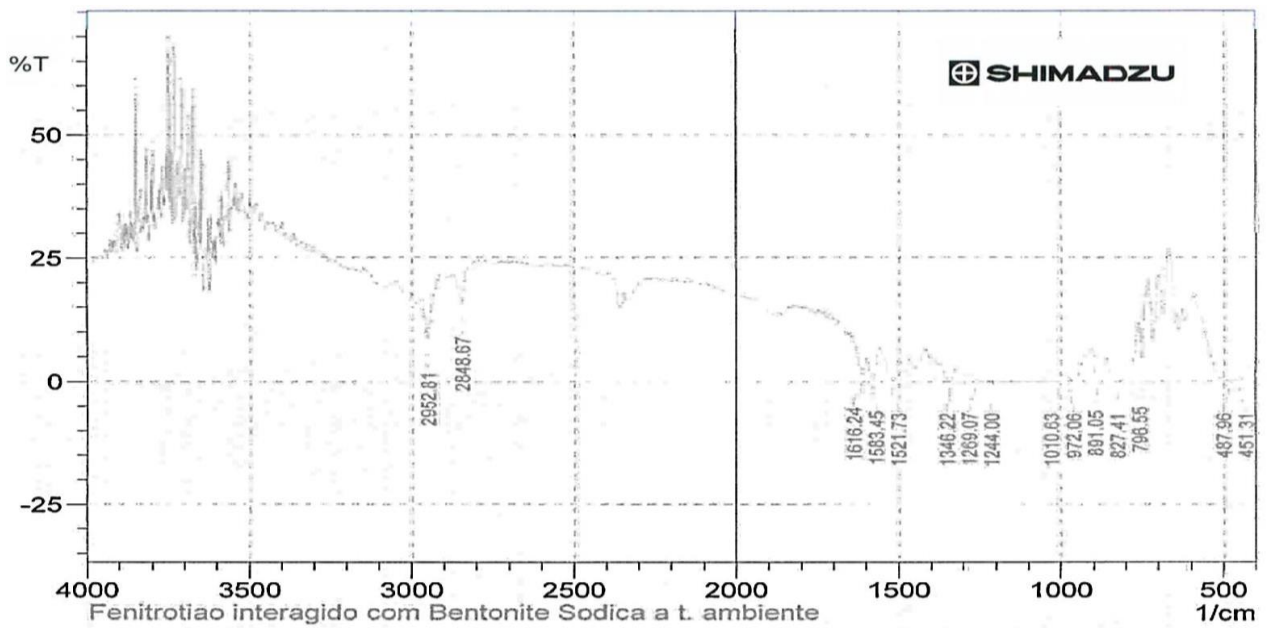


Figura 21: Espectro do fenitrotião interagido com bentonite á temperatura ambiente

2.5.2. Fenitrotião Intercalado com bentonite sodificada a quente

Este espectro (Figura 23) sugere uma mistura do fenitrotião com bentonite sódica a quente e não uma intercalação, tomando em consideração que certas bandas ou picos que aparecem neste espectro também ocorrem tanto no espectro de fenitrotião quanto no espectro da bentonite.

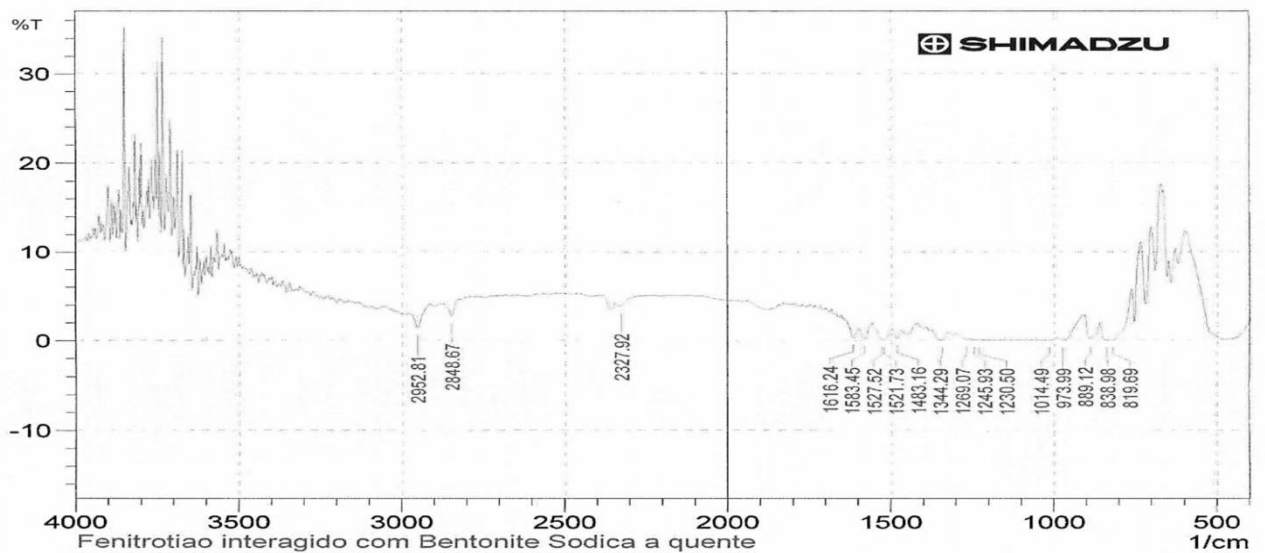


Figura 22: Espectro de fenitrotião interagido com bentonite sodificada a quente

2.6. Espectro IV do Insecticida Malatião

O espectro representado pela Figura 24 sugere:

- 1) O pico a 655.75 cm^{-1} é originado através da vibração de estiramento P=S na molécula.
- 2) A banda de absorção a 1373.22 cm^{-1} , de intensidade média, resulta da vibração de deformação no plano do grupo (CH_2);
- 3) O pico de intensidade forte a 1728.10 cm^{-1} , resulta da vibração de estiramento assimétrico do grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$);
- 4) A presença do grupo OCH_3 no espectro é confirmada pelo pico de intensidade baixa que resulta da vibração de estiramento a 2844.81 cm^{-1} de comprimento de onda;
- 5) Os picos a 2904.60 cm^{-1} , 2948.96 cm^{-1} e 2981.74 cm^{-1} de intensidade fraca correspondem a vibrações de estiramento assimétrico do grupo metílico (CH_3).

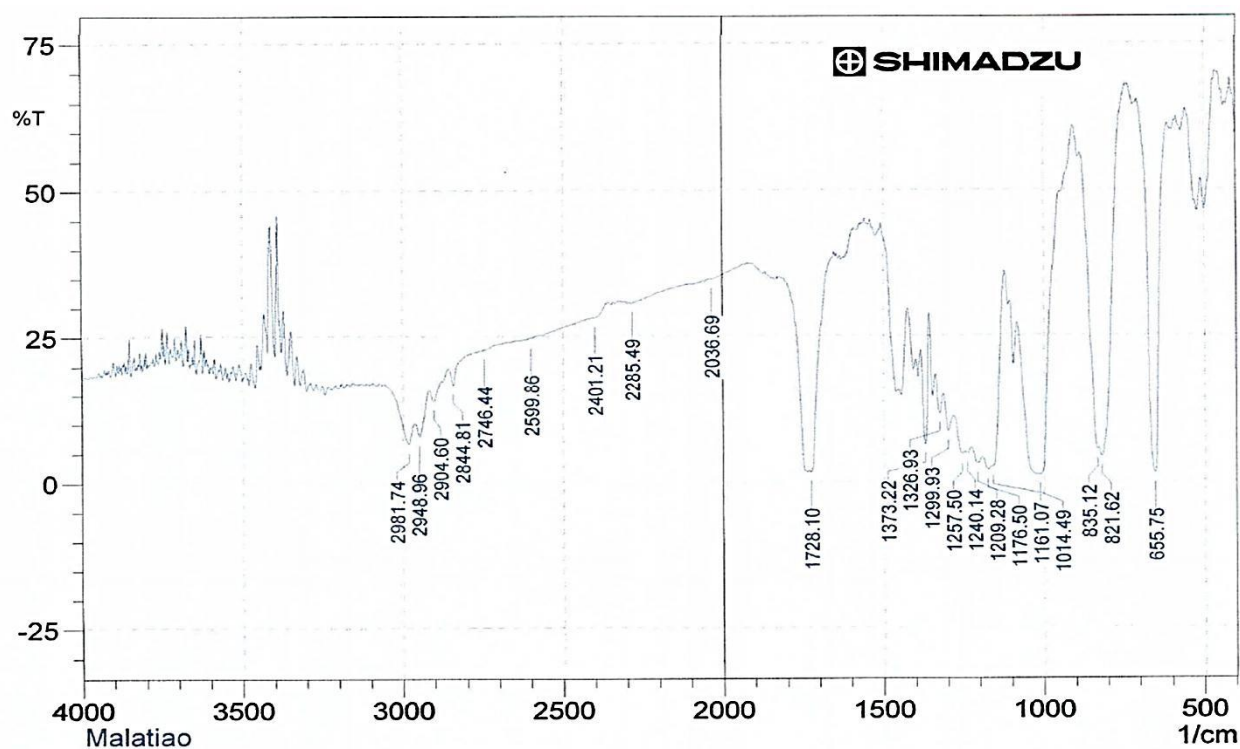


Figura 23: Espectro de malatião

2.6.1. Malatião Intercalado na Bentonite sodificada á Temperatura Ambiente

O espectro da Figura 25 apresenta algumas bandas semelhantes ao do espectro do malatião não interagido e do espectro da bentonite sodificada á temperatura ambiente. Os comprimentos de ondas resultantes apresentam um pequeno desvio comparativamente aos espectros que lhe deram origem. Ressalta-se, contudo, que a bentonite sodificada á temperatura ambiente interagiu com o malatião. Não é visível na região entre $400 - 794.62 \text{ cm}^{-1}$ o pico correspondente á vibração de estiramento P=S da molécula do malatião. A qualidade do espectro não é das melhores, dificultando especular se houve degradação do insecticida. Os resultados de ATG (figura 13 ou 14) não sugerem degradação do insecticida, embora haja uma transformação.

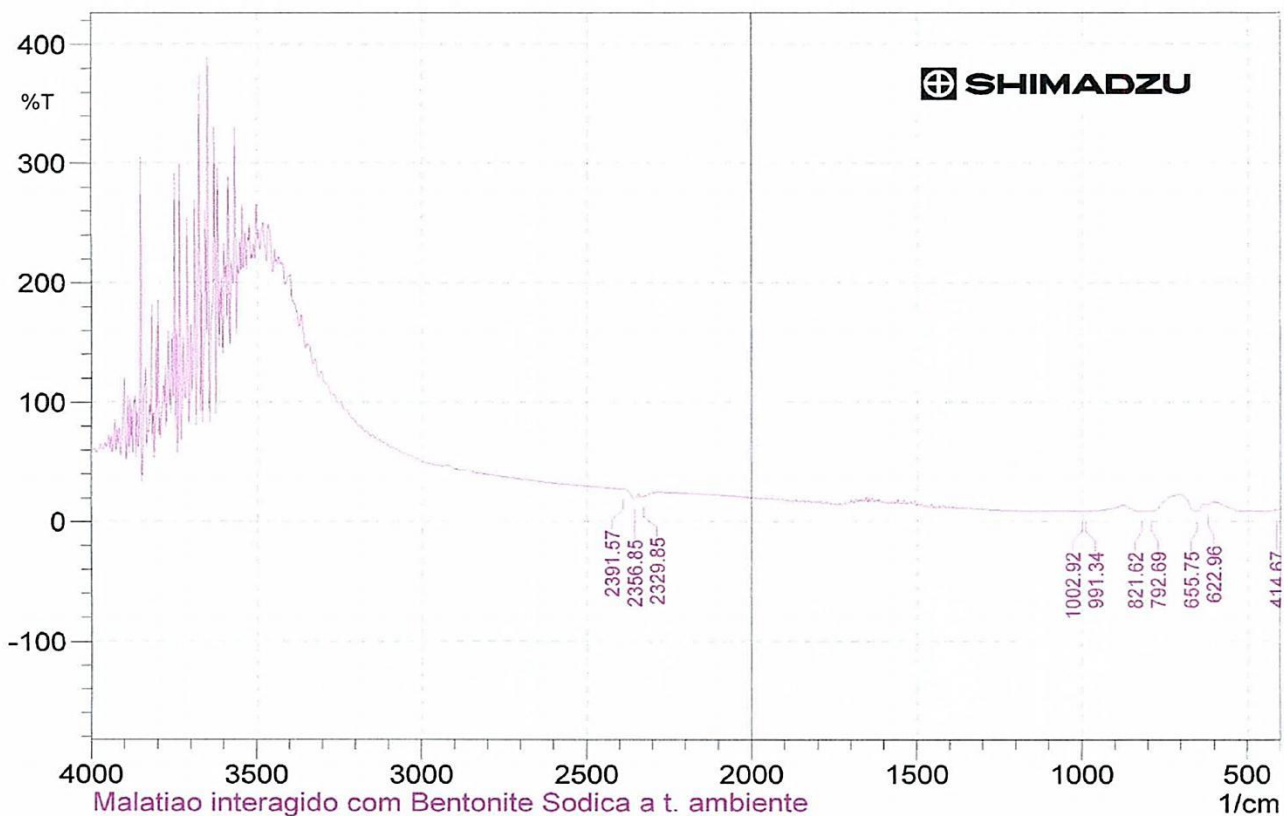


Figura 24: Espectro IV do malatião interagido com bentonite sodificada á temperatura ambiente

2.6.2. Malatião Intercalado na Bentonite sodificada a quente

O espectro apresentado na Figura 26 apresenta bandas a praticamente os mesmos comprimentos de onda dos espectros que o deram origem (espectros do Malatião não interagido e da bentonite sodificada a quente). A existência do pico P=S a cerca de 750 cm^{-1} , de comprimento de onda, confirma a interação entre a molécula do malatião e a bentonite sódica a quente. Não há degradação do insecticida.

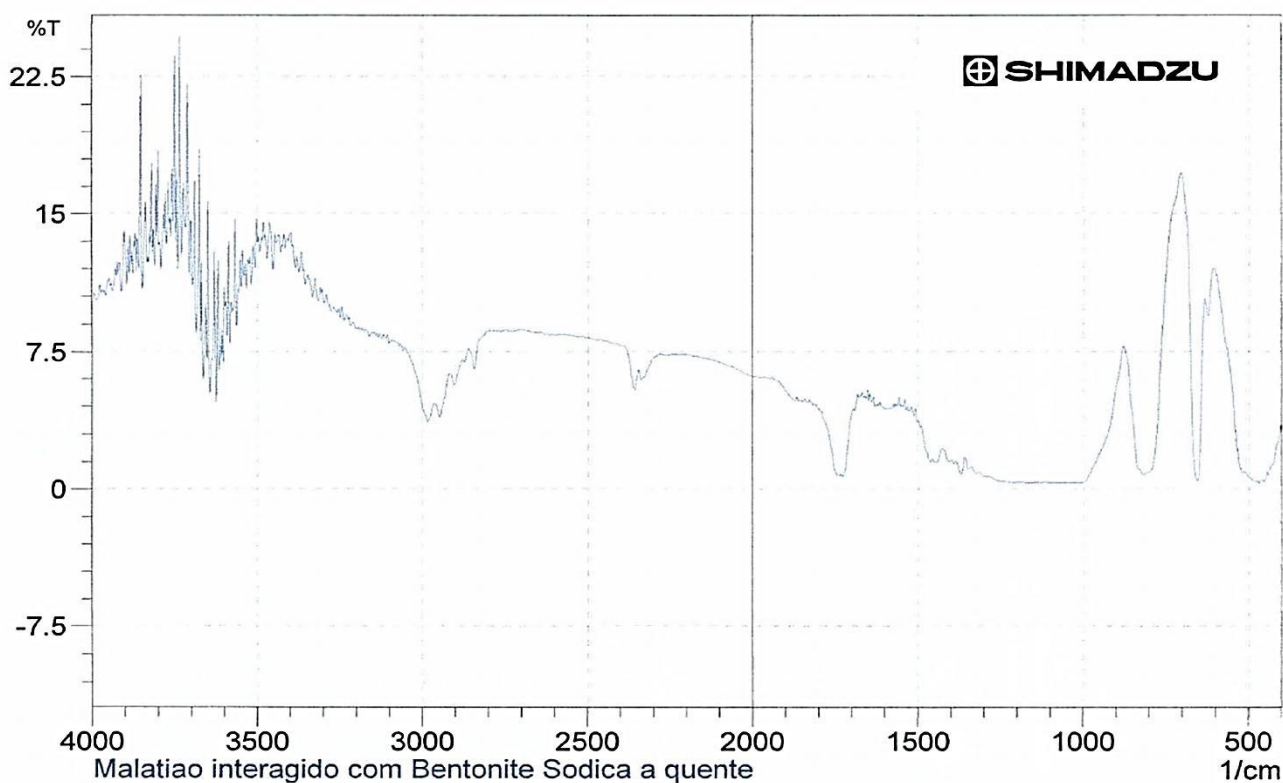


Figura 25: Espectro de malatião interagido com bentonite sodificada a quente

2.7. Espectro IV do Insecticida Pirimifos-Metil

O espectro da figura 27 sugere:

1. Pico a $574,75\text{ cm}^{-1}$ é resultante da vibração de estiramento do grupo P=S na molécula;

2. Presença de um anel aromático (Ar-CH) substituído é confirmada por duas bandas de absorção, todas de intensidade forte, referentes á vibração de deformação fora do plano a comprimentos de onda correspondentes a 827.41 cm^{-1} e 891.05 cm^{-1} ;
3. Picos a 1538.45 cm^{-1} e 1614.31 cm^{-1} resultam da vibração de estiramento e indicam a presença de um anel aromático (Ar-C=C);
4. Presença do grupo P-O no espectro é confirmada pelo pico de intensidade média que resulta da vibração de estiramento a 1240.14 cm^{-1} de comprimento de onda;
5. Absorção que resulta em um pico de intensidade fraca a 2848.67 cm^{-1} é referente á vibração de estiramento assimétrico do grupo (OCH₃);
6. As bandas com sinais a 2952.81 cm^{-1} e 2987.53 cm^{-1} de comprimento de onda correspondem a vibrações de estiramento assimétrico do grupo metílico (CH₃).

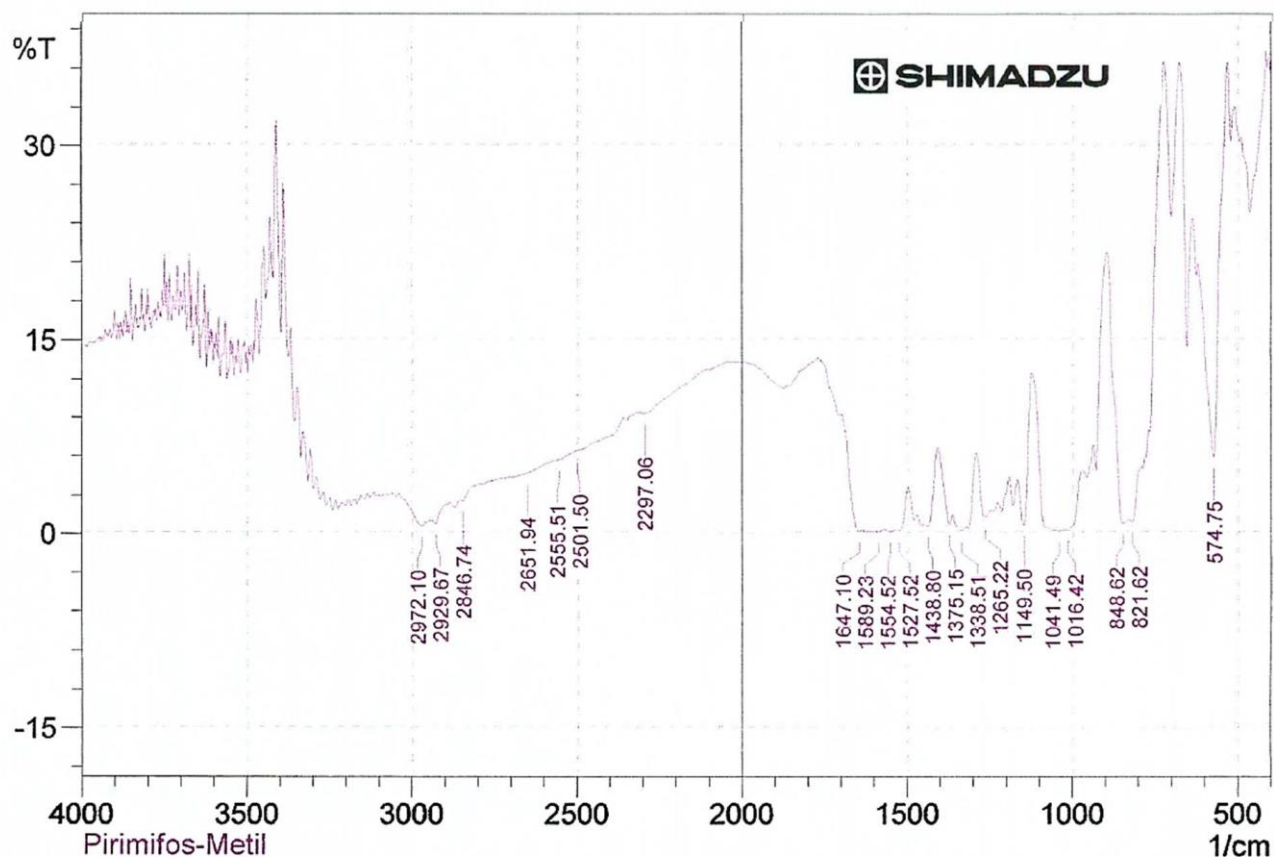


Figura 26: Espectro IV de pirimifos-metil

2.7.1. Espectro IV do Pirimifos-Metil Intercalado na Bentonite sodificada á Temperatura Ambiente

O espectro da Figura 28 é praticamente semelhante ao de pirimifos-metil não interagido e apresenta ainda algumas bandas que ocorrem no espectro da bentonite sódica á temperatura ambiente, embora os comprimentos de onda resultantes apresentão um pequeno desvio comparativamente aos espectros que lhe deram origem. Parece haver degradação do insecticida, pelo facto do espectro resultante não apresentar na região entre $400 - 794.62 \text{ cm}^{-1}$ o pico correspondente á vibração de estiramento P=S da molécula de pirimifos-metil a 574.75 cm^{-1} . Resultados de ATG mostram uma ligeira elevação da temperatura de evaporação deste insecticida comparativamente aos outros, após intercalação com bentonite á temperatura ambiente e a quente. Pode ser que a configuração adoptada pelo insecticida não facilite detectar o grupo P=S.

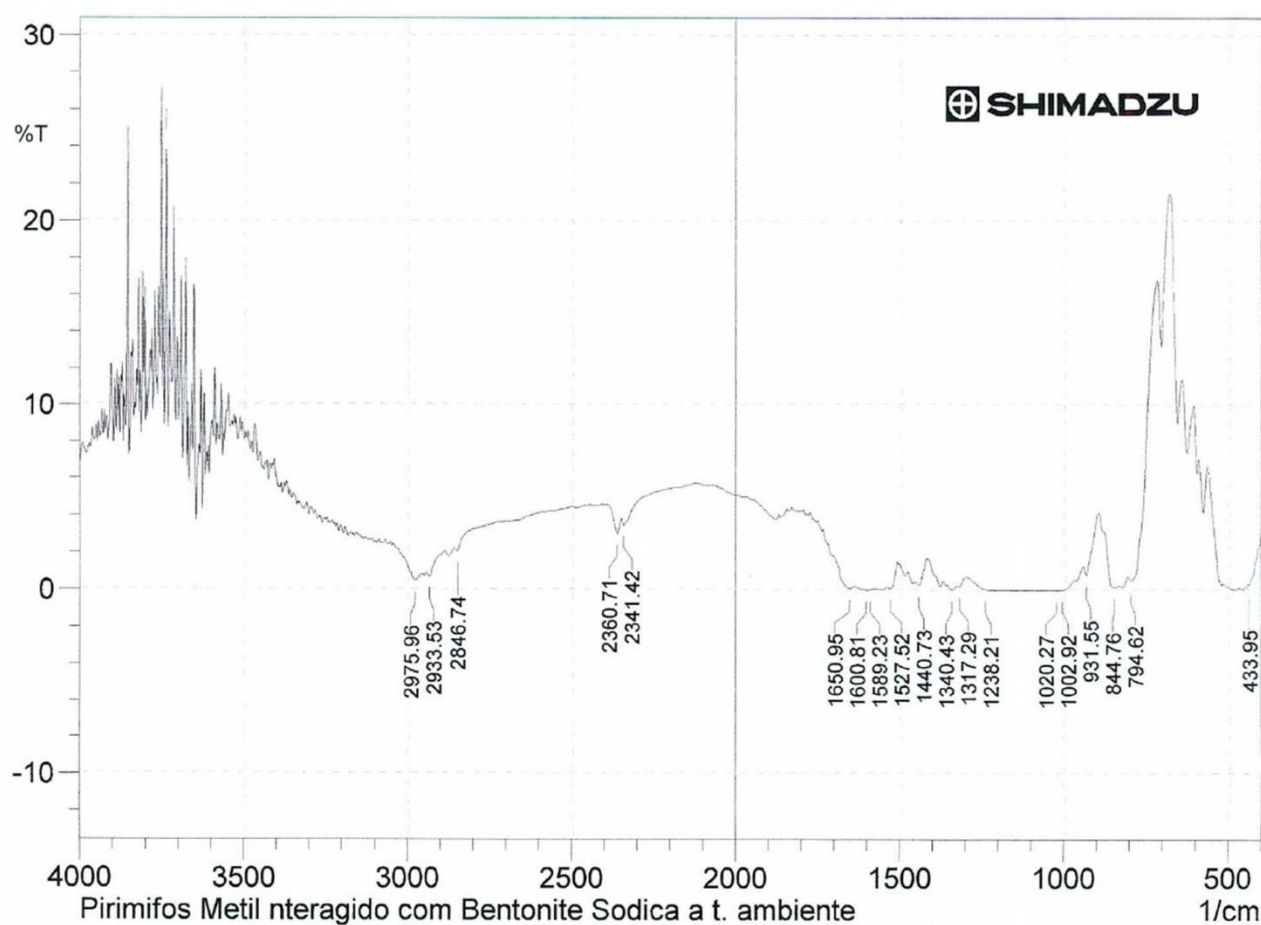


Figura 27: Espectro IV de pirimifos-metil interagido com bentonite sodificada á temperatura ambiente

2.7.2. Espectro IV do Pirimifos-Metil Intercalado na Bentonite Sodificada a quente

O espectro da Figura 29, comparativamente aos espectros de Pirimifos-Metil e da bentonite sodificada a quente apresenta bandas á praticamente mesmos comprimentos de ondas dos que o deram origem.

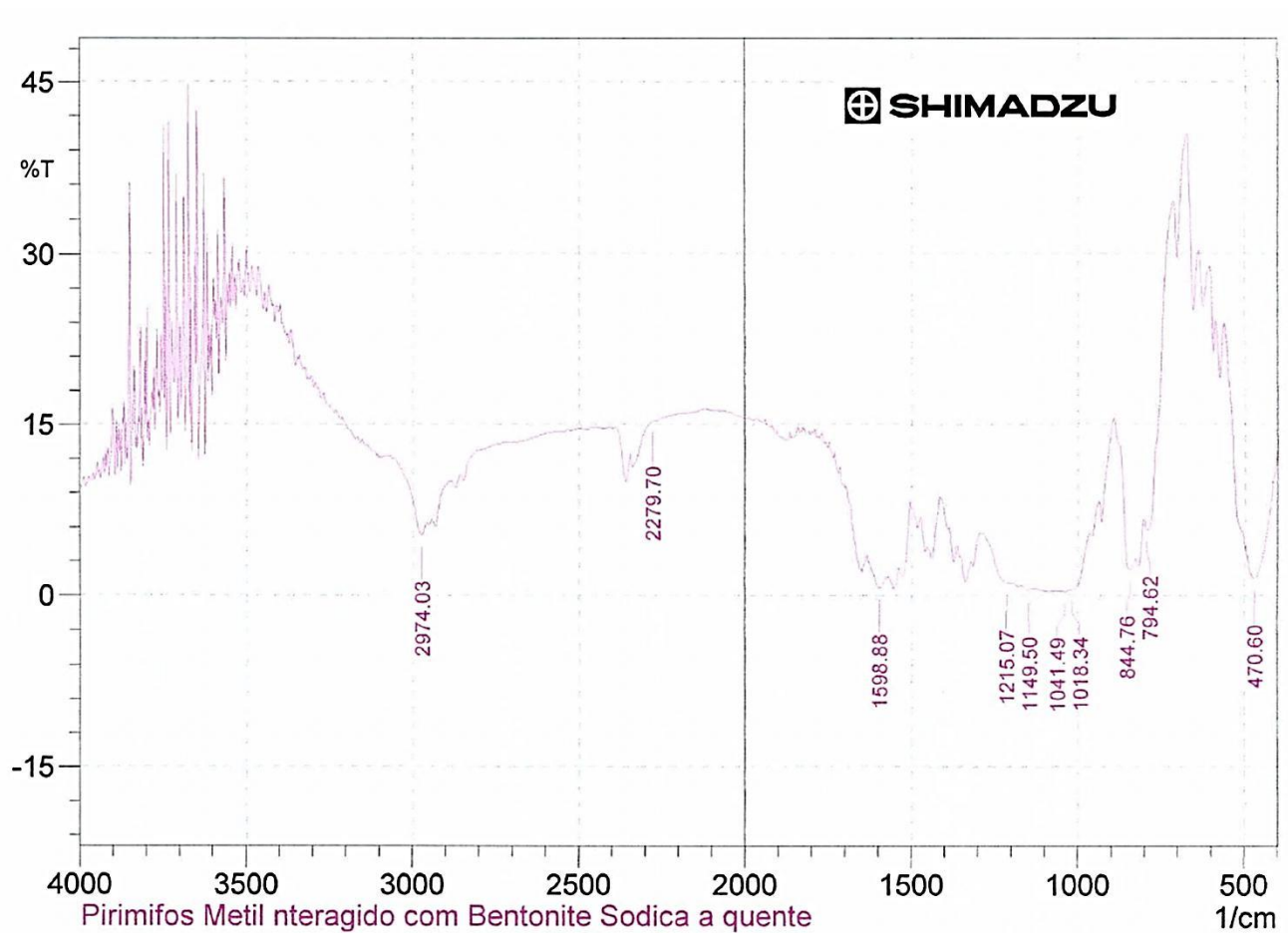


Figura 28: Espectro IV de pirimifos-metil interagido com bentonite sodificada a quente

5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

5.1. Conclusões

Neste trabalho, foi possível com base em técnicas de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier e Análise Termogravimétrica, confirmar a intercalação na bentonite de Boane dos insecticidas Fenitrotião, Malatião e Pirimifos-Metil a quente e á temperatura ambiente.

As bandas características de estiramento da ligação OH entre 3700 e 3200 cm^{-1} , esperadas na estrutura cristalina da montmorilonite, são difíceis de se observar devido a interferência do KBr nas amostras.

As análises termogravimétricas das amostras indicam efectiva intercalação dos insecticidas. A evaporação dos insecticidas muito acima das suas temperaturas de ebulição confirma a sua intercalação. A existência de compostos orgânicos é indicada pela maior perda de massa nas formulações bentonite-insecticida a temperatura ambiente e a quente, em teores correspondentes aos adicionados.

A intercalação foi realizada com sucesso a temperatura ambiente, sendo irrelevante o aquecimento. A intensificação entre 200 a 300 °C do ombro nos termogramas indicam a troca efectiva do catião Ca^{2+} pelo Na^+ .

As análises espectroscópicas no infravermelho, do Pirimifos-Metil intercalado com bentonite sódica a quente e temperatura ambiente, apontam para o desaparecimento do pico referente á vibração de esstiramento do grupo P=S do insecticida. Porém em vez de degradação deste insecticida especula-se que o mesmo adoptou uma conformação diferente dos insecticidas Fenitrotião e Malatião. Esta especulação baseia-se no ligeiro aumento da temperatura de evaporação do insecticida, observado em análise termogravimétrica.

Os espectros das formulações Fenitrotião e Malatião tanto a temperatura ambiente quanto a quente, não indicam degradação. Em estudos anteriores reportou-se uma possível degradação da formulação bentonite-insecticida, tal facto não se observou no presente estudo, devido a optimização do valor do pH.

5.2. Recomendações

O uso de água oxigenada, este é um importante reagente para a purificação das impurezas orgânicas provenientes da bentonite natural.

Análise das amostras pelo método de FRX para a determinação da composição química. Isto permitirá identificar se houve troca catiónica durante todas as etapas realizadas neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Anônimo (sem ano). *Intoxicação por Agrotóxicos*. Acesso em 19 de Setembro de 2012 em: <http://ltc.nutes.ufrj.br/toxicologia/mXII.orga.htm>.

Barbetta, C. M. e Magini, M. R. (2011). *Espectros Electromagnéticos na Região do Infravermelho: Utilização na Caracterização de Novos Materiais*. Acesso em 2 de Setembro de 2012 em: www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2006/inic/inic/07/INIC0000338ok.pdf

Barbosa, E. M. C. (2009). *Materiais mistos nanoestruturas baseados em argilas bentonita e cobalto coloidal*. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Centro-Oeste, Unicentro – PR.. Guarapuava – Paraná.

Carapeto, Cristina (sem ano). *Pesticidas*. Acesso em 19 de Setembro de 2012 em: <http://www.antoniofonseca.com/Unidades%20Curriculares/2Ano/Poluicao/1%20Licoes/13%20%2014%20%2015/Pesticidas.pdf>. 2. Universidade Aberta-Lisboa.

Coutinho, C. F. B et al., (2005). *Pesticidas: Mecanismo de acção, degradação e toxidez*. Instituto de Química de São Carlos (IQSC), São Carlos-SP. Acesso em 15 Setembro de 2012 em: <http://www.emglab.com.br/html/organofosforados.html>.

Cuambe, (2011). *Intercalação de Insecticidas insecticidas fenitrotião, malatião e pirímifos metílico em argila betonite de Boane*. Trabalho de Licenciatura. UEM – Moçambique.

Da Silva, (2010). *Desenvolvimento do processo de obtenção da bentonita organofílica de Moçambique: síntese e caracterização*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina – Brasil.

De Almeida, (2010). *Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poli(l-lactídeo) e nanopartículas de argila sódica, argilas organofílicas e óxidos de sílica*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

De Paiva, L. B.; Morales, A. R.; Díaz, F. R. V. (2008). *Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização*. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, USP - São Paulo.

Foletto, E. L.; Volzone, C.; Morgado, F.; Porto, L. M (2000). Modificação estrutural de bentonitas e sua utilização como agente descorante [CD ROM]. *IV Colóquio Latino-americano de Fractura y Fatiga, Neuquén*, 1081-1086. Argentina

Gonzaga, A. C.; De Sousa, B. V.; Santana, L. N. L. e Rodrigues, M. G. F. *Preparação de argila organofílica para uso como carga nanométrica*. Universidade Federal de Campina Grande. Brasil

Júnior, W. M. C. (2007). *Avaliação da reutilização da argila bentonítica na purificação do biodiesel*. Projecto Final do Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Brasil

Lopes, Paulo Henriques (sem ano). *Agrotóxicos: tipos, estruturas, persistências e monitoramento*.

Macereque, (2001). *Activação da bentonite de Boane como corpo adsortivo para o branqueamento de óleos vegetais*. Trabalho de Licenciatura. UEM – Moçambique

Massinga Jr, P. H.; Focke, W. W.; de Vaal, P. L.; Atanasova, M. (2010). *Alkyl Ammonium Intercalation of Mozambican Bentonite*. *Applied Clay Science*, **49** (3): 142-148.

Misau – Programa Nacional de Controlo da Malária (PNCM). *Manual de Pulverização Intra-Domiciliária (PIDOM)*. Setembro 2005.

Monteiro, Leonel (2008). *Optimização das Condições de Extração da bentonite de Boane*. Trabalho de Licenciatura. UEM - Moçambique

Silva, A. R. V. e Ferreira, H. C. (2008). Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. [Versão electrónica]. *Revista Electrónica de Materiais e Processos*, **3** (2): 27-28

Silva, (2011). *Caracterização reológica da argila bentonítica derivada do intemperismo de basaltos – Formação Mosquito, Bacia do Parnaíba, sul do Maranhão*. Relatório Técnico – Científico. Universidade Federal de Pará – Brasil.

Taffarel, S. R.; Gomes, C. S. e Rubio, J. (2010). *Remoção de surfactantes aniônicos de soluções aquosas por organo-zeólita*. Departamento de Engenharia de Minas. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Brasil

Teixeira-Neto, e Teixeira-Neto, (2009). *Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado*. Centro de Ciências Naturais e Humanas. Universidade Federal do ABC. Santo André – SP, Brasil.

Unicef Mozambique (2010). *Sobrevivência da criança. A principal causa da mortalidade infantil*. Disponível em: www.unicef.org/mozambique/pt/child_survival_3141.html