

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**Instituto de Química**

**Programa de Pós - Graduação em Química**

**Xerogéis de mesotriona: síntese, caracterização e sorção em solo.**

**Letícia Gomes de Ávila**

**Dissertação para obtenção do título de Mestre em Química**

**Porto Alegre**

**Agosto 2008**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Xerogéis de mesotriona: síntese, caracterização e sorção em solo.**

Letícia Gomes de Ávila.

Dissertação apresentada como requisito parcial  
para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador:  
Profa. Dr. Deborah Pinheiro Dick

Porto Alegre, agosto de 2008.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre (agosto de 2006) e (agosto de 2008), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Deborah Pinheiro Dick. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

**Comissão Examinadora:**

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos

Profa. Dr. Maria do Carmo Ruaro Peralba

Prof. Dr. Ribas Vidal

Profa. Dr. Deborah Pinheiro Dick

Orientador

Letícia Gomes de Ávila

Mestranda

## **Agradecimentos**

À Prof<sup>a</sup> Deborah Pinheiro Dick pela confiança, dedicação, amizade e orientação durante o trabalho;

Aos professores João Henrique Zimnoch dos Santos, Maria do Carmo Ruaro Peralba, Ribas Vidal pela participação na banca examinadora;

À Prof<sup>a</sup> Claudia Alcaraz Zini pelas contribuições no exame de qualificação;

À Prof<sup>a</sup> Adriana Raffin Pohlmann pela importante colaboração no decorrer desse trabalho;

À Prof<sup>a</sup> Maria do Carmo Ruaro Peralba pelo auxílio nas análises cromatográficas;

Ao Prof. Roberto Souza por possibilitar as análises de DSC em equipamento sob sua coordenação;

Ao Prof. Cimélio Bayer por possibilitar as análises cromatográficas em seu laboratório;

Ao Prof João Henrique Zimnoch dos Santos por possibilitar a realização das análises de área superficial específica em seu laboratório;

À Simone Benvenuti Leite pelo auxílio e dedicação durante a realização dos experimentos de sorção;

À Capes pela bolsa de mestrado;

Aos amigos e colegas de laboratório K-104 pelas horas de convívio, pela amizade e toda ajuda prestada;

Às queridas amigas Aline Dressler e Caroline Guterres pela amizade durante todo o mestrado;

E principalmente a minha família pelo apoio incondicional e carinho em todos os momentos.

## Sumário Geral

Agradecimentos .....	iv
Sumário Geral.....	v
Sumário de Figuras.....	vii
Sumário de Tabelas .....	ix
Sumário de Abreviaturas.....	x
Resumo .....	xi
Abstract.....	xii
1. Introdução.....	1
2.Revisão Bibliográfica .....	2
2.1 Controle de plantas daninhas .....	2
2.2 Destino dos herbicidas no ambiente.....	2
2.2.1 Sorção do herbicida no solo.....	3
2.2.2 Resíduo-ligado .....	4
2.3 Mesotriona .....	4
2.3.1 Atuação do herbicida na planta e sorção em solo .....	5
2.3.2 Toxicidade do herbicida mesotriona e seus produtos de degradação.....	6
2.4. Atrazina.....	6
2.4.1 Atuação da atrazina na planta e sorção no solo .....	7
2.4.2 Toxicidade do herbicida atrazina e seus produtos de degradação.....	8
2.5 Formulações de liberação controlada sintetizadas pelo método sol-gel.....	9
2.5.1 Método sol – gel.....	9
2.6 Formulações de herbicidas de liberação controlada.....	10
3. Parte Experimental .....	12
3.1. Herbicidas utilizados .....	12
3.1.1.Mesotriona .....	12
3.1.2.Atrazina .....	12
3.2 Síntese dos xerogéis pelo método Sol Gel.....	12
3.3 Caracterização dos xerogéis e do produto comercial .....	13
3.3.1 Análise Elementar e determinação do teor de herbicida nos xerogéis. ....	13
3.3.2 Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio .....	14
3.3.3 Calorimetria Diferencial de Varredura - DSC .....	14
3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	14

3.3.5 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) .....	14
3.3.6 Liberação de MES das formulações em meio aquoso.....	15
3.3 Isoterma de sorção da MES em solo .....	16
3.4 Isoterma de sorção da ATZ em solo.....	17
4. Resultados e Discussão .....	19
4.1 Caracterização dos xerogéis e do produto comercial de mesotriona.....	19
4.1.1 Concentração do herbicida no xerogel e rendimento das sínteses. ....	19
4.1.2 Análise Térmica dos xerogéis. ....	20
4.1.3 Morfologia dos xerogéis determinada por microscopia eletrônica de varredura. ....	24
4.1.4 Área superficial específica.....	26
4.1.5 Espectroscopia de infravermelho .....	27
4.1.6 Liberação de MES das formulações em Meio Aquoso.....	31
4.2 Isotermas de sorção da MES em solo.....	32
4.3 Isotermas de sorção da ATZ em solo .....	40
5. Conclusões.....	46
6.Referências Bibliográficas .....	47

## Sumário de Figuras

<b>Figura 1:</b> Estrutura química da mesotriona.....	5
<b>Figura 2:</b> Estrutura química da atrazina .....	7
<b>Figura 3:</b> Termograma da amostra de MES <sub>P.A.</sub> .....	21
<b>Figura 4:</b> Termograma da amostra de MES <sub>Callisto</sub> .....	22
<b>Figura 5:</b> Termogramas dos xerogéis de mesotriona. ....	23
<b>Figura 6:</b> Relação entre $\Delta H_{\text{fusão}}$ e massa de MES ( $m_{\text{MES}}$ ) contida no xerogéis.....	24
<b>Figura 7:</b> Micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (barra = 5 $\mu\text{m}$ ) das amostras de (a) xerogel puro, (b) SGMES150, (c) SGMES300, (d) SGMES500, (e) SGMES750 e (f) MES <sub>Callisto</sub> .....	25
<b>Figura 8:</b> Espectro de EDS do ponto em destaque da amostra SGMES750. ....	26
<b>Figura 9:</b> Espectro de EDS do ponto em destaque da amostra SGMES750. ....	26
<b>Figura 10:</b> Espectro de FTIR da amostra de MES <sub>Callisto</sub> .....	28
<b>Figura 11:</b> Espectro de FTIR da amostra de xerogel puro. ....	29
<b>Figura 12:</b> Espectros de FTIR das quatro formulações (SGMES).....	30
<b>Figura 13:</b> Proporção de MES liberada (MES) em função do tempo.....	31
<b>Figura 14:</b> Isoterma de sorção de MES na forma SGMES150 em Latossolo Bruno. ...	33
<b>Figura 15:</b> Isoterma de sorção da MES <sub>Callisto</sub> em Latossolo Bruno. ....	33
<b>Figura 16:</b> Isoterma de sorção da MES na forma SGMES500 em Latossolo Bruno. ...	34
<b>Figura 17:</b> Isoterma de sorção da MES na forma SGMES150 em Latossolo Vermelho Amarelo. ....	36
<b>Figura 18:</b> Isoterma de sorção da MES <sub>Callisto</sub> em Latossolo Vermelho Amarelo .....	36
<b>Figura 19:</b> Isoterma de sorção da MES na forma SGMES500 em Latossolo Vermelho Amarelo .....	37
<b>Figura 20:</b> Isoterma de sorção da MES na forma SGMES150 em Latossolo Vermelho .....	37
<b>Figura 21:</b> Isoterma de sorção da MES <sub>Callisto</sub> em Latossolo Vermelho .....	38
<b>Figura 22:</b> Isoterma de sorção da MES na forma SGMES500 em Latossolo Vermelho .....	38
<b>Figura 23:</b> Isoterma de sorção da ATZ na forma SGMES150 em Latossolo Bruno ....	41
<b>Figura 24:</b> Isoterma de sorção da ATZ na forma ATZGRAN em Latossolo Bruno.....	42
<b>Figura 25:</b> Isoterma de sorção da ATZ na forma SGATZ150 em Latossolo Vermelho Amarelo .....	42

<b>Figura 26:</b> Isoterma de sorção da ATZ na forma ATZGRAN em Latossolo Vermelho Amarelo .....	43
<b>Figura 27:</b> Isoterma de sorção da ATZ na forma SGATZ150 em Latossolo Vermelho .....	43
<b>Figura 28:</b> Isoterma de sorção da ATZ na forma ATZGRAN em Latossolo Vermelho .....	44

## Sumário de Tabelas

<b>Tabela 1:</b> Propriedades físico-químicas do herbicida MES.....	5
<b>Tabela 2:</b> Propriedades físico-químicas do herbicida ATZ :.....	7
<b>Tabela 3:</b> Características dos solos utilizados no experimento de sorção .....	16
<b>Tabela 4:</b> Teores de C e de N (experimentais e teóricos), concentração de MES ( $\text{mg g}^{-1} \text{SiO}_2$ ) nas formulações sintetizadas e no produto comercial, e rendimento (R) das sínteses. ....	19
<b>Tabela 5:</b> $\Delta H_{\text{fusão}}$ ( $\text{cal.g}^{-1}\text{MES}$ ) dos xerogéis e das amostras comerciais de MES .....	22
<b>Tabela 6:</b> Área superficial específica ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) dos xerogéis. ....	27
<b>Tabela 7:</b> Coeficiente de distribuição $K_d$ e normalização do $K_d$ em função do carbono orgânico ( $K_{oc}$ ) de Latossolo Bruno, Latossolo Vermelho e Latossolo Vermelho Amarelo para mesotriona nas formas SGMES150, MES <sub>Callisto</sub> e SGMES500.....	35
<b>Tabela 8:</b> Coeficiente de distribuição $K_d$ e normalização do $K_d$ em função do carbono orgânico ( $K_{oc}$ ) de Latossolo Bruno, Latossolo Vermelho e Latossolo Vermelho Amarelo para atrazina nas formas SGATZ150 e ATZGRAN .....	44

## Sumário de Abreviaturas

MES – mesotriona

ATZ – atrazina

$K_d$  – coeficiente de distribuição

$Q_s$  – quantidade sorvida

$C_e$  – concentração de equilíbrio

$K_{oc}$  – coeficiente de partição de carbono orgânico

TEOS – tetraetil – *orto* – silicato

NaF – fluoreto de sódio

SGMES – xerogel de mesotriona

SGATZ – xerogel de atrazina

DSC – calorimetria diferencial de varredura

MEV – microscopia eletrônica de varredura

FTIR – espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

## Resumo

A mesotriona (MES) e a atrazina (ATZ) são herbicidas utilizados nas culturas de milho e cana-de-açúcar, as quais, juntamente com a soja, são as culturas mais produtivas no Brasil. A aplicação do herbicida associado a sistemas carreadores pode representar uma alternativa para mitigar o impacto ambiental causado pela intensa utilização de xenobióticos na agricultura brasileira. Visando avaliar a viabilidade de utilização destes sistemas associados, foram sintetizados pelo método sol-gel (SG) quatro formulações (SGMES) contendo diferentes teores de mesotriona (MES). Foi utilizado TEOS (tetraetil-orto-silicato) como precursor e NaF como catalisador. As formulações foram caracterizadas por análise elementar, análise térmica (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio e espectroscopia de infravermelho (FTIR). Para fins de comparação foram analisadas amostras de xerogel puro (SG), de MES na forma pura (MES<sub>P.A.</sub>) e de MES na forma comercial (MES<sub>Callisto</sub>). A liberação de MES nas formulações e no produto comercial em meio aquoso de CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol.L<sup>-1</sup> foi quantificada por espectroscopia de UV-VIS em função do tempo. Realizaram-se isotermas de sorção de MES e de ATZ contida nas formulações e nas respectivas formas comerciais em três solos representativos da área agrícola brasileira. Os rendimentos obtidos nos xerogéis de MES variaram de 40 a 80% e decresceram com o aumento da proporção de MES adicionada à síntese. O herbicida não apresentou ligação química com a sílica, e quanto menor a sua concentração, maior o seu grau de dispersão na matriz e, portanto, menor a organização do material e maior a área superficial específica. A liberação do herbicida a partir das formulações foi mais rápida do que na forma comercial, devido a maior disponibilidade do herbicida na forma de xerogel do que na forma comercial. A MES na forma comercial apresentou maior afinidade pelo solo do que na forma de xerogel, conforme indicaram os índices K<sub>d</sub> obtidos a partir das isotermas. O herbicida ATZ apresentou comportamento sortivo semelhante ao da MES, indicando que, de uma forma geral, os herbicidas na forma de xerogel são menos retidos pelo solo do que as respectivas formas comerciais.

## Abstract

Mesotrione (MES) and atrazine (ATZ) are herbicides used on corn and sugar cane plantations, which, along with soybean, are the most productive crops in Brazil. The application of herbicide systems associated with carriers may represent an alternative to mitigate the environmental impact caused by the intense use of xenobiotics in Brazilian agriculture. To evaluate the viability of the use of these associated systems, four formulations (SGMES) containing different concentrations of mesotrione (MES) were synthesized by the sol – gel method. It was used TEOS (tetraetil-ortho-silicate) as a precursor and NaF as a catalyst. The formulations were characterized by elemental analysis, thermal analysis (DSC), scanning electron microscopy (SEM), N<sub>2</sub> adsorption and desorption isotherms and infrared spectroscopy (FTIR). For comparison purposes, samples of pure xerogel (SG), pure mesotrione (MES<sub>P.A.</sub>) and of commercial mesotrione (MES<sub>Callisto</sub>) were analyzed. The release of MES from the formulations and from the commercial product in CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol.L<sup>-1</sup> medium was quantified by UV/vis spectroscopy against time. Sorption isotherms of MES and ATZ contained in the xerogels and in commercial products were determined on three types of soil representative of the Brazilian agricultural area. The MES yields in xerogels varied between 40 and 80 %, and decreased with the increase of MES proportion added to the synthesis. The herbicide was physically bound to the sílica, and its dispersion on the matrix increased with the decrease of its concentration. Therefore, its organization diminished and the specific superficial area increased in the same order.

The herbicide release from formulations was faster than from the commercial form, due to its greater availability in xerogel, compared to the commercial product. Commercial MES showed greater affinity for the soil than in the xerogel form, as evidenced by the K<sub>d</sub> indexes calculated from the isotherms. The herbicide ATZ presented similar sorptive behavior as that of MES, indicating that, in general, the herbicides as xerogel are less retained by soils than its respective commercial forms.

# 1. Introdução

O milho é uma das principais culturas da agricultura brasileira, tanto no aspecto quantitativo, quanto no que diz respeito à sua importância estratégica por ser a base da alimentação animal e, conseqüentemente, humana. No manejo das plantas daninhas na cultura de milho, o controle químico é o mais utilizado atualmente e apresenta características positivas, pela ação rápida e eficaz no controle de ampla gama de espécies.<sup>1</sup>

Dentre os herbicidas registrados para a cultura do milho destacam-se a atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina) e a mesotriona 2-[4-(metilsulfonil)-2-nitrobenzoil]-1,3-ciclohexanodiona. A atrazina (ATZ) atua por inibição da fotossíntese, em particular ao nível do fotossistema II<sup>2</sup>, podendo ser aplicado em pré e pós-emergência<sup>1</sup>. A mesotriona (MES) é um herbicida aplicado em pós-emergência e o modo de ação do mesmo consiste na inibição da biossíntese de carotenóides através da interferência na atividade da enzima HPPD (4-hidroxifenil-piruvato-dioxigenase) nos cloroplastos<sup>3;4</sup>.

Após aplicação na lavoura, podem ocorrer interações entre o herbicida e grupos químicos presentes na matriz solo, fazendo com que o herbicida permaneça no ambiente complexado ao solo, contaminando o meio e afetando sua eficácia no controle das plantas espontâneas, pois somente parte do ativo adicionado fica disponível para combater as invasoras<sup>5</sup>. Portanto, a aplicação de herbicidas associados a sistemas carreadores de liberação controlada pode representar uma alternativa para mitigar o impacto ambiental causado pela intensa utilização dos mesmos na agricultura brasileira, na medida em que a interação entre a matriz do solo e herbicida é diminuída.

Conhecendo-se as principais características químicas do solo que afetam a dinâmica deste herbicida neste meio, podem-se estabelecer alternativas para diminuir sua interação com o solo, aumentando seu efeito pesticida e contribuindo para sua degradação.

Os objetivos gerais deste trabalho são avaliar as características químicas e morfológicas de formulações de MES sintetizadas pelo método sol-gel, bem como estudar a forma de liberação do princípio ativo e investigar o comportamento sortivo dos herbicidas MES e ATZ em formulações sintetizadas pelo mesmo método.

---

<sup>1</sup> Pré emergência: aplicado após o plantio do milho, antes da emergência da cultura e das plantas daninhas. Pós emergência: aplicação após a emergência de plantas daninhas e antes que essas interfiram no desenvolvimento da cultura.

## **2.Revisão Bibliográfica**

### **2.1 Controle de plantas daninhas**

O controle das plantas daninhas é uma necessidade de ordem econômica nacional, pois a redução na produção das culturas no Brasil causada pela ação das mesmas é da ordem de 20 a 30%, podendo chegar até 90% em casos extremos. Para minimizar essas perdas, em geral se utiliza o controle químico no manejo das plantas daninhas<sup>1</sup>. No caso específico da cultura do milho, a redução do rendimento pode alcançar até 70% da produtividade potencial, variando em função da espécie e do grau de infestação das plantas daninhas, do tipo de solo, das condições climáticas presentes no período, bem como o espaçamento, variedade e estágio fenológico<sup>II</sup> da cultura em relação à convivência das plantas daninhas<sup>6</sup>.

O Brasil destaca-se como um dos maiores consumidores mundiais de pesticidas, destacando-se soja, cana-de-açúcar, algodão, milho e arroz, como as principais culturas responsáveis pelo elevado consumo. Do total de pesticidas, os herbicidas são os mais utilizados em todo o mundo, tanto em volume como em área tratada<sup>7</sup>. Os herbicidas são substâncias químicas produzidas com a finalidade de controlar plantas espontâneas que se desenvolvem concomitantemente com as culturas.

### **2.2 Destino dos herbicidas no ambiente**

Uma vez aplicado nas culturas e após ter realizado sua função, o herbicida pode permanecer no ambiente por um longo tempo<sup>8</sup>. Dependendo das características do herbicida e do meio, este pode ser transportado no perfil do solo atingindo o lençol freático, contaminando rios, lagos e fontes de águas que são utilizadas no consumo humano<sup>9;10;11</sup>. A persistência e/ou transporte do herbicida envolve mecanismos como degradação, volatilização, lixiviação, escoamento superficial e sorção no solo ou a resíduos vegetais<sup>12;13</sup>.

A recomendação da dose de aplicação de um herbicida é geralmente feita baseando-se no teor de matéria orgânica do solo, que é o seu principal sorvente no solo. Quanto maior o teor de matéria orgânica maior a retenção do herbicida pelo solo e, portanto maior será a dose recomendada para que seja atingido o efeito biocida almejado<sup>14</sup>. A forma sorvida destes

---

<sup>II</sup> Estádio fenológico: subdivisões das fases de crescimento da planta que detalham mais claramente as etapas de desenvolvimento.

compostos pode ser posteriormente liberada para a solução do solo, gerando contaminação ambiental.

O comportamento de um herbicida no solo é influenciado pelas suas características físico-químicas, tais como: solubilidade em água, pressão de vapor, coeficiente de partição octanol-água, constante de equilíbrio de ionização ácida ou básica, constante de Henry, reatividade ou meia vida. A meia vida do herbicida, obtida em condições de campo, pode apresentar resultados variáveis devido às diferentes condições experimentais tais como, tipo de solo, teor de matéria orgânica, modo de aplicação, teor de água no solo e temperatura <sup>15</sup>.

### **2.2.1 Sorção do herbicida no solo**

O termo sorção representa a retenção de um soluto (íon ou molécula) pela matriz do solo, sem indicar a extensão e o tipo do mecanismo envolvido<sup>16</sup>. O processo de sorção de um herbicida pode ser caracterizado quantitativamente pelo coeficiente de distribuição ( $K_d$ ). O  $K_d$  é obtido a partir da relação linear entre a quantidade sorvida por massa de solo ( $Q_s$ ) e a concentração na solução de equilíbrio ( $C_e$ )<sup>17</sup>. Os valores de  $K_d$  podem sofrer variações devido a diferenças no teor de carbono orgânico do solo. Essa influência pode ser diminuída dividindo-se o  $K_d$  pelo teor de carbono orgânico do solo, obtendo-se o coeficiente de partição de carbono orgânico ( $K_{oc}$ ). A variação do  $K_{oc}$  pode ser atribuída a diferenças na composição da matéria orgânica e mineralogia do solo, entre outras variáveis.

A sorção pode retardar ou impedir o movimento das moléculas no solo, afetando os processos de transformação e transporte, a eficiência agrônômica dos pesticidas, levando a contaminação do ambiente.<sup>18,19</sup>

Os principais fatores determinantes na sorção do herbicida no solo são, o teor de matéria orgânica e a solubilidade em água do composto orgânico. A força de interação entre a matéria orgânica e o pesticida afeta a persistência do mesmo no solo. Herbicidas fortemente sorvidos às partículas do solo são geralmente mais persistentes do que aqueles que apresentam menor afinidade e, por isso, oferecem maior risco ao ambiente a longo prazo. Herbicidas com baixo coeficiente de sorção apresentam baixa persistência no solo, e oferecem maior potencial de risco a curto prazo, pois podem ser facilmente lixiviados da camada arável do solo, atingindo lençóis freático e aquíferos, comprometendo a qualidade dos reservatórios de água<sup>20</sup>.

### 2.2.2 Resíduo-ligado

Resíduo-ligado é definido como compostos que persistem no solo, planta ou animal, na forma de molécula original ou de seus metabólitos, após extrações que não alterem significativamente a natureza da molécula nem a estrutura da matriz.<sup>20</sup>

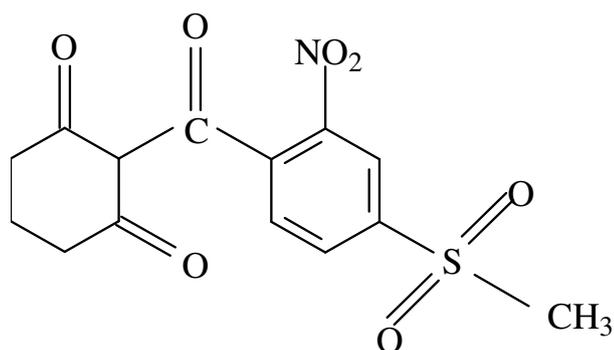
A formação de resíduo-ligado é um importante mecanismo de dissipação de herbicidas no ambiente, pois nesta forma, a substância encontra-se imobilizada e inacessível às reações. Em alguns casos, parte dessa fração ligada do herbicida pode retornar à solução do solo, sendo esse processo conhecido como remobilização<sup>13</sup>. O resíduo-ligado também influencia diretamente a transformação microbiana dos herbicidas, diminuindo a disponibilidade das moléculas aos microrganismos<sup>21</sup>.

Após sua aplicação no ambiente as moléculas podem ser rapidamente dissipadas, sendo transformadas em metabólitos ou apresentar rápida cinética de formação de resíduo-ligado. Entretanto, tais metabólitos podem ser tão ou mais tóxicos que a própria molécula original.

Em geral, uma fração significativa das moléculas de herbicidas aplicada na agricultura permanece no solo como resíduo-ligado, sendo que a matéria orgânica é a principal responsável pela formação desses resíduos<sup>22</sup>. Além da ligação química, os herbicidas são fortemente retidos pelas frações húmicas por um processo que envolve sorção às superfícies externas e penetração nos vazios internos das substâncias húmicas e/ou dos microagregados argilo-húmicos com arranjo estrutural tipo peneira<sup>23</sup>.

### 2.3 Mesotriona

A mesotriona 2-[4-(metilsulfonil)-2-nitrobenzoil]-1,3-ciclohexanodiona (Figura 1) pertence ao grupo químico das tricetonas. Esta substância é relativamente nova no mercado, lançada em 2002, classificada como herbicida seletivo com aplicação em pós-emergência para o controle de folhas largas anuais e gramíneas na cultura do milho<sup>3; 24</sup>. A MES foi descoberta através do isolamento de um aleloquímico (*leptospermona*) secretado pela planta da espécie *Callistemon citrinus* que foi utilizado como modelo para produção sintética do herbicida.<sup>25; 26;</sup>  
27.



**Figura 1:** Estrutura química da mesotriona.

Na Tabela 1 constam as principais propriedades físico-químicas do herbicida MES.

**Tabela 1:** Propriedades físico-químicas do herbicida MES <sup>27</sup>.

Nome	MM <sup>1</sup>	Solub. (H <sub>2</sub> O) <sup>2</sup>	pK <sub>a</sub> <sup>3</sup>	Kow <sup>4</sup>
Comum	(g.mol <sup>-1</sup> )	a 20-25 °C (mg.L <sup>-1</sup> )	a 21°C	
Mesotriona	339,30	160	3,1	1,3

(1) massa molar; (2) solubilidade em água; (3) constante de dissociação; (4) coeficiente de partição octanol:água.

Devido a este ser um herbicida novo no mercado, existem poucas informações sobre suas características físico-químicas, mecanismos de dissipação no ambiente, toxicidade e contaminação ambiental.

### 2.3.1 Atuação do herbicida na planta e sorção em solo

O mecanismo de ação do herbicida mesotriona consiste na inibição da biossíntese de carotenóides através da interferência na atividade da enzima HPPD (4-hidroxifenil-piruvato-dioxigenase) nos cloroplastos, com posterior geração de estresse oxidativo, que destrói as membranas das células, levando assim as plantas à morte. Os sintomas fitotóxicos observados envolvem o branqueamento das plantas sensíveis com posterior necrose e morte dos tecidos vegetais em cerca de 1 a 2 semanas. O milho é tolerante a mesotriona devido à sua capacidade de metabolizar rapidamente o herbicida, produzindo metabólitos sem atividade tóxica, o que

não ocorre nas plantas daninhas. A absorção do herbicida ocorre tanto nas raízes quanto nas folhas e ramos.<sup>4</sup>

A MES é um ácido fraco, quanto menor o pH do solo em relação ao pKa do herbicida, maior a tendência do mesmo estar na forma molecular e maior possibilidade de sorção no solo. Segundo estudos anteriores, a sorção da MES está relacionada ao pH do solo e ao teor de matéria orgânica.<sup>28;29</sup>

### **2.3.2 Toxicidade do herbicida mesotriona e seus produtos de degradação**

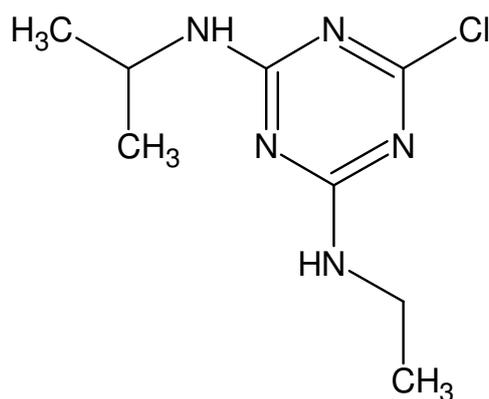
A MES é um composto medianamente tóxico para o ser humano e perigoso ao meio ambiente, apresentando risco baixo a moderado para animais e não apresenta potencial carcinogênico.<sup>30;31</sup>

A degradação da MES está relacionada à sorção ao solo, que é dependente do pH e do teor de matéria orgânica do solo. Sendo o pH o fator que mais influencia a degradação do herbicida. Os metabólitos da MES encontrados foram AMBA (ácido 2-amino-4-metil sulfonil benzóico) e MNBA (ácido 4- metil sulfonil - 2- nitrobenzóico). Não existem estudos relativos a toxicidade dos metabólitos.

### **2.4. Atrazina**

A atrazina foi introduzida na agricultura na década de 50 e pode ser considerada como um dos herbicidas mais utilizados no mundo: 70.000 a 90.000 toneladas anuais<sup>32;33</sup>. O tempo de meia vida da atrazina pode variar de 2 meses a 6 anos, dependendo das condições do meio. Este herbicida apresenta vários metabólitos, que possuem diferentes graus de toxidez e tempo de meia vida, sendo os mais comuns a hidroxiatrazina e a dietilatrazina.<sup>34</sup>

A atrazina pertence à classe das triazinas, composta de derivados nitrogenados heterocíclicos. As triazinas possuem um anel composto de átomos de nitrogênio e carbono e em sua maioria são compostos simétricos (s-triazinas) (Figura 2).



**Figura 2:** Estrutura química da atrazina

Atrazina é o nome comum para 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina ( $C_8H_{14}ClN_5$ ). Comercialmente está disponível na forma de suspensão concentrada de  $500 \text{ g L}^{-1}$  (50% m/v atrazina + 50% m/v de ingredientes inertes) ou na forma de grânulos dispersáveis em água com  $880 \text{ g ATZ kg}^{-1}$  (88% m/m de atrazina + 12% m/m de inertes). Na Tabela 2 constam as principais propriedades físico-químicas do herbicida ATZ.

**Tabela 2:** Propriedades físico-químicas do herbicida ATZ <sup>35;36</sup>.

Nome Comum	MM <sup>1</sup> ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Solub. ( $\text{H}_2\text{O}$ ) <sup>2</sup> a 20-25 °C ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Pressão de vapor a 20 °C (mm Hg)	pK <sub>a</sub> <sup>3</sup> a 21°C	Kow <sup>4</sup>
Atrazina	215,69	33	$2,9 \cdot 10^{-7}$	1,7	481

(1) massa molar; (2) solubilidade em água; (3) constante de dissociação; (4) coeficiente de partição octanol:água.

#### 2.4.1 Atuação da atrazina na planta e sorção no solo

A ATZ é altamente seletiva às culturas de milho e cana-de-açúcar em qualquer estágio de desenvolvimento. O ingrediente ativo da ATZ aplicado em pré-emergência é absorvido pelas plantas através das raízes (após germinação) e se transloca via xilema até as folhas (cloroplasto das folhas) onde provoca a inibição da fotossíntese, cujos sintomas se manifestam pela clorose, necrose e morte das invasoras. Quando o produto é aplicado na pós-emergência das invasoras, é absorvido através das folhas, onde penetra rapidamente nos cloroplastos e neste caso atua por contato e não sofre nenhuma movimentação <sup>37</sup>.

A contribuição da matéria orgânica do solo no processo de sorção da ATZ foi verificada por vários autores tanto em solos de regiões temperadas como de regiões tropicais<sup>38;39;40;41</sup>, onde correlações significativas foram obtidas entre a quantidade de ATZ sorvida e o teor de matéria orgânica do solo.

A sorção da ATZ pela matéria orgânica é atribuída a reações de transferência de elétrons, transferência de prótons, ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas<sup>42;43</sup>. No entanto, estes resultados foram baseados em ácidos húmicos, que não representam necessariamente a matéria orgânica total<sup>44</sup>.

A obtenção de valores de índice  $K_{oc}$  diferenciados indica que não apenas o teor de matéria orgânica é importante na sorção de atrazina, mas também sua composição química e as condições de aeração e pH do solo<sup>45</sup>.

#### **2.4.2 Toxicidade do herbicida atrazina e seus produtos de degradação**

A classificação quanto ao potencial de periculosidade ambiental da ATZ baseia-se nos parâmetros bioacumulação, persistência, transporte, toxicidade a diversos organismos, potencial mutagênico, teratogênico e carcinogênico<sup>46</sup>. A ATZ encontra-se na classe toxicológica III, classificada como produto perigoso. Estes produtos são altamente tóxicos a organismos aquáticos (algas), altamente persistentes no meio ambiente e altamente irritantes oculares para mamíferos.<sup>37</sup>

O principal produto de degradação da atrazina é dietilatrazina (DEA) sendo sua toxidez similar a da ATZ para animais e humanos<sup>47</sup>. A hidroxiatrazina (HYA) é um metabólito não tóxico da ATZ e altas quantidades desse resíduo podem ser sorvidas nas superfícies sólidas do solo<sup>48</sup>. Algumas evidências toxicológicas indicam que somente os metabólitos clorados DEA e DDA (dialquilatrazina), em adição a ATZ, apresentam risco à saúde humana<sup>49</sup>.

Nos solos com alto teor de matéria orgânica, a biodegradação da ATZ foi limitada pelos mecanismos de sorção. A metabolização da atrazina em hidroxiatrazina (HYA), seu principal metabólito<sup>48</sup>, ocorre principalmente via hidrólise química, e é catalisada pelos processos de sorção na matéria orgânica e por baixos valores de pH. A transferência de prótons entre a ATZ e as substâncias húmicas do solo podem contribuir na metabolização da ATZ em HYA e aumentar sua sorção, mostrando que a matéria orgânica pode atuar no retardamento da lixiviação da ATZ de diferentes maneiras.<sup>49</sup>

## **2.5 Formulações de liberação controlada sintetizadas pelo método sol-gel**

O desenvolvimento de sistemas de liberação controlada a partir de matrizes inertes é uma alternativa para aumentar a eficiência do princípio ativo e reduzir eventuais efeitos tóxicos, promovendo melhor disponibilidade e direcionamento da ação. Estes sistemas podem carrear substâncias biologicamente ativas, alterando a distribuição do ativo e aumentando sua ação biológica.<sup>50</sup>

O método sol-gel é uma técnica que oferece novas possibilidades de suportar compostos orgânicos permitindo a produção de formulações de liberação controlada do princípio ativo orgânico desejado<sup>51</sup>. Esse método envolve a formação de uma matriz inorgânica em condições brandas permitindo que moléculas sejam incorporadas no interior do gel<sup>52</sup>. As substâncias biologicamente ativas no gel ficam distribuídas nos poros da estrutura da sílica. Este material em formulações de liberação controlada de fármacos não causa reações adversas aos tecidos animais e pode ser degradado no corpo a  $\text{Si (OH)}_4$  e eliminado pelos rins<sup>53</sup>. No solo, o elemento silício encontra-se em abundância na forma de quartzo, portanto a adição de formulações sintetizadas pelo método sol-gel não acarreta nenhuma contaminação ambiental,

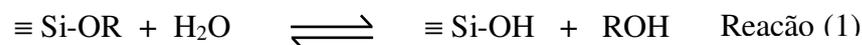
### **2.5.1 Método sol – gel**

O método sol-gel consiste na síntese de matrizes inorgânicas através do crescimento e agregação de partículas coloidais para formar um gel. O método ocorre através da formação de uma suspensão coloidal (sol) que através do processo de policondensação forma uma matriz sólida tridimensional (gel).

O termo sol é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) estável em um fluido, enquanto o termo gel pode ser visto como sendo um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios e que, após a evaporação do solvente, forma o produto final<sup>54</sup>.

Através da secagem do gel, por evaporação espontânea do solvente, obtém-se um material chamado xerogel. Quando o gel é seco sob condições críticas, obtém-se um aerogel. Xerogéis sob altas temperaturas produzem materiais cerâmicos e pós cerâmicos são formados por precipitação, pirólise e emulsão.

As reações químicas envolvidas no processo sol-gel, utilizando alcóxido de silício ( $\equiv\text{Si-OR}$ ) como precursor de sílica podem ser esquematizadas como segue:



Na reação 1, ocorre a hidrólise dos grupos Si-OR, com catálise ácida ou básica, levando à formação de grupos silanóis reativos (Si-OH). O mecanismo envolvido é do tipo substituição nucleofílica dos oxigênios da água no átomo de silício. As reações de condensação 2 e 3 envolvem a formação de grupos siloxanos (Si-O-Si), álcool e água. Na condensação são formadas, primeiramente, partículas coloidais dispersas na solução (sol). Na continuidade do processo são gerados polímeros (gel), onde a reação de polimerização forma uma rede sólida tridimensional. Após a polimerização do gel, a água e o álcool são evaporados da estrutura de rede causando gradual contração e uniforme quebra do gel.

O processo sol-gel tem sido muito utilizado como método de síntese de materiais carreadores, podendo ser realizado à temperatura ambiente, o qual permite o aprisionamento de moléculas orgânicas sem degradação térmica. O produto final é um xerogel de estrutura porosa e amorfa, contendo grupos metóxi e hidroxil reativos, que por sua vez podem reagir covalentemente a grupos inorgânicos ou orgânicos, ligando-se desta forma à rede de sílica. Os grupos orgânicos ligados à rede de óxidos por ligações químicas estáveis mudam a estrutura interna do xerogel por redução do grau de entrelaçamento. A quantidade de grupos silanol na superfície decresce modificando a reatividade química e elevando a hidrofobicidade<sup>55</sup>.

Na síntese de xerogéis para liberação controlada, a introdução do ativo é feita por adição ao sistema, antes da policondensação<sup>49</sup>, sendo que a solubilidade da substância de interesse no meio aquoso limita a quantidade que pode ser adicionada durante a fase sol<sup>56</sup>.

## 2.6 Formulações de herbicidas de liberação controlada

Estudos sobre síntese e caracterização de formulações de herbicidas de liberação controlada bem como de sua dinâmica no ambiente são, todavia incipientes.

A imobilização dos pesticidas 2,4-D e Diuron em superfície de sílica-gel empregando como precursor 3-trimetoxisililpropilamina se verificou pela reação covalente do pesticida com o grupo amina disponível do precursor<sup>57;58</sup>. Posteriormente foi verificado que o efeito tóxico aos microorganismos do diuron diminui quando o mesmo se encontra ancorado na sílica<sup>59</sup>.

Estudos comprovaram sucesso na imobilização do herbicida picloram na superfície de sílica-gel pré-funcionalizada, com decréscimo da toxicidade aos microorganismos e da velocidade de liberação em relação ao pesticida comercial.<sup>60</sup>

A recomendação da dose de aplicação de um herbicida é feita de modo que as perdas por processos dissipativos sejam supridas e o efeito biocida alcançado. Portanto, a aplicação de herbicidas associados a sistemas carreadores que sejam gradualmente absorvidos pela planta no intervalo de 24 horas sem que haja forte retenção pela matriz do solo, pode representar uma alternativa para a diminuição da dose recomendada, enquanto mantém efetiva a sua atividade biológica. Desta forma, pode-se reduzir a lixiviação do xenobiótico e seus metabólitos ao longo do perfil do solo, bem como as perdas por evaporação e fotólise.<sup>61;62</sup> Conseqüentemente, esta prática pode contribuir para a mitigação do impacto ambiental causado pela intensa utilização destes produtos na agricultura brasileira.

Recentemente foi realizado um estudo preliminar de caracterização de xerogéis do herbicida ATZ sintetizados pelo método sol-gel, obtendo-se quatro formulações contendo diferentes teores de ATZ<sup>63</sup>. Os xerogéis foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia de infravermelho (FTIR), análise térmica (DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para fins de comparação foram analisadas amostras de xerogel puro (SG), de ATZ<sub>P.A.</sub> (99% de princípio ativo, Milênia), ATZ granulada (Gesaprim GrDA Syngenta) e ATZ em pó seca a partir da suspensão comercial (Nortox 500 SC seca)<sup>63</sup>. Segundo este estudo, a ATZ nos xerogéis não apresentou ligação química com a matriz, estando dispersa fisicamente na mesma. Os mecanismos de difusão e de dissolução determinam a liberação de ATZ para o meio aquoso, sendo que o aumento da proporção ATZ: sílica diminuiu o grau de dispersão do herbicida na formulação. Com o decréscimo da dispersão e conseqüente aumento das partículas de ATZ nas formulações o mecanismo de dissolução torna-se gradualmente mais importante, ao lado da difusão, nos processos de liberação de ATZ.

### 3. Parte Experimental

#### 3.1. Herbicidas utilizados

##### 3.1.1. Mesotriona

- MES<sub>Callisto</sub>: mesotriona em fase sólida obtida pela secagem da solução de mesotriona comercial (nome comercial: Callisto - sintetizado e comercializado pela Syngenta) contendo 480 g.L<sup>-1</sup> de princípio ativo em suspensão, em estufa a vácuo e temperatura controlada na faixa de 20-25°C. A seguir, a substância foi triturada em almofariz de ágata para uniformizar o material.

- MES<sub>P.A.</sub>: mesotriona de alto teor de pureza (96,2 %) cedida pela Syngenta.

##### 3.1.2. Atrazina

- ATZGRAN: atrazina comercialmente disponível na forma de grânulos dispersíveis em água com 880 g ATZ.kg<sup>-1</sup> (88 % m/m de atrazina + 12 % m/m de inertes) - (nome comercial: Gesaprim GrDA sintetizado e comercializado pela Syngenta)

#### 3.2 Síntese dos xerogéis pelo método Sol Gel

A síntese dos xerogéis foi realizada segundo o método sol-gel<sup>64</sup>, adaptado às condições experimentais para mesotriona, empregando-se os seguintes reagentes: tetraetil-*orto*-silicato (TEOS) - (Acros Organics 98%); álcool etílico 99,8% (Nuclear - grau PA); fluoreto de sódio (NaF) - (Nuclear) e MES<sub>Callisto</sub>. Para a síntese, uma solução de catalisador foi preparada em um béquer de vidro adicionando-se 0,4 g de NaF e 2 mL de água deionizada sob agitação magnética até completa homogeneização.

O xerogel foi sintetizado em béquer de vidro onde adicionaram-se 5 mL de solução de TEOS 98% e 10 mL de álcool etílico 99,8%. O sistema foi sujeito à agitação magnética até completa homogeneização. O herbicida MES<sub>Callisto</sub> foi adicionado na forma sólida nesta etapa e o sistema mantido sob agitação. A fase sol pura (SG) ou misturada com MES<sub>Callisto</sub> foi adicionada gota a gota ao catalisador, mantido sob agitação até a formação do gel detectada visualmente pela gelificação do xerogel e impedimento da movimentação da barra magnética

utilizada na agitação magnética. Quanto maior a massa adicionada de herbicida, maior foi o tempo de agitação necessário para a gelificação, chegando até 5 horas nas formulações mais concentradas. Após a formação do gel, a agitação foi desativada e o solvente foi evaporado sob temperatura de 25°C e pressão atmosférica, em capela, até a obtenção do pó fino e livre de solvente (xerogel). Foram sintetizadas quatro formulações de MES que diferem quanto à massa (mg) de herbicida adicionada a cada unidade de síntese de xerogel: 150 mg de MES (SGMES150), 300 mg de MES (SGMES300), 500 mg de MES (SGMES500) e 750 mg de MES (SGMES750).

### 3.3 Caracterização dos xerogéis e do produto comercial

Além dos xerogéis de MES (SGMES), foram também caracterizadas amostras de xerogel sintetizado sem adição de herbicida (Xerogel puro), de MES<sub>Callisto</sub> e de MES<sub>P.A.</sub>. Previamente às análises, todas as amostras foram secas por 24 horas em estufa a vácuo e temperatura de 25 °C.

#### 3.3.1 Análise Elementar e determinação do teor de herbicida nos xerogéis.

A composição elementar das amostras foi determinada em duplicata, utilizando analisador elementar *Perkin Elmer 2400*. No cálculo da concentração de MES nas formulações e nas amostras comerciais considerou-se a proporção ponderal teórica de nitrogênio presente na mesotriona que é de 4,42%. A partir da proporção de nitrogênio determinada pela análise, calculou-se a proporção real de MES (MES<sub>F</sub>) nos xerogéis pela equação (1).

$$[\text{MES}_F] (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}) = \frac{(\text{N}\%) \times 1000}{4,42} \quad \text{Equação (1)}$$

onde [MES<sub>F</sub>] é a concentração de MES em mg.g<sup>-1</sup> e N % é o teor de nitrogênio na amostra determinado pela análise elementar.

O rendimento da reação (R) foi calculado relacionando-se a concentração de MES (MES<sub>F</sub>) determinada a partir da análise elementar com a concentração de MES (MES<sub>I</sub>) adicionada na síntese (equação (2)).

$$R (\%) = \frac{[\text{MES}_F] (\text{mg.g}^{-1})}{[\text{MES}_I] (\text{mg.g}^{-1})} \times 100 \quad \text{Equação (2)}$$

### 3.3.2 Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio

Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras foram realizadas em analisador de área superficial *Gemini 2375* (Micromeritics). Aproximadamente 150 mg de amostra foram tratadas sob vácuo ( $10^{-2}$  mbar) a  $60^\circ \text{C}$  por 24 h. As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram medidas a  $-196^\circ \text{C}$ . A partir da isoterma de adsorção obtiveram-se os valores de área superficial específica das amostras pelo método BET.

### 3.3.3 Calorimetria Diferencial de Varredura - DSC

A fim de investigar a organização da MES nos xerogéis<sup>65</sup> foram realizadas análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC), em duplicata, empregando-se uma taxa de aquecimento de  $10^\circ \text{min}^{-1}$ , na faixa de  $50^\circ \text{C}$  a  $200^\circ \text{C}$ , atmosfera de nitrogênio, em equipamento *Thermal Analysis 2100*, fabricado pela TA Instruments.

Os valores de entalpia de fusão ( $\Delta H$ ) obtidos dos termogramas foram corrigidos pelo teor de MES ( $[\text{MES}_F]$ ) em cada xerogel de acordo com a equação (3).

$$\Delta H_{\text{fusão}} (\text{cal.g}^{-1}\text{MES}) = \frac{\Delta H (\text{cal.g}^{-1})}{[\text{MES}_F] (\text{g MES.g}^{-1})} \quad \text{Equação (3)}$$

### 3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em equipamento *Jeol Scanning Microscope, JSM-5800* equipado com detector de energia dispersiva de raios-X (EDS), fixadas com fita de carbono de dupla face e recobertas com ouro através de técnicas convencionais de *sputtering*. As análises foram realizadas no Centro de Microscopia eletrônica da UFRGS, Porto Alegre, RS.

### 3.3.5 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Foram realizadas análises de espectroscopia de infravermelho com transformada de

Fourier (FTIR), em equipamento *FTLA 2000-100*, fabricado pela ABB, varrendo-se o espectro de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , 32 scans, empregando-se 1mg de amostra e 100mg de KBr. O KBr foi seco previamente à 105 °C durante 3 horas e resfriado em dessecador.

### 3.3.6 Liberação de MES das formulações em meio aquoso

Previamente aos testes de liberação, foi traçado um espectro de MES em meio de  $\text{CaCl}_2$   $10^{-2}$   $\text{mol L}^{-1}$  na concentração de 30  $\text{mg L}^{-1}$  na região de 200 a 800 nm, sendo determinada a absorvância máxima em torno de 258 nm. Os testes de liberação de MES das formulações e da MES comercial foram realizados em solução de  $\text{CaCl}_2$   $10^{-2}$   $\text{mol L}^{-1}$  para simular a força iônica do solo quantificando-se a mesotriona em solução pela medida da absorvância a 258 nm no equipamento *T80 + UV/Vis PG instruments*.

Para a curva padrão foram preparadas soluções aquosas ( $\text{CaCl}_2$   $10^{-2}$   $\text{mol L}^{-1}$ ) de MES de 0; 1; 3; 6; 9; 15; 18; 24 e 30  $\text{mg L}^{-1}$ . As soluções padrão foram preparadas por diluição de uma solução de 30  $\text{mg L}^{-1}$  de MES em  $\text{CaCl}_2$  0,01  $\text{mol L}^{-1}$ , preparada a partir da MES<sub>Callisto</sub>.

Os testes de liberação foram realizados em duplicata em frasco plástico escuro com tampa contendo 100 mL de solução de  $\text{CaCl}_2$  0,01  $\text{mol L}^{-1}$  e uma determinada massa de MES. A massa de xerogel empregada foi calculada considerando-se que a liberação total de MES não ultrapassasse 30  $\text{mg L}^{-1}$ , que representa a concentração máxima permitida no equipamento utilizado.

As suspensões foram agitadas em agitador horizontal durante 60 minutos à temperatura ambiente e alíquotas de 2 mL foram coletadas periodicamente neste intervalo para determinação da absorvância. As alíquotas foram filtradas previamente a análise, em membrana de celulose com poros de 0,45  $\mu\text{m}$ , para eliminação de partículas em suspensão. Após 1 hora, as medidas foram suspensas devido à estabilização da quantidade liberada. As coletas foram realizadas a cada 5 minutos nos primeiros 30 minutos, e a seguir a cada 30 minutos.

A proporção de MES liberada ( $\text{MES}_L$ ) foi calculada relacionando-se a quantidade liberada em um dado instante pela quantidade total contida na amostra em solução ( $m_{\text{MES}}$ ) (equação (4)).

$$\text{MES}_L (\%) = \frac{[\text{MES}] (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) \times V(\text{L})}{m_{\text{MES}} (\text{mg})} \times 100 \quad \text{Equação (4)}$$

Onde [MES] é a concentração de MES determinada pela curva padrão, e V é o volume da solução de análise (0,1 L).

### 3.3 Isoterma de sorção da MES em solo

A sorção da MES foi realizada em amostras de horizonte A de solos coletados sob campo nativo de um Latossolo Bruno da região de Vacaria (RS), Latossolo Vermelho em Augusto Pestana (RS) Latossolo Vermelho-Amarelo de Brasília (DF), cujas características químicas foram estudadas previamente<sup>66</sup> (Tabela 3).

**Tabela 3:** Características dos solos utilizados no experimento de sorção

Solo	Local de coleta	C (g.kg <sup>-1</sup> )	Argila (g.kg <sup>-1</sup> )	ASE (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sup>1</sup>
Latossolo Bruno	Vacaria - RS	35,1	524	63,6
Latossolo Vermelho Amarelo	Brasília - DF	26,2	633	33,5
Latossolo Vermelho	Santo Ângelo - RS	22,5	625	47,3

(1) ASE = área superficial específica.

Para obtenção das isotermas de sorção de MES foram empregadas 1,0 g de solo e 50 mL de solução de solução contendo MES nas concentrações de 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 e 50 mg MES.L<sup>-1</sup>, em meio de CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup>, para MES<sub>Callisto</sub> e SGMES150. A formulação SGMES500 foi testada até a concentração de 30 mg MES.L<sup>-1</sup>. A fim de simular uma condição mais próxima da utilizada na atividade agrícola, para cada ponto da isoterma foi preparado uma solução individual, isto é, uma determinada massa de herbicida foi adicionada em 50 ml de CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol.L<sup>-1</sup>. Os pontos da isoterma foram realizados em duplicata. Após 24 horas de agitação, a solução de MES foi centrifugada (3000 rpm) e o sobrenadante filtrado em filtro de papel qualitativo para retirada de partículas suspensas, com posterior filtração em membrana de celulose com poros de 0,45 µm, e a concentração determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

Na quantificação do herbicida nos extratos foi utilizado o método de padronização externa. As curvas de calibração foram obtidas individualmente para cada solo e formulação testados a partir de 5 soluções de concentração conhecida no intervalo entre 0 a 30 mg L<sup>-1</sup>. As condições de análise foram: fase móvel, acetonitrila/água (40:60); volume de injeção 20 µL; vazão de 1 mL.min<sup>-1</sup> em sistema isocrático a temperatura ambiente; detector de ultra

violeta, no comprimento de onda de 258 nm; coluna Supelcosil C18 5  $\mu\text{c}$  (250 x 4,6 mm) e cromatógrafo Shimadzu LC-10 A. As condições de análise foram gentilmente cedidas ao grupo de pesquisa pela unidade de pesquisa da Syngenta localizada em São Paulo – Brasil (Fábrica Resende).

O limite de detecção foi calculado através da relação entre o desvio padrão da curva de calibração e sua inclinação, usando o fator multiplicador sugerido pela norma ICH <sup>67</sup>, conforme a equação 5.

$$\mathbf{LD = \underline{3,33 \cdot DP}} \qquad \mathbf{Equação (5)}$$

**B**

Onde: LD é o limite detecção, DP é o desvio padrão da reta de calibração e B é o coeficiente angular da reta de calibração.

O limite de detecção foi de 0,13 mg L<sup>-1</sup>.

A quantidade de mesotriona sorvida no solo (Q<sub>s</sub>) foi calculada pela diferença entre a concentração inicial (C<sub>0</sub>) adicionada ao solo e a concentração final em equilíbrio (C<sub>eq</sub>) (equação (6)).

$$\mathbf{Q_s \text{ (mg MES.g}^{-1} \text{ solo)} = \frac{[C_0 - C_{eq}] \cdot V}{m_{\text{solo}}}} \qquad \mathbf{Equação (6)}$$

Onde V é o volume da solução adicionada ao solo (L) e m<sub>solo</sub> é a massa do solo (g).

Para obtenção do índice K<sub>d</sub>, e respectivo desvio padrão em cada solo, foram calculados os valores separadamente para as isotermas obtidas com cada série de duplicata. A média aritmética foi calculada com os dois valores de K<sub>d</sub> e o desvio padrão da média determinado.

### **3.4 Isoterma de sorção da ATZ em solo**

A fim de comparar os resultados obtidos para o herbicida mesotriona em xerogéis, foram realizados testes de sorção com uma formulação do herbicida atrazina sintetizada e caracterizada anteriormente pelo mesmo método empregado neste estudo.<sup>63</sup> Para obtenção das isotermas de sorção para o herbicida atrazina foram empregadas 1,0 g de solo e 50 mL de solução de ATZ na forma comercial granulada (ATZGRAN) ou de xerogel de ATZ (SGATZ150) nas concentrações de 0, 5, 10, 20, 30 mg ATZ L<sup>-1</sup>, em meio de CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup>. Para cada ponto da isoterma foi preparada uma solução individual, isto é, uma

determinada massa de herbicida foi adicionada em 50 ml de  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ . Os pontos da isoterma foram preparados em duplicata. Após 24 horas de agitação, a suspensão foi centrifugada (3000 rpm) e o sobrenadante filtrado em filtro de papel qualitativo para eliminar partículas suspensas. As soluções contendo ATZ foram concentradas em cartuchos SPE a um volume de 10 mL e a concentração determinada por cromatografia gasosa. O procedimento empregado baseou-se na técnica utilizada por Kleinschmitt.<sup>68</sup>

Na quantificação do herbicida nos extratos foi utilizado o método de padronização externa. Para cada solo e formulação testados foram obtidas curvas de calibração separadamente, a partir de 5 soluções de concentração conhecida no intervalo entre 0 a  $30 \text{ mg L}^{-1}$ , utilizadas na sorção. O limite de detecção foi de  $0,6 \text{ mg L}^{-1}$ .

A quantificação de ATZ foi em cromatógrafo em fase gasosa *Shimadzu GC 17A*, equipado com injetor split/splitless, modo splitless, detector de ionização de chama (FID) e coluna capilar SPB-5 [poly (5%diphenyl-95%dimethylsiloxane)],  $30\text{m} \times 0,25\text{mm}$  e  $0,25 \mu\text{m}$ . As análises foram realizadas em temperatura programada iniciando-se em  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 min e, a seguir, uma rampa de aquecimento na seguinte ordem:  $10^\circ\text{C}/\text{min} - 190^\circ\text{C}$ ,  $15^\circ\text{C}/\text{min} - 280^\circ\text{C}$ , e, por fim, 1 min em temperatura constante de  $280 \text{ }^\circ\text{C}$ . A temperatura do injetor foi de  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  e do detector foi de  $295 \text{ }^\circ\text{C}$ . O gás de arraste utilizado foi hidrogênio 5.0 (White Martins), e o volume de injeção foi de  $1 \mu\text{L}$  de amostra. Cada amostra foi injetada duas vezes e no caso de divergência dos resultados, uma terceira injeção foi realizada. A quantidade de atrazina sorvida no solo ( $Q_s$ ) e o valor de  $K_d$  foram calculados da mesma maneira utilizada para o herbicida mesotriona.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1 Caracterização dos xerogéis e do produto comercial de mesotriona

Nesse estudo o método sol-gel foi utilizado para sintetizar xerogéis contendo o herbicida mesotriona. A fim de caracterizar tais sistemas, foram avaliadas características térmicas e morfológicas dos xerogéis, além da determinação do teor de herbicida incorporado e da cinética de liberação do ativo em cada formulação. Uma discussão detalhada desses resultados é descrita a seguir.

#### 4.1.1 Concentração do herbicida no xerogel e rendimento das sínteses.

O teor de ativo incorporado em cada xerogel foi determinado por análise elementar e o rendimento obtido calculado pela comparação do teor determinado experimentalmente com a quantidade teórica. Tais resultados podem ser visualizados na Tabela 4.

**Tabela 4:** Teores de C e de N (experimentais e teóricos), concentração de MES ( $\text{mg g}^{-1} \text{SiO}_2$ ) nas formulações sintetizadas e no produto comercial, e rendimento (R) das sínteses. (média de duplicatas, desvio de 2 a 5%).

Amostra	C(%) teórico	N(%)	C (%) experimental	N (%)	MES ( $\text{mg.MES g}^{-1} \text{SiO}_2$ )	R (%)
SGMES150	6	0,5	4,3	0,4	99,5	83
SGMES300	11	1	7,5	0,6	138,0	62
SGMES500	19	2	12,3	1,0	235,3	63
SGMES750	30	3	16	1,2	271,5	49
MES <sub>Callisto</sub>	50	5	58	3,6	855,5	-

O teor de C determinado experimentalmente no produto comercial foi superior ao valor teórico previsto para a concentração de mesotriona pura (100%) (Tabela 4). Este resultado é devido à presença de ingredientes inertes orgânicos, que não contém grupos nitrogenados, adicionados ao produto comercial. O resultado obtido para o N corrobora esta hipótese uma vez que o valor experimental foi inferior ao teórico. A

concentração de mesotriona, considerando-se que o N presente na amostra está contido apenas no princípio ativo, foi de aproximadamente 86 % no produto comercial, indicando que 14 % da massa seca é composta por ingredientes inertes. Este resultado se aproxima do valor de 88% apresentado pelo produtor na embalagem do produto.

Os teores de C e de N nas formulações variaram de 4 a 16 % a de 0,4 a 1,2 % respectivamente, e aumentaram gradualmente com o aumento da quantidade de MES adicionada à síntese. A concentração de MES no xerogel variou de 99,5 a 271,5 mg.MES.g<sup>-1</sup> SiO<sub>2</sub> (Tabela 4).

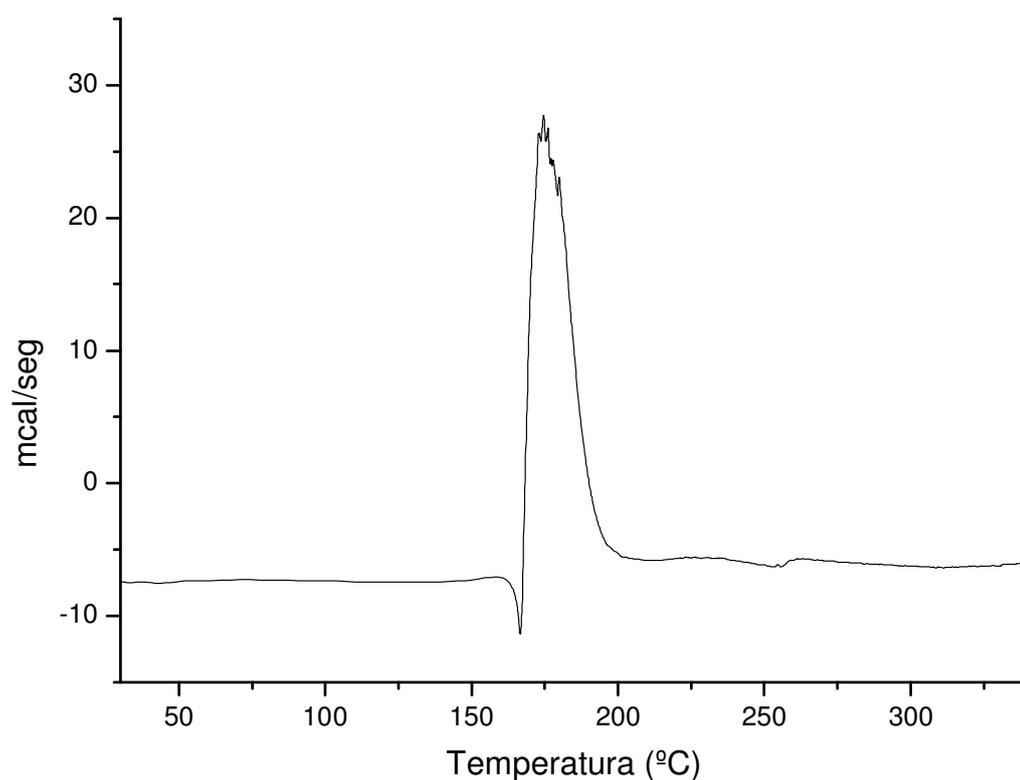
Os rendimentos das sínteses situaram-se entre 49 e 83 % (Tabela 4) sendo o maior valor observado na formulação de menor concentração de MES, e o menor rendimento para a formulação mais concentrada. Esse fato pode ter sido ocasionado pela diminuição da solubilidade da MES com o aumento de sua quantidade adicionada à síntese. A solução de sol e MES apresenta o mesmo volume de solvente para as diferentes concentrações do herbicida, e a solubilização do mesmo tende a diminuir com o aumento de sua quantidade adicionada. Como consequência ocorre uma maior retenção de MES nas paredes do recipiente onde a suspensão de sol e MES foi agitada previamente à adição ao catalisador, diminuindo o rendimento da síntese.

Os valores de rendimento obtidos para MES no presente trabalho são semelhantes aos encontrados para formulações de fármacos encapsulados em xerogéis<sup>69</sup>, e para formulações do herbicida ATZ sintetizadas pelo mesmo método<sup>63</sup>.

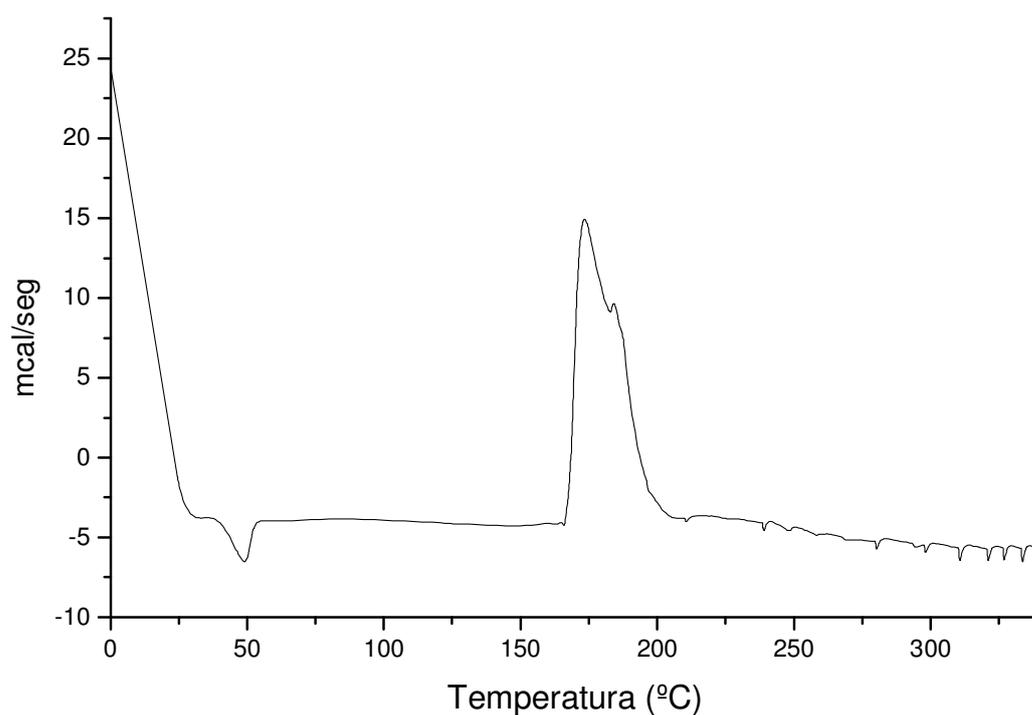
#### **4.1.2 Análise Térmica dos xerogéis.**

As formulações de MES e o produto comercial foram analisadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC). As amostras foram avaliadas quanto à temperatura e calor de fusão. Os valores de entalpia específica de fusão ( $\Delta H_{\text{fusão}}$ ) foram obtidos a partir da área correspondente a esse processo no termograma e corrigido pelo teor de MES presente na amostra analisada. O termograma de DSC (Figura 3) da amostra de mesotriona com alto grau de pureza MES<sub>P.A.</sub>, apresentou um único pico endotérmico em 174°C, próximo à temperatura de fusão desse herbicida (170°C)<sup>27</sup>. O valor de  $\Delta H_{\text{fusão}}$  foi de 111,9 cal.g<sup>-1</sup> MES. (Tabela 5).

A amostra comercial  $MES_{Callisto}$  (Figura 4) apresentou um único pico endotérmico em  $173^{\circ}\text{C}$ , que é semelhante ao da amostra  $MES_{P.A.}$ , e, portanto, os componentes inertes não interferiram na temperatura de fusão do herbicida. O  $\Delta H_{\text{fusão}}$  da amostra de  $MES_{Callisto}$  foi de  $71,72 \text{ cal g}^{-1}$ , inferior ao da  $MES_{P.A}$  (Tabela 5). Possivelmente, a secagem da  $MES_{Callisto}$  levou à formação de cristais menores do que no princípio ativo puro, e conseqüentemente a entalpia de fusão foi menor.



**Figura 3:** Termograma da amostra de  $MES_{P.A.}$ .



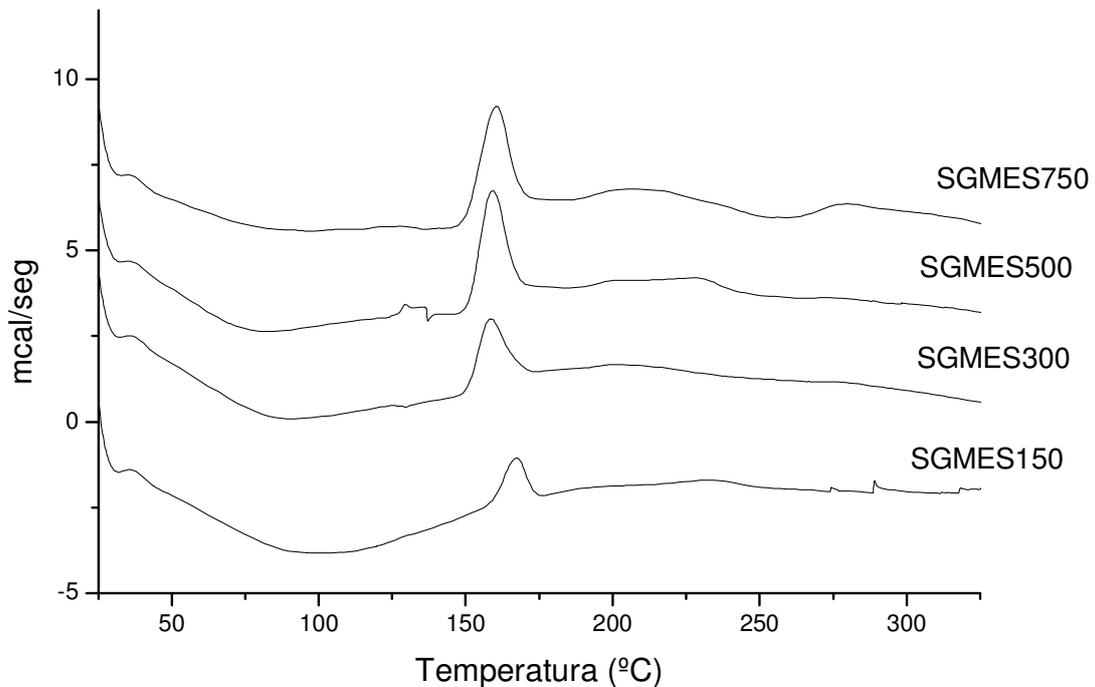
**Figura 4:** Termograma da amostra de MES<sub>Callisto</sub>.

**Tabela 5:**  $\Delta H_{\text{fusão}}$  (cal.g<sup>-1</sup>MES) dos xerogéis e das amostras comerciais de MES. (média de duplicatas, desvio de 2 a 7%)

Amostra	$\Delta H_{\text{fusão}}$ (cal.g <sup>-1</sup> MES)
SGMES150	15,52
SGMES300	23,82
SGMES500	27,12
SGMES750	24,63
MES <sub>Callisto</sub>	71,7
MES <sub>P.A.</sub>	111,9

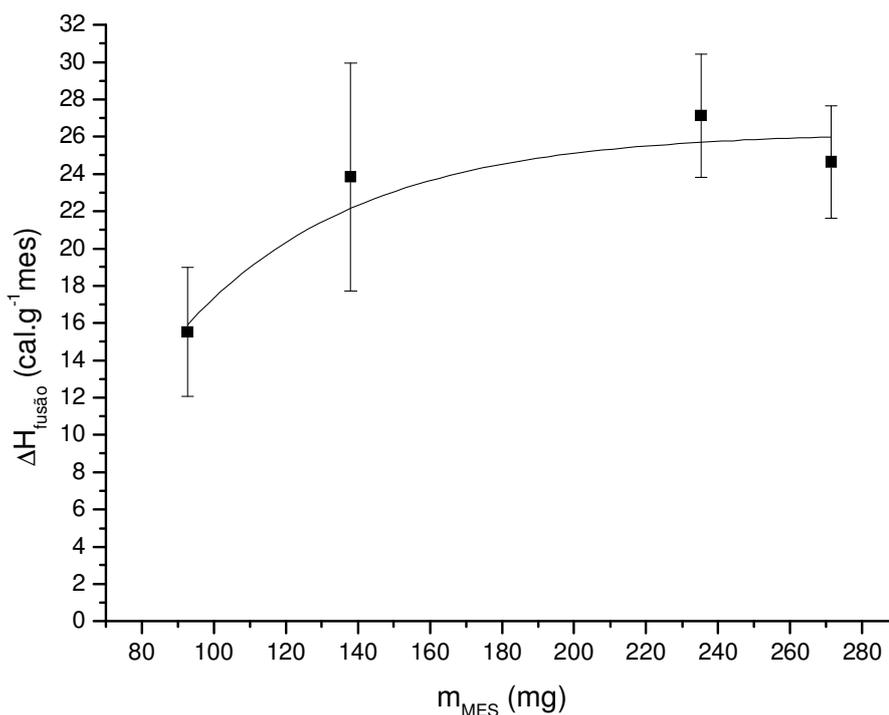
Os termogramas dos xerogéis (Figura 5) apresentaram comportamento térmico semelhante ao da MES<sub>Callisto</sub>, entretanto houve deslocamento da temperatura de fusão para aproximadamente 160°C e os picos foram mais alargados. Provavelmente no processo de síntese dos xerogéis, a solubilização e precipitação da MES levaram à

formação de cristais menores do que os existentes na forma comercial. Esta suposição é corroborada pelos baixos valores de  $\Delta H_{\text{fusão}}$  da MES nos xerogéis (Tabela 5), comparativamente à  $\text{MES}_{\text{Callisto}}$ , indicando que a MES nas formulações apresenta menor grau de cristalinidade.



**Figura 5:** Termogramas dos xerogéis de mesotriona.

O  $\Delta H_{\text{fusão}}$  (Tabela 5) de MES nos xerogéis aumenta com o teor de herbicida contido na formulação, tendendo a um patamar de estabilização como pode ser visto na Figura 6. Este resultado indica que com o aumento da proporção de MES, ocorre saturação da matriz do xerogel e o herbicida tende a apresentar-se com o mesmo grau de cristalinidade.



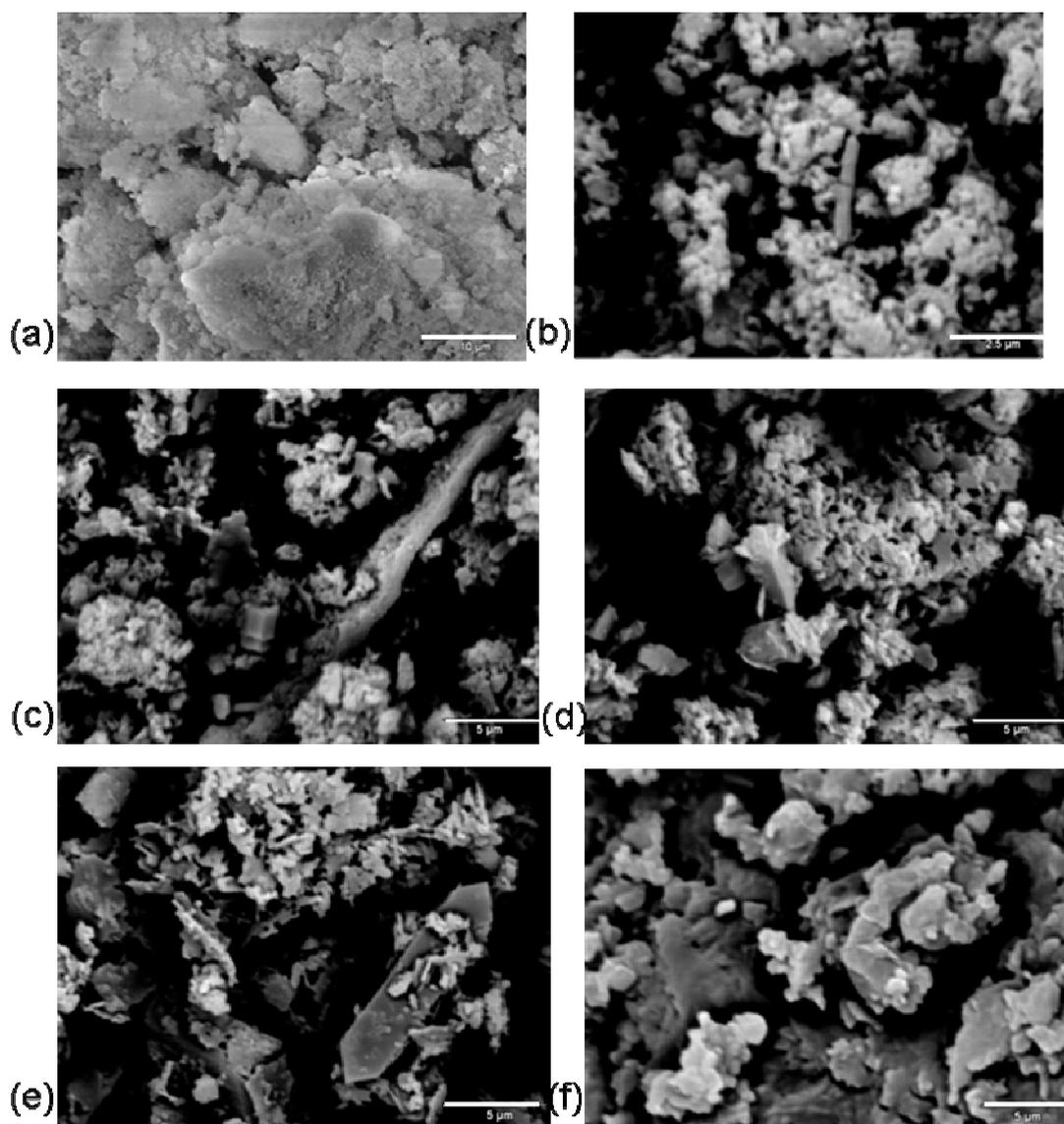
**Figura 6:** Relação entre  $\Delta H_{fusão}$  e massa de MES ( $m_{MES}$ ) contida no xerogéis.

Comportamento distinto foi observado para formulações de atrazina, onde  $\Delta H_{fusão}$  aumentou gradualmente com o teor do herbicida contido na síntese, tendendo para o valor da ATZ pura. A correlação obtida entre  $\Delta H_{fusão}$  e a massa de ATZ presente no xerogel ( $r = 0,98$ ,  $P < 1\%$ ), indicou que com o aumento da proporção de ATZ diminuiu o seu grau de dispersão na matriz.

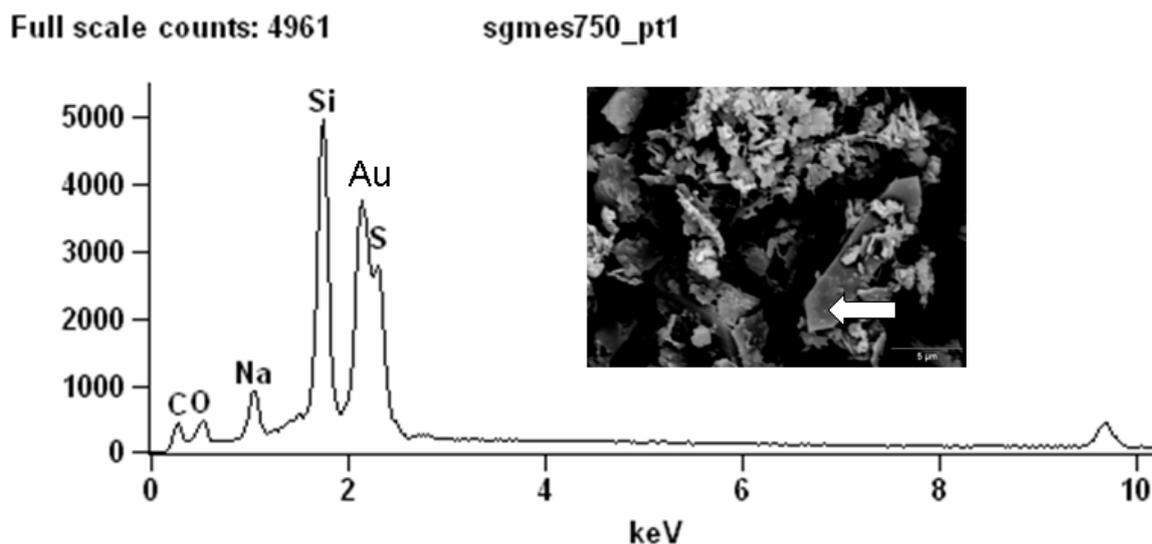
#### 4.1.3 Morfologia dos xerogéis determinada por microscopia eletrônica de varredura.

A análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura, indicou que a amostra de xerogel apresentou superfície irregular e micropartículas sem forma organizada (Figura 7(a)). Na superfície de MES<sub>Callisto</sub>, identificam-se aglomerados de formas irregulares (Figura 7(f)). Por outro lado, as formulações (Figura 7(b), (c), (d) e (e)) apresentaram estruturas regulares adsorvidas na superfície do xerogel. Nestas, a concentração de MES é maior (Figura 8) do que no restante da superfície (Figura 9) de acordo com os resultados obtidos por EDS através de análises pontuais dos dois tipos de estruturas visualizados nas micrografias. As estruturas regulares visualizadas

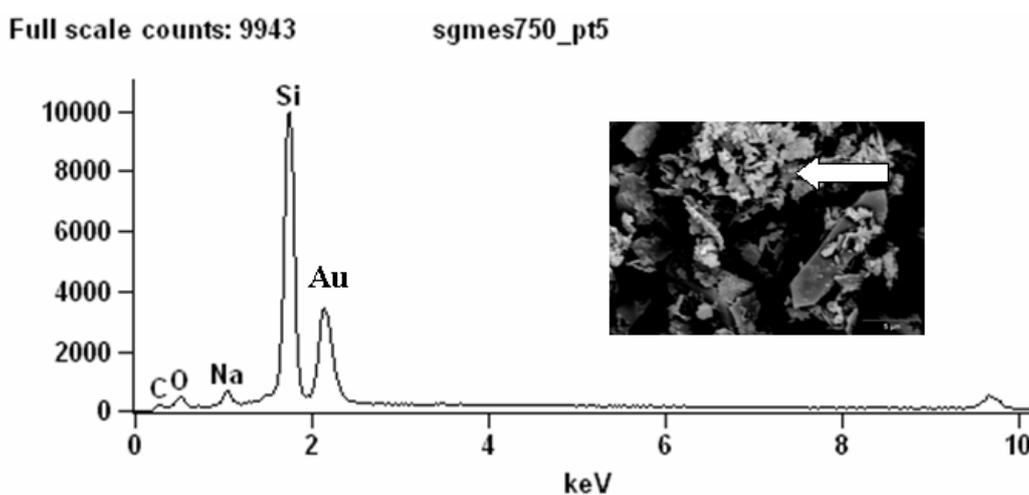
na superfície apresentaram níveis detectáveis de enxofre (presente na molécula de mesotriona) pela técnica de EDS, enquanto que nas regiões onde visualiza-se apenas estruturas amorfas não foi detectada a presença do elemento. As estruturas regulares tendem a ser maiores com o aumento da concentração de MES adicionada na síntese. Esse fato corrobora os obtidos pela análise de DSC, que indicaram que com o aumento da concentração de MES, menor é a dispersão do ativo nos poros da matriz.



**Figura 7:** Micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (barra = 5 µm) das amostras de (a) xerogel puro, (b) SGMES150, (c) SGMES300, (d) SGMES500, (e) SGMES750 e (f) MES<sub>Callisto</sub>.



**Figura 8:** Espectro de EDS do ponto em destaque da amostra SGMES750.



**Figura 9:** Espectro de EDS do ponto em destaque da amostra SGMES750.

#### 4.1.4 Área superficial específica

Os valores da área superficial específica (ASE) dos xerogéis de MES foram inferiores ao do xerogel puro e diminuíram com o aumento da concentração de herbicida presente na amostra (Tabela 6). A ASE da formulação de menor concentração, SGMES150, é aproximadamente três vezes menor que o valor encontrado para o xerogel puro, indicando que o herbicida encontra-se na superfície do xerogel bloqueando os poros e diminuindo a ASE. A diminuição da ASE com o

aumento da concentração de herbicida pode estar relacionada à presença de estruturas com altos teores de MES na superfície do xerogel, conforme resultados obtidos por MEV. Essas estruturas tendem a aumentar de tamanho com o aumento da concentração de herbicida (Figura 7), o que explicaria a diminuição gradual da ASE no mesmo sentido (Tabela 6).

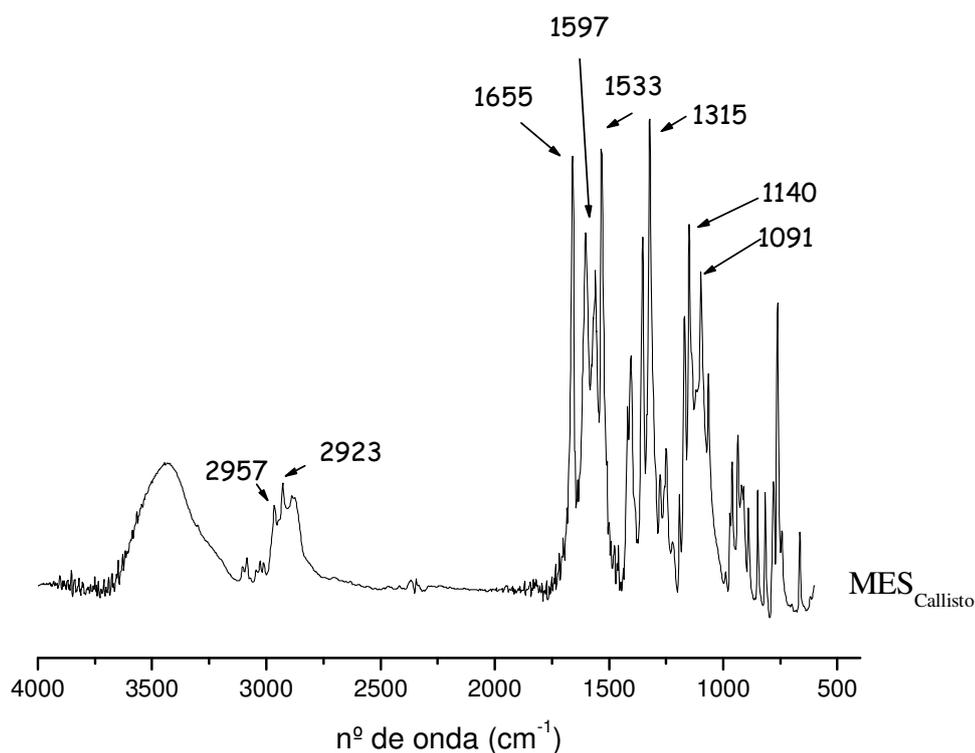
**Tabela 6:** Área superficial específica ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) dos xerogéis.

Amostra	ASE ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
SGMES150	33,05
SGMES300	19,88
SGMES500	2,69
SGMES750	1,68
Xerogel puro	93,64

Já para xerogéis de ATZ, o comportamento observado foi diferente do encontrado neste estudo. A ASE aumentou com o aumento da concentração de ATZ adicionada, aproximando-se do valor encontrado para o xerogel puro<sup>63</sup>.

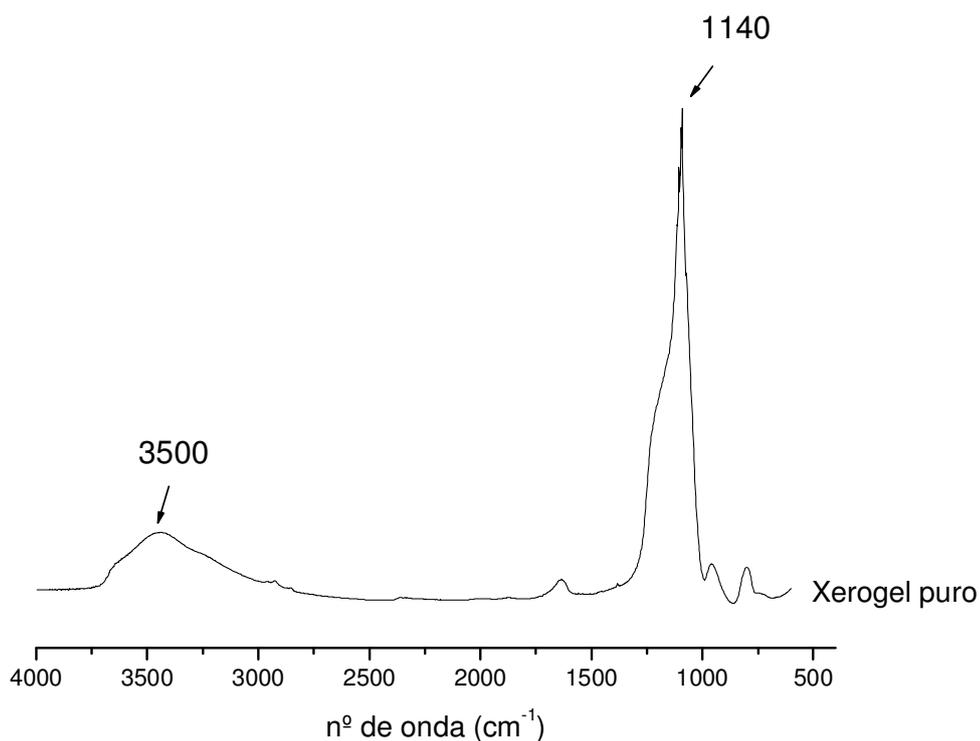
#### 4.1.5 Espectroscopia de infravermelho

As principais bandas de absorção identificadas no espectro de FTIR da  $\text{MES}_{\text{Callisto}}$  (Figura 10) e suas atribuições<sup>70</sup> são: (1) estiramento de  $-\text{OH}$  oriundo da presença de água adsorvida na amostra (2) 2957 e 2923  $\text{cm}^{-1}$ , estiramento de C-H de alifáticos; (3) 1655  $\text{cm}^{-1}$  deformação axial C=O, (4) 1597  $\text{cm}^{-1}$  estiramento C=C de aromáticos; (5) 1533 e 1315  $\text{cm}^{-1}$  deformação axial simétrica N=O (6) 1140 e 1091  $\text{cm}^{-1}$  deformação axial simétrica S=O.



**Figura 10:** Espectro de FTIR da amostra de MES<sub>Callisto</sub>.

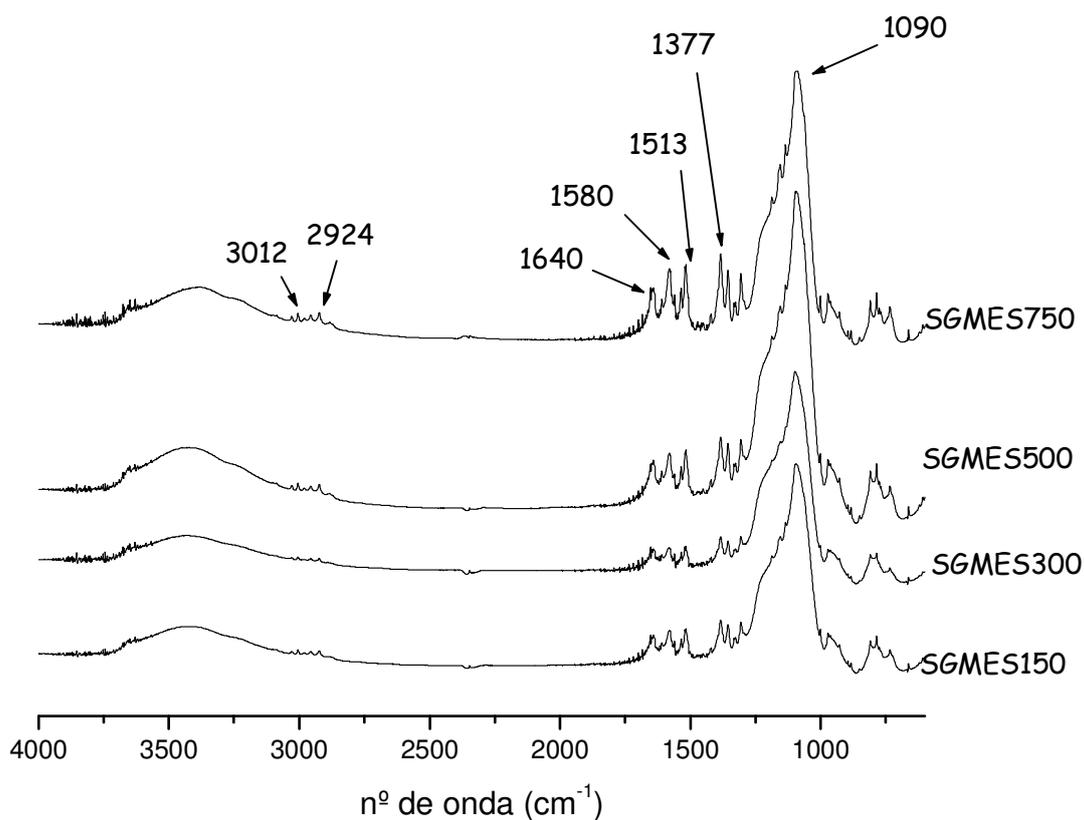
No espectro do xerogel puro foi identificada uma banda larga em 1140 cm<sup>-1</sup>, característico do estiramento Si-O-Si e uma banda em 3500 cm<sup>-1</sup> característica dos grupos -OH de silanóis (Figura 11). A ausência de banda na região de 3740 cm<sup>-1</sup> indica que grupos silanóis livres não estão presentes.<sup>71</sup>.



**Figura 11:** Espectro de FTIR da amostra de xerogel puro.

Nos espectros das formulações (Figura 12) podem ser visualizadas as bandas que indicam a presença do herbicida no xerogel:  $3012$  e  $2924 \text{ cm}^{-1}$ , estiramento de C-H de alifáticos;  $1640 \text{ cm}^{-1}$  deformação axial C=O;  $1580 \text{ cm}^{-1}$  estiramento C=C de aromáticos,  $1513$  e  $1377 \text{ cm}^{-1}$  e deformação axial simétrica N=O. A banda em  $1090 \text{ cm}^{-1}$  que caracteriza a deformação axial simétrica S=O apresenta-se sobreposta a banda que identifica o estiramento Si-O-Si em  $1140 \text{ cm}^{-1}$ .

O fato de não haver um deslocamento significativo das bandas dos grupos S=O, N=O e C-H nos xerogéis de MES (Figura 12) indica que não houve formação de ligação covalente entre estes grupos da MES e o xerogel na síntese das formulações.

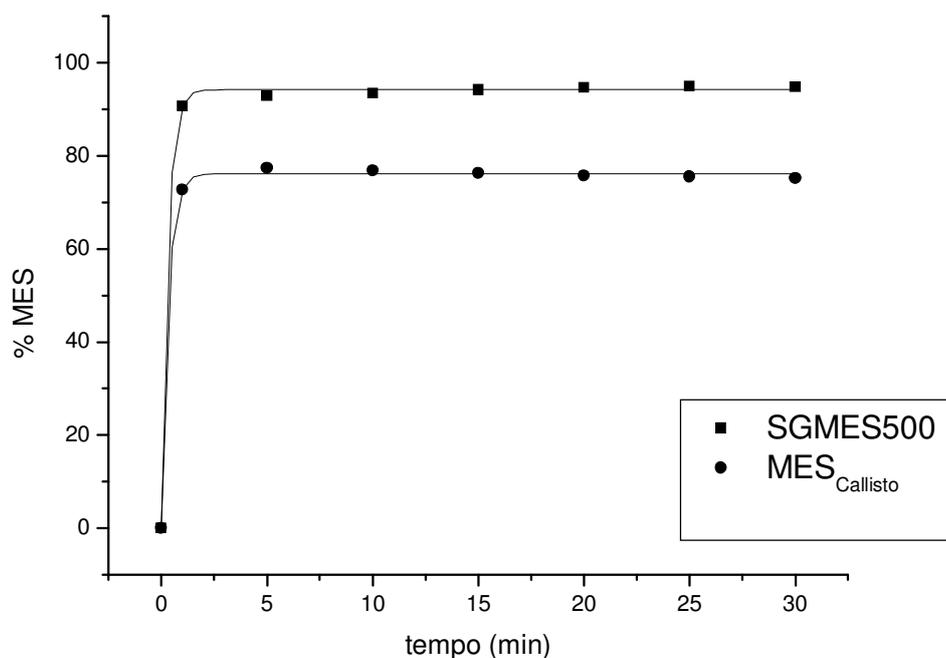


**Figura 12:** Espectros de FTIR das quatro formulações (SGMES)

O comportamento apresentado por formulações de MES sintetizadas pelo método sol-gel nas análises de MEV e FTIR foi semelhante ao observado anteriormente com o herbicida atrazina<sup>63</sup>. Naquele estudo, os xerogéis de atrazina apresentaram na superfície estruturas ordenadas de formas cristalinas com concentração de ATZ maior do que nas regiões amorfas, o tamanho das estruturas apresentou-se maior com o aumento da concentração de herbicida adicionada na síntese. Também não foi detectado deslocamento das bandas características da molécula do herbicida nos espectros de infravermelho, indicando que não houve formação de ligação covalente entre grupos da ATZ e o SG na síntese do SGATZ.

#### 4.1.6 Liberação de MES das formulações em Meio Aquoso.

Os valores de proporção de MES liberada em função do tempo para formulação SGMES500 e para MES<sub>Callisto</sub> encontram-se na Figura 13.



**Figura 13:** Proporção de MES liberada (MES) em função do tempo.

A formulação SGMES500 apresentou liberação inicial de 90%, chegando a 95% de liberação nos primeiros 30 minutos. A MES<sub>Callisto</sub> apresentou liberação inicial de 73%, e tende à estabilização em torno desse valor. As formulações SGMES150, SGMES300 e SGMES750 apresentaram liberação inicial de 100% no primeiro instante. A rápida liberação a partir das formulações é devida provavelmente à elevada solubilidade da MES em solução ( $160 \text{ mg.L}^{-1}$ ).<sup>27</sup>

A maior taxa de liberação inicial da mesotriona em xerogéis, comparativamente à da MES<sub>Callisto</sub>, é um indicativo que o herbicida na formulação está mais disponível do que na forma comercial. Durante a síntese do xerogel o herbicida é recristalizado na superfície do xerogel em cristais, ficando assim mais suscetível à solubilização. Esses dados estão de acordo com os obtidos por MEV, que

indicaram que o ativo presente nos xerogéis apresenta cristais na superfície do xerogel. A mesotriona na forma comercial é um material amorfo e seus grânulos apresentam uma área superficial de contato menor que os cristais formados na síntese dos xerogéis justificando sua liberação mais lenta.

Para os xerogéis de atrazina, foi observado um comportamento diferente. A liberação do herbicida ocorreu numa taxa menor do que para a forma comercial, e a cinética de liberação determinada obedeceu ao modelo de Korsmeyer-Peppas. A liberação do herbicida da formulação para o meio foi determinada como sendo controlada pelos fenômenos de dissolução e de difusão, sendo o primeiro mais atuante para formulações com concentrações de ATZ mais elevadas, onde os cristais do ativo são maiores.<sup>63</sup>

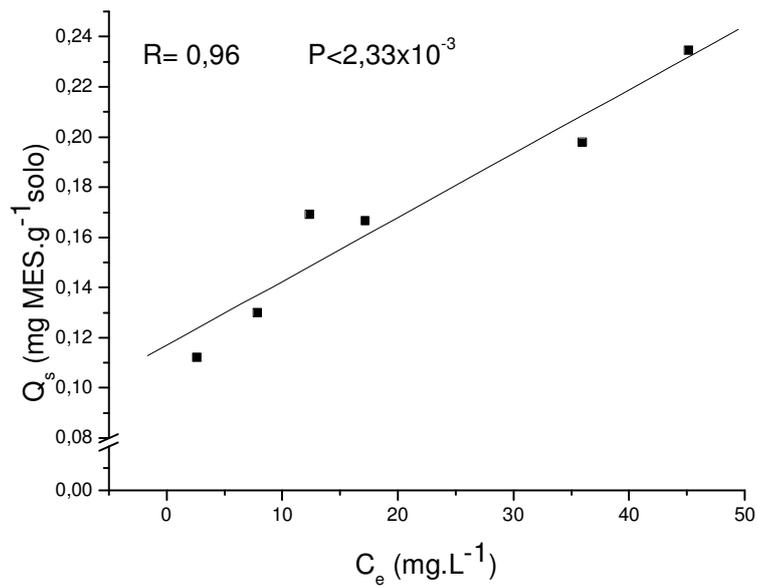
#### **4.2 Isotermas de sorção da MES em solo**

Os testes de sorção foram realizados com a formulação SGMES150 devido a esta ter apresentado a maior dispersão de MES na matriz, entre as formulações estudadas. Para fins de comparação foi realizada a sorção de MES<sub>Callisto</sub> no mesmo intervalo de concentração utilizado para o xerogel SGMES150. A fim de comparar o comportamento sortivo de dois xerogéis contendo diferentes teores de herbicida, realizou-se a sorção da MES com a formulação SGMES500 até 30 ppm.

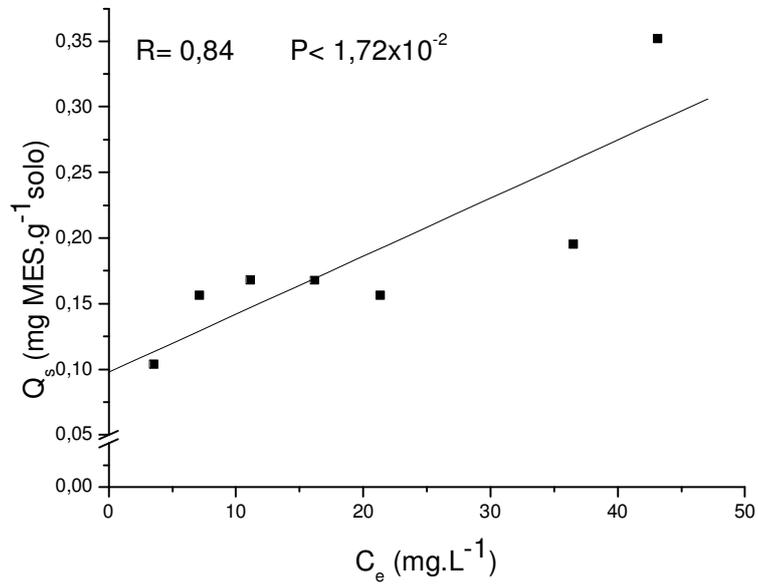
Os solos escolhidos para realização dos experimentos de sorção são representativos de áreas sob utilização agrícola no Brasil (Tabela 3). As amostras utilizadas foram coletadas sob campo nativo, a fim de evitar possíveis efeitos residuais de aplicações anteriores de herbicidas.

A matéria orgânica destes solos foi caracterizada por espectroscopia de ressonância magnética nuclear no estado sólido (CPMAS <sup>13</sup>C NMR), e os resultados indicaram predominância de estruturas com grupos O-alquil (28-38%), seguido de grupos C-alquil (24-30%) que representam classes como aminoácidos e lipídeos, e grupos aromáticos (11-14%). O restante é composto de grupos fenólicos e carboxílicos.<sup>66</sup> As amostras utilizadas no estudo apresentaram baixo grau de aromaticidade e as características químicas da matéria orgânica do solo não diferiram significativamente entre si.

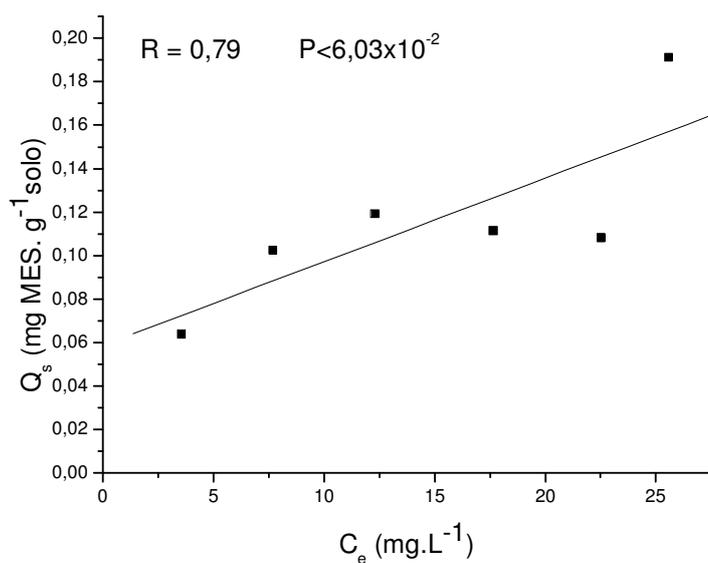
As isotermas de sorção obtidas no Latossolo Bruno com SGMES150, MES<sub>Callisto</sub> e SGMES500 se ajustaram ao modelo linear com  $P \leq 6\%$  (Figuras 14, 15 e 16).



**Figura 14:** Isoterma de sorção de MES na forma SGMES150 em Latossolo Bruno.



**Figura 15:** Isoterma de sorção da  $\text{MES}_{\text{Callisto}}$  em Latossolo Bruno.



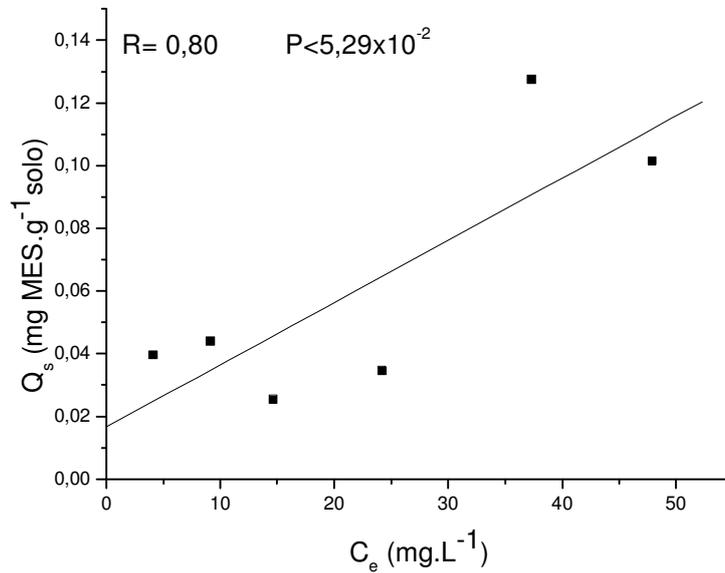
**Figura 16:** Isoterma de sorção da MES na forma SGMES500 em Latossolo Bruno.

O valor de  $K_d$  neste solo aumentou na ordem SGMES150 < SGMES500 < MES<sub>Callisto</sub> (Tabela 7). O  $\Delta H_{\text{fusão}}$  das amostras aumenta na mesma ordem, sugerindo que quanto menor o grau de cristalinidade, menor a sorção do herbicida no solo, apesar da liberação do herbicida a partir dos xerogéis ocorrer mais rapidamente do que na forma comercial.

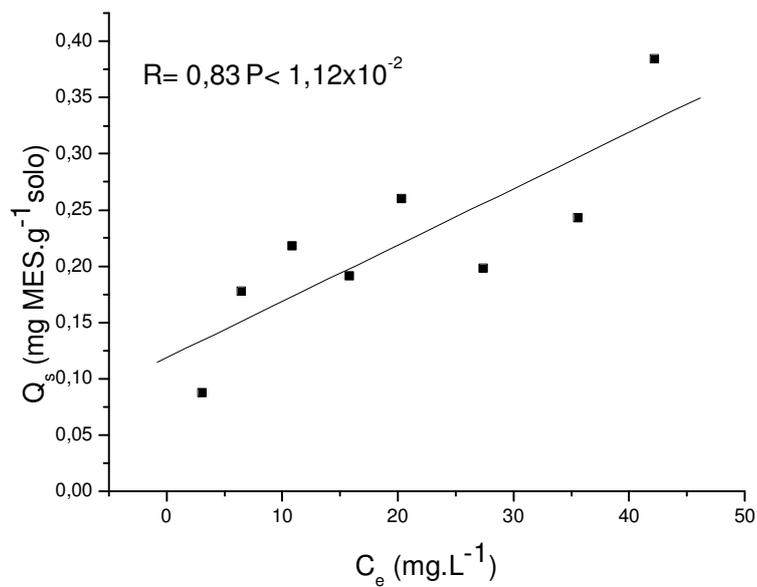
**Tabela 7:** Coeficiente de distribuição  $K_d$  e normalização do  $K_d$  em função do carbono orgânico ( $K_{oc}$ ) de Latossolo Bruno, Latossolo Vermelho e Latossolo Vermelho Amarelo para mesotriona nas formas SGMES150,  $MES_{Callisto}$  e SGMES500.

Solo	SGMES150		$MES_{Callisto}$		SGMES500	
	$K_d$ (L.kg <sup>-1</sup> )	$K_{oc}$ (L kg <sup>-1</sup> )	$K_d$ (L.kg <sup>-1</sup> )	$K_{oc}$ (L kg <sup>-1</sup> )	$K_d$ (L.kg <sup>-1</sup> )	$K_{oc}$ (L kg <sup>-1</sup> )
Latossolo Bruno	2,8 ± 0,4	80,8 ± 13,1	4,5 ± 2,7	128,2 ± 78,2	3,8 ± 1,1	107,8 ± 30,8
Latossolo Vermelho Amarelo	2,0 ± 1,1	75,8 ± 42,4	5,2 ± 0,7	199,2 ± 28,1	3,4 ± 0,5	128,2 ± 18,9
Latossolo Vermelho	2,6 ± 0,1	113,8 ± 2,5	4,0 ± 0,1	179,8 ± 6,6	2,2 ± 0,7	96,4 ± 32,0
Média	2,5 ± 0,4	90,1 ± 2,6	4,6 ± 0,6	169,1 ± 36,7	3,1 ± 0,8	110,8 ± 16,1

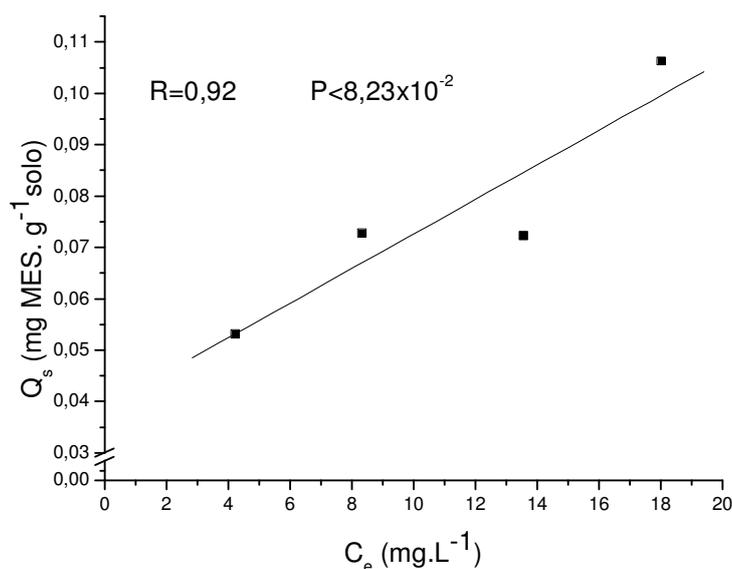
Analogamente ao Latossolo Bruno, as isothermas traçadas para o Latossolo Vermelho Amarelo apresentaram forma linear para os três tipos de sorbatos, com  $P < 8\%$ . (Figuras 17, 18 e 19).



**Figura 17:** Isotherma de sorção da MES na forma SGMES150 em Latossolo Vermelho Amarelo.



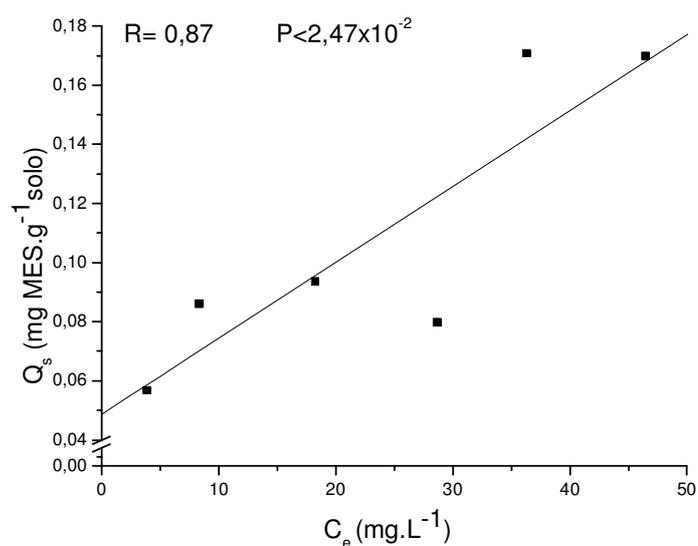
**Figura 18:** Isotherma de sorção da MES<sub>Callisto</sub> em Latossolo Vermelho Amarelo.



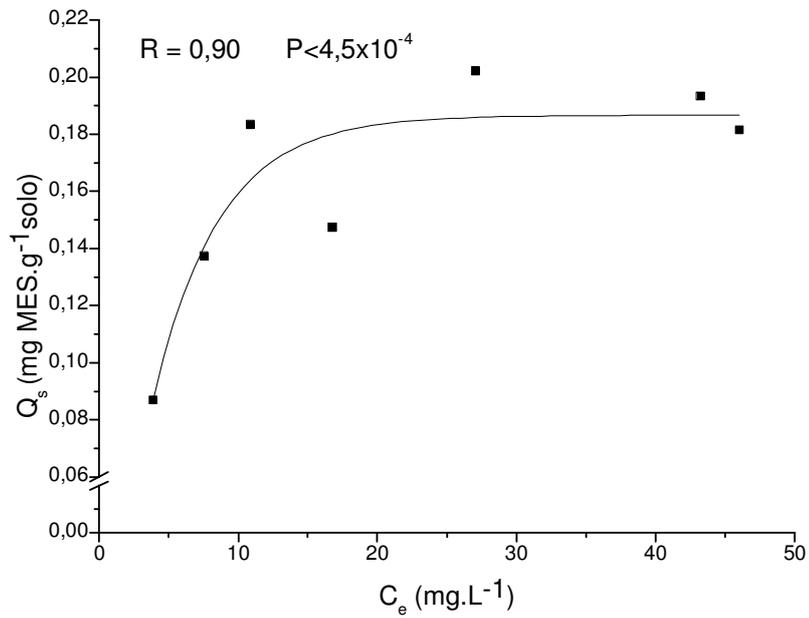
**Figura 19:** Isoterma de sorção da MES na forma SGMES500 em Latossolo Vermelho Amarelo.

O índice  $K_d$  aumentou na ordem SGMES150 < SGMES500 < MES Callisto (Tabela 7), comportamento semelhante ao observado para o Latossolo Bruno.

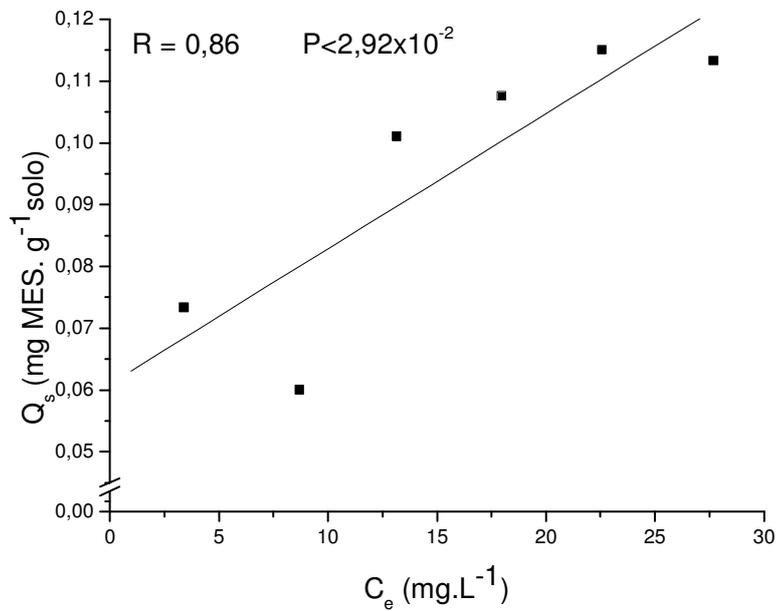
No Latossolo Vermelho, os dados experimentais dos testes de sorção se ajustaram ao modelo linear, com  $P < 3\%$ , para os sorbatos de xerogel e ao modelo exponencial para a MES<sub>Callisto</sub> (Figuras 20, 21 e 22).



**Figura 20:** Isoterma de sorção da MES na forma SGMES150 em Latossolo Vermelho.



**Figura 21:** Isotherma de sorção da MES<sub>Callisto</sub> em Latossolo Vermelho



**Figura 22:** Isotherma de sorção da MES na forma SGMES500 em Latossolo Vermelho

Para o sorbato  $MES_{Callisto}$  a saturação da sorção ocorre em aproximadamente 0,187 mg MES.  $g^{-1}$  solo, e o cálculo do  $K_d$  foi realizado para os pontos com  $C_e < 30$  mg.L $^{-1}$ . Neste sorbato, o índice  $K_d$  variou nos substratos na ordem: SGMES150  $\approx$  SGMES500 < MES Callisto (Tabela 7). Conforme já observado nos outros solos a  $MES_{Callisto}$  apresentou maiores valores de  $K_d$ , mostrando que o produto comercial apresenta maior afinidade pelo solo que na formulação.

Neste solo a semelhança do  $K_d$  para os dois xerogéis testados (SGMES150 e SGMES500) pode estar relacionada ao seu menor teor de matéria orgânica (Tabela 3) em relação ao Latossolo Bruno e Latossolo Vermelho Amarelo. No Latossolo Vermelho os sítios sortivos da matéria orgânica de maior afinidade pela mesotriona seriam saturados para baixas concentrações de MES na forma de xerogel, independente da quantidade de ativo presente na matriz.

Interessante observar que apesar do ajuste dos pontos experimentais ao modelo linear para uma probabilidade de erro < 8%, os pontos nos gráficos das isotermas de sorção apresentaram uma dispersão considerável. Esse comportamento pode ser devido à heterogeneidade da amostra de herbicida adicionada na solução inicial. Como a quantidade de massa adicionada em cada ponto da isoterma é muito pequena, a distribuição não uniforme do herbicida no material pode causar diferenças na concentração de MES, acarretando uma discrepância entre a concentração calculada e a concentração real adicionada.

Com exceção do Latossolo Bruno, o índice  $K_{oc}$ , que constitui o índice  $K_d$  normalizado para o teor de carbono na amostra de sorbato, foi para  $MES_{Callisto}$ , superior ao observado para a MES na forma de xerogel, seja na formulação SGMES150 ou na SGMES500, (Tabela 7). Este resultado indica que a mesotriona na forma comercial apresenta maior afinidade pela matéria orgânica do solo, comparativamente ao herbicida nas formulações.

Os valores de  $K_{oc}$  deste estudo variaram de 75 a 199 L.kg $^{-1}$ , considerando valores encontrados na literatura<sup>72</sup>, caracterizando sistemas onde a mobilidade do herbicida no solo é de alta a moderada. Estes resultados indicam que a mesotriona nos solos estudados possui grande potencial de lixiviação. Os índices  $K_d$  e  $K_{oc}$  obtidos nestes estudo são semelhantes aos encontrados em outros estudos<sup>29</sup>, onde os valores de  $K_d$  variam entre 1,1 e 5 L.kg $^{-1}$  e  $K_{oc}$  entre 30 e 240 L.kg $^{-1}$  para solos com teores de carbono semelhante mas com teores de argila diferentes, aos do presente estudo.

Os resultados obtidos na determinação do  $K_d$  para um dado sorbato, não diferiram relevantemente entre os solos sorventes, (Tabela 7). Esse comportamento pode ser explicado pela semelhança nos teores de carbono e argila (Tabela 3). Entretanto a média dos valores de  $K_d$  obtida nos três tipos de solos para cada forma de herbicida apresentou valores que diferiram entre si, variando na seguinte ordem  $SGMES150 \leq SGMES500 < MES_{Callisto}$  (Tabela 7). Esse resultado indica que a mesotriona na forma comercial apresenta maior afinidade pelo solo do que nas duas formas de xerogel. A partir disso, podemos inferir que a liberação mais rápida do herbicida na forma de xerogel do que na forma comercial não aumentou a sorção. Portanto, mesmo o herbicida estando mais disponível na forma de xerogel, o processo de sorção do mesmo no solo está sendo retardado provavelmente pelo uso do xerogel. Considerando-se os valores médios de  $K_{oc}$ , obtidos para os três solos, a tendência de variação é semelhante à observada para o  $K_d$ :  $SGMES150 \leq SGMES500 < MES_{Callisto}$ , confirmando as considerações feitas para  $K_{oc}$  separadamente em cada solo.

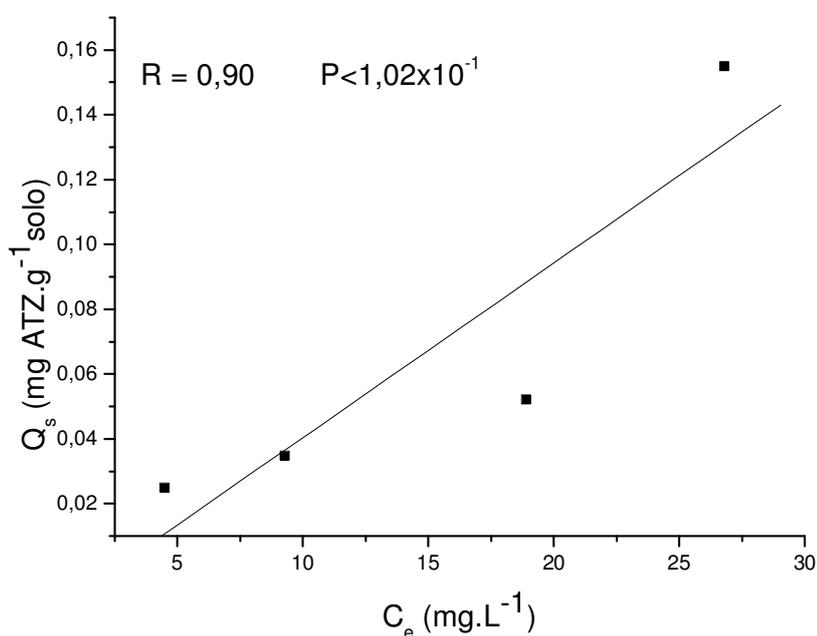
Uma possível explicação para este comportamento pode estar relacionada ao fato de que os experimentos de sorção da MES foram realizados com soluções do herbicida de concentrações idênticas. Portanto, quanto menos concentrada a formulação empregada maior a quantidade de xerogel adicionada à solução para a mesma quantidade de solo, aumentando assim a razão sílica/solo. Assim, a menor sorção observada para o herbicida na forma de xerogel pode ser devido ao impedimento espacial da sorção nos sítios ativos presentes no solo pela sílica da formulação. Esse impedimento diminui à medida que o teor de sílica adicionado diminui e os coeficientes de sorção para forma SGMES500 tendem a ser maiores que para SGMES150.

### **4.3 Isotermas de sorção da ATZ em solo**

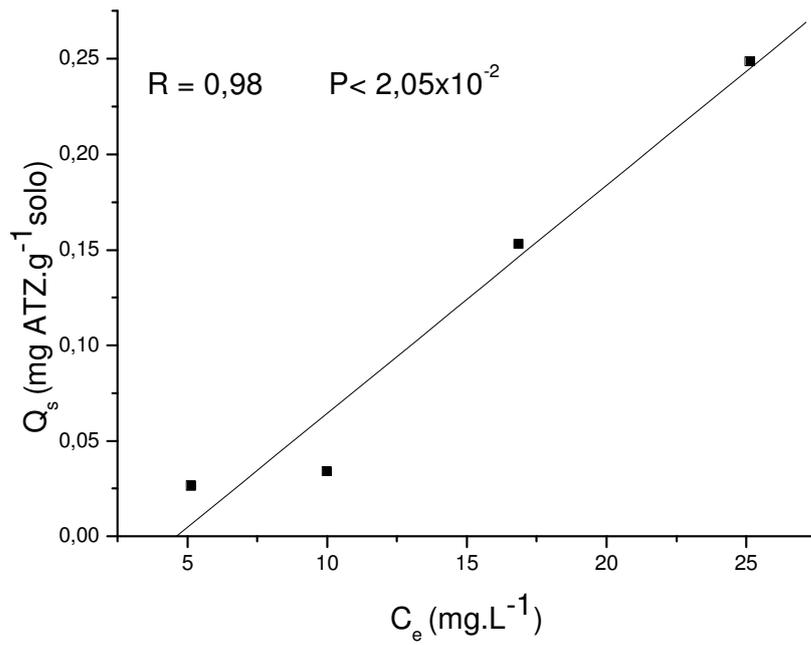
Em adição à mesotriona, foram realizados testes de sorção nos mesmos solos com o herbicida atrazina na forma de xerogel sintetizados anteriormente, e na forma comercial. A formulação empregada foi SGATZ150 devido a esta ter apresentado a maior dispersão de ATZ na matriz, entre as formulações de ATZ estudadas. Em comparação à mesotriona, a atrazina é um herbicida que apresenta menor solubilidade em água ( $33 \text{ mg L}^{-1}$  para ATZ e  $160 \text{ mg L}^{-1}$  para a MES) e maior hidrofobicidade ( $K_{ow} = 481$  para ATZ, e 1,3 para a MES).

As isotermas obtidas para ATZ na forma de xerogel (SGATZ150) e na forma granulada (ATZGRAN) no Latossolo Bruno, no Latossolo Vermelho Amarelo e no Latossolo

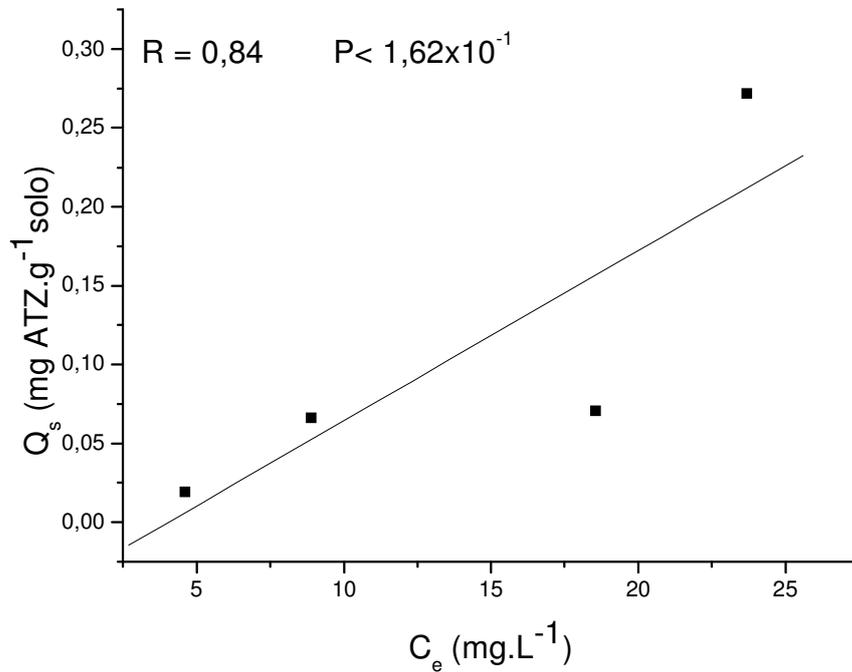
Vermelho encontram-se nas Figuras 23 a 28, respectivamente, e para todos os sorventes, os pontos se ajustaram ao modelo linear. Os coeficientes de distribuição  $K_d$  situaram-se entre 4,0 e 10,6  $L.kg^{-1}$  para forma SGATZ150 e entre 12,0 e 14,6  $L.kg^{-1}$  para ATZGRAN (Tabela 8). Em cada solo, o índice  $K_d$  para ATZGRAN foi superior ao da forma em xerogel. Este comportamento é semelhante ao observado para os xerogéis de MES, e evidencia que os dois herbicidas, quando na forma de xerogel são menos retidos pelo solo. Estudos posteriores serão realizados a fim de averiguar se a menor sorção do herbicida na formulação implica em maior efeito biocida para uma mesma dose aplicada.



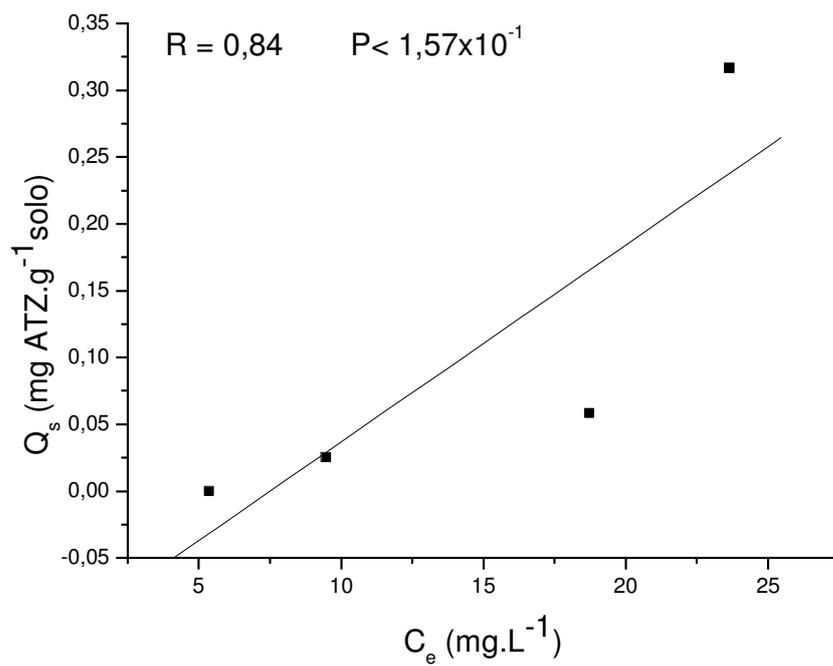
**Figura 23:** Isoterma de sorção da ATZ na forma SGMES150 em Latossolo Bruno



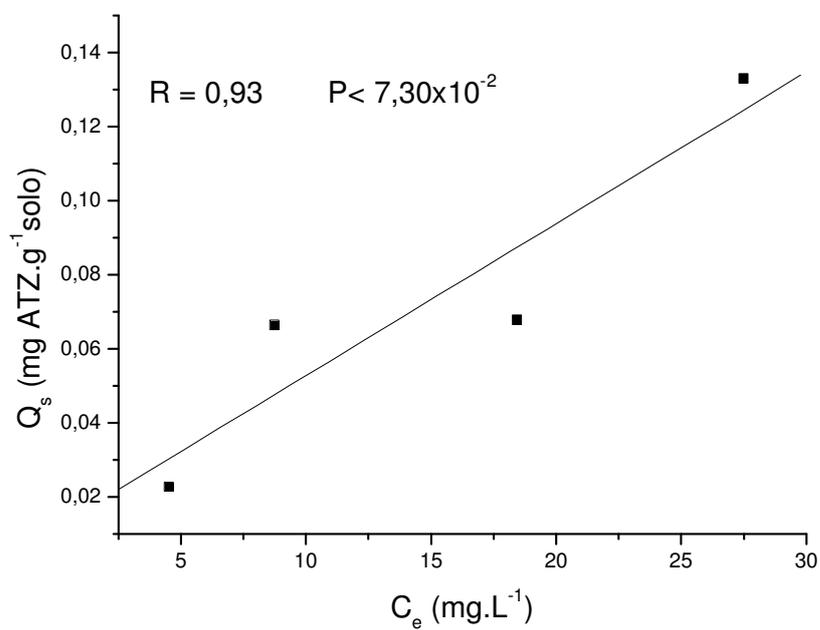
**Figura 24:** Isoterma de sorção da ATZ na forma ATZGRAN em Latossolo Bruno



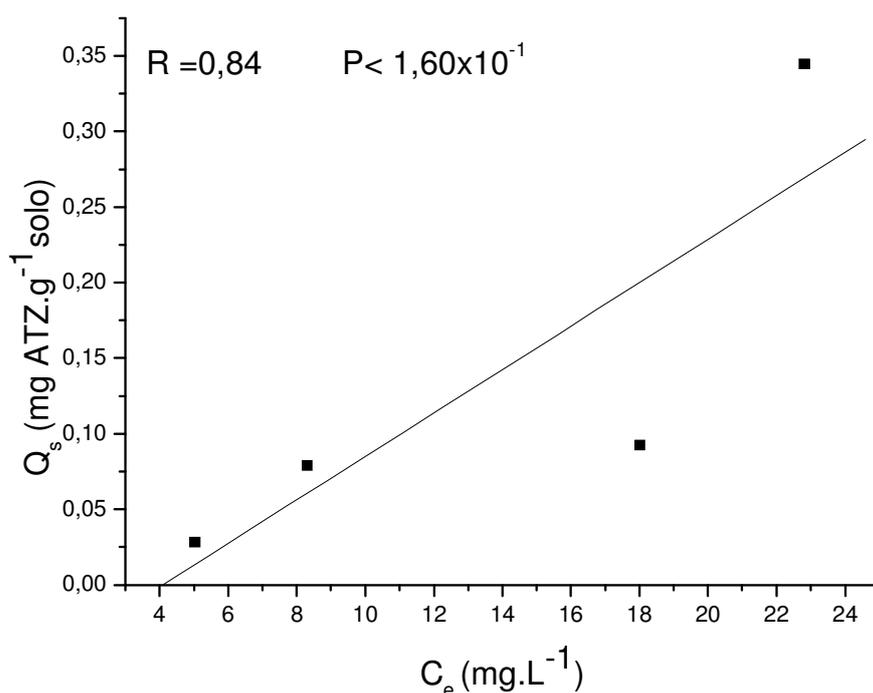
**Figura 25:** Isoterma de sorção da ATZ na forma SGATZ150 em Latossolo Vermelho Amarelo



**Figura 26:** Isoterma de sorção da ATZ na forma ATZGRAN em Latossolo Vermelho Amarelo.



**Figura 27:** Isoterma de sorção da ATZ na forma SGATZ150 em Latossolo Vermelho.



**Figura 28:** Isoterma de sorção da ATZ na forma ATZGRAN em Latossolo Vermelho.

**Tabela 8:** Coeficiente de distribuição  $K_d$  e normalização do  $K_d$  em função do carbono orgânico ( $K_{oc}$ ) de Latossolo Bruno, Latossolo Vermelho e Latossolo Vermelho Amarelo para atrazina nas formas SGATZ150 e ATZGRAN .

Solo	SGATZ150		ATZGRAN	
	$K_d$ (L. kg <sup>-1</sup> )	$K_{oc}$ (L. kg <sup>-1</sup> )	$K_d$ (L.kg <sup>-1</sup> )	$K_{oc}$ (L.kg <sup>-1</sup> )
Latossolo Bruno	5,4 ±1,1	153,8 ± 32,2	12,0 ± 4,5	341,7 ±129,1
Latossolo Vermelho Amarelo	10,7 ±0,4	407,8 ± 15,9	14,6±7,5	559,7 ±285,8
Latossolo Vermelho	4,0±0,8	178,2 ± 35,8	14,2 ±1,0	633,6 ± 46,2

Os valores de  $K_d$  obtidos para SGATZ150 decresceram na ordem Latossolo Vermelho Amarelo > Latossolo Bruno > Latossolo Vermelho. Para o produto comercial o índice  $K_d$  foi semelhante para os três solos, indicando não haver especificidade do sorvente pelo herbicida quando na forma comercial.

Analogamente ao ocorrido com o  $K_d$ , os valores de  $K_{oc}$  do xerogel SGATZ150 foram inferiores aos para ATZ granulada, confirmando que a ATZ na forma de xerogel apresenta menor afinidade pela matéria orgânica do que na forma granulada. O índice de  $K_{oc}$  para SGATZ150 cresce na seguinte ordem: Latosolo Bruno  $\approx$  Latosolo Vermelho < Latosolo Vermelho Amarelo, enquanto para ATZGRAN os valores não diferiram relevantemente entre si. Os valores de  $K_d$  e  $K_{oc}$  obtidos neste estudo estão de acordo com os encontrados em estudos anteriores<sup>73</sup>.

Os valores de  $K_{oc}$  e  $K_d$  da ATZ foram sempre superiores aos obtidos para a MES em cada solo. Este comportamento é explicado pelo caráter mais hidrofóbico da ATZ em comparação à MES<sup>40</sup>, o que lhe confere uma maior afinidade pela matéria orgânica e seus sítios hidrofóbicos<sup>41</sup>.

## 5. Conclusões

O rendimento da síntese das formulações de MES sintetizadas pelo método sol-gel foi inferior à concentração observada no produto comercial de MES<sub>Callisto</sub>.

Os xerogéis de MES apresentaram comportamento térmico semelhante ao da MES<sub>Callisto</sub>, porém com deslocamento da temperatura de fusão para valores mais baixos. Com o aumento da proporção de MES, ocorre saturação da matriz do xerogel para concentrações de MES maiores que 500 mg, e o herbicida tende a apresentar-se com o mesmo grau de cristalinidade.

A diminuição da área superficial específica com o aumento da concentração do herbicida deve-se inicialmente ao bloqueio dos poros do xerogel. Posteriormente, com o aumento da proporção de MES, o herbicida tende a se concentrar em regiões da superfície, e este fator é mais influente na redução da área superficial específica.

A liberação do herbicida a partir dos xerogéis foi mais rápida que na forma comercial, pois no xerogel a MES está mais disponível do que na forma MES<sub>Callisto</sub>.

Os valores de  $K_d$  obtidos neste estudo não diferiram relevantemente entre os solos para a mesma forma de herbicida testada devido à semelhança das suas características. Em todos os sorventes os valores de  $K_d$  variaram na ordem  $SGMES150 \leq SGMES500 < MES_{Callisto}$ . Esse comportamento indica que a mesotriona na forma comercial apresenta maior afinidade pelo solo do que nas duas formas de xerogel. Portanto, a liberação mais rápida do herbicida na forma de xerogel não aumentou a sorção. Apesar do herbicida estar mais disponível na forma de xerogel, a sua retenção pelo solo é diminuída, possivelmente por algum efeito estérico do xerogel. Esta hipótese será averiguada por estudos futuros.

Considerando-se os valores médios de  $K_{oc}$ , obtidos para os três solos, a tendência de variação é semelhante à observada para o  $K_d$ , indicando que a mesotriona na forma comercial apresenta maior afinidade pela matéria orgânica do solo, comparativamente ao herbicida nas formulações.

Os valores de  $K_d$  e  $K_{oc}$  obtidos para formulações de ATZ seguiram a mesma tendência observada para a MES, ainda que os dois herbicidas apresentem solubilidade e índice  $K_{ow}$  muito distintos. Este resultado evidencia que o xerogel diminui a retenção do xenobiótico pelo solo.

## 6.Referências Bibliográficas

---

- 1 Bianchi, M. A. *Manejo integrado de plantas daninhas.- A cultura do milho em plantio direto*. Cruz Alta: Fundacep, **1998**, p 125.
- 2 Kamrin, M.A. *Pesticide Profiles; Toxicity, Environmental Impact, and Fate*. Lewis, Boca Raton, FL. **1997**.
- 3 Lee, D.L.; Prisbylla, M.P.; Cromartie, T.H; Dagarin, D.P.; Howard, S.W.; Provan, W.M.; Ellis, M.K.; Fraser, T.; Mutter, L.C.; *Weed Science*, **1997**, 45, 5, 601.
- 4 Wichert, R.A.; Townson, J.K.; Bartlett, D.W.; Drost, D.C.; *Weed Sci. Soc. Am. Abstr.*, **1999**, 39.
- 5 Ferri, M. V. W.; Rizzardi, M. A., *Herbicidologia*, **2001**, 87-99.
- 6 Fancelli, A.L. & Dorado-Neto, D. *Produção de milho*;. Guaíba: Agropecuária, **2000**.
- 7 Vargas, L; Peixoto, C.M; Roman, E.S; *Manejo de plantas daninhas na cultura de milho*. Empraba Trigo; **2006**, ISSN 1518-6512.
- 8 Prata, F.; Lavorenti, A.; Regitano, J. B.; Tornisielo, V. L.; *R. Bras. Ci. Solo*. **2000**, 24, 217.
- 9 Adams. C.D.;Thurman, E.M; *J. Environ. Qual.*, **1991**, 20, 540.
- 10 Cogger, C.G., Briston, P.R., Stark, J.D. *J. Environ. Qual.*, **1998**, 27, 543.
- 11 Comber, S. *Pestic Sci.*, **1999**, 55, 696.
- 12 Cheng, H.H., Lehmann, E.L.. *Weed Sci.*, **1985**, 33, 7.
- 13 Lavorenti, A. ; Prata, F. ; Regitano, J. B. . In: Curi, N., Marques, J.J., Guilherme, L.R.G., Lima, J.M., Lopes, A.S., Alvarez V, V.H.. *Tópicos Especiais em Ciência do Solo*. Viçosa:, **2003**, 3, 335.
- 14 Triegel, E.K.; Guo, L. *Mecanismos of pesticide movement into groundwater*. Boca Raton: CRC Press, **1994**, 1.
- 15 Locke, M.A., Bryson, C.T. *Weed Science*, **1997**, 45, 307.
- 16 Sparks, D.L.; *Environmental Soil Chemistry*. San Diego: Academic Press., **1995**, 99.
- 17 Weber, J.B., Wilkerson, G.G., Linker, H.M. et al.. *Weed Science*, **2000**, 48, 75.
- 18 Burauel, P.; Baßmann, F.; *Environ. Pollut.*, **2005**, 133, 11.
- 19 Ferri, M. V. W.; Vidal, R. A.; Fleck, N. G.; Cassol, E. A.; Gomes, P. A.; *Pestic.: R. Ecotox. Meio Ambiente*. **2003**, 13, 147.
- 20 Führ, F.; Ophoff, H.; Burauel, P.; Wanner, U.; Haider, K.; *Pesticide bound residues in soil*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany. **1998**, 175.
- 21 Kawamoto, K.; Urano, K. *Chemosphere*, **1989**, 19, 1223.
- 22 Gevao, B.; Semple, K.T.; Jones, K.C. *Environ. Pollut.*, **2000**, 108, 3.

- 
- 23 Khan, S.U., *Pesticide transformation products. Fate and significance in the environment*, . Washington: ACS, **1991**, 108.
- 24 Johnson, B.C.; Young, B.G.; Matthews, J.L., *Weed Technology*, **2002**,16, 414.
- 25 Cornes, D.; *Proceedings of the Fourth World Congress on Allelopathy*, **2005**, Charles Sturt University, Wagga, NSW, Australia.
- 26 Franco, G.V. *Controle de plantas daninhas*. Correio Agrícola, 1.,6., jan./jun. **2003**.
- 27 SYNGENTA. Disponível: <http://www.syngenta.com.br>. Acessado em março de 2008.
- 28 Shaner, D.L.; Brunk, G.; Westra, R.J., Nissen, S. *North Central Weed Science Society US Proceedings.*, **2006**, Abstract.
- 29 Dyson, J.S.; Beulke, S.; Brown, C.D.; Lane, M.C.G.; *J. Environ. Qual.*, **2002**, 31, 613.
- 30 Drost, D.C.; Simmons, N.D.; *Proc. N.Cent. Weed Sci. Soc.*, **2000**, 55, 103.
- 31 Black, B.D.; Wichert, R.A.; Townson, J.K.; Barlett, D.W.; Drost, D.C.; *Proc. South. Weed Sci. Soc.*, 52, 187.
- 32 Steinberg, C.E.W.; Lorenz, R.; Spieser, O.H. *Water Res.*, **1995**, 29, 981.
- 33 Graymore, M.; Stagnitti, F.; Allinson, G. *Environ. Intern.*, **2001**, 26, 483.
- 34 Brouwer, W.W.M.; Boesten, J.J.; Siegers, W.G.; *Weed Res.*, **1990**, 30, 2, 123.
- 35 <http://www.nist.gov/srd/online.html>, acessado em outubro de 2007.
- 36 Vidal, R.A.; Merotto JR., A. , *Herbicidologia.*, Porto Alegre, **2001**. 152p.
- 37 *Compêndio de defensivos agrícolas*; Departamento de Defesa e Inspeção Vegetal. 6ª edição. São Paulo, 1999.
- 38 Barriuso, E., Calvet, R. *Intern. J. Envirom. Anal. Chem.*, **1992**, 46, 17.
- 39 Herwig, U.; Klumpp, E.; Narrres, H.D.; Schwuger, M.J., *Appl. Clay Sci.*, **2001**, 18, 211.
- 40 Gomes, J. *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, **2002**.
- 41 Ferri, M., *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, **2005**, 29, 23.
- 42 Martin-Neto, L., Vieira, E.M., Sposito, G. *Environ. Sci. Technol.*, **1994**, 28, 1867.
- 43 Martin-Neto, L., Tranchetta, D.G.; Vaz, C.M.P.; Crestana, S.; Sposito, G. *J. Environ. Qual.*, **2001**, 30, 520.
- 44 Piccolo, A., Conte, P., Scheunert, I., Pazi, M., *J. Environ. Qual.*, **1998**, 27, 1324.
- 45 Gomes, J.; Dick, D. P.; Souza, R. F.; *R. Bras. Ci. Solo*. **2002**, 26, 521.
- 46 Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). Portaria normativa nº 84/96, de 15 de outubro de 1996. D.O.U. de 21/10/96.
- 47 Mills, M.S.; Thurman, E.M. *Environ. Sci. Technol.*, **1994**, 26, 2296.
- 48 Lerch, R.N.; Thurman, E.M.; Blanchard, P.E. *Environ. Toxic. Chem.* **1999**, 18, 10, 2161.

- 
- 49 Winkelmann, D.A.; Klaine, S.J. *Environ. Toxicol. Chem.*, **1991**, 10, 347.
- 50 Pohlmann, A. R.; Cruz, L.; Soares, L.U.; Dalla Costa,T.; Mezzalira, G.; Silveira, N.P.; Guterres, S.S. *Int. J. Pharmac.*, **2006**, 313, 198.
- 51 Böttcher H.; Slowik, P.; Süß, W. *J. Sol-gel Science and Technol.* **1998**, 13, 277.
- 52 Nicoll, S.B.; *Biomaterials*, **1997**, 18, 853.
- 53 Ahola, M.; *Int. J. Pharmac.*, **2000**, 195, 219.
- 54 Brinker, C. J; *Sol-Gel Science : the Physics Chemistry of Sol-Gel Processing*; San Diego : Academic, **1990**.
- 55 Mah, S. K.; Chung, I.J. *J. Non-Crystalline Solids*, **1995**, 183, 252.
- 56 Sieminska, L.; Buntner B.; Woznica A.; Zerda T.W. *Eur. J. Pharma. Sciences*, **1996**, 4, 155.
- 57 Prado, A. G. S.; Airoidi, C. *Pest Manag. Sci.* **2000**, 56, 419.
- 58 Prado, A. G. S.; Airoidi, C. *J.Colloid and Interface Sci.* **2001**, 236,161.
- 59 Prado, A. G. S.; Airoidi, C. *Thermochimica Acta*, **2002**, 394, 163.
- 60 Prado, A. G. S.; Airoidi, C.; *Green Chemistry*, **2002**, 4, 288.
- 61 Dailey Jr, O.D.; Dowler, C.C.; Mullinix Jr, B.G.; *J. Agric. Food Chem.*,**1993**, 41, 1517.
- 62 Pepperman, A.B.; Kuan, J.W.; *J. Controlled release*,**1995**, 34, 17.
- 63 Ávila, L. G; Formulações do Herbicida Atrazina de Liberação Controlada. Trabalho de Graduação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, (2006).
- 64 Benvenuti, E. V.; Pavan, F.A.; Gushikem, Y.; Moro, C.C.; Costa, T.M., *Colloid Polymer Science*, **2003**, 281, 173.
- 65 Guterres S.S.; Raffin, R.P.; Colomé, L.M; Pohlmann, A.R., *Eur. J. Pharma. Biopharmac.* **2006**, 63, 198.
- 66 Dick, D. P.; Gonçalves, C. N.; Dalmolin, R. S.D.; Knicker, H.; Klamt, E.; Kögel-Knabner, I.; Simões, M. L.; Martin-Neto, L.; *Geoderma*, **2005**, 124, 319.
- 67 ICH, Harmonized Tripartite Guideline, *Validation of Analytical Procedures: Methodology*, United States of America, **1996**.
- 68 Kleinschmitt, A.R.B. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2003.
- 69 Fonseca, L.S.; Silveira, R.P.; Deboni, A.M.; Benvenuti, E.V.; Costa, T.H.; Guterres, S.; Pohlmann, A.R. *Int. J. Pharmaceutics*, **2008**, 358, 292.
- 70 Silverstein, R M.; *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, 6. ed., Rio de Janeiro : LTC, 2000.

---

71 Benvenuti, E.; Azolin, D.R.; Moro, C.C.; Costa, T.M.H. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2004**, 337, 201.

72 Fay, E.F.; Silva, C.M.M.S.; *Comportamento e destino de agrotóxicos no ambiente solo-água*, Embrapa, Informação tecnológica, **2004**.

73 Dick, D.P.; Martinazzo, R.; Knicker, H.; Almeida, P.S.G, submetido ao periódico Química Nova.