

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

LIANA CASTILHO GARCIA DIPP

**ADSOLUBILIZAÇÃO DE SULCATOL E SULCATONA EM COMPOSTOS
LAMELARES**

MEDIANEIRA

2021

LIANA CASTILHO GARCIA DIPP

**ADSOLUBILIZAÇÃO DE SULCATOL E SULCATONA EM COMPOSTOS
LAMELARES**

Adsolubilization of Sulcatol and Sulcatone in Lamellar Compounds

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

Orientador(a): Ana Cristina Trindade Cursino

Coorientador(a): Paulo Rodrigo Stival Bittencourt.

MEDIANEIRA

2021



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

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

LIANA CASTILHO GARCIA DIPP

**ADSOLUBILIZAÇÃO DE SULCATOL E SULCATONA EM COMPOSTOS
LAMELARES**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do título
de Licenciado em Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 07/dezembro/ 2021

Ana Cristina Trindade Cursino - Orientadora
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Paulo Rodrigo Stival Bittencourt - Coorientador
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Giovana Clarice Poggere
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Alex SanchesTorquato
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

MEDIANEIRA

2021

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela oportunidade de evolução, moral e intelectual, nessa jornada.

Aos meus pais, Myrian e Mazzo (*in memoriam*), pelo exemplo de moral, amor e persistência.

À minha família - Dipp, Alice, Maya, Laira, Laísa e Davi – pelo amor, pela compreensão em relação as minhas ausências e pelo incentivo. Obrigada, marido, por carregar no seu abraço meu melhor lugar do mundo.

À Professora Doutora Ana Cristina Cursino, hoje mais irmã de vida que orientadora, por respeitar meus momentos, mas não me deixar esquecer dos meus objetivos. E ao coorientador mais compreensivo que poderia conseguir, Professor Doutor Paulo Bittencourt, pelas risadas quando tudo estava de ponta cabeça.

À Professora Doutora Giovana Poggere e ao Professor Doutor Alex Torquato por aceitarem o desafio de avaliar, comentar e corrigir este trabalho.

Aos que antes chamei colegas e agora tenho certeza que são amigos, que chegaram de mansinho e mudaram minha vida: Natália, Duda, Gabriela, Nájila, Maria, Thiago e a minha equipe do Aerofig.

Ao Murilo Beato, pelo funilzão que salvou meu sulcatol.

Aos meus padrinhos, Sônia e Guell, por estarem perto sempre que preciso de um apoio, seja pessoal, seja científico.

A todos os professores do curso de Licenciatura em Química, meu agradecimento pelo aprendizado e amizade.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná campus Medianeira pelo apoio necessário à realização desse projeto.

À Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA), pela cooperação nas análises.

Por fim, agradeço minha rocha, meu porto seguro, minha irmandade: Adolfo, Zeca, Lola, Duda e Gabi. Por vocês, eu faria tudo exatamente igual.

Se você não sabe para onde ir, qualquer caminho serve.

(CARROL, 2000)

RESUMO

Com o intuito de reduzir o uso de agrotóxicos, o presente trabalho propôs a utilização de hidroxissais lamelares (HSL), de fórmula geral $M^{2+}(OH)_{2-x}(A^{n-})_{x/n}.zH_2O$ - em que M^{2+} é o cátion metálico e A^{n-} ânions intercalados - e de hidróxidos duplos lamelares, cuja fórmula genérica é $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n}.yH_2O$; sendo M^{3+} e M^{2+} os cátions metálicos e A o ânion de carga n-, como matriz inorgânica para intercalação com o surfactante dodecilsulfato. Após a intercalação, foi feita a adsolubilização dos feromônios sulcatol e sulcatona. De acordo com a literatura, os feromônios têm ação efetiva no manejo integrado de pragas, no entanto, por serem voláteis, são dispersados de forma muito rápida diminuindo sua efetividade. O presente trabalho surgiu como uma tentativa de solucionar o problema, uma vez que a utilização da matriz inorgânica resultou em uma liberação mais lenta dos feromônios. Foram utilizadas as técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise térmica (TGA) para caracterização do produto e, posteriormente, foi feito um estudo de cinética de liberação do mesmo. O conjunto dessas análises revelou o sucesso da intercalação do surfactante dodecilsulfato em HSL e HDL, uma vez que evidenciou um aumento na distância basal calculados a partir dos difratogramas de raios X e melhora na estabilidade térmica comprovadas pela análise termogravimétrica. No que tange a adsolubilização dos feromônios, resultados positivos foram encontrados para os sólidos intercalados com DDS, evidenciados pelo difratograma, espectro de infravermelho, o qual apresentava bandas características dos compostos adsolubilizados, e análise térmica.

Palavras-chave: compostos lamelares; liberação lenta; manejo integrado de pragas; feromônios.

ABSTRACT

In order to reduce the use of pesticides, the present work proposed the use of layered hydroxysalts (HSL), with the general formula $M^{2+}(OH)_{2-x}(A^{n-})_{x/n} \cdot zH_2O$ - where M^{2+} is the metallic cation and A^{n-} is the intercalated anions - and layered double hydroxides, whose generic formula is $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$; where M^{3+} and M^{2+} are the metallic cations and A is the n- charged anion, as an inorganic matrix for intercalation with the surfactant dodecylsulfate. After intercalation, the adsolubilization of sulcatol and sulcatone pheromones was performed. According to the literature, pheromones have an effective action in integrated pest management, however, as they are volatile, they are dispersed very quickly, decreasing their effectiveness. The present work appeared as an attempt to solve the problem, since the use of the inorganic matrix resulted in a slower release of pheromones. The techniques of X-ray diffraction (XRD), vibrational spectroscopy in the infrared region with Fourier transform (FTIR) and thermal analysis (TGA) were used to characterize the product and, subsequently, a study of release kinetics was performed. The set of these analyzes revealed the success of the intercalation of the surfactant dodecylsulfate in HSL and HDL, as it evidenced an increase in the basal distance calculated from the X-ray diffractograms and an improvement in the thermal stability confirmed by the thermogravimetric analysis. Regarding the adsolubilization of pheromones, positive results were found for solids intercalated with DDS, evidenced by the diffractogram, infrared spectrum, which presented characteristic bands of the adsolubilized compounds, and thermal analysis.

Keywords: layered compounds; slow release; integrated pest management; pheromones.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da molécula do Sulcatol e de suas dimensões calculadas	17
Figura 2: Representação da molécula de Sulcatona e de suas dimensões calculadas	18
Figura 3: Estrutura representativa de um hidroxissal lamelar	20
Figura 4: Estrutura representativa de um hidróxido duplo lamelar na proporção de 2:1 metal di e tri valente.....	21
Figura 5: Espectro vibracional na região do infravermelho das amostras (a) sulcatol e (b) sulcatona	28
Figura 6: Difratoograma de raio X dos sólidos (a) HSL/DDS e (b) HDL/DDS	30
Figura 7: Representação da molécula de DDS e de suas dimensões calculadas	30
Figure 8: Espectroscopia no infravermelho dos sólidos (a) HSL/DDS e (b) HDL/DDS	31
Figura 9: Difratoograma demonstrando a diferença da distância basal após a adsolubilização e os picos referentes a estrutura cristalina dos sólidos: (a) HSL/DDS e (b) HSL/DDS/Sulcatol	32
Figura 10: Estrutura representativa de um hidroxissal lamelar intercalado com doceilsulfato e com o fermônio sulcatol adsolubilizado	33
Figura 11: Difratoograma do HDL/DDS (a) e do HDL/DDS/Sulcatol (b), indicando os picos utilizados para o cálculo da distância basal e os planos de difração.	34
Figura 12: Estrutura representativa do hidróxido duplo lamelar, intercalado com dodecilsufato e adsolubilizado com sulcatol	34
Figura 13: Espectro vibracional na região do infravermelho: (a) HSL/DDS, (b) Sulcatol e (c) HSL/DDS/Sulcatol	35
Figura 14: Espectro vibracional na região do infravermelho referente ao (a) HDL/DDS, (b) Sulcatol e (c) HDL/DDS/Sulcatol.....	36
Figura 15: Análise térmica do (a) sulcatol e dos sólidos (b) HSL/DDS e (c) HSL/DDS/Sulcatol.....	37
Figura 16: Análise térmica do (a) sulcatol e dos sólidos (b) HDL/DDS e (c) HDL/DDS/Sulcatol	38
Figura 17: Espectro vibracional na região do infravermelho relativo à (a) sulcatona e aos sólidos (b) HSL/DDS e (c) HSL/DDS/Sulcatona, demonstrando a não adsolubilização de sulcatona no sólido HSL/DDS	39
Figura 18: Espectro vibracional na região do infravermelho referente ao (a) HDL/DDS, (b) Sulcatona e (c) HDL/DDS/Sulcatona	40
Figura 19: DRX que confirma a não adsolubilização de sulcatona no HSL/DDS, mas a formação de novo composto lamelar.....	41
Figura 20: Difratoograma do HDL/DDS (a) e do HDL/DDS/Sulcatona (b), indicando os picos utilizados para o cálculo da distância basal e os planos de difração	42

Figura 21: Estrutura lamelar, após intercalação e adsolubilização da Sulcatona	42
Figura 22: Análise da curva termogravimétrica da (a)Sulcatona e dos sólidos (b) HDL/DDS e (c) HDL/DDS/Sulcatona	44

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

DDS – Dodecilsulfato

DRX – Difractometria de raios-x.

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier.

HDL – Hidróxido duplo lamelar.

HDL/DDS – Hidróxido duplo lamelar intercalado com dodecilsulfato.

HNZ – Hidroxinitrato de zinco.

HSL – Hidroxissal lamelar.

HSL/DDS – Hidroxinitrato de zinco intercalado com dodecilsulfato.

LAMAFI – Laboratório de Materiais e Fenômenos de Interface.

NaOH – Hidróxido de sódio.

TGA – Análise Termogravimétrica.

UNILA – Universidade Federal da Integração Latino-Americana.

UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	14
2.1	Objetivo Geral	14
2.2	Objetivos Específicos	14
3	REFERENCIAL TEÓRICO	15
3.1	Controle de Pragas	15
3.1.1	Besouro Ambrósia	15
3.1.2	Manejo Integrado de Pragas: uso de feromônios	16
3.1.3	Sulcatol e Sulcatona	17
3.2	Compostos Lamelares	18
3.2.1	Hidroxisais Lamelares (HSLs)	19
3.2.2	Hidroxidos Duplos Lamelares (HDLs)	20
3.3	Co-precipitação química a pH controlado	22
3.4	Adsolubilização	23
3.5	O uso de compostos lamelares na agricultura	23
4	METODOLOGIA	25
4.1	Procedimentos de Síntese, Intercalação e Adsolubilização	25
4.1.1	Redução da Sulcatona a Sulcatol	25
4.1.2	Síntese do HSL e do HDL intercalados com DDS	25
4.1.3	Adsolubilização dos feromônios, sulcatol e sulcatona, nas matrizes HSL/DDS e HDL/DDS	26
4.2	Análises e Caracterizações	27
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
5.1	Síntese do sulcatol	28
5.2	Intercalações do HSL e do HDL com o DDS	29
5.3	Adsolubilização do Sulcatol em HSL/DDS e HDL/DDS	31
5.4	Adsolubilização da sulcatona em HSL/DDS e HDL/DDS	38
6	CONCLUSÃO	45
7	REFERÊNCIAS	46

1 INTRODUÇÃO

De forma geral, praga é todo organismo vivo capaz de causar danos diretos, quando ataca o produto vegetal a ser comercializado, ou danos indiretos ao atacar estruturas vegetais que não serão comercializadas, mas que alteram os processos fisiológicos, provocando reflexos naquelas que seriam comercializadas (BERTI-FILHO; MACEDO, 2011).

Portanto, o controle de pragas, nesse caso, trata-se de uma tentativa de diminuir a população desses indivíduos, minimizando, assim, os danos econômicos. Alguns fatores associados à migração e à dispersão, aspectos climáticos, disponibilidade de alimento e população de inimigos naturais influenciam no desenvolvimento da praga e devem ser levados em consideração na elaboração do plano de controle.

Os denominados métodos de controle por comportamento se baseiam em estudos acerca da fisiologia dos insetos. Os insetos utilizam os “cheiros” para localizar as presas, bem como para defesa e agressividade, seleção de plantas, escolha de locais de oviposição, corte e acasalamento e diversos outros comportamentos. Os sinais químicos utilizados nessa comunicação são formados por substâncias que podem ser os aleloquímicos ou feromônios (SANTOS, 2019).

A interrupção do acasalamento é uma técnica de controle de pragas baseada na liberação, no campo, de grandes quantidades de feromônios sexuais sintéticos com o objetivo de interromper a comunicação sexual entre insetos. Essa interrupção impede a reprodução. No entanto, cabe ressaltar que a maioria dos estudos feitos nesta área, apesar de verificar a eficácia desta técnica, traz como entrave, a dificuldade na manutenção a médio e longo prazo da liberação destes feromônios.

Neste sentido, a proposta deste trabalho foi sintetizar matrizes inorgânicas lamelares, especificamente hidróxidos duplos lamelares e hidroxissais lamelares adsorobilizadas com os feromônios, sulcatol e sulcatona, a fim de obter liberadores lentos em uma tentativa para a solução problema exposto.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Obter um material eficaz para controle de pragas, baseado em liberação lenta de feromônios do tipo sulcatol e sulcatona adsolubilizados em matrizes lamelares inorgânicas.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar os hidróxidos duplos lamelares (HDL) e os hidroxissais lamelares (HSL) intercalados com surfactantes que servirão de matrizes para adsolubilização dos feromônios;
- Sintetizar e caracterizar o Sulcatol a partir da Sulcatona;
- Adsolubilizar os feromônios nas matrizes lamelares;
- Caracterizar os produtos por difração de raios X (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise térmica (TGA).

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Controle de Pragas

3.1.1 Besouro Ambrósia

Em se tratando de área geográfica e terra arável, o Brasil é o quinto maior país. No entanto, apenas uma fração dessas terras é utilizada. O país possui uma alta diversidade de plantações e de produtos agropecuários (GOULART et al., 2015).

De acordo com o Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada (Cepea), da Esalq/USP, em parceria com a Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil (CNA), o Produto Interno Bruto (PIB) do agronegócio brasileiro, avançou 24,31% em 2020, frente a 2019, e alcançou participação de 26,6% no PIB brasileiro -participação que era de 20,5% em 2019. (CNA, 2021). Desta forma, nota-se a importância indiscutível do agronegócio na economia brasileira.

Sendo a praga um organismo vivo capaz de causar danos diretos ou danos indiretos àqueles produtos vegetais que seriam comercializadas (BERTI-FILHO; MACEDO, 2011), podemos classificá-las em duas grandes classes: insetos praga e plantas daninhas.

Os besouros da ambrósia, *Megaplatypus mutatus*, são considerados insetos broqueadores, logo, insetos praga, pois perfuram o tronco, galhos ou ponteiros das plantas vivas ou mortas, abrindo galerias que matam ou danificam a planta ou seus produtos. Estes besouros são assim denominados, pois se alimentam de fungos denominados de “Ambrosia”, tanto na fase de larvas, quanto na fase adulta, os quais são por eles transportados e cultivados, numa relação simbiótica, no interior de galerias escavadas no tronco das árvores (KIRKENDALL, 2008).

Segundo Pedrosa (1993), os broqueadores não têm causado perdas muito significativas no Brasil, no entanto, tendo em vista a cultura local, chegam a causar problemas para algumas regiões nas quais se cultiva Pinus, principalmente nos estados do sul do país.

Seus danos são caracterizados pelas galerias construídas e pelo escurecimento da madeira, a qual é resultante da decomposição dos micélios do fungo cultivado, reduzindo, portanto, o valor econômico da madeira e inviabilizando

a sua comercialização. São inúmeros os registros de hospedeiros para *M. Mutatus* (CARVALHO FILHO, 2008).

3.1.2 Manejo Integrado de Pragas: uso de feromônios

Tendo em vista os hábitos do besouro da ambrósia, algumas tentativas de controle não alcançam o êxito desejado. Isto ocorre devido ao *M. mutatus* ter um estilo de vida enigmático que o protege contra tratamentos com inseticidas convencionais, haja vista que estes se reproduzem dentro de tronco de árvores (FUNES; ZERBA; GONZALEZ-AUDINO, 2015).

Segundo Goulart (2015), os feromônios são os principais componentes do manejo integrado de pragas, o qual tem sua criação baseada, principalmente, em semioquímicos, compostos ou mistura de compostos que possuem ações específicas no controle de pragas. De acordo com Zarbin et al. (2009) “os semioquímicos possuem duas classificações: a primeira está relacionada com a espécie do emissor e do receptor do sinal químico, e a segunda, de acordo com os resultados decorrentes desta comunicação”.

Os semioquímicos são denominados feromônios, quando os compostos estabelecem uma comunicação interespecífica de seres da mesma espécie. No entanto, quando a relação é denominada de interespecífica, estes compostos intermedeiam comportamentos de indivíduos de espécies diferentes e estas substâncias são classificadas como aleloquímicos (ZARBIN; RODRIGUES; LIMA, 2009).

A interrupção do acasalamento por meio do uso de feromônios é uma técnica de controle de pragas baseada em liberar no campo de grandes quantidades de feromônios sexuais sintéticos com o objetivo de interromper a comunicação sexual entre insetos. Essa interrupção impede a reprodução (FUNES; ZERBA; GONZALEZ-AUDINO, 2015).

Conforme Santoro (1962), no que tange o *M. mutatus*, existem vários fatores atenuantes que favorecem o sucesso potencial desta estratégia: os adultos possuem baixa dispersividade e, após o acasalamento, as fêmeas colocam seus ovos na árvore hospedeira e morrem lá dentro, fazendo com que o risco de invasão de áreas

adjacentes seja muito baixo, ocasionando o tratamento simultâneo de milhares de hectares desnecessário.

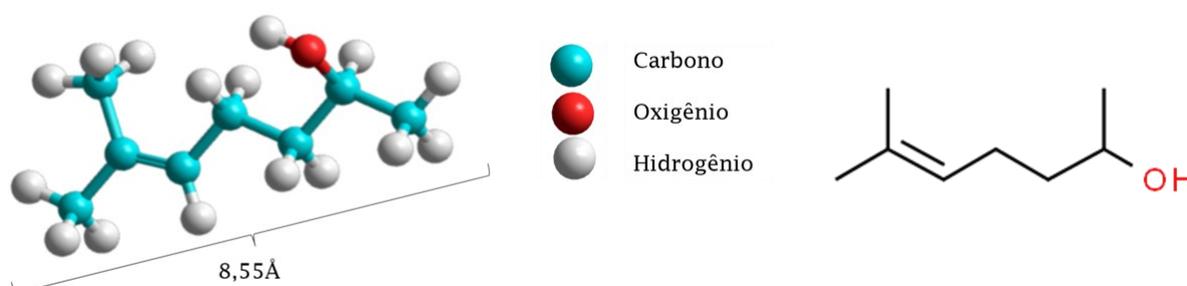
Ainda que o método de liberação de feromônios seja muito indicado em controle de pragas, existem muitos relatos que problematizam o fato de moléculas orgânicas com função de semioquímicos serem liberados rapidamente, consequentemente resultando em produtos com vida útil curta. A maioria dos liberadores utilizados é baseada em moléculas orgânicas depositadas em borracha natural (septos), polietileno-linear de baixa densidade (LLDPE) (Ziploc), entre outros (GOULART et al., 2015).

Somado a isso, o fato da resistência aos inseticidas tradicionais, tendo em vista seu modo de vida, faz com que seja o uso em larga escala de pesticidas, o que pode ocasionar a contaminação das lavouras, do solo e de rios (ANDREA, 1998).

3.1.3 Sulcatol e Sulcatona

O sulcatol é um álcool secundário, de fórmula $C_8H_{15}O$ e massa molar de $128,12 \text{ g.mol}^{-1}$. É um líquido incolor com temperatura de ebulição de $78 \text{ }^\circ\text{C}$, o que o torna um composto bem volátil.

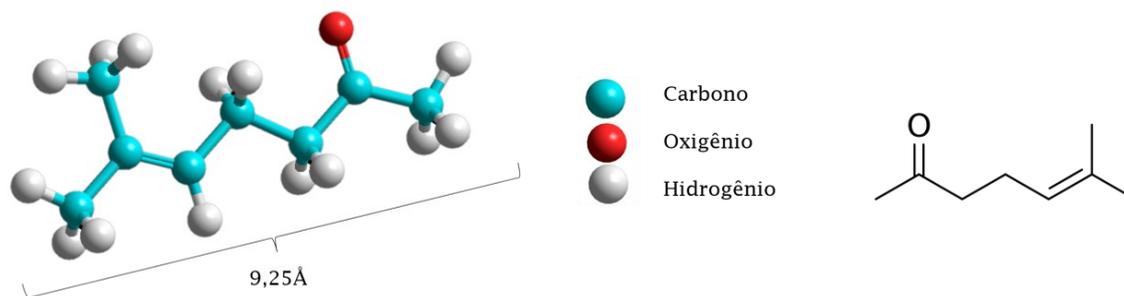
Figura 10-Representação da molécula do Sulcatol e de suas dimensões calculadas



Fonte: Autoria própria (2021)

A sulcatona, por sua vez, pertence ao grupo orgânico das cetonas, tem fórmula molecular $C_8H_{14}O$ e massa molar de $126,20 \text{ g.mol}^{-1}$. É um líquido incolor com temperatura de ebulição de $56 \text{ }^\circ\text{C}$, ou seja, também é um composto volátil.

Figura 2- Representação da molécula de Sulcatona e de suas dimensões calculadas



Fonte: Autoria própria (2021)

De acordo com González-Audino et al. (2005) em uma análise de voláteis encontrados em galerias infestadas pelo Besouro Ambrósia, foram encontrados os 6-metil-5-hepten-2-ol (sulcatol) e 6-metil-5-hepten-2-ona (sulcatona), que estavam ausentes dos voláteis de galerias não infestadas.

Em estudos anteriores, alguns autores concluíram que, para atrair fêmeas, o macho da espécie *M. mutatus* emite 6-metil-5-hepten-2-ol, conhecido por sulcatol, 6-metil-5-hepten-2-ona (sulcatona) (GONZÁLEZ-AUDINO et al., 2005) e 3-pentanol (GATTI-LIGUORI et al., 2008).

Dados comportamentais indicaram que estes feromônios atraem mais fêmeas do que machos, sugerindo uma função sexual em vez de uma função de agregação.

3.2 Compostos Lamelares

Segundo Del Hoyo (2007), compostos lamelares são assim denominados devido às suas unidades estruturais, as quais contêm ligações covalentes ao longo das direções cristalográficas da lamela e se empilham ao longo da direção basal.

Estas lamelas empilhadas permanecem unidas por meio de interações do tipo van der Waals para o caso de lamelas neutras ou forças eletrostáticas, para o caso de lamelas carregadas (CURSINO, 2010).

Tendo em vista o espaço existente entre as lamelas, essas estruturas podem ser utilizadas para intercalações, uma vez que este espaço possibilita a alocação de espécies químicas (cátions, ânions, moléculas neutras, átomos e até macromoléculas) sem que ocorra o comprometimento sua integridade estrutural,

ocorrendo apenas uma expansão ou uma contração de sua estrutura ao longo do eixo basal (KRYSZEWSKI, 2000).

As reações de intercalação ocorrem por meio do estabelecimento de ligações covalentes entre os grupos reativos da lamela e uma molécula reagente adequada, o que garante maior estabilidade estrutural e térmica do composto. Essas reações podem ser restritas a superfície do cristal (o espaçamento basal permanece inalterado) ou a superfície da camada (neste caso ocorre uma expansão intercamada) (WYPYCH, 2004).

Nessa classe de compostos estão os hidróxidos lamelares, sendo os principais tipos os hidroxidos duplos lamelares (HDLs) e os hidroxissais lamelares (HSL) (MARANGONI; RAMOS; WYPYCH, 2009).

3.2.1 Hidroxissais Lamelares (HSLs)

Os hidroxissais lamelares (HSL) têm sua estrutura derivada do hidróxido de magnésio, a brucita, que pertence ao grupo de hidróxidos simples (RADHA; KAMATH; SUBBANNA, 2003). Estes hidroxissais são classificados como trocadores ânionicos, uma vez que possuem lamelas carregadas positivamente, as quais são compensadas pela presença de ânions (RAJAMATHI; KAMATH, 2003).

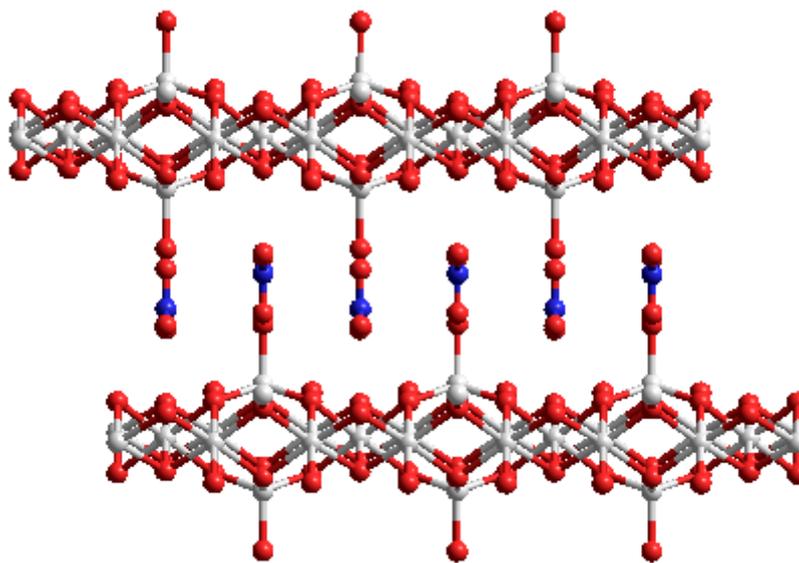
Estruturalmente a brucita possui lamelas formadas por octaedros levemente distorcidos, cujo centro é ocupado por cátions Mg^{2+} , coordenados por seis grupamentos hidroxila situados nos vértices, que, por sua vez, estão coordenados a três cátions de magnésio, formando, assim, uma estrutura tri-octaédrica (CURSINO, 2010).

Desta forma, a carga positiva do cátion é dividida por seis ligações com hidroxilas, enquanto a carga de cada hidroxila é dividida por três ligações com o magnésio, resultando em lamelas eletricamente neutras (KRYSZEWSKI, 2000).

Os HSLs são formados pela modificação dessa estrutura, na qual uma fração dos sítios correspondentes às hidroxilas são ocupados por outros ânions ou moléculas de água, exigindo a presença de contra-íons na segunda esfera de coordenação para estabilizar a carga das lamelas que aloca os cátions.

Portanto, os HSLs têm composição genérica $M^{2+}(OH)_{2-x}(A^{n-})_{x/n}.yH_2O$; sendo M^{2+} o cátion metálico (Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} e Cu^{2+}) e A o ânion de carga n^- , denominado de contra-íon, tendo como exemplos os íons cloreto, nitrato, sulfato e acetato (CURSINO, 2010).

Figura 3- Estrutura representativa de um hidroxissal lamelar



Fonte: Autoria própria (2021)

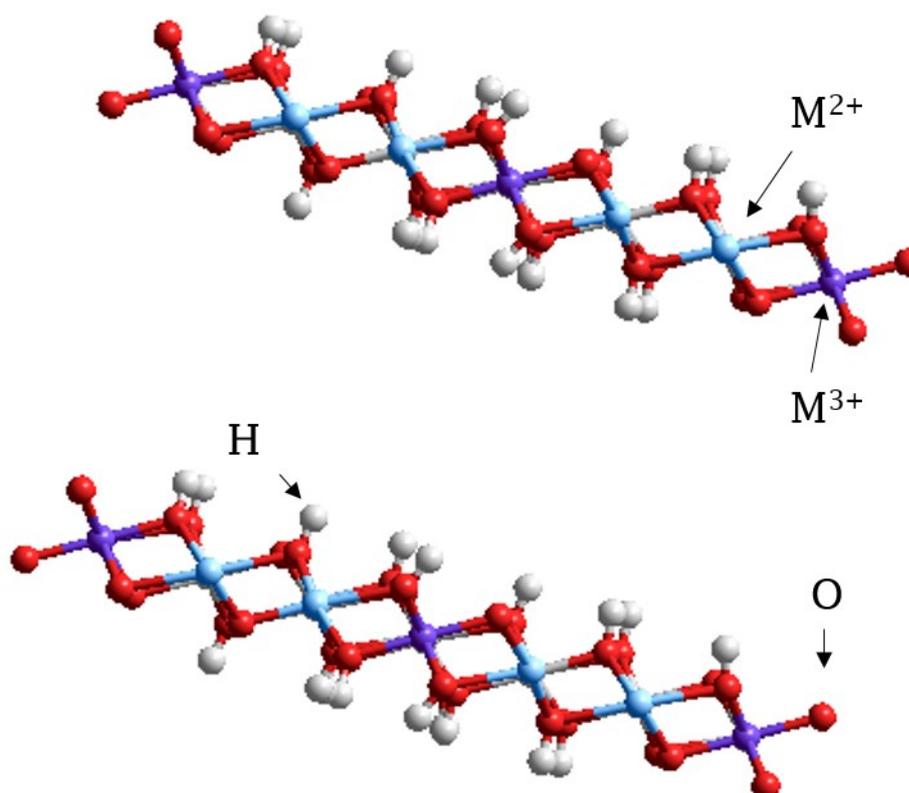
O sinergismo entre a lamela e os compostos intercalados geralmente confere ao produto formado características aperfeiçoadas em relação aos compostos de origem. Além disso, apresentam baixa toxicidade, excelente biocompatibilidade, baixo custo de produção e de fácil obtenção (WYPYCH, 2004; DEL HOYO, 2007).

3.2.2 Hidroxidos Duplos Lamelares (HDLs)

Assim como os HSLs, os Hidroxidos Duplos Lamelares são formados a partir da estrutura da Brucita, de lamelas neutras, com os cátions magnésio localizados no centro de octaedros, que possuem em seus vértices ânions hidroxila. Estes octaedros compartilham arestas formando uma estrutura tri-octaédrica (CREPALDI, 1998).

No entanto, neste caso, a brucita sofre uma pequena mudança em sua composição, a qual afeta sua estrutura. Isso ocorre, porque um metal trivalente (M^{3+}) substitui isomorficamente alguns dos cátions de Mg^{2+} , gerando um excesso de cargas nas lamelas que será compensada pela presença de ânions hidratados intralamelares, cuja fórmula genérica é $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n}.yH_2O$; sendo M^{3+} e M^{2+} os cátions metálicos e A o ânion de carga n^- (WYPYCH, 2004).

Figura 4- Estrutura representativa de um hidróxido duplo lamelar na proporção de 2:1 metal di e tri valente



Fonte: Autoria própria (2021)

A estrutura lamelar dos hidróxidos duplos lamelares, na qual existe o empilhamento de camadas positivamente carregadas contendo, nas posições interlamelares, ânions e moléculas de água, atribuem características singulares e interessantes a eles.

As camadas, do tipo da brucita, têm estrutura muito similar à dos α -hidróxidos metálicos. Desta forma estes compostos têm sido utilizados como uma forma de estabilizar este tipo de estrutura. A mobilidade dos ânions no domínio interlamelar propicia a substituição destes por troca iônica em solução. Além disto,

esta mesma propriedade pode conferir condutividade elétrica a estes materiais no estado sólido. Os elevados valores de área superficial específica e a boa estabilidade térmica apresentada por estes materiais, desperta o interesse para aplicações dos mesmos como adsorventes e catalisadores (CREPALDI, 1998).

3.3 Co-precipitação química a pH controlado

Existem muitos métodos que podem ser utilizados para a obtenção de compostos intercalados, no entanto, a literatura traz, como um dos métodos mais utilizados, a co-precipitação química a pH controlado, por se tratar de um método direto, capaz de controlar o tamanho das partículas, simples, rápido, barato e que apresenta um alto rendimento (KATIYAR; KUMAR; SRIVASTAVA, 2018; GHARIBSHAHIAN; et al., 2018; KURU; KURU; BAĞCI, 2018).

Neste método, na solução contendo o ânion de interesse, é adicionada a solução contendo os sais dos cátions metálicos, juntamente com uma solução básica. O pH considerado ideal para a reação deverá ser mantido, e deve-se observar temperatura ambiente (CHAKRABORTY; KOLE; KUMBHAKAR, 2012; RAHMANI, et al., 2018).

O sólido obtido permanece em agitação intensa por aproximadamente um dia e em seguida é separado por centrifugação, lavado para remoção de resíduos, e seco (GHARIBSHAHIAN; JAFAR TAFERSHI; FAZLI, 2018), possibilitando a obtenção de hidróxidos lamelares com boa organização estrutural e pureza de fase (SILVA, et. al., 2013).

O composto lamelar, formado em presença do ânion de interesse, favorece a intercalação de moléculas grandes, no entanto, alguns parâmetros devem ser previamente estipulados para o sucesso do procedimento: a natureza dos cátions, a natureza dos ânions, a temperatura e o controle da atmosfera quando necessários, e principalmente o pH, uma vez que o excesso de hidróxido adicionado pode promover a hidrólise do composto lamelar formando o óxido do respectivo metal (SILVA, et. al., 2013; ARIZAGA; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2007).

3.4 Adsolubilização

A adsolubilização ou co-adsorção é um fenômeno caracterizado pela adsorção de surfactantes em interfaces sólido-líquido, por exemplo, podendo modificar a superfície do sólido e favorecer a absorção de moléculas da solução pela qual não seriam absorvidas pelo sólido na ausência do surfactante (FARIAS, 2010).

Em se tratando da adsolubilização de HDL e HSL utilizada neste estudo, a fase orgânica entre as lamelas – o dodecilsulfato (DDS) – muda a natureza desses compostos e aumenta a afinidade com compostos não polares e não iônicos (BRUNA et. al., 2006; DUTTA; VASUDEVAN, 2012).

A utilização desse processo com materiais lamelares vem se mostrando uma alternativa promissora. Isso ocorre devido ao caráter hidrofóbico gerado no espaço interlamelar após a intercalação da espécie aniônica (ZHAO et al., 2015; BRUNA, et al., 2006).

Com esse ambiente favorável, é possível intercalar entre o composto produzido moléculas neutras, essas que antes não seriam intercaladas devido à ausência de carga (CURSINO, et al., 2013; TAVARES; WYPYCH; LEITÃO, 2017).

As vantagens apresentadas para a utilização dessa matriz inorgânica residem no baixo custo de produção, na possibilidade do processo ocorrer em condições de reação brandas, de não ser nocivo ao meio ambiente, na possibilidade de reciclagem, além de uma alta eficiência e seletividade (ZHAO et al., 2015; ZHAO, et al., 2011).

No que diz respeito a moléculas orgânicas voláteis, como é o caso da sulcatona e do sulcatol, o método de adsolubilização também permite uma liberação lenta (CHAARA et al., 2011).

3.5 O uso de compostos lamelares na agricultura

Diversos são os estudos referentes à aplicação de compostos lamelares, intercalados ou adsolubilizados, em materiais agrícolas. Seu uso vai desde a intercalação com pesticidas até a adsolubilização com feromônios, sempre embasados na teoria da dispersão lenta e da proteção térmica.

Cardoso (2006) intercalou os herbicidas aniônicos 2,4-D, MCPA e picloram em um hidróxido duplo lamelar de magnésio e alumínio, numa razão molar de 3:1. Os compostos resultantes foram caracterizados e foram realizados testes de liberação. Todos os produtos de intercalação HDL-herbicidas testados exibiram propriedades semelhantes de liberação lenta de herbicida e por sua vez apresentaram uma liberação mais lenta que o herbicida puro.

Estudos sobre a adsolubilização do pesticida clorpirifós (CPF) em hidroxinitrato de zinco intercalado com dodecilbenzenossulfonato demonstraram que o composto intercalado apresentou maior estabilidade térmica e taxas de liberação mais lentas em relação ao pesticida não imobilizado (LIU, J.; ZHANG, X.; ZHANG, Y., 2015).

Benício (2015) fez um trabalho de revisão cujo objetivo foi apresentar os HDLs como nanomateriais para serem aplicados na agricultura, principalmente no que tange seu uso como matrizes para o armazenamento e a liberação lenta de nutrientes e agroquímicos para o cultivo de plantas.

Chaara *et al.* (2011) realizaram a síntese e caracterização de materiais a partir da intercalação dos ânions dodecilsulfonato e sebacato em HDL contendo diferentes razões molares catiônicas. Os materiais foram utilizados em experimentos de adsorção para remoção dos herbicidas metolaclo e alaclo. A partir desses experimentos, com base na curva de adsorção feita, intercalaram os dois herbicidas em HDL. Os materiais foram usados em experimentos para medir a cinética de liberação de herbicida. Os resultados demonstraram que os herbicidas possuem perfil de liberação lenta e os materiais produzidos são ideais para serem utilizados como carreadores de pesticidas não iônicos.

Bruna *et al.* (2009) estudou diferentes HDLs como materiais adsorventes do pesticida MCPA. Os atributos avaliados durante o processo de adsorção foram pH, tempo de contato e concentração de pesticidas. Para reduzir os efeitos prejudiciais ao meio ambiente deste herbicida, os materiais finais também foram usados como fontes de pesticidas de liberação lenta em Colunas de lixiviação de água e solo. Os resultados mostraram uma rápida adsorção de MCPA exibindo propriedades de liberação controlada, reduzindo a lixiviação de herbicida nas colunas de solo em comparação com a formulação comercial padrão de MCPA. No entanto, não foram encontrados estudos que tratem da adsolubilização de sulcatol e sulcatona em matrizes lamelares.

4 METODOLOGIA

4.1 Procedimentos de Síntese, Intercalação e Adsorubilização

4.1.1 Redução da Sulcatona a Sulcatol

Os ensaios laboratoriais foram iniciados pela redução da sulcatona (cetona) a sulcatol (álcool). Para tanto, utilizou-se a síntese proposta por Black e Slessor (1982), na qual se adicionou boro hidreto de sódio (NaBH_4) a uma solução de metanol 60% resfriada a 10°C em agitação constante. A sulcatona foi, então, adicionada vagarosamente, de maneira que a temperatura não excedesse os 30°C , uma vez que a reação é exotérmica. Após a temperatura estabilizar, a solução permaneceu em agitação por mais 30 minutos.

Para confirmar o término da reação, utilizou-se a técnica de cromatografia em camada delgada, na qual foi eluída com diclorometano e revelada por iodo sublimado. Confirmada o fim da reação, adicionou-se água destilada e, posteriormente, uma solução de HCl (6 mol.L^{-1}). A solução foi transferida para um funil de separação para a extração da parte orgânica com diclorometano. Após, com o objetivo de neutralizar a fase orgânica, foi adicionado NaHCO_3 a uma solução saturada de NaCl e utilizado sulfato de magnésio para remoção de água. A solução foi filtrada e rotaevaporada obtendo-se o sulcatol.

4.1.2 Síntese do HSL e do HDL intercalados com DDS

As sínteses do HSL e do HDL intercalados com o surfactante dodecilsulfato (DDS) foi feita utilizando a técnica descrita por Marangoni *et al.* (2009). Desta forma, a intercalação do HSL com o DDS ocorreu pelo método de co-precipitação, no qual se adicionou à solução de nitrato de zinco a uma solução contendo DDS em excesso de três vezes em relação à capacidade de troca iônica do composto, sob agitação constante, mantendo-se o pH da solução entre 6 e 7 com a adição de uma solução de NaOH 1 mol.L^{-1} , a temperatura ambiente. A solução permaneceu em agitação por cerca de 24 horas. Após a agitação, o sólido de intercalação formado foi lavado com água destilada e centrifugado até a obtenção de água residual

incolor. O sólido de intercalação foi seco em estufa convencional a uma temperatura de 40 °C, macerado e, posteriormente, guardado em recipiente adequado.

A síntese do HDL/DDS também foi feita pelo método de co-precipitação, em uma razão molar de 3:1 de cátions di e trivalente, respectivamente. Neste caso, fez-se uma solução contendo 0,03 mol de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e outra 0,01 mol de $Al(NO_3)_3$. Para o preparo das soluções utilizou-se água destilada fervida. Preparou-se, também, uma solução de NaOH 1 mol.L⁻¹ e uma contendo o surfactante (DDS) em excesso de quatro vezes em relação a capacidade de troca iônica do sistema. As soluções de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ e de $Al(NO_3)_3$ foram colocadas em um único béquer e foram adicionadas gota-a-gota à solução contendo o surfactante em excesso, sob manutenção do pH próximo a 8,5. O produto foi mantido em agitação por 24 horas. Após, o sólido formado foi lavado com água destilada e centrifugado. Como no HSL, o sólido foi seco em estufa a uma temperatura de 40°C, macerado e devidamente guardado.

4.1.3 Adsolubilização dos feromônios, sulcatol e sulcatona, nas matrizes HSL/DDS e HDL/DDS

Por fim, foram feitas as adsolubilizações do sulcatol e da sulcatona, separadamente, em matrizes inorgânicas, utilizando a proposta de Cursino *et al.* (2013), na qual os produtos de intercalação foram misturados aos feromônios - sulcatol ou sulcatona – em excesso em relação em relação a capacidade de troca iônica do sistema. Prepararam-se dois cadinhos de porcelana, contendo um grama do sólido de intercalação HSL/DDS e dois cadinhos contendo um grama do sólido de intercalação HDL/DDS. Foi colocado sulcatol em um dos cadinhos de HSL/DDS e em um do HDL/DDS e sulcatona nos demais, onde permaneceram por 15 dias em temperatura ambiente. Ao final, todos os compostos foram lavados, três vezes com 10 ml de éter etílico, secos a temperatura ambiente e colocados em frascos devidamente lacrados em um refrigerador.

Todas as sínteses foram desenvolvidas no Laboratório de Materiais e Fenômenos de Interface (LaMaFI), da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Campus Medianeira, Paraná, Brasil. Realizaram-se as caracterizações em demais laboratórios parceiros do próprio campus da Universidade, bem como em

universidades parceiras como a Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA).

4.2 Análises e Caracterizações

Os sólidos, obtidos mediante intercalação e adsolubilização, foram caracterizados por difratometria de raios X, espectroscopia vibracional na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA).

O uso da difratometria de raios X verificou as estruturas cristalinas da molécula, sua ordem de repetição e o cálculo da distância basal, na qual pode se atribuir se a molécula de dodecilsulfato foi ou não intercalada. Da mesma forma, foi verificado se houve ou não adsolubilização dos feromônios na molécula. Para a análise de difratometria de raios X utilizou-se o método do pó, feito em um difratômetro Empyrean com fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$, a 30 mA e 40 kV.

Pela espectroscopia vibracional na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), pôde ser observada a presença, ou não, de bandas características dos feromônios, confirmando, assim, a adsolubilização dos mesmos. A técnica foi utilizada, também, para confirmar a redução da sulcatona a sulcatol. As medidas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas no Perkin Elmer, Modelo Spectrum 100s Spectrometer, com acessório de refletância total atenuada (ATR) empregando um cristal de seleneto de zinco (ZnSe), com acumulação de 4 varreduras na faixa dos 600 aos 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

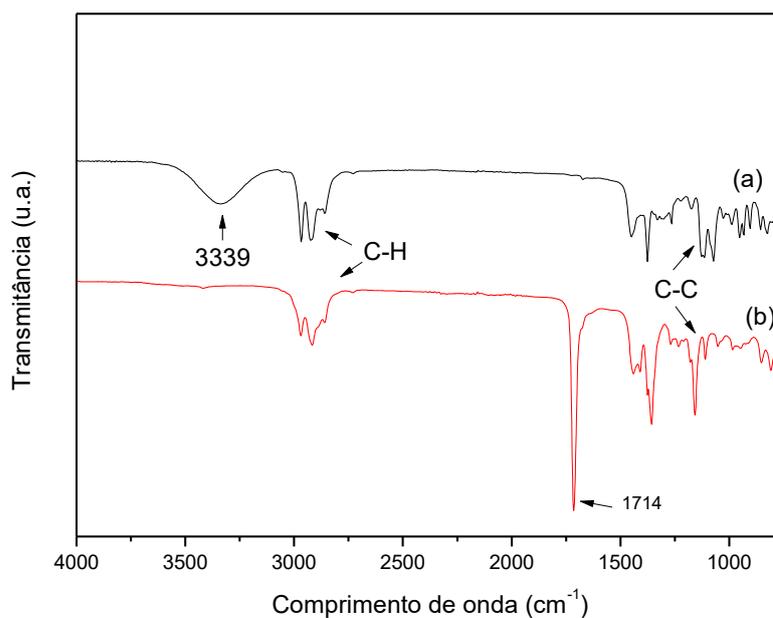
A técnica de análise termogravimétrica foi usada para verificar a decomposição térmica da matriz e compará-la a decomposição térmica do composto, confirmando a adsolubilização e a modificação das características iniciais do produto. As medidas de TGA foram realizadas em um equipamento da marca Perkin Elmer, modelo STA 6000 Thermal-Analyzer, usando cadinhos de Al_2O_3 de 150 μL , fluxo de nitrogênio de 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, velocidade de aquecimento 10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, medida entre 40 e 750 $^\circ\text{C}$. Para cada análise foi utilizada uma amostra de 6 a 8 mg de amostra.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese do sulcatol

Após a síntese do sulcatol, foram feitas análises de espectro de infravermelho, conforme demonstrado na Figura 5, com o objetivo de confirmar as características presentes nos grupos funcionais cetona e álcool, respectivamente, na sulcatona, e no produto da redução da sulcatona.

Figura 5- Espectro vibracional na região do infravermelho das amostras (a) sulcatol e (b) sulcatona



Fonte: Autoria própria (2021)

O grupo orgânico cetona, quando da sua análise de espectroscopia no infravermelho, apresenta uma banda muito forte referente ao grupo C=O, que, no espectro em análise, referente ao composto sulcatona (Figura 5-b), pode ser demonstrado pela banda em 1714 cm⁻¹ (Pavia *et al.*, 2010).

Comparando-se o espectro da sulcatona (Figura 5-b) com o espectro do produto obtido (Figura 5-a), percebe-se o desaparecimento do sinal referente ao estiramento C=O em 1714 cm⁻¹ e o aparecimento da banda característica da ligação O-H em 3329 cm⁻¹, confirmando a obtenção do sulcatol. As demais bandas, como as

referentes às ligações C-H (próximas a 3000 cm^{-1}) e C-C (próximas a 1200 cm^{-1}), estão presentes em ambos os espectros, tendo em vista as moléculas serem estruturalmente semelhantes (Pavia *et al.*, 2010).

5.2 Intercalações do HSL e do HDL com o DDS

No difratograma da Figura 6-a, referente à análise do HSL intercalado com o surfactante DDS (HSL/DDS) é possível verificar boa cristalinidade, com picos de difração bem definidos, ordem de repetição e distância basal de $35,16\text{ \AA}$, calculada pela Lei de Bragg. O primeiro pico encontra-se fora do limite de detecção do equipamento, mas, quando calculado teoricamente, chega-se ao valor de $2,5^\circ$ de 2θ . Além disso, observa-se uma fase de hidroxinitrato de zinco, evidenciada pelos picos característicos do HNZ em $9,17^\circ$ e $18,21^\circ$ de 2θ .

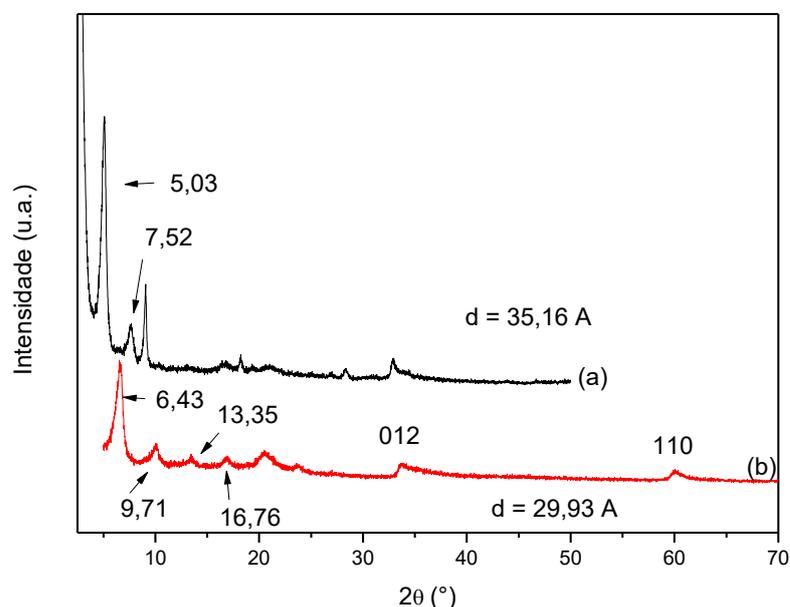
A distância basal calculada apresenta um valor superior ao valor teórico, visto que, o surfactante DDS possui um tamanho estimado de $17,3\text{ \AA}$, o qual somado a espessura da lamela, que é $4,8\text{ \AA}$, e aos dois tetraedros ($2 \times 2,6\text{ \AA}$) teria um valor aproximado de $27,3\text{ \AA}$ (ZHAO, H.; NAGY, K., 2004), enquanto o valor obtido experimentalmente foi de $35,16\text{ \AA}$.

Na Figura 6-b, o difratograma referente à análise do HDL intercalado com o surfactante DDS (HDL/DDS), demonstra que o composto obtido apresenta estrutura lamelar, uma vez que ocorre a presença de picos referentes aos planos de reflexão basal na direção do empilhamento das lamelas. Os picos basais apresentam uma distribuição uniforme, localizados na região entre 0 e 20° de 2θ (graus).

Calculando-se a distância ocupada pelo ânion DDS intercalado, utilizando a Equação de Bragg, a partir da reflexão de maior ordem possível, o valor estimado da distância basal seria de $29,93\text{ \AA}$. O valor encontrado é superior ao informado na literatura, que corresponde ao tamanho do ânion, $17,3\text{ \AA}$, mais a espessura das lamelas $4,8\text{ \AA}$, totalizando $22,1\text{ \AA}$.

Esse aumento na distância basal calculada experimentalmente, tanto no sólido HSL/DDS, quanto no HDL/DDS, pode ter ocorrido devido a moléculas de água presentes na camada intralamelar, ou, ainda, ao arranjo dos ânions entre as lamelas, confirmando a intercalação do DDS.

Figura 6- Difratoograma de raio X dos sólidos (a) HSL/DDS e (b) HDL/DDS

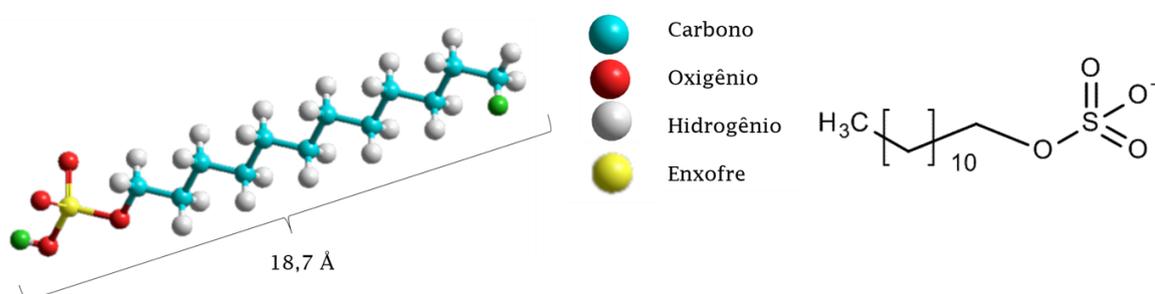


Fonte: Autoria própria (2021)

Segundo Zhitova *et al.* (2019), os planos de difração (hkl) 012 e 110 representados na Figura 6-b, quando associados respectivamente aos ângulos $34,82$ e $60,64^\circ$ de 2θ , comprovam a formação da estrutura cristalina do HDL.

Um valor semelhante ao tamanho teórico do DDS pode ser encontrado quando da análise da imagem da molécula de DDS produzida pelo Hypechem, conforme demonstrado na Figura 7.

Figura 7- Representação da molécula de DDS e de suas dimensões calculadas

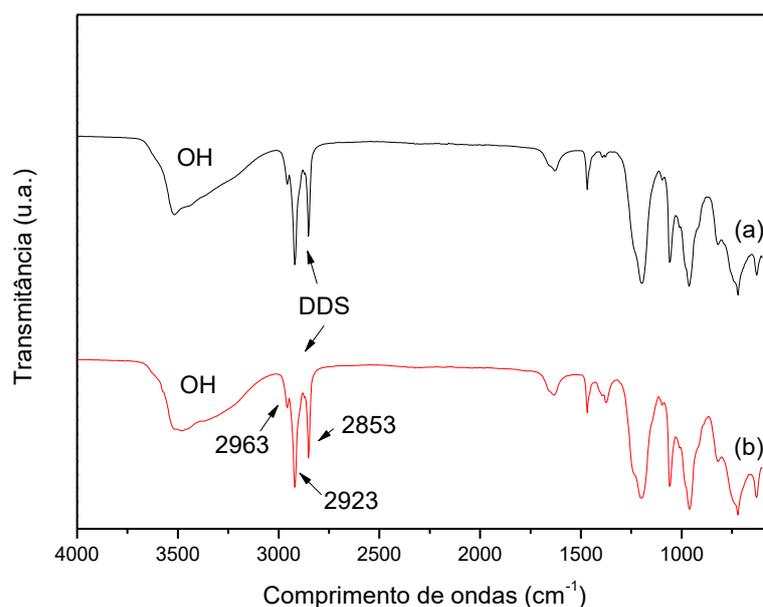


Fonte: Autoria própria (2021)

A intercalação do surfactante DDS no HSL e no HDL pode ser caracterizada pelos espectros vibracionais no infravermelho (Figuras 8-a e 8-b), já que estes

apresentam bandas características dos modos vibracionais do ânion DDS em 2963, 2923 e 2853 cm^{-1} , referentes à deformação axial dos grupos CH_2 e CH_3 (SILVERSTEIN, 2005), conforme demonstrado nas Figuras 8-a e 8-b. A presença das hidroxilas provenientes das lamelas aparecem em forma de bandas largas na região compreendida entre 3052 e 3621 cm^{-1} .

Figure 8- Espectroscopia no infravermelho dos sólidos (a) HSL/DDS e (b) HDL/DDS

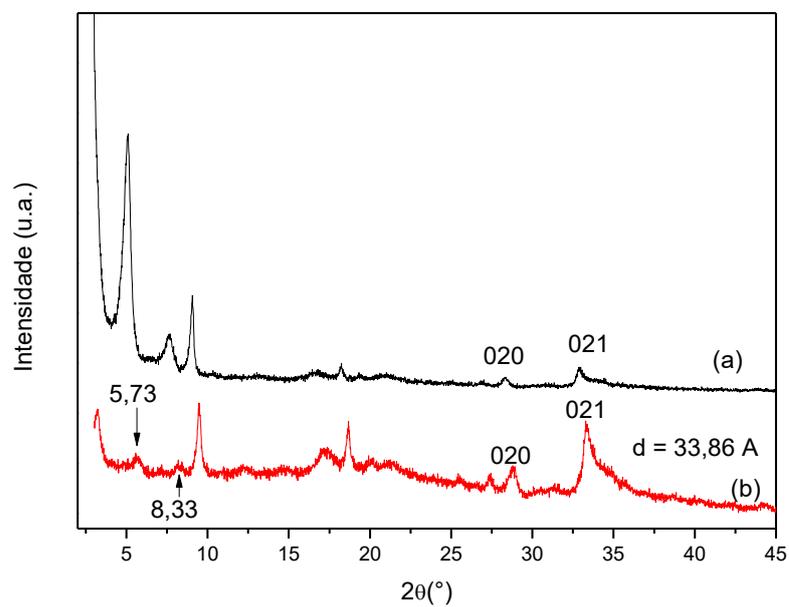


Fonte: Autoria própria (2021)

5.3 Adsolubilização do Sulcatol em HSL/DDS e HDL/DDS

O sólido de adsolubilização HSL/DDS/Sulcatol, apresenta-se cristalino, com picos de difração bem definidos e picos basais de distribuição uniforme, localizados na região entre 0 e 10° de 2θ (graus), demonstrados na Figura 11-b. Além disso, a distância basal calculada é de 33,86 Å, apresentando uma contração de 1,29 Å em relação a seu precursor HSL/DDS. Essa redução pode ter ocorrido tendo em vista que, quando da adsolubilização do sulcatol, por ter sido lavado com solvente orgânico, pode ter ocorrido um rearranjo das moléculas orgânicas, causando um maior grau de interdigitalização entre as moléculas do DDS.

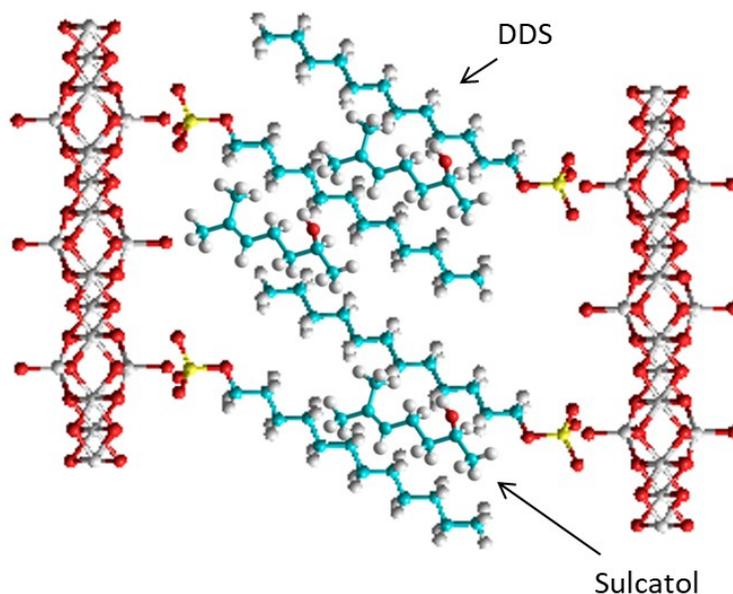
Figura 9- Difratoograma demonstrando a diferença da distância basal após a adsolubilização e os picos referentes a estrutura cristalina dos sólidos: (a) HSL/DDS e (b) HSL/DDS/Sulcatol



Fonte: Autoria própria (2021)

A Figura 10 representa o sólido HSL-DDS adsolubilizado com o sulcatol.

Figura 10- Estrutura representativa de um hidroxissal lamelar intercalado com docecilsulfato e com o fermônio sulcatol adsolubilizado

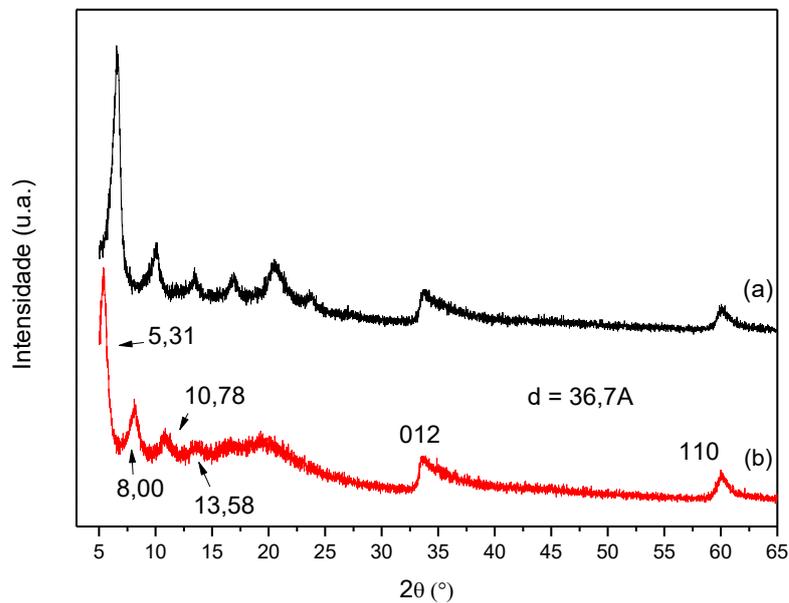


Fonte: Autoria própria (2021)

Por sua vez, o sólido de adsolubilização (HDL/DDS/Sulcatol), também se apresenta com picos de difração bem distribuídos, conforme demonstrado na Figura 11. Além disso, a distância basal calculada é de 36,7 Å, apresentando aumento de 6,77 Å em relação a seu precursor, HDL/DDS. Essa diferença da distância basal pode ser uma evidência de que o sulcatol se encontra adsolubilizado entre as lamelas do HDL e interagindo com o surfactante (DDS) intercalado.

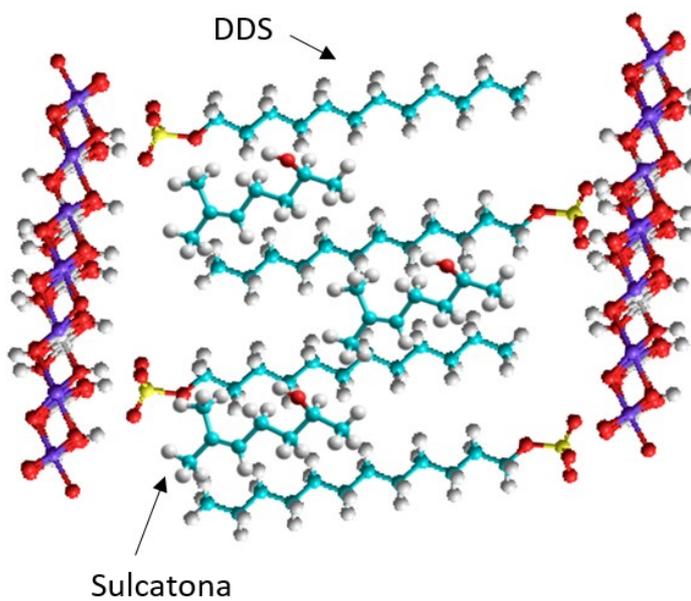
A representação da molécula, feita pelo programa Hypechem e demonstrada na Figura 12, ilustra um hidróxido duplo lamelar intercalado com dodecilsulfato e adsolubilizado com sulcatol.

Figura 11- Difratoograma do HDL/DDS (a) e do HDL/DDS/Sulcatol (b), indicando os picos utilizados para o cálculo da distância basal e os planos de difração



Fonte: Autoria própria (2021)

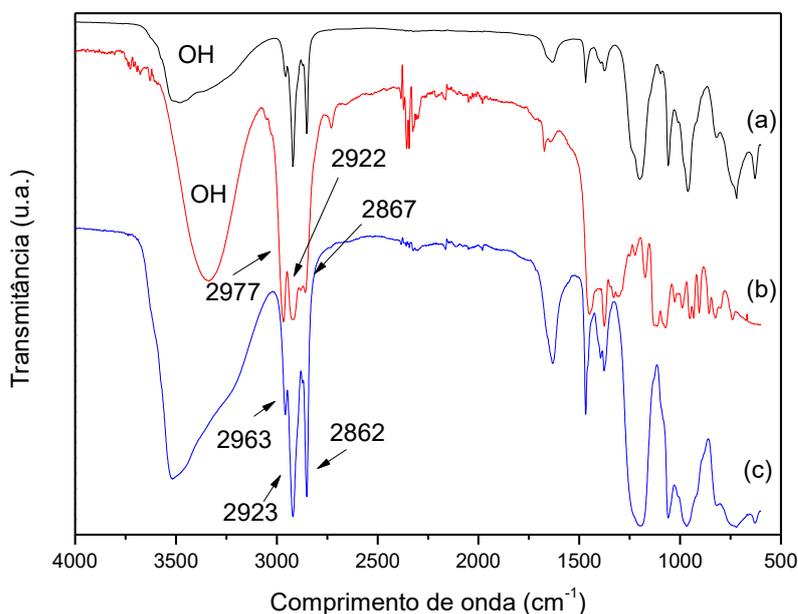
Figura 12- Estrutura representativa do hidróxido duplo lamelar, intercalado com dodecilsulfato e adsorubilizado com sulcatol



Fonte: Autoria própria (2021)

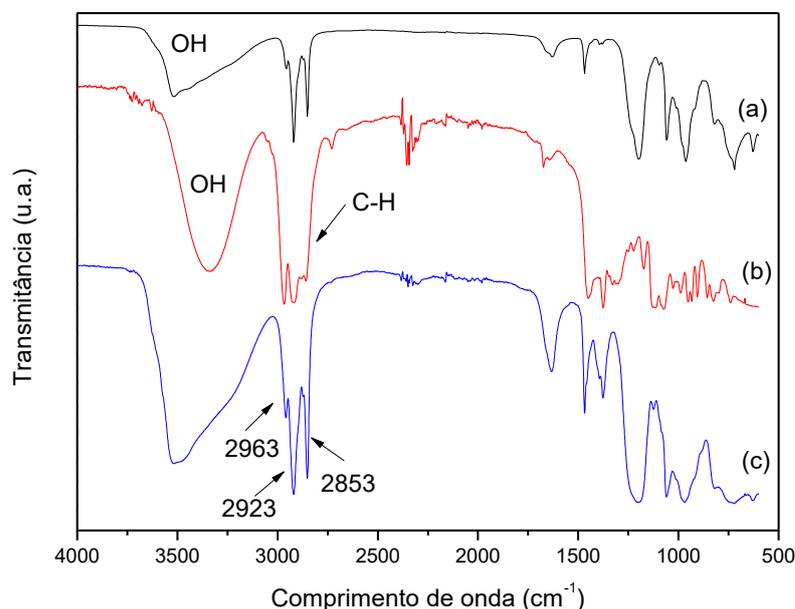
Nas análises vibracionais na região do infravermelho dos compostos HSL/DDS/Sulcatol (Figura 13) e HDL/DDS/Sulcatol (Figura 14), percebe-se que a região de 2800 a 3000 cm^{-1} , apresenta bandas sobrepostas, relativas aos modos vibracionais do DDS, a saber, bandas em 2963, 2923 e 2862 cm^{-1} , referentes à deformação axial dos grupos CH_2 e CH_3 (Figuras 13-c e 14-c), e bandas em 2867, 2922 e 2977 cm^{-1} (Figuras 13-b e 14-b), atribuídas aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-H referentes ao álcool sulcatol. A banda larga entre 3087 e 3560 cm^{-1} ocorre devido às ligações OH no sulcatol, que não pode ser comprovada nos compostos de adsolubilização HSL/DDS/Sulcatol e HDL/DDS/Sulcatol, conforme demonstrado nas Figuras 13 e 14, uma vez que as bandas características do álcool, encontram-se sobrepostas às bandas OH das matrizes intercaladas com o DDS.

Figura 13 - Espectro vibracional na região do infravermelho: (a) HSL/DDS, (b) Sulcatol e (c) HSL/DDS/Sulcatol



Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 14 - Espectro vibracional na região do infravermelho referente ao (a) HDL/DDS, (b) Sulcatol e (c) HDL/DDS/Sulcatol



Fonte: Autoria própria (2021)

Por meio da curva termogravimétrica é possível comprovar uma possível adsorção/adsolubilização do sulcatol, ao evidenciar uma perda dos compostos adsolubilizados, HSL/DDS/Sulcatol, (Figura 15-c), e HDL/DDS/Sulcatol (Figura 16-c), em temperatura inferior à dos seus precursores, HSL/DDS (Figura 15-b) e HDL/DDS (Figura 16-b), o que pode ter ocorrido devido à volatilidade do sulcatol adsolubilizado. A volatilidade do sulcatol pode ser percebida, uma vez que este inicia a perda de massa antes dos 40°C, temperatura definida para análise, e sua massa é consumida por completo entre 125°C e 150°C.

No intervalo entre 100°C a 200°C, pode-se perceber, por meio das análises dos TGAs, uma perda de massa mais acentuada dos compostos adsolubilizados, tanto na Figura 15-c, quanto na Figura 16-c, em relação aos precursores HSL/DDS e HDL/DDS, demonstrados pelas Figuras 15-b e 16-b, respectivamente. Isso pode ter ocorrido devido à volatilidade do feromônio adsolubilizado, o qual tende a iniciar sua decomposição em temperaturas inferiores e, ainda, em decorrência da perda de água adsorvida nos compostos.

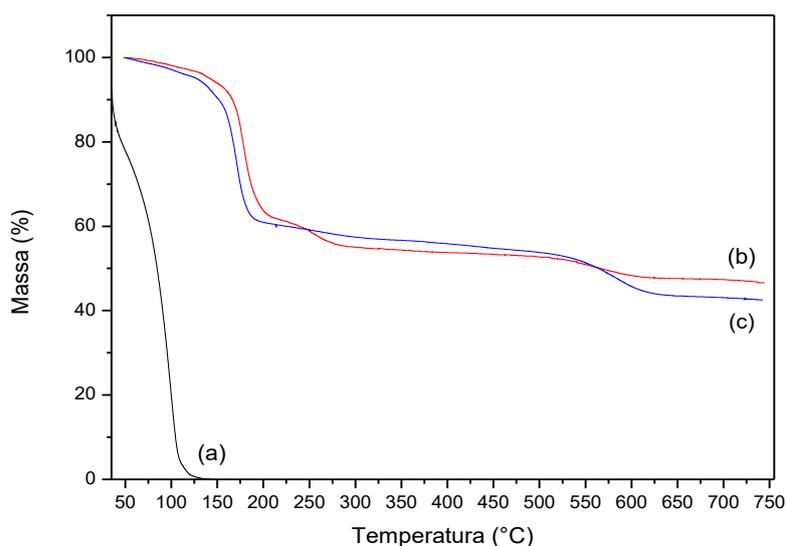
Na faixa que vai de 200°C a 750°C a perda de massa pode ocorrer, tanto pela desidroxilação da matriz lamelar, quanto pela perda de matéria orgânica do composto. Ao final da análise, o composto HSL/DDS/Sulcatol, demonstrado na

Figura 15-c, apresentou uma perda de massa total de 57,38%, enquanto que o precursor, HSL/DDS (Figura 15-b), perdeu 53,33% do total de sua massa, mostrando que o produto adsolubilizado apresenta uma perda de 4,05% maior que o precursor, evidenciando uma possível adsolubilização do sulcatol no composto.

Neste mesmo sentido, a perda de massa total do composto intercalado, HDL/DDS (Figura 16-b), e do composto adsolubilizado, HDL/DDS/Sulcatol (Figura 16-c), é de 61,76% e de 69%, respectivamente, a maior perda de massa do composto adsolubilizado pode ser justificada pela presença do sulcatol.

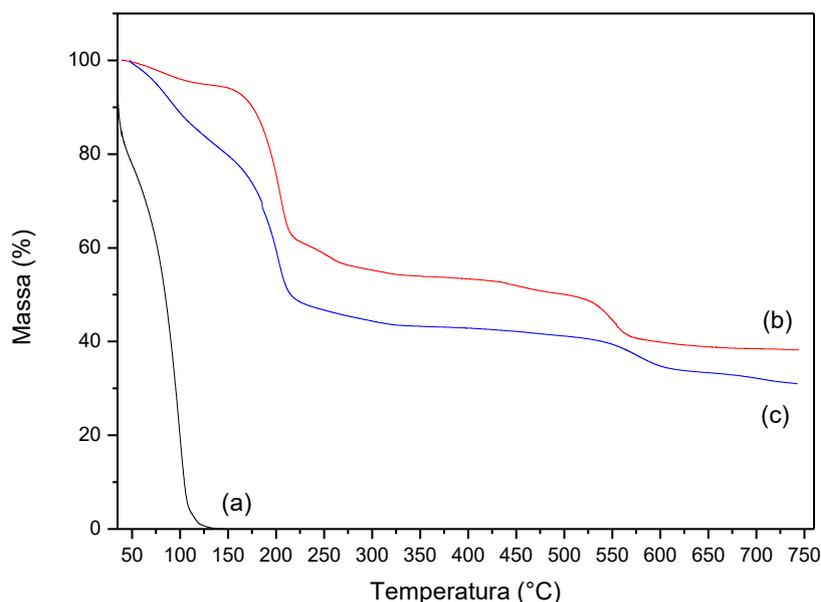
Desta forma, é possível afirmar que ocorreu uma adsolubilização do feromônio e, ainda, pode ter ocorrido alguma adsorção do mesmo em ambas as matrizes, uma vez que as curvas referentes aos produtos adsolubilizados, tanto no HSL/DDS/Sulcatol (Figura 15-c), quanto do HDL/DDS/Sulcatol (Figura 16-c), são distintas das curvas das matrizes lamelares, HSL/DDS (Figura 15-b), e HDL/DDS (Figura 16-b), sugerindo diferentes constituições químicas. Pode-se afirmar, também, que os compostos adsolubilizados (HSL/DDS/Sulcatol e HDL/DDS/Sulcatol) apresentam uma maior estabilidade térmica que o sulcatol, muito volátil quando puro.

Figura 15 - Análise térmica do (a) sulcatol e dos sólidos (b) HSL/DDS e (c) HSL/DDS/Sulcatol



Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 16 - Análise térmica do (a) sulcatol e dos sólidos (b) HDL/DDS e (c) HDL/DDS/Sulcatol



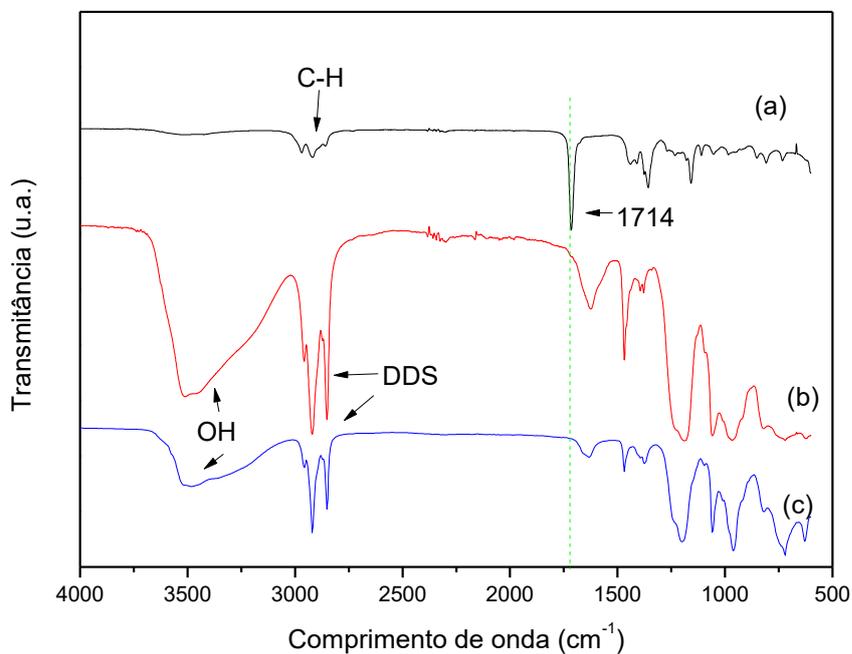
Fonte: Autoria própria (2021)

5.4 Adsolubilização da sulcatona em HSL/DDS e HDL/DDS

Por meio da espectroscopia vibracional na região do infravermelho, percebe-se que o HSL/DDS/Sulcatona (Figura 17-c), possui uma banda larga na região de 3032 a 3642 cm^{-1} , referente a presença de hidroxila na matriz lamelar. Outrossim, tanto o composto HSL/DDS (Figura 17-b), quanto o composto que deveria estar adsolubilizado, demonstrado na Figura 17-c, possuem bandas características do surfactante DDS.

No entanto, não foi possível comprovar a adsolubilização da cetona, uma vez que sua banda mais característica, por volta de 1714 cm^{-1} , não aparece quando da análise do composto adsolubilizado HSL/DDS/Sulcatona (Figura 17-c). As demais bandas características da Sulcatona (Figura 17-a), como aquelas presentes na região de 3000 cm^{-1} , referentes às ligações C-H, encontram-se sobrepostas às bandas relativas aos modos vibracionais do DDS, tornando impossível sua identificação por meio apenas desta técnica

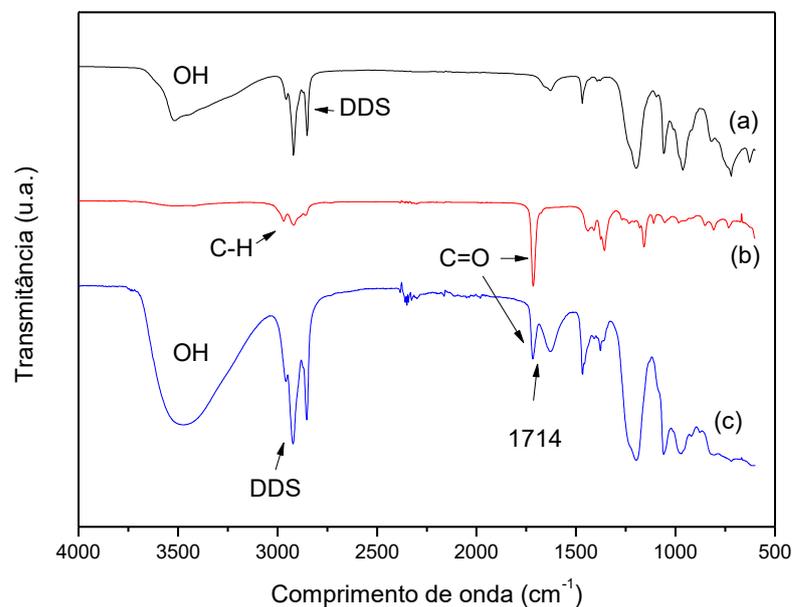
Figura 17 - Espectro vibracional na região do infravermelho relativo à (a) sulcatona e aos sólidos (b) HSL/DDS e (c) HSL/DDS/Sulcatona, demonstrando a não adsolubilização de sulcatona no sólido HSL/DDS



Fonte: Autoria própria (2021)

No que tange a adsolubilização da sulcatona na matriz HDL/DDS, por meio da espectroscopia vibracional na região do infravermelho, foi possível comprovar a presença de sulcatona no composto HDL/DDS/Sulcatona (Figura 18-c), uma vez que em 1714 cm^{-1} observa-se uma banda referente a ligação C=O (Figura 18-c).

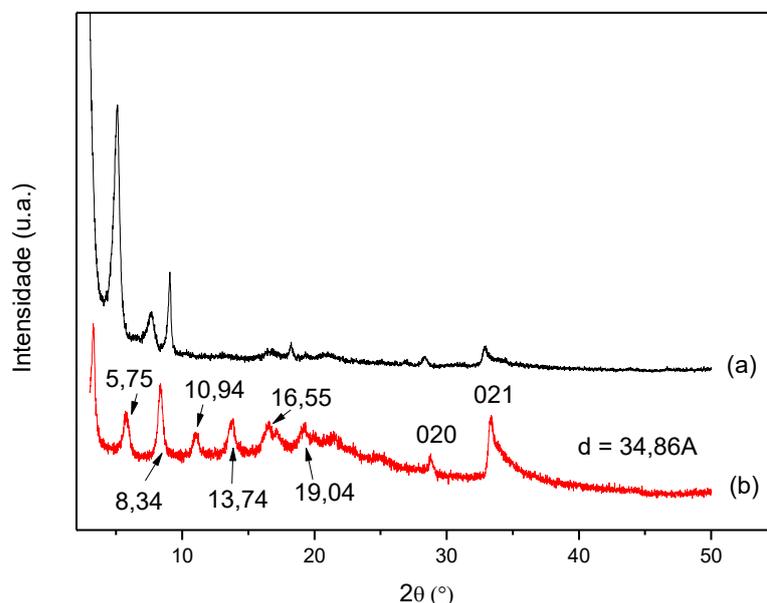
Figura 18 - Espectro vibracional na região do infravermelho referente ao (a) HDL/DDS, (b) Sulcatona e (c) HDL/DDS/Sulcatona



Fonte: Autoria própria (2021)

Quando da análise do composto HSL/DDS/Sulcatona, após a tentativa de adsolubilização, fica evidente a ausência da fase de hidroxinitrato de zinco puro. Desta forma, tem-se a formação de um composto lamelar, cujos picos basais apresentam uma distribuição uniforme, localizados na região entre 0 e 30° de 2 θ (graus), com ordem de repetição e distância basal de 34,86 Å, apresentados na Figura 19-b, proveniente da intercalação do próprio DDS, uma vez que não se tem bandas características de sulcatona no FTIR, conforme discutido anteriormente.

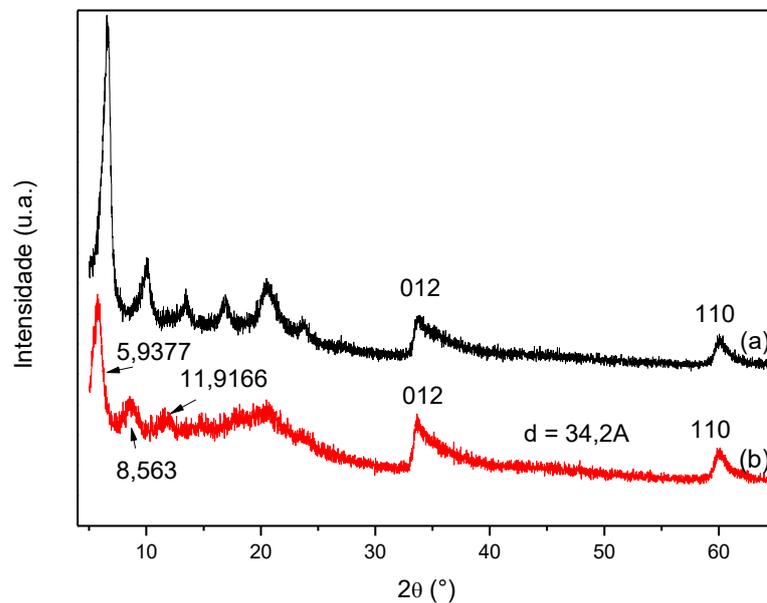
Figura 19 - DRX que confirma a não adsolubilização de sulcatona no HSL/DDS, mas a formação de novo composto lamelar



Fonte: Autoria própria (2021)

Porém, o sólido de adsolubilização HDL/DDS/Sulcatona apresenta cristalinidade e picos de difração bem definidos, confirmados pelos pontos demarcados na Figura 20-b. A distância basal do composto é de 34,2 Å, apresentando um aumento de 4,26 Å em relação a seu precursor (HDL/DDS). Os picos de difração, representantes da estrutura cristalina (picos 012 e 110) da lamela, não foram modificados, confirmando a adsolubilização do feromônio e a não alteração da estrutura lamelar.

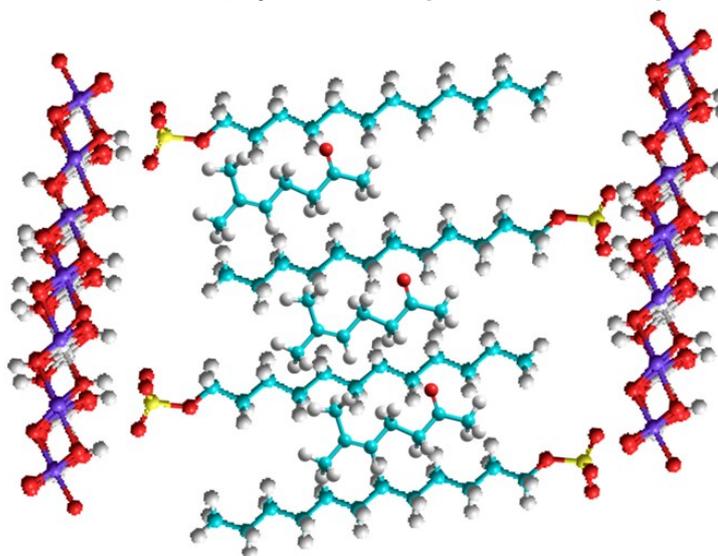
Figura 20 - Difratoograma do HDL/DDS (a) e do HDL/DDS/Sulcatona (b), indicando os picos utilizados para o cálculo da distância basal e os planos de difração



Fonte: Autoria própria (2021)

A Figura 21 ilustra a estrutura lamelar, após intercalação e adsolubilização.

Figura 21: Estrutura lamelar, após intercalação e adsolubilização da Sulcatona



Fonte: Autoria própria (2021)

As curvas termogravimétricas, apresentadas abaixo, na Figura 22, comprovam a afirmação de que a sulcatona encontra-se adsolubilizada na matriz

lamelar HDL/DDS, uma vez que evidencia uma perda de massa do HDL/DDS/Sulcatona em temperatura inferior à do precursor, que pode ser atribuída à volatilidade da sulcatona adsolubilizada.

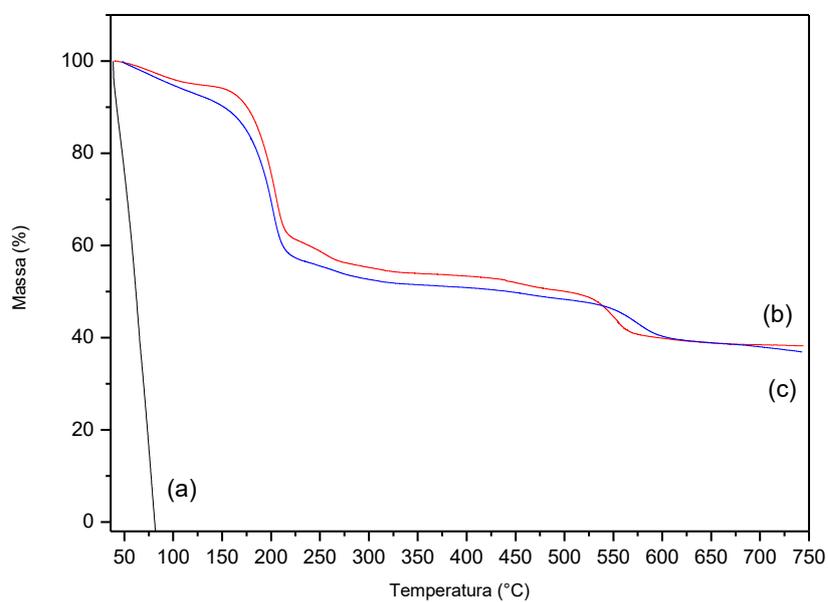
Entre as temperaturas de 100°C e 200°C, ocorre uma perda considerável nos compostos HDL/DDS (Figura 22-b) e HDL/DDS/Sulcatona (Figura 22-c) proveniente, provavelmente, da eliminação de moléculas de água intralamelares e, no composto adsolubilizado, representado pela Figura 22-c, da eliminação do feromônio, tendo vista sua volatilidade.

Na faixa que vai de 200°C a 750°C a perda de massa pode ocorrer, tanto pela perda de hidroxilas da matriz lamelar, quanto pela perda de matéria orgânica do composto. A perda de massa total do composto intercalado, HDL/DDS (Figura 22-b) é de 61,56%, enquanto que a do composto adsolubilizado, HDL/DDS/Sulcatona, Figura 22-c, é de 63,32%, a maior perda de massa do composto adsolubilizado pode ser justificada pela presença da sulcatona.

Logo, é possível afirmar que ocorreu uma adsolubilização da sulcatona e, ainda, que pode ter ocorrido alguma adsorção desta, vez que a curva termogravimétrica referente ao produto adsolubilizado (HDL/DDS/Sulcatona) é distinta da curva do produto inicial, HDL/DDS, o que sugere diferentes constituições químicas.

Pode-se afirmar, ainda, que há uma melhora considerável na estabilidade térmica do composto quando em comparação com o feromônio puro, a sulcatona (Figura 22-a), tendo em vista que este inicia a perda de massa antes dos 40°C, temperatura inicial de análise, e tem sua massa completamente consumida por volta de 78°C, enquanto o composto HDL/DDS/Sulcatona (Figura 22-c) tem uma perda de apenas 6% de sua massa em temperaturas entre 50°C e 100°C.

Figura 22- Análise da curva termogravimétrica da (a)Sulcatona e dos sólidos (b) HDL/DDS e (c) HDL/DDS/Sulcatona



Fonte: Autoria própria (2021)

6 CONCLUSÃO

Os compostos de intercalação HDL/DDS e HSL/DDS foram sintetizados com sucesso, embora o último tenha apresentado também a fase de hidroxinitrato de zinco. Foi verificada que a distância basal obtida nos sólidos de intercalação foi proveniente da intercalação do ânion dodecilsulfato, por meio da análise dos difratogramas de raios X e melhora na estabilidade térmica comprovadas pela análise termogravimétrica.

Das quatro adsolubilizações propostas - a saber HSL/DDS/Sulcatol, HSL/DDS/Sulcatona, HDL/DDS/Sulcatol, HDL/DDS/Sulcatona - apenas o composto HSL/DDS/Sulcatona não teve a adsolubilização comprovada. Os demais, utilizando-se as técnicas de FTIR, DRX e TGA, tiveram sua formação corroborada, uma vez suas distâncias basais foram alteradas e, quando da análise do espectro de infravermelho, as matrizes apresentaram características dos feromônios.

As análises termogravimétricas demonstraram que o composto adsolubilizado possui uma maior estabilidade térmica quando comparado aos feromônios, os quais são extremamente voláteis. Conclui-se, portanto, que é possível a síntese dos compostos que se pretendia estudar e que tais compostos apresentam uma melhora na estabilidade térmica.

Apesar de iniciados, os estudos de cinética dos compostos não puderam ser concluídos, tendo em vista que houve um erro laboratorial e, devido à pandemia do Covid-19, não havia tempo hábil para a repetição dos estudos antes da apresentação do presente trabalho. Trata-se, no entanto, de etapa importante para comprovação da eficácia do composto sintetizado como um liberador lento de feromônios, sendo necessária à sua execução futura.

7 REFERÊNCIAS

ARIZAGA, G. G. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications. **Solid State Ionics**, v. 178, n.15–18, p. 1143–1162, 2007.

BENÍCIO, L. P. F. et al. Layered double hydroxides: nanomaterials for applications in agriculture. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, n. 1, p. 1-13, 2015.

BERTI-FILHO, E.; MACEDO, L. P. M. Fundamentos de controle biológico de insetos-praga. Natal: **IFRN**, 2011. Disponível em: <<https://memoria.ifrn.edu.br/bitstream/handle/1044/1065/Fundamentos%20de%20Controle%20Biologico%20de%20Insetos-Praga%20-%20Ebook.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 15 Jul 2021.

BLACK, S.A., SLESSOR, K.N. Sulcatol: Synthesis of an aggregation pheromone. **Journal of Chemical Education**, v. 59 n.3, p. 255, 1982.

BRUNA, F., et. al. Adsorption of pesticides Carbetamide and Metamitron on organohydrotalcite. **Applied Clay Science**, v. 33, n.2, p. 116–124, 2006.

BRUNA, F; CELIS, R; PAVLOVIC, I; BARRIGA, C; CORNEJO, J; ULIBARRI, MA. Layered double hydroxides as adsorbents and carriers of the herbicide (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid (MCPA): Systems Mg-Al, Mg-Fe and Mg-Al-Fe. **J Hazard Mater**, v. 168, p.1476-1481, 2009

CARDOSO, L. P. et al. Layered double hydroxides as supports for the slow release of acid herbicides. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 16, p. 5968-5975, 2006.

CARROLL, L. **Alice no País das Maravilhas**, Lisboa: Publicações Dom Quixote, 2000.

CARVALHO FILHO, M. M. de ; TEIXEIRA, E. P. ; Conforti, T.B.. Registro de Novos Hospedeiros de *Megaplatus Mutatus (Chapuis) (Coleoptera, Platypodidae)* no Estado de São Paulo. **Revista do Instituto Florestal**, v. 20, p. 213-219, 2008.

CHAARA, D., et. al. Organo/layered double hydroxide nanohybrids used to remove non ionic pesticides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 196, p. 350–359, 2011.

CHAKRABORTY, S., KOLE, A. K., KUMBHAKAR, P. Room temperature chemical synthesis of flower-like ZnO nanostructures. **Materials Letters**, v. 67, n.1, p. 362–364, 2012.

CNA - CONFEDERAÇÃO DA AGRICULTURA E AGROPECUÁRIA DO BRASIL. Superintendência técnica da CNA e Cepea, 2021. Disponível em: < <https://www.cnabrasil.org.br/boletins/pib-do-agronegocio-alcanca-participacao-de-26-6-no-pib-brasileiro-em-2020> >. Acesso em: 10 de Ago. 2021.

CREPALDI, Ricardo Luis; VALIM, João Barros. Hidroxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 3, p. 300-311, 1998.

CURSINO, A. C. Compostos lamelares intercalados com ânions possuindo função de protetor solar. 2010. Dissertação de mestrado (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

CURSINO, A. C. T.; et al. Layered double hydroxides intercalated with anionic surfactants/benzophenone as potential materials for sunscreens. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 397, p. 88–95, 2013.

de ANDREA, M. M. Contaminação do solo por pesticidas. **Biológico**, v.60, n.2, p.63-65, 1998. Disponível em: < <http://repositorio.ipen.br:8080/xmlui/bitstream/handle/123456789/6351/07834.pdf?sequence=1&isAllowed=y> >. Acesso em: 11 Ago 2021.

DEL HOYO, C. Layered double hydroxides and human health: An overview. **Applied Clay Science**, 36, n.1–3, 103–121, 2007.

DUTTA, D.; VASUDEVAN, S., Accommodating Unwelcome Guests in Inorganic Layered Hosts: Inclusion of Chloranil in a Layered Double Hydroxide. **Inorganic Chemistry**, v. 51, p. 8064-8072, 2012.

FARÍAS, T., et al. Adsorption of drugs onto natural clinoptilolite modified by adsorption of cationic surfactants. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v.76, n. 2, p. 421–426, 2010.

FLECHTMANN, CAH; BERISFORD, C. W. Identification of sulcatol, a potential pheromone of the ambrosia beetle *Gnathotrichus materiarius* (Col., Scolytidae). **Journal of Applied Entomology-zeitschrift Fur Angewandte Entomologie**. Berlin: Blackwell Verlag Gmbh, v. 127, n. 4, p. 189-194, 2003. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/33610>>. Acesso em 11 Ago 2021.

FUNES, H.; ZERBA, E.; GONZALEZ-AUDINO, P. Monolithic dispensers for pheromones and their use in mating disruption of the ambrosia beetle *Megaplatypus mutatus* in poplar plantations. **Agricultural and Forest Entomology**. v. 18, issn: 10.1111, 2015.

GATTI-LIGUORI, P., ZERBA, E., ALZOGARAY, R.; GONZÁLEZ-AUDINO, P. 3-pentanol: a new attractant present in volatile emissions from the ambrosia beetle, *Megaplatypus mutatus*. **Journal of Chemical Ecology**, 34, 1446–1451, 2008.

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

GIL, A. C. **Como elaborar projetos de pesquisa**. 4. ed. São Paulo: Atlas, 2007.

GIRARDI, G. S., GIMÉNEZ, R. A., BRAGA, M. R. Occurrence of *Platypus mutatus* Chapuis (Coleoptera: Platypodidae) in a brazilwood experimental plantation in Southeastern Brazil. **Neotropical Entomology** [online]. v. 35, n. 6, pp. 864-867, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S1519-566X2006000600023>>. Acesso em: 10 Ago 2021.

GONZÁLEZ-AUDINO, P., Villaverde, R., Alfaro, R. & Zerba, E. Identification of volatile emissions from *Platypus mutatus* (= *sulcatus*) (Coleoptera: Platypodidae) and their behavioral activity. **Journal of Economic Entomology**, v. 98, p. 1506–1509, 2005.

GOULART, H. F., LIMA, M. R. F., de MORAIS, R. K. S., BERNARDO, V. B., Feromônios: Uma Alternativa Verde para o Manejo Integrado de Pragas. **Revista Virtual Química**, v. 7, p. 1205-1224, 2015. Disponível em: <<http://rvq-sub.sbq.org.br/index.php/rvq/article/view/864/566>> Acesso em: 11 Ago 2021.

LIU, J.; ZHANG, X.; ZHANG, Y. Preparation and Release Behavior of Chlorpyrifos Adsorbed into Layered Zinc Hydroxide Nitrate Intercalated with Dodecylbenzenesulfonate. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 21, p. 11180-11188, 2015.

KATIYAR, A.; KUMAR, N.; SRIVASTAVA, A. Optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitation method using LiOH. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 3, p. 9144–9147, 2018.

KIRKENDALL, L.R. 2008. The evolution of mating systems in bark and ambrosia beetles (Coleoptera: Scolytidae and Platypodidae). **Zoological Journal of the Linnean Society**, v. 77. Disponível em: <<https://deepblue.lib.umich.edu/bitstream/handle/2027.42/72492/j.1096-3642.1983.tb00858.x.pdf?sequence=1>> Acesso em: 11 Ago 2021.

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

KURU, T. S.; KURU, M., BAĞCI, S. Structural, dielectric and humidity properties of AlNi-Zn ferrite prepared by co-precipitation method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 753, p. 483–490, 2018.

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

PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. 4a ed. Stamford :Cengage Learning, 2010.

PEDROSA MACEDO, J.H. et al. Pragas Florestais do Sul do Brasil. **Manual de Pragas em Florestas**, vol.2. IPEF/SIF, 1993.

POLIT, D. F.; BECK, C. T. e HUNGLER, B. P. **Fundamentos de pesquisa em Enfermagem - Métodos, avaliação e utilização**. 5a ed. São Paulo: Artmed; 2004.

RADHA, A. V.; KAMATH, P. V.; SUBBANNA, G. N. Disorder in layered hydroxides: Synthesis and DIFFaX simulation studies of Mg(OH)₂. **Materials Research Bulletin**, v. 38, n. 5, p. 731–740, 2003.

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

RAJAMATHI, M.; KAMATH, P. V. Anionic clay-like behavior of α -nickel hydroxide: Chromate sorption studies. **Materials Letters**, v. 57, n. 16–17, p. 2390–2394, 2003.

SANTORO, F. H. La cópula en *Platypus sulcatus*. **Revista de Investigaciones Forestales**, v. 3, p. 25–27, 1962

SANTORO, F. H. La cópula en *Platypus sulcatus*. Buenos Aires: **Revista de Investigaciones Forestales**, tomo III, p. 25-27, 1962. Disponível em: <https://www.bfa.fcnym.unlp.edu.ar/catalogo/doc_num.php?explnum_id=260> Acesso em: 11 Ago 2021.

SANTOS, M. A. D. **Zoologia e entomologia agrícola**. Porto Alegre: Grupo A, 2019.

SILVA, M. L. N. da, et. al. Compósitos de poli(álcool vinílico) contendo hidroxissais lamelares de zinco, intercalados com corantes aniônicos azo (tropaeolina 0 e tropaeolina 00). **Polímeros Ciência E Tecnologia**, v. 23, n. 2, p. 248–256, 2013.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7 ed. J. Wiley & Sons, 2005.

TAVARES, S. R.; WYPYCH, F.; LEITÃO, A. A. DFT study of the intercalation of layered double hydroxides and layered hydroxide salts with dodecylsulfate and dodecylbenzene sulfonate: Exfoliation and hydration properties. **Applied Clay Science**, v. 143, p. 107–114, 2017.

WYPYCH, F. S., K. G., **Clay surfaces: fundamentals and applications**, Amsterdam: Elsevier, Amsterdam, 2004.

ZARBIN, P.H.G; RODRIGUES, M. A. C. M.; LIMA, E .R. Feromônios de insetos: tecnologia e desafios para uma agricultura competitiva no Brasil. **Quim. Nova**, v. 32, n. 3, p. 722-731, 2009

ZHAO, H., NAGY, K. Dodecyl sulfate-hydrotalcite nanocomposites for trapping chlorinated organic pollutants in water. **Journal of colloid and interface science**. v. 74. p. 613-24, 2004.

ZHAO, P., et. al. Adsolubilization of 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solution by surfactant intercalated ZnAl layered double hydroxides. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 597–604, 2015.

ZHAO, Q., et. al. Adsorption behavior of thiophene from aqueous solution on carbonate- and dodecylsulfate-intercalated ZnAl layered double hydroxides. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 17, p. 10253–10258, 2011.

ZHITOVA, E., KRIVOVICHEV, S., PEKOV, I., & GREENWELL, H. Crystal chemistry of natural layered double hydroxides. 5. Single-crystal structure refinement of hydrotalcite, $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}](\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4$. **Mineralogical Magazine**, v. 83, n. 2, p. 269-280, 2019.