

NANOCOMPÓSITOS HÍBRIDOS FORMADOS PELO HERBICIDA 2,4-D ENCAPSULADO NA ESTRUTURA DO HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.531112414109>

Data de aceite: 13/11/2024

João Luiz Martins Mattoso Câmara

Universidade do Estado do Rio de Janeiro,
Instituto Politécnico (UERJ-IPRJ)

Lavinia Costa Fernandes

Universidade do Estado do Rio de Janeiro,
Instituto Politécnico (UERJ - IPRJ)

Ana Karoline de Paula Correa

Universidade do Estado do Rio de Janeiro,
Instituto Politécnico (UERJ - IPRJ)

Sabrina Guimarães Sanches

Universidade do Estado do Rio de Janeiro,
Instituto Politécnico (UERJ-IPRJ)

Bruno Muniz e Souza

Universidade do Estado do Rio de Janeiro,
Instituto Politécnico (UERJ-IPRJ)

Cristiane Assumpção Henriques

Universidade do Estado do Rio de Janeiro,
Instituto de Química (UERJ - IQ)

Vitor Santos Ramos

Universidade Federal do Rio de Janeiro,
Instituto de Macromolécula (IMA - UFRJ)

Jhonny Huertas

Universidade do Estado do Rio de Janeiro,
Instituto Politécnico (UERJ-IPRJ)

RESUMO: Nanocompósitos híbridos formados por um componente orgânico e outro inorgânico, são estruturas com potencial uso como Formulações de Liberação Controlada (FLCs). O ácido diclorofenoxiacético (2,4-D), herbicida amplamente utilizado na agricultura, pode ser introduzido na estrutura de um Hidróxido Duplo Lamelar (HDL) durante a síntese via coprecipitação. A síntese direta do nanocompósito híbrido 2,4-D/HDL é governada por diversos fatores que influenciam na formação da estrutura e nas suas propriedades físico-químicas. Nanocompósitos híbridos do tipo 2,4-D/HDL foram sintetizados pelo método direto de coprecipitação para verificar a influência da concentração dos sais metálicos de Zn e Al (0,30; 0,75 e 1,50 mol/L), na formação do nanocompósito e nas suas propriedades físico-químicas. A formação do nanocompósito identificado por picos de difração da fase hidrotalcita defasados para ângulos menores, foi favorecida com o aumento da concentração dos sais de Zn e Al (0,75 e 1,50 mol/L). Com o aumento da concentração dos sais de Zn e Al picos mais intensos e definidos do nanocompósito foram encontrados. Os resultados de difração confirmaram que o 2,4-D foi

intruduzido na estrutura lamelar do HDL provocando um aumento no espaçamento basal de 9,5 Å, HDL sem herbicida, para 19,15 Å (concentração de Zn e Al de 0,75 e 1,50 mol/L). Os espectros de infravermelho mostraram bandas características do 2,4-D. Agregados de partículas com formato lenticular e morfologia regular, diferentes às do HDL sem herbicida, foram encontrados em amostras sintetizadas com maiores concentrações de Zn e Al. A decomposição térmica das amostras demonstrou que o 2,4-D inserido na estrutura lamelar do nanocompósito foi eliminado em temperaturas maiores quando comparado com o ânion Cl⁻ do HDL sem herbicida. Amostras que formaram o nanocompósito com maior pureza (concentração de Zn e Al de 0,75 e 1,50 mol/L), tiveram uma área específica menor que o HDL sem herbicida. Concluiu-se que a síntese dos nanocompósitos com maior pureza foi favorecida usando concentrações dos sais de Zn e Al de 0,75 até 1,50 mol/L e que o 2,4-D inserido no HDL produziu mudanças estruturais, morfológicas e texturais.

PALAVRAS-CHAVE: Concentração Zn e Al. Nanocompósitos híbridos. Ácido 2,4-diclorofenoxiacético. Hidróxido duplo lamelar. Síntese direta.

HYBRID NANOCOMPOSITES FORMED BY 2,4-D HERBICIDE ENCAPSULATED IN THE LAMELLAR DOUBLE HYDROXIDE STRUCTURE

ABSTRACT: Hybrid nanocomposites formed by an organic and an inorganic component are structures with potential use as Controlled Release Formulations (CRFs). Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D), a herbicide widely used in agriculture, can be introduced into the structure of a Layered Double Hydroxide (LDH) during the synthesis via coprecipitation. The direct synthesis of the 2,4-D/LDH hybrid nanocomposite is governed by several factors that influence the formation of the structure and its physicochemical properties. 2,4-D/LDH hybrid nanocomposites were synthesized by the direct coprecipitation method to verify the influence of the concentration of the metallic salts of Zn and Al (0.30, 0.75, and 1.50 mol/L) in the nanocomposite formation and its physicochemical properties. The nanocomposite formation, identified by diffraction peaks of the hydrotalcite phase shifted to smaller angles, was favored by increasing the Zn and Al salts concentration (0.75 and 1.50 mol/L). With increasing concentrations of Zn and Al salts, more intense and defined peaks of the nanocomposite were found. The diffraction results confirmed that 2,4-D was introduced into the LDH lamellar structure, causing an increase in the basal spacing from 9.5 Å, LDH with no herbicide, to 19.15 Å (Zn and Al concentration of 0.75 and 1.50 mol/L). The infrared spectra showed 2,4-D bands characteristic. Aggregates of particles with lenticular shape and regular morphology, different from those of the HDL with no herbicide, were found in samples synthesized at higher concentrations of Zn and Al. Thermal decomposition of the samples demonstrated that the 2,4-D inserted into the lamellar structure of the nanocomposite was eliminated at higher temperatures when compared to the Cl⁻ anion of the HDL with no herbicide. Samples that formed the nanocomposite with higher purity (Zn and Al concentrations of 0.75 and 1.50 mol/L) presented a smaller specific area than the HDL with no herbicide. It was concluded that synthesizing nanocomposites with higher purity was favored using concentrations of Zn and Al salts of 0.75 to 1.50 mol/L and that the 2,4-D inserted into the HDL produced structural, morphological, and textural changes.

KEYWORDS: Zn and Al concentration. Hybrid nanocomposites. 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. Layered double hydroxide. Direct synthesis.

INTRODUÇÃO

Os herbicidas desempenham um papel crucial no manejo de ervas daninhas e plantas indesejadas nas lavouras, sendo amplamente utilizados na agricultura moderna. Essas substâncias químicas, desenvolvidas com o intuito de otimizar a produção agrícola, têm efeitos diretos sobre a eficiência das colheitas. Estima-se que cerca de 15% da capacidade de produção agrícola global seja perdida devido ao impacto das ervas daninhas (Sopeña, Maqueda e Morillo, 2009). Nesse contexto, os herbicidas têm se consolidado como agentes essenciais no controle de infestação vegetal. Entre os agroquímicos, os herbicidas representam quase 50% dos produtos utilizados mundialmente (Singh *et al.*, 2020). Dentre esses, o ácido 2,4-diclorofenoxiacético(2,4-D), destaca-se como sendo um dos herbicidas mais utilizados na agricultura, sendo aplicado para o controle de ervas daninhas de folhas largas (Cai *et al.*, 2023; Nadiminti *et al.*, 2016).

O 2,4-D apresenta características que fazem dele um agente eficaz no controle de plantas indesejadas, mas também levantam preocupações ambientais e de saúde pública. Classificado como um desregulador endócrino, o 2,4-D é considerado mutagênico e possivelmente carcinogênico, o que exige medidas rigorosas para seu manuseio e aplicação (Yang *et al.*, 2013). Sua alta solubilidade em água o torna particularmente suscetível à lixiviação, resultando em frequentes detecções em corpos hídricos naturais, o que levanta sérias preocupações ambientais (González *et al.*, 2012; Phuong *et al.*, 2017). As principais vias de aplicação do 2,4-D, geralmente através de pulverização líquida, resultam em uma série de problemas, incluindo a contaminação de fontes de água e a dispersão não controlada pelo vento, com quase metade do produto perdido durante sua aplicação (Góngora-Echeverría *et al.*, 2019; Hosseini e Toosi, 2019). Tal dispersão inadequada demanda o uso de maiores quantidades de herbicida para se obter a eficácia desejada, resultando em efeitos adversos tanto para a lavoura quanto para a fauna e flora locais (Singh *et al.*, 2020).

Diante desses desafios, surge a necessidade de desenvolver novas tecnologias e metodologias que permitam a liberação controlada do 2,4-D, minimizando assim seus impactos negativos. Uma abordagem promissora para superar essas limitações está na formulação de Liberação Controlada (FLCs), na qual o herbicida é encapsulado dentro de uma matriz hospedeira que libera o composto de maneira gradual e controlada (Hashim *et al.*, 2017). Este tipo de formulação visa tanto a redução das quantidades necessárias do herbicida quanto a mitigação de seus impactos ambientais, controlando sua dispersão no solo e na água.

Dentre as diferentes estruturas hospedeiras que têm sido estudadas, os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs), também conhecidos como hidrotalcitas, têm atraído significativa atenção. Essas substâncias possuem uma estrutura lamelar constituída por camadas alternadas de cátions divalentes e trivalentes, intercaladas com ânions hidratados (Bukhtiyarova, 2019). Essas características estruturais conferem aos HDLs propriedades únicas, como elevada área superficial, estabilidade térmica e química, além de uma notável capacidade de troca aniônica, o que as torna promissoras para a formação de nanocompósitos (Hashim *et al.*, 2017).

Os nanocompósitos híbridos do tipo 2,4-D/HDL, formados pela incorporação do 2,4-D em estruturas de HDL, destacam-se pela sua capacidade de promover a liberação controlada do herbicida. A utilização de HDLs como matriz hospedeira para herbicidas tem sido investigada em diversos estudos. Existem trabalhos que têm explorado o potencial dos HDLs para a liberação controlada do 4-diclorofenoxi acetato (Bashi *et al.*, 2016), 3,4-diclorofenoxi acetato (Sarijo, Ghazali e Hussein, 2015) e o ácido 2,4,5-triclorofenoxi butírico (Sarijo *et al.*, 2015). Esses nanocompósitos visam otimizar a eficiência do herbicida, prolongando sua ação ao longo do tempo e minimizando os riscos ambientais associados à sua aplicação.

A síntese desses nanocompósitos pode ser realizada pelo método direto de coprecipitação onde sais de zinco e alumínio são misturadas com o NaOH e o 2,4-D, que se incorpora na matriz lamelar dos HDLs (Lakraimi *et al.*, 2000). Contudo há poucos trabalhos que estudam a influência das variáveis de síntese dos nanocompósitos híbridos como; pH, temperatura, tempo de envelhecimento, concentração do herbicida, razão Zn/Al ou concentração dos sais de Zn e Al, nas propriedades físico-químicas dos nanocompósitos. Este trabalho teve como objetivo verificar a influência da concentração dos sais de Zn e Al (0,30; 0,75 e 1,50 mol/L), na formação do nanocompósito híbrido e nas suas propriedades físico-químicas.

METODOLOGIA

Síntese das amostras

As amostras foram preparadas a partir de duas soluções, uma solução contendo os sais de cloreto de Zn e Al com razão molar Zn/Al de 2, em três diferentes concentrações (0,30; 0,75 e 1,50 mol/L), e a segunda solução de NaOH (2,0 mol/L). Estas duas soluções foram adicionadas simultaneamente por gotejamento dentro de um béquer contendo 0,01 mol de 2,4-D diluído em 200 mL de água destilada sob agitação constante mantendo o pH da mistura em aproximadamente 9,0 a uma temperatura de 70 °C sob intensa agitação. A taxa de adição dos reagentes foi de 1,66 ml/min, aproximadamente. Após o gotejamento a suspensão foi envelhecida por 18 h a 70 °C. O sólido formado foi lavado com aproximadamente 600 ml de água destilada aquecida a 50 °C. As amostras foram secas em uma estufa durante 24 h a uma temperatura de 80 °C. As amostras foram codificadas como: 2,4-D/HDL-A, 2,4-D/HDL-B e 2,4-D/HDL-C, onde os sufixos A, B e C correspondem a concentração total dos sais metálicos de Zn e Al de 0,30; 0,75 e 1,50 mol/L, respectivamente.

Para fins comparativos foi sintetizada uma amostra de HDL sem herbicida a partir da mistura de duas soluções, uma contendo os sais dos metais Zn e Al (0,75 mol/L) e outra contendo NaOH (2,0 mol/L) seguindo as mesmas condições de preparado citadas anteriormente.

CARACTERIZAÇÕES

As amostras foram caracterizadas por Difração de raios-x (DRX) em um difratômetro da Panalytical Empyrean X-Ray Diffractometer com radiação CuK α (45 kV e 40 mA), taxa de escaneamento de 0,0131° por passo e uma faixa angular de 2° a 70°. Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR) foram obtidos na região de número de onda entre 4000-400 cm⁻¹, a partir da média de 60 aquisições e com resolução de 4 cm⁻¹ utilizando o equipamento Perkin Elmer modelo Frontier. A análise morfológica obtida por imagens de microscopia eletrônica de varredura foi feita num Microscópio de alta resolução MEV-FEG modelo JSM-7100F da JEOL. A análise termogravimétrica (ATG) das amostras foi realizada em um equipamento TA instruments SDT Q600 TGA. A faixa de aquecimento variou desde a temperatura ambiente até 600°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e atmosfera de N₂. As medidas de área superficial e volume de poro foram obtidas em um equipamento Micromeritics ASAP 2020M. Antes de cada análise, uma quantidade de aproximadamente 60 mg de cada amostra foi aquecida à 80 °C sob vácuo durante 24 h para a remoção de impurezas na superfície das amostras.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 apresenta aos resultados de DRX das amostras sintetizadas com o 2,4-D pelo método direto e de uma amostra de HDL sintetizada sem o 2,4-D. A amostra de HDL sem herbicida apresentou picos característicos dos planos (003), (006), (009), (015), (018), (110) e (113), de acordo com a ficha cristalográfica ICCD n°. 01-089-5434 da fase hidrotalcita. Na amostra 2,4-D/HDL-A foram encontrados picos característicos do HDL sem herbicida (○), porém com pouca intensidade. Também foram observados picos característicos da fase ZnO (●) de acordo com a ficha cristalográfica ICCD n. 01-079-0206 do óxido de zinco correspondentes aos planos (100), (002) e (101). Os picos identificados pelo símbolo (▼) foram atribuídos ao nanocompósito híbrido representando à fase hidrotalcita com os picos dos planos (003), (006) e (009) defasados para ângulos menores.

As amostras 2,4-D/HDL-B e 2,4-D/HDL-C apresentaram picos intensos e finos em ângulos menores (▼) que foram atribuídos à fase hidrotalcita. Os três primeiros picos corresponderiam aos planos (003), (006) e (009). A defasagem destes picos para ângulos menores foi atribuída a introdução das moléculas do 2,4-D na intercamada, ou seja, entre as camadas de brucita do HDL (Hussein *et al.*, 2005).

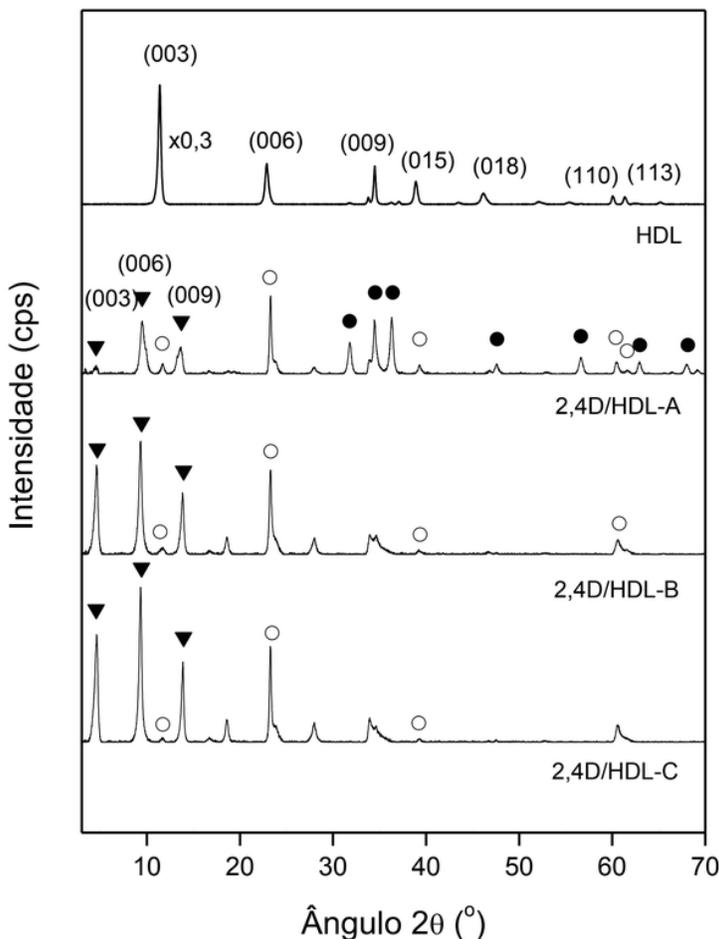


Figura 1. Resultados de DRX das amostras de nanocompósitos híbridos 2,4-D/HDL sintetizadas com diferente concentração dos sais de Zn e Al e do HDL sem herbicida.

Fonte: Elaborado pelos autores.

As análises de DRX mostraram que a formação do nanocompósito híbrido foi favorecida com o aumento da concentração dos sais metálicos de Zn e Al. Esta estrutura apresenta um aumento do espaçamento basal representado pelo plano (003), e é considerado um nanocompósito híbrido pois apresenta uma estrutura inorgânica devido às camadas de brucita intercaladas entre moléculas orgânicas do 2,4-D como contra-íons.

Os resultados da análise estrutural das amostras apresentados na Tabela 1, mostraram que os valores do espaçamento basal $d_{(003)}$, apresentaram valores maiores comparados com a amostra de HDL sem herbicida. Não houve diferenças importantes no valor do espaçamento basal entre as amostras dos nanocompósitos. Também pode ser observado que os parâmetros de rede 'a' e 'b' foram muito semelhantes aos do HDL sem herbicida. No entanto, o parâmetro de rede 'c' mostrou um aumento importante nas amostras de nanocompósito.

Este resultado demonstra que as moléculas de 2,4-D foram intercaladas entre as camadas de brucita do HDL, conforme registrado na literatura (Hussein *et al.*, 2009, 2005). A partir dos resultados encontrados nos valores do parâmetro de rede 'c', mostrados na Tabela 1, confirma-se que a expansão mostra uma orientação espacial específica característica dos ânions maiores de 2,4-D na intercamada de LDH (Bashi *et al.*, 2013; Phuong *et al.*, 2017). O aumento observado no valor do espaçamento basal foi devido ao aumento na espessura da intercamada que pode ser atribuído a um arranjo específico de moléculas de herbicida na região da intercamada LDH.

Amostra	Espaçamento basal, $d_{(003)}$ (Å)	Parâmetro de rede (Å)			Distância da intercamada (Å)
		a	b	c	
2,4-D/HDL-A	19,57	3,05	3,05	57,67	14,77
2,4-D/HDL-B	19,15	3,05	3,05	57,50	14,35
2,4-D/HDL-C	19,15	3,06	3,06	61,96	14,35
HDL	9,5	3,08	3,08	23,27	2,96

Tabela 1. Resultados das características estruturais das amostras.

Fonte: Elaborado pelos autores.

Também pode se destacar que os valores da distância da intercamada nos nanocompósitos híbridos foram maiores que o tamanho da molécula de 2,4-D que é de 8,9 Å na posição vertical (Pavlovic *et al.*, 2005). Pode-se atribuir este resultado ao fato da intercamada estar formada por duas camadas de moléculas de 2,4-D empilhadas com um arranjo específico como mostrado na Figura 2.

A Figura 3 apresenta os espectros de infravermelho das amostras de nanocompósito e do HDL sem herbicida. O HDL puro apresentou uma banda característica em torno de 3390 cm^{-1} atribuída às vibrações de estiramento da ligação O-H em moléculas de água ou grupos hidroxila (OH^-) (Paiva *et al.*, 2008). A banda característica próxima a 1360 cm^{-1} corresponde ao modo de deformação da água interlamelar. A distorção do Cl^- na intercamada e a ligação Zn-Al-Cl é refletida nos espectros de IR em 1215 cm^{-1} e 650 cm^{-1} , respectivamente (Mahjoubi *et al.*, 2017). As bandas entre 650 cm^{-1} e 400 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações da ligação Al-OH e Zn-Al-OH, respectivamente HDL (Meng *et al.*, 2005; Shabanian *et al.*, 2020).

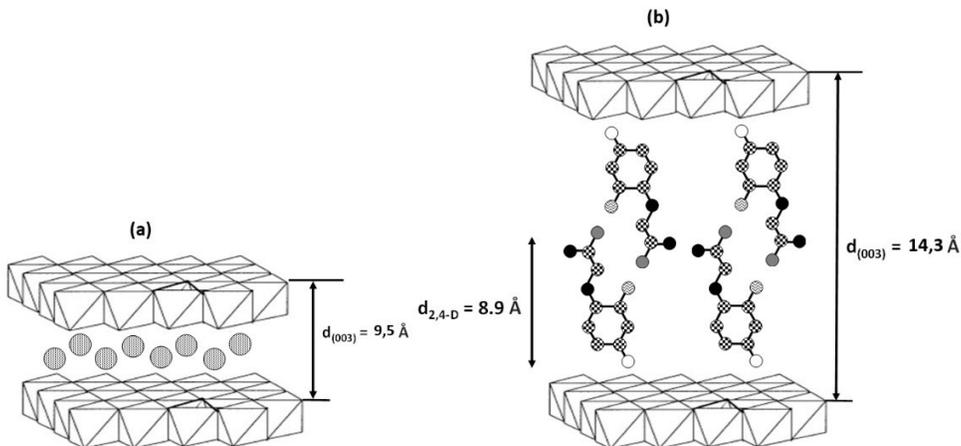


Figura 2. Esquema do (a) HDL sem herbicida com a intercamada formada por ânions de Cl^- e (b) nanocompósito formado por duas camadas de 2,4-D empilhadas na intercamada.

Fonte: Elaborado pelos autores.

A banda observada em 1614 cm^{-1} corresponde ao íon carboxilato. As bandas encontradas em 1484 cm^{-1} e 1427 cm^{-1} foram atribuídas às vibrações da ligação $\text{C}=\text{C}$ do anel aromático 2,4-D, enquanto as bandas em 1285 cm^{-1} e 1065 cm^{-1} são as vibrações antisimétricas e simétricas de $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, respectivamente. Uma banda em 866 cm^{-1} corresponde à vibração $\text{C}-\text{Cl}$, enquanto a vibração de deformação $\text{C}-\text{H}$ do grupo benzeno fora do plano apareceu em 750 cm^{-1} e 804 cm^{-1} (Cardoso *et al.*, 2006; Lakraimi *et al.*, 2000).

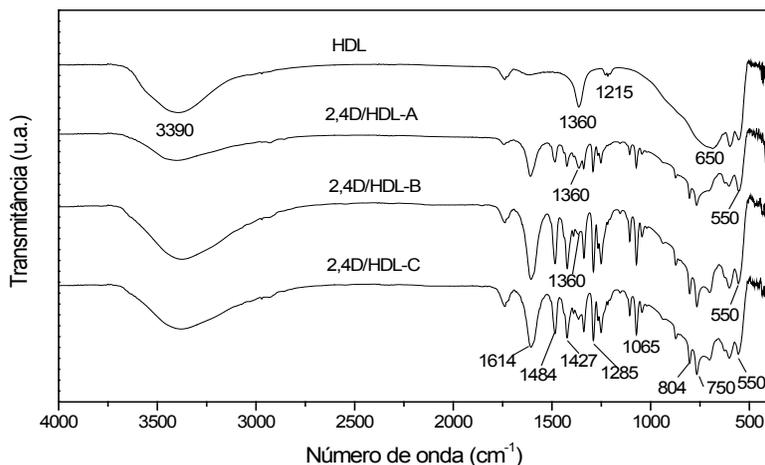


Figura 3. Espectros de infravermelho das amostras.

Fonte: Elaborado pelos autores.

A imagem de microscopia do HDL sem herbicida apresentou uma partícula com formato hexagonal característica do HDL no meio de um agregado de partículas com formatos e tamanhos diversos, Figura 4(a). A imagem da amostra 2,4-D/HDL-A mostrou um agregado de partículas de tamanhos diversos com formatos irregulares, Figura 4(b). Algumas partículas apresentaram formato lamelar, outras partículas muito menores foram encontradas com formato arredondado que seriam as partículas da fase ZnO, como encontrado nos resultados de DRX. Estes resultados foram atribuídos à baixa concentração dos sais de Zn e Al como reportado na literatura (Carofiglio *et al.*, 2020).

As imagens das amostras 2,4-D/HDL-B e 2,4-D/HDL-C, Figura 4(c-d), apresentaram agregados de partículas menores que as do HDL sem herbicida. Estes agregados de partículas apresentaram morfologias similares com formato tipo lentilha com espessura fina, menor que 100 nm. Estes resultados foram coerentes com os encontrados na difração de raios-X, as amostras 2,4-D/HDL-B e 2,4-D/HDL-C apresentaram mais picos da fase hidrotalcita modificada pela inserção do 2,4-D na estrutura. No entanto, a amostra 2,4-D/HDL-B, apresentou picos de pelo menos três fases presentes (nanocompósito, hidrotalcita e ZnO). Estes agregados apresentaram a presença de mesoporos nos espaços entre as partículas (Mishra *et al.*, 2018).

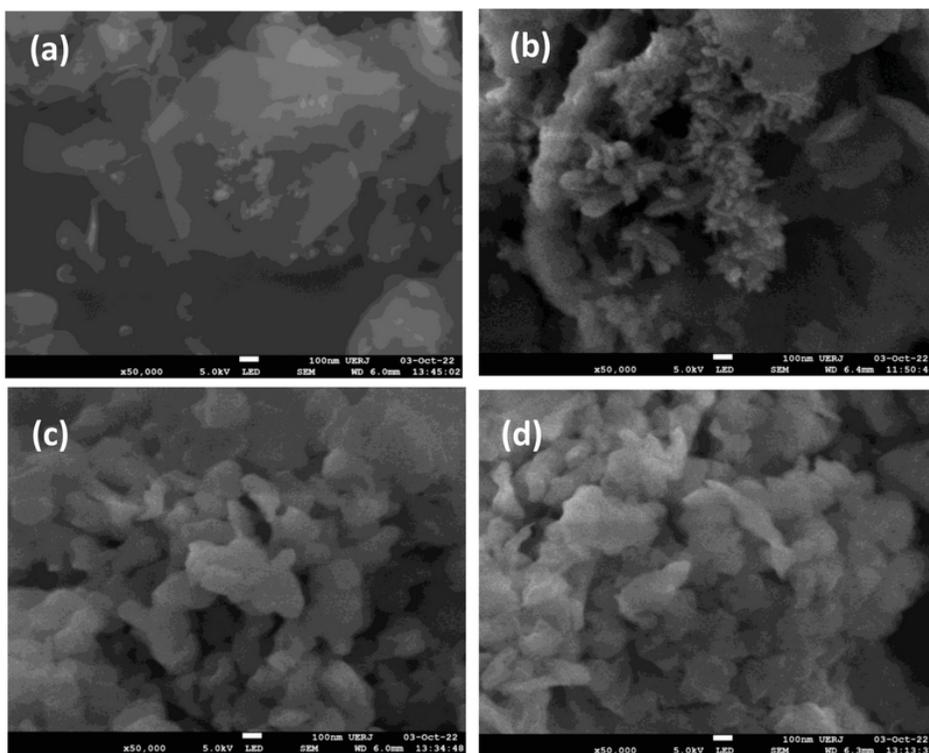


Figura 4. Micrografias das amostras: (a) HDL, (b) 2,4-D/HDL-A, (c) 2,4-D/HDL-B e (d) 2,4-D/HDL-C.

Fonte: Elaborado pelos autores.

A análise termogravimétrica da amostra de HDL sem herbicida, Figura 5(a), mostrou até 400 °C três etapas de perda de peso bem definidas. Duas perdas muito semelhantes em 150 °C e 180 °C que podem ser atribuídas à água estrutural. Entre 200 °C e 320 °C uma perda de massa de aproximadamente 12% corresponderia à eliminação dos contraíons Cl- da intercamada. Nos nanocompósitos os perfis de decomposição apresentaram algumas mudanças. Na amostra 2,4-D/HDL-A entre 50 °C e 280 °C foi observada uma perda de massa em várias etapas que corresponderia à H₂O superficial, intrapartícula e estrutural. Isto é devido à presença de no mínimo três fases cristalinas presentes na amostra, Figura 5(b). A eliminação dos ânions na intercamada foi encontrada em temperaturas maiores na faixa de 280 °C e 500 °C. As amostras 2,4-D/HDL-B e 2,4-D/HDL-C apresentam regiões bem definidas de perda de massa. Na faixa de 25 °C a 180 °C a perda foi de, aproximadamente, 12,5%, que corresponde à uma perda de água presente no interior da amostra. A segunda região de perda de massa ocorreu na faixa de temperatura de 180 °C a 250 °C, com perda de massa de 7,5% correspondente à eliminação das moléculas de H₂O estrutural (Gabbott, 2008). Na faixa de 250 °C a 500 °C, houve uma perda de massa de 30%, correspondente à decomposição do 2,4-D presente na interlamela do nanocompósito (Mahjoubi *et al.*, 2017). Os resultados termogravimétricos indicam que o processo de perda de ânion interlamelar ocorreu em temperaturas maiores que a do HDL sem herbicida.

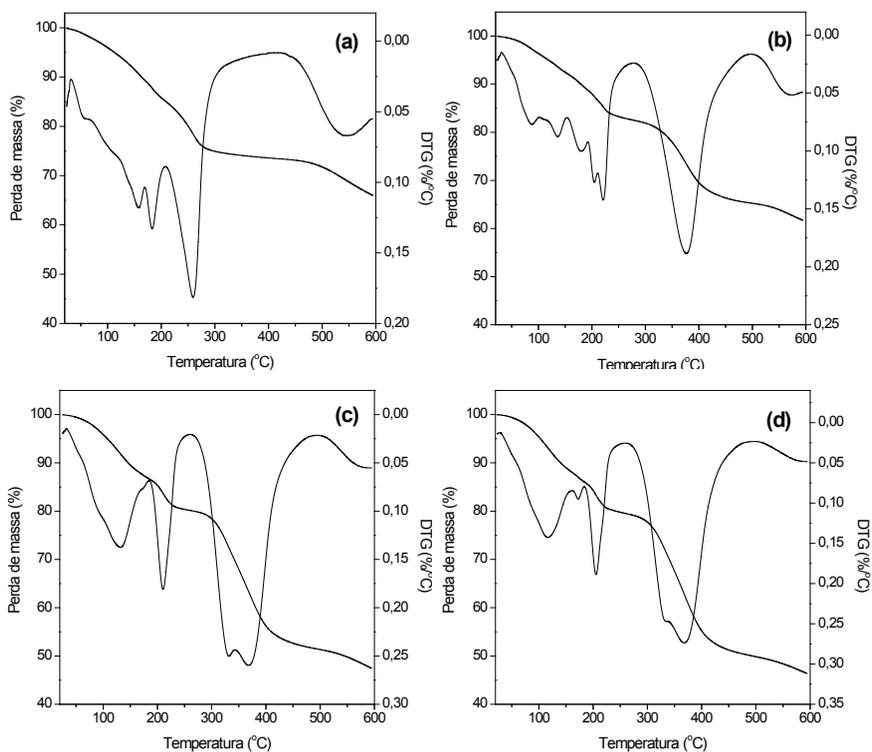


Figura 5. Resultados da análise termogravimétrica: (a) HDL, (b) 2,4D/HDL-A, (c) 2,4D/HDL-B e (d) 2,4D/HDL-C.

Fonte: Elaborado pelos autores.

O resultado da área superficial específica e do volume de poros das amostras é mostrado na Tabela 2. A área encontrada no HDL sem herbicida foi maior que nas amostras de nanocompósito. Quando introduzido o 2,4-D na síntese, as amostras apresentaram uma diminuição na área. Essa diminuição não foi pronunciada na amostra 2,4-D/HDL-A devido à mistura de fases presentes, principalmente à presença de partículas de ZnO que são muito menores como observado na microscopia. No entanto, a queda na área foi evidente nas amostras 2,4-D/HDL-B e 2,4-D/HDL-C onde o aumento da concentração dos sais de Zn e Al durante a síntese, favoreceu a formação do nanocompósito com maior pureza.

Amostra	Área superficial (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)
2,4-D/HDL-A	23,9	0,19
2,4-D/HDL-B	13,9	0,10
2,4-D/HDL-C	16,4	0,08
HDL	28,8	0,14

Tabela 2. Área superficial específica e Volume de poros.

Fonte: Elaborado pelos autores.

As isotermas de fisissorção das amostras de nanocompósitos são apresentadas na Figura 6. As isotermas das amostras sintetizadas com o 2,4-D foram do tipo II, segundo a classificação da IUPAC, e são características de materiais não-porosos ou mesoporosos (Sing *et al.*, 1985). O HDL sem herbicida apresentou um baixo volume de N₂ adsorvido ao longo da maior parte da faixa de pressão relativa, aumentando pronunciadamente a partir de, aproximadamente, p/p₀ igual a 0,8.

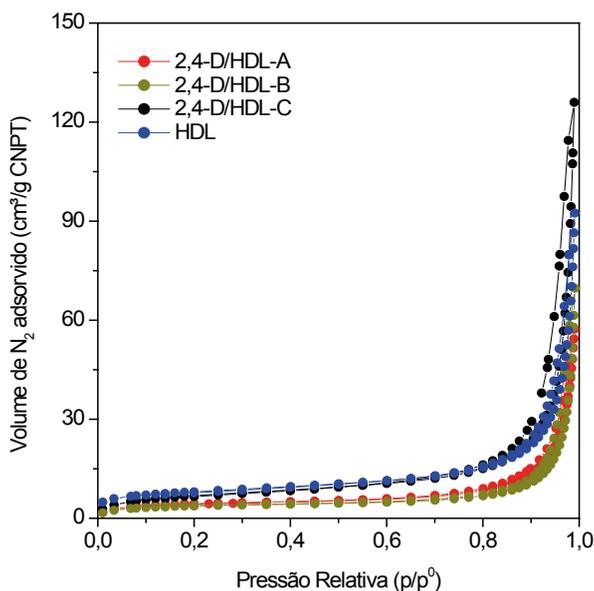


Figura 6. Isotermas de fisissorção de N₂.

Fonte: Elaborado pelos autores.

CONCLUSÃO

Conclui-se a partir deste trabalho que é possível sintetizar pelo método direto nanocompósitos híbridos baseados no herbicida 2,4-D como molécula hóspede, dentro da estrutura de um HDL que age como estrutura hospedeira como confirmado pelos resultados de DRX e infravermelho. A concentração dos sais de Zn e Al durante a síntese influenciou na formação e pureza do nanocompósito 2,4-D/HDL. A introdução do 2,4-D na estrutura do HDL formando uma estrutura cristalina lamelar foi mais eficiente em concentrações dos sais de Zn e Al acima de 0,75 mol/L. As moléculas do 2,4-D foram introduzidas na intercamada do HDL num arranjo bicamada produzindo um aumento no espaçamento basal e mudanças morfológicas e texturais

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPERJ pelo suporte econômico (E_26/211.846/2021), ao Laboratório de Raios-X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) pelas análises de DRX, ao Laboratório Multiusuário de Nanofabricação e Caracterização de Materiais da UERJ (NANOFAB) pelas análises das amostras no MEV, ao Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LAMATE), do Instituto de Química da Universidade Federal Fluminense. Finalmente os autores também agradecem à Profa. Fátima Zotin pelas análises de TGA.

REFERÊNCIAS

- BASHI, A. M. *et al.* Simultaneous intercalation and release of 2,4-dichloro- and 4-chloro-phenoxy acetates into Zn/Al layered double hydroxide. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. S1457–S1463, 2016.
- BASHI, A. M.; HUSSEIN, M. Z.; ZAINAL, Z.; TICHIT, D. Synthesis and controlled release properties of 2,4-dichlorophenoxy acetate-zinc layered hydroxide nanohybrid. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 203, p. 19–24, 2013.
- BIN HUSSEIN, M. Z. *et al.* Nanocomposite-based controlled release formulation of an herbicide, 2,4-dichlorophenoxyacetate encapsulated in zinc-aluminium-layered double hydroxide. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 6, n. 8, p. 956–962, 2005.
- BUKHTIYAROVA, M. V. A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 269, p. 494–506, 2019.
- CAI, Y. *et al.* Complete mineralization of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in a reduction and oxidation Synergistic Platform (ROSP). **Chemical Engineering Journal**, v. 472, p. 144988, 2023.
- 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.
- CAROFIGLIO, M. *et al.* Doped Zinc Oxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Potential Use in Nanomedicine. **Applied Sciences** 2020, Vol. 10, Page 5194, v. 10, n. 15, p. 5194, 2020.

GABBOTT, P. Principles and Applications of Thermal Analysis. **Principles and Applications of Thermal Analysis**, p. 1–388, 2008.

GÓNGORA-ECHEVERRÍA, V. R. *et al.* Dissipation and Adsorption of 2,4-D, Atrazine, Diazinon, and Glyphosate in an Agricultural Soil from Yucatan State, Mexico. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 230, n. 6, 2019.

GONZÁLEZ, A. J. *et al.* Degradation and detoxification of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) by an indigenous *Delftia* sp. strain in batch and continuous systems. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 66, n. 1, p. 8–13, 2012.

HASHIM, N. *et al.* Layered hydroxide anion exchanger and their applications related to pesticides: a brief review. **Materials Research Innovations**, v. 21, n. 3, p. 129–145, 2017.

HOSSEINI, N.; TOOSI, M. R. Removal of 2,4-D, glyphosate, trifluralin, and butachlor herbicides from water by polysulfone membranes mixed by graphene oxide/TiO₂ nanocomposite: Study of filtration and batch adsorption. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 17, n. 1, p. 247–258, 2019.

HUSSEIN, M. Z.; JAAFAR, A. M.; YAHAYA, A. H.; ZAINAL, Z. The effect of single, binary and ternary anions of chloride, carbonate and phosphate on the release of 2,4-dichlorophenoxyacetate intercalated into the Zn-Al-layered double hydroxide nanohybrid. **Nanoscale Research Letters**, v. 4, n. 11, p. 1351–1357, 2009.

LAKRAIMI, M. *et al.* Preparation of a new stable hybrid material by chloride-2,4- dichlorophenoxyacetate ion exchange into the zinc-aluminium-chloride layered double hydroxide. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, n. 4, p. 1007–1011, 2000.

MAHJOUBI, F. Z. *et al.* Zn–Al layered double hydroxides intercalated with carbonate, nitrate, chloride and sulphate ions: Synthesis, characterisation and dye removal properties. **Journal of Taibah University for Science**, v. 11, n. 1, p. 90–100, 2017.

MENG, J. *et al.* Novel layered pesticide slow/controlled release materials - Supramolecular structure and slow release property of glyphosate intercalated layered double hydroxides. **Chinese Science Bulletin**, v. 50, n. 8, p. 745–751, 2005.

MISHRA, G.; DASH, B.; PANDEY, S. Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials **Applied Clay Science** v. 153, p. 172-186, 2018.

NADIMINTI, P.P. *et al.* Nanostructured liquid crystalline particle assisted delivery of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid to weeds, crops and model plants. **Crop Protection**, v. 82, p. 17–29, 2016.

PAIVA, L. D. *et al.* **Introduction to spectroscopy**. 4^a ed. [s.l.] Cengage Learning, 2008.

PAVLOVIC, I.; BARRIGA, C.; HERMOSÍN, M. C.; CORNEJO, J.; ULIBARRI, M. A. Adsorption of acidic pesticides 2,4-D, Clopyralid and Picloram on calcined hydrotalcite. **Applied Clay Science**, v. 30, n. 2, p. 125–133, 2005.

PHUONG, N. T. K. *et al.* Herbicide/Zn-Al-layered double hydroxide hybrid composite: synthesis and slow/controlled release properties. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 23, p. 19386–19392, 2017.

SARIJO, S. H.; GHAZALI, S. A. I. S. M.; HUSSEIN, M. Z. Synthesis of dual herbicides-intercalated hydrotalcite-like nanohybrid compound with simultaneous controlled release property. **Journal of Porous Materials**, v. 22, n. 2, p. 473–480, 2015.

SARIJO, S. H. *et al.* Intercalation, Physicochemical and Controlled Release Studies of Organic-inorganic -Herbicide (2, 4, 5 Trichlorophenoxy Butyric Acid) Nanohybrid into Hydrotalcite-like Compounds. **Materials Today: Proceedings**, v. 2, n. 1, p. 345–354, 2015.

SHABANIAN, M.; HAJIBEYGI, M.; RAEISI, A. FTIR characterization of layered double hydroxides and modified layered double hydroxides. **Layered Double Hydroxide Polymer Nanocomposites**. p. 77–101, 2020.

SING, K. S. W. *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

SINGH, S. *et al.* Herbicides and Plant Growth Regulators: Current Developments and Future Challenges. **Natural Bioactive Products in Sustainable Agriculture**. p. 67–81, 2020.

SOPEÑA, F.; MAQUEDA, C.; MORILLO, E. Controlled release formulations of herbicides based on micro-encapsulation. **Ciencia e investigación agraria**, v. 36, n. 1, 2009.

YANG, W. *et al.* Molecularly imprinted polymers coated on multi-walled carbon nanotubes through a simple indirect method for the determination of 2,4- dichlorophenoxyacetic acid in environmental water. **Applied Surface Science**, v. 284, p. 692–699, 2013.