



INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO NA SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS DO TIPO 2,4-D/HDL USADOS COM FORMULAÇÕES DE LIBERAÇÃO CONTROLADA DO HERBICIDA 2,4-D

Cardoso, J.I.⁽¹⁾; Souza, B.M.⁽¹⁾; Sanches, G.S.⁽¹⁾; Oliveira, M. F.⁽²⁾; Luna, A.S.⁽²⁾; Huertas, J.^{(1)*}.

⁽¹⁾Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Instituto Politécnico, Departamento de Engenharia Mecânica.

⁽²⁾Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Instituto de Química, Departamento de Química Geral e Inorgânica.

*jhonnyhf@iprj.uerj.br

RESUMO

O uso indiscriminado do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) tem gerado problema para o meio ambiente. Buscando alternativas para um uso mais controlado foram sintetizados nanocompósitos híbridos do herbicida encapsulado no hidróxido duplo lamelar (HDL). Neste trabalho foram sintetizados nanocompósitos com diferentes tempos de envelhecimento, 1, 2 e 4 horas. As caracterizações realizadas por DRX e FTIR confirmaram a presença do 2,4-D, através da defasagem para ângulos menores dos picos de difração da fase hidrotalcita registrados nos nanocompósitos em relação aos registrados no HDL. A análise morfológica indicou uma morfologia do tipo pétalas, formada de agregados de nanopartículas. Os testes de liberação do herbicida demonstraram que todas as amostras liberaram o herbicida atingindo um equilíbrio em torno de 60 min. Apesar de não apresentarem grandes diferenças entre as amostras sintetizadas nos tempos estudados, foi possível sintetizar amostras com tempos inferiores aos tempos de envelhecimento presentes na literatura.

Palavras-chave: nanocompósitos híbridos, 2,4D, hidróxido duplo lamelar, formulações de liberação controlada, síntese direta.

1. INTRODUÇÃO

Os agroquímicos são fundamentais na agricultura, protegendo as plantações contra pragas, doenças e ervas daninhas, o que aumenta a produção e contribui para a segurança alimentar global¹. Contudo, o uso indiscriminado e inadequado desses produtos gera preocupações ambientais e de saúde, especialmente em relação à contaminação de recursos hídricos e à exposição humana a resíduos químicos². O ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) é um herbicida amplamente utilizado para o controle de ervas daninhas de folhas largas³, sendo geralmente aplicado por

pulverização líquida, o que facilita sua movimentação no solo e potencial lixiviação para águas superficiais e subterrâneas, representando riscos ambientais⁴.

Para reduzir esses impactos, é necessário estudar alternativas de aplicação, como as Formulações de Liberação Controlada (FLCs), que encapsulam o herbicida em uma matriz para liberação lenta. Entre os materiais utilizados como hospedeiros dessas FLCs, destacam-se os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL), que possuem a capacidade de hospedar moléculas na região interlamelar, proporcionando um ambiente estável e protegido para o herbicida e permitindo sua liberação gradual durante o ciclo de cultivo⁵. Diversos estudos exploram o uso de nanohíbridos baseados em HDLs para a liberação de herbicidas como 2,4-D⁶⁻⁸ e outros⁹⁻¹² compostos.

A maioria das pesquisas sobre o nanohíbrido 2,4-D/HDL foca nas propriedades de liberação do herbicida em diferentes meios aquosos salinos^{4,13}. Outros estudos comparam nanohíbridos formados por diferentes herbicidas e o 2,4-D^{12,14}, mas poucos abordam as condições de síntese dos nanocompósitos híbridos e como variáveis de síntese, como o tempo de envelhecimento, afetam suas características físico-químicas e propriedades de liberação. Os estudos realizados até agora reportam que o nanohíbrido 2,4-D/HDL é sintetizado pelo método de coprecipitação, seguido de um tempo de envelhecimento de 18 horas.

Para aplicações práticas, como em pequenas plantações, seria necessário produzir maiores quantidades de FLCs, o que seria facilitado por tempos de envelhecimento menores. Portanto, este estudo tem como objetivo investigar como a redução do tempo de envelhecimento influencia as propriedades físico-químicas e de liberação do nanohíbrido 2,4-D/HDL, comparando os resultados obtidos com o método tradicional que utiliza 18 horas de envelhecimento.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. SÍNTESES

As amostras foram sintetizadas a partir de duas soluções: uma com ZnCl₂ e AlCl₃ (razão molar Zn/Al de 4, concentração de 1,50 mol/L) e outra com NaOH (concentração de 2,0 mol/L). Essas soluções foram gotejadas simultaneamente em um béquer contendo 0,02 mol de 2,4-D diluído em 200 mL de água destilada, sob agitação constante e a 70 °C. O pH das amostras foi ajustado para 7, com a solução de cloretos sendo adicionada a 1,70 mL/min. Após o gotejamento, o sólido formado

foi envelhecido por tempos de 1, 2 e 4 horas a 70 °C, lavado com 600 mL de água destilada a 50 °C, e seco por 24 horas a 80 °C. As amostras foram codificadas como 2,4-D/LDH-x, onde x corresponde aos tempos de envelhecimento (1, 2 e 4 horas). Para cada amostra do nanocompósito sintetizado, uma amostra de HDL foi sintetizada sem 2,4-D, nas mesmas condições.

2.2. CARACTERIZAÇÕES

As amostras foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX) em um difratômetro da Panalytical modelo 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 no microscópio de varredura eletrônica de alta resolução, MEV-FEG modelo JSM-7100F da JEOL.

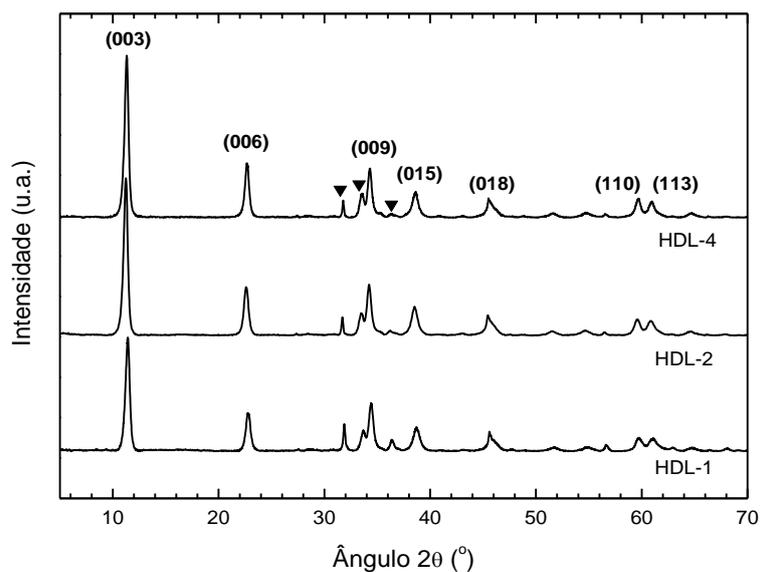
2.3. TESTE DE LIBERAÇÃO DO 2,4-D

A liberação de 2,4-D do nanocompósito híbrido foi realizada de acordo com o trabalho de Hussein, *et al.* (2009)¹³. Inicialmente, 150 mg do nanocompósito foram adicionados a 500 mL de uma solução de carbonato de sódio (0,05 mol/L) sob agitação constante à temperatura ambiente. A quantidade acumulada de 2,4-D liberada na solução foi medida no tempo predefinido usando espectrofotômetro UV-vis Cary 60 UV/VIS. O comprimento de onda usado para as análises foi de 283 nm.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

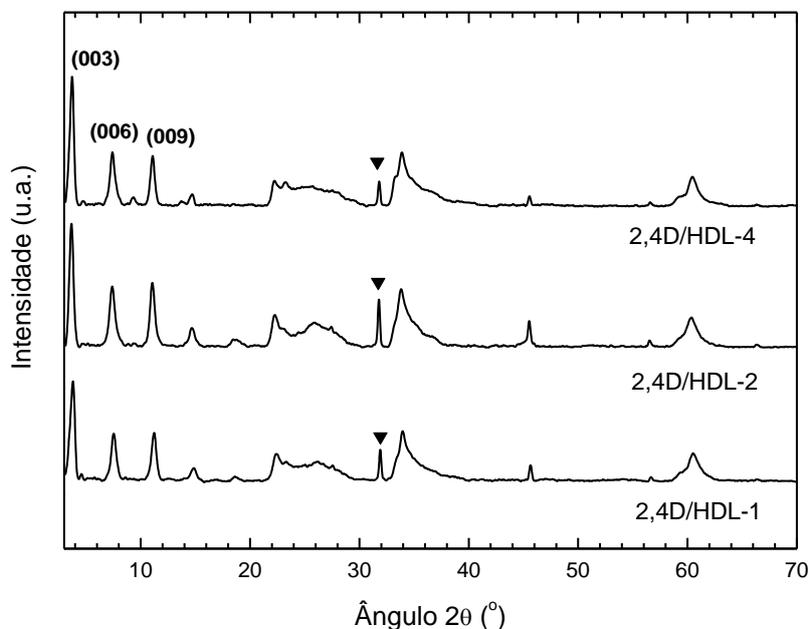
A Figura 1 mostra os difratogramas dos HDLs sintetizados. Nela, é possível identificar picos correspondentes aos planos característicos da hidrotalcita: (003), (006), (009), (015), (018), (110) e (113). Esses planos estão em conformidade com a ficha cristalográfica do Centre for Diffraction Data (ICDD) nº 01-089-5434, publicada no Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). Além desses picos, também são observados picos da fase ZnO, conforme indicado na ficha cristalográfica ICDD nº 01-079-0206.

Figura 1. Difratogramas dos HDLs sintetizados: (▼) ZnO.



A Figura 2 apresenta os difratogramas dos nanocompósitos híbridos 2,4-D/HDL sintetizados. Todas as três amostras exibem os planos característicos da hidrotalcita, mas em ângulos 2θ menores do que aqueles observados nas amostras de HDL puro. Além disso, os picos nos nanocompósitos são menos intensos do que no HDL puro, sugerindo a incorporação do 2,4-D na estrutura do HDL e uma redução na cristalinidade das moléculas.

Figura 2. Difratogramas dos nanocompósitos sintetizados: (▼) ZnO.



Os valores calculados para o espaçamento basal e a distância interlamelar são mostrados na Tabela 1. Estes dados revelam um aumento na distância interlamelar nas amostras de 2,4-D/HDL em comparação com as amostras de HDL puro. Esta

distância é maior do que o comprimento de uma molécula de 2,4-D (8,9 Å) na posição vertical, sugerindo a possível presença de duas camadas do herbicida na estrutura do HDL.

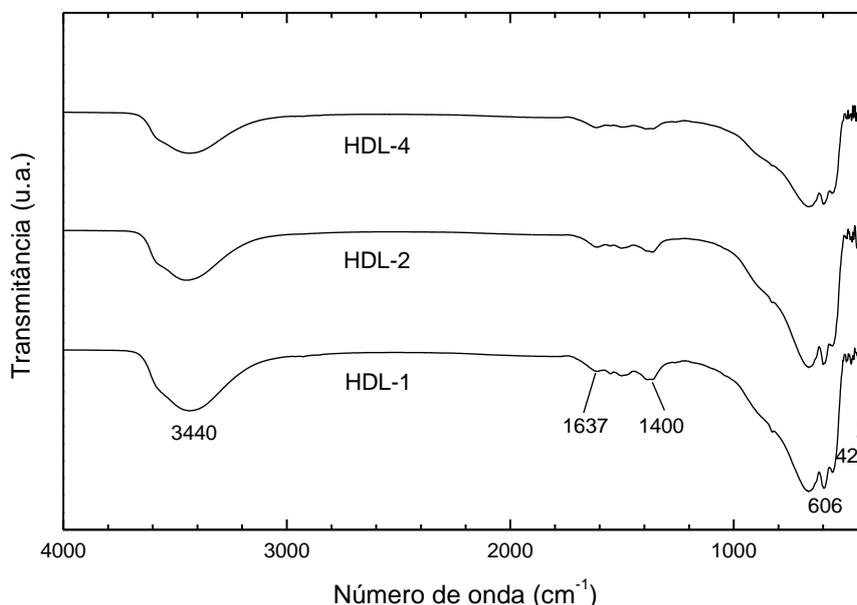
Tabela 1. Espaçamento basal e características estruturais.

Amostra	$2\theta_{(003)}$ ^(a)	$\theta_{(003)}$ (rad)	$d_{(003)}$ ^(b) , (Å)	c (Å) ^(c)	h (Å) ^(d)
2,4D/HDL-1	3,81	0,0332	23,17	69,52	18,37
2,4D/HDL-2	3,68	0,0322	23,95	71,86	19,15
2,4D/HDL-4	3,74	0,0327	23,59	70,76	18,79
HDL-1	11,42	0,0997	7,74	23,22	2,94
HDL-2	11,23	0,0980	7,87	23,61	3,07
HDL-4	11,31	0,0987	7,81	23,44	3,01

- (a) Ângulo do pico correspondente ao plano atômico (003)
- (b) Espaçamento basal
- (c) Parâmetro de rede
- (d) Distância interlamelar

Na Figura 3, são observadas bandas características do HDL: uma banda em 3440 cm^{-1} , atribuída às vibrações de estiramento da ligação O-H em moléculas de água ou grupos hidroxila; uma banda em 1400 cm^{-1} , relacionada à deformação da água interlamelar; e bandas entre 606 cm^{-1} e 420 cm^{-1} , associadas às vibrações de estiramento das ligações metal-oxigênio (Zn-O e Al-O)¹⁵.

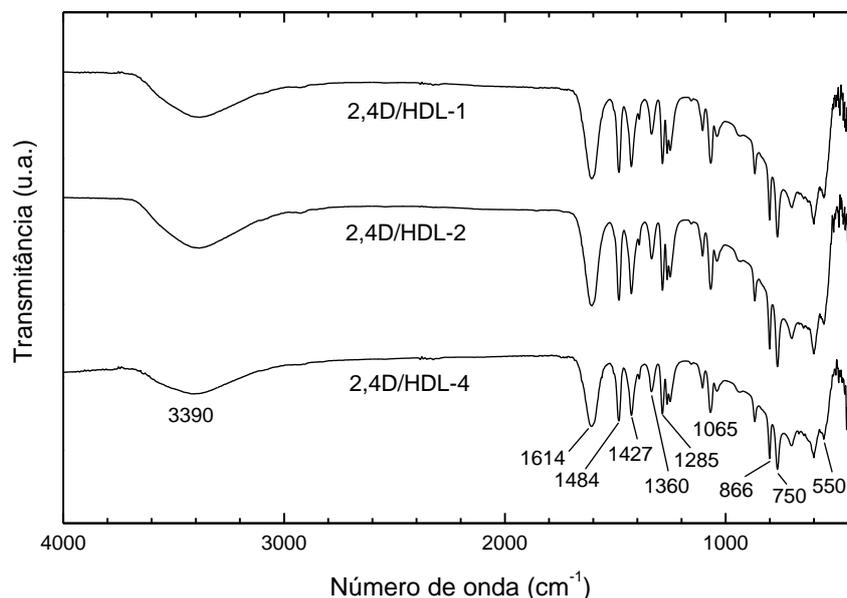
Figura 3. Espectros de infravermelhos dos HDLs sintetizadas.



Já a Figura 4 mostra os espectros de infravermelho dos nanocompósitos, que apresentam bandas ausentes no HDL puro: a banda em 1614 cm^{-1} está associada ao estiramento antissimétrico do grupo COO⁻; as bandas em 1484 cm^{-1} e 1427 cm^{-1} correspondem às vibrações de C=C do anel aromático do 2,4-D; as bandas em 1285

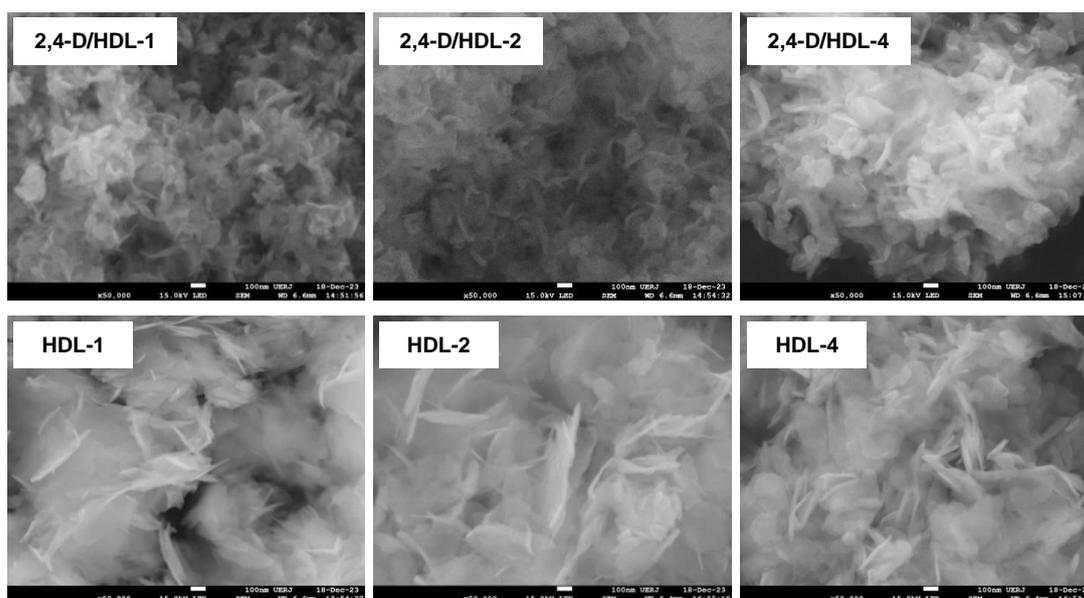
cm^{-1} e 1065 cm^{-1} referem-se ao estiramento do grupo C-O-C; e a banda em 866 cm^{-1} está ligada à vibração da ligação C-Cl¹⁶.

Figura 4. Espectros de infravermelhos dos nanocompósitos sintetizadas.



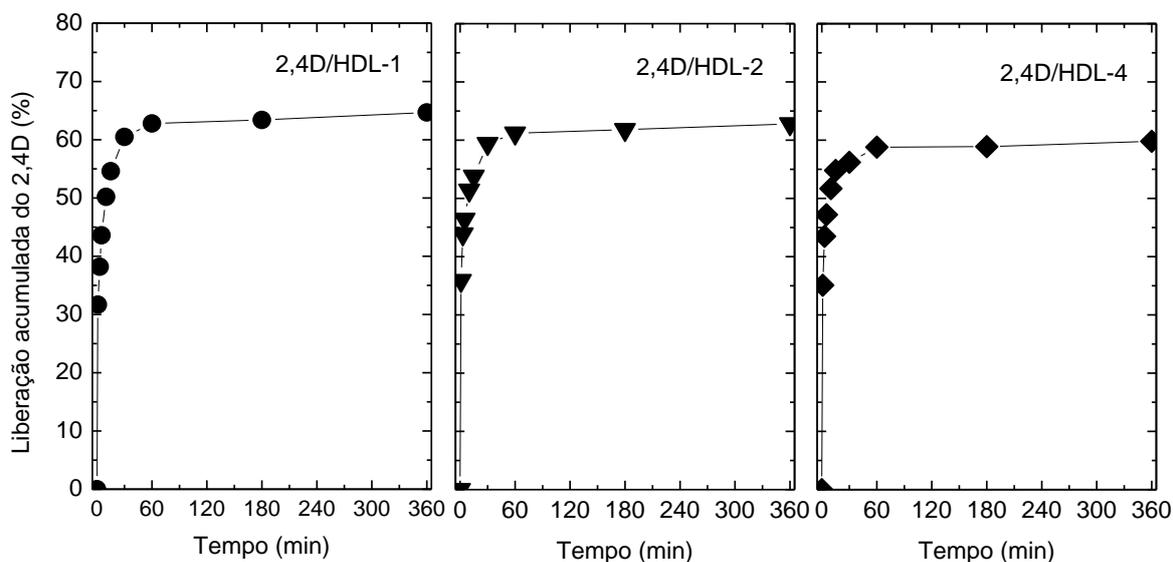
A Figura 5 exibe as micrografias dos nanocompósitos e dos HDLs puros, permitindo a observação de suas morfologias. Os nanocompósitos apresentam aglomerados irregulares compostos por nanopartículas em forma de pétalas, sem um padrão claro que indique a influência do tempo de envelhecimento na sua formação. Em comparação, as amostras de HDL puro formaram lamelas maiores, demonstrando a influência do herbicida na formação das partículas.

Figura 5. Micrografias dos nanocompósitos e dos HDLs sintetizados.



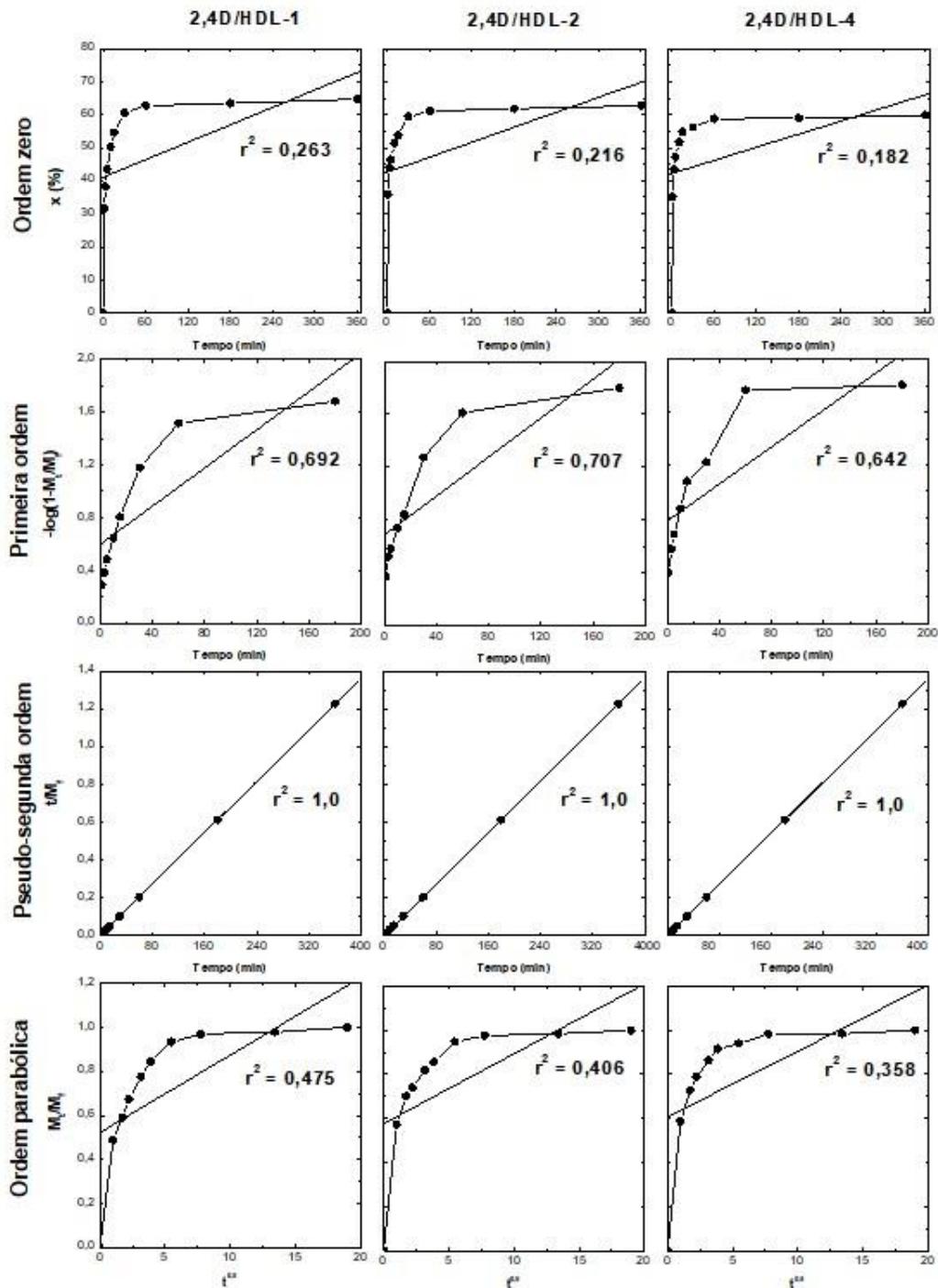
A Figura 6 apresenta os perfis de liberação do 2,4-D em solução salina de Na_2CO_3 0,05 mol/L, a partir das amostras dos nanocompósitos. Em todos os testes, houve uma redução significativa na taxa de liberação do 2,4-D após 60 minutos, indicando que o sistema atingiu um equilíbrio e a quantidade liberada permaneceu praticamente constante ao longo do tempo restante do teste. Os perfis de liberação e a porcentagem máxima de liberação foram bastante semelhantes entre as três amostras, sugerindo que o tempo de envelhecimento não influenciou a liberação do herbicida.

Figura 6. Perfil de liberação do 2,4-D.



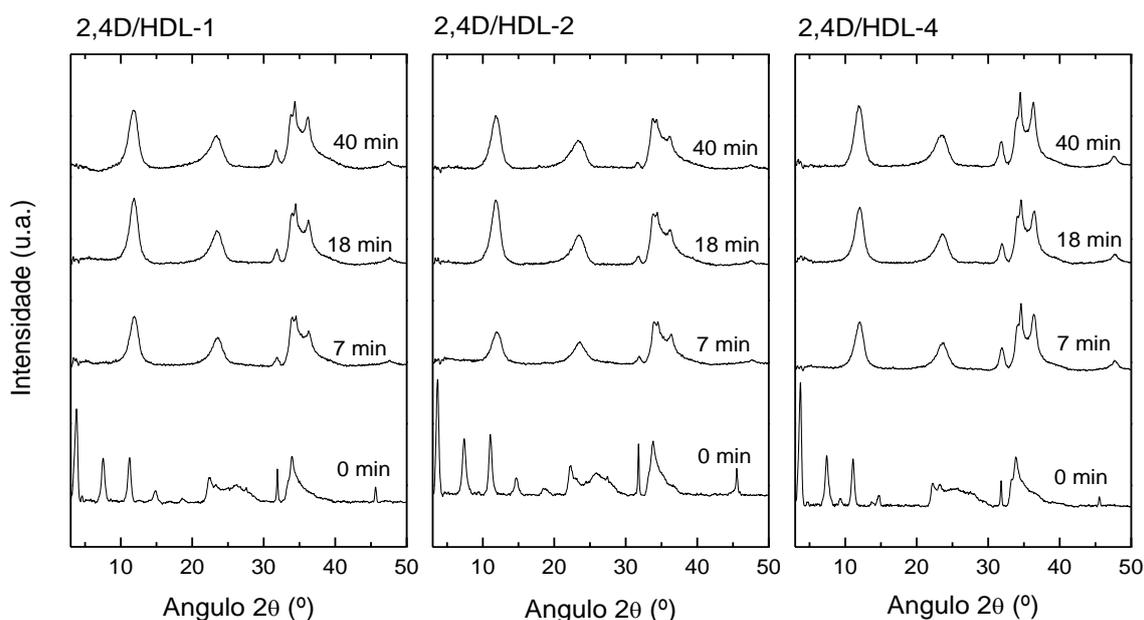
Os dados dos testes de liberação do 2,4-D foram ajustados para determinar a ordem das reações, conforme ilustrado na Figura 7. Foram realizados ajustes para ordem zero¹⁷, primeira ordem¹⁸, pseudo-segunda ordem¹⁹ e difusão parabólica²⁰. A pseudo-segunda ordem apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais, com valores de r^2 igual a 1 em todas as amostras. Em comparação, o ajuste para primeira ordem, que obteve o segundo melhor resultado, apresentou valores de r^2 entre 0,64 e 0,70.

Figura 7. Ajuste dos dados de liberação do 2,4-D.



As amostras dos nanocompósitos sintetizados nos três tempos de envelhecimento foram recuperadas durante os testes de liberação em três intervalos de tempo: 7, 18 e 40 minutos. Essas amostras foram analisadas por difração de raios-X, e seus difratogramas estão apresentados na Figura 8. A análise revela que a liberação do 2,4-D modifica a estrutura do nanocompósito, tornando-a semelhante à do HDL puro. Essa modificação ocorre rapidamente, já nos primeiros minutos dos testes, devido à rápida liberação do 2,4-D no meio.

Figura 8. Padrões de difração das amostras sintetizadas.



4. CONCLUSÃO

As amostras dos nanocompósitos híbridos 2,4-D/HDL foram sintetizadas com três diferentes tempos de envelhecimento. A presença do herbicida nas amostras foi confirmada pelas caracterizações, que mostraram uma modificação na estrutura cristalina dos nanocompósitos, deslocando os picos de difração para ângulos menores em comparação ao HDL puro. Embora a morfologia não tenha mudado, o 2,4-D reduziu o tamanho das partículas. Nos testes de liberação, observou-se uma liberação inicial intensa do 2,4-D, alcançando um equilíbrio em 60 minutos, com mais de 60% do herbicida liberado. Após a liberação, a estrutura cristalina do nanocompósito tornou-se similar à do HDL puro. Os ajustes cinéticos sugeriram uma reação de liberação de pseudo-segunda ordem. Embora o tempo de envelhecimento não tenha mostrado influência clara, o estudo conseguiu sintetizar nanocompósitos com tempos de envelhecimento significativamente menores do que as 18 horas mencionadas na literatura.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. Os autores também agradecem à FAPERJ pelo financiamento do projeto, ao Laboratório Multiusuário de Nanofabricação e Caracterização de Nanomateriais (NANOFAB) da UERJ, ao Laboratório de Raios-X do Centro Brasileiro

de Pesquisas Físicas (CBPF) e ao Laboratório de Cinética e Catálise (LCC), do Instituto de Química da UERJ.

REFERÊNCIAS

1. Carvalho FP. Pesticides, environment, and food safety. *Food Energy Secur.* 2017;6(2):48-60. doi:10.1002/fes3.108
2. Rigotto RM, Vasconcelos DP e., Rocha MM. Pesticide use in Brazil and problems for public health. *Cad Saude Publica.* 2014;30(7):1360-1362. doi:10.1590/0102-311XPE020714
3. Khan MM, Khan A, Bhatti HN, et al. Composite of polypyrrole with sugarcane bagasse cellulosic biomass and adsorption efficiency for 2,4-dichlorophonyx acetic acid in column mode. *Journal of Materials Research and Technology.* 2021;15:2016-2025. doi:10.1016/j.jmrt.2021.09.028
4. Phuong NTK, Ha HNN, Dieu NTP, Huy BT. Herbicide/Zn-Al-layered double hydroxide hybrid composite: synthesis and slow/controlled release properties. *Environmental Science and Pollution Research.* 2017;24(23):19386-19392. doi:10.1007/s11356-017-9580-6
5. Kang GH, Park IK. Reconstruction and intercalating anion exchange of ZnAl-layered double hydroxide. *Ceram Int.* 2022;48(3):3030-3036. doi:10.1016/j.ceramint.2021.10.078
6. Lakraimi M, Legrouri A, Barroug A, De André R, Besse JP. Preparation of a new stable hybrid material by chloride-2,4- dichlorophenoxyacetate ion exchange into the zinc-aluminium-chloride layered double hydroxide. *J Mater Chem.* 2000;10(4):1007-1011. doi:10.1039/a909047i
7. Herмосín MC, Celis R, Facenda G, Carrizosa MJ, Ortega-Calvo JJ, Cornejo J. Bioavailability of the herbicide 2,4-D formulated with organoclays. *Soil Biol Biochem.* 2006;38(8):2117-2124. doi:10.1016/j.soilbio.2006.01.032
8. Nadiminti PP, Sharma H, Kada SR, Pfeffer FM, O'Dell LA, Cahill DM. Use of Mg–Al Nanoclay as an Efficient Vehicle for the Delivery of the Herbicide 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid. *ACS Sustain Chem Eng.* 2019;7(12):10962-10970. doi:10.1021/acssuschemeng.9b02001
9. Sarijo SH, Ghazali SAISM, Hussein MZ. Synthesis of dual herbicides-intercalated hydrotalcite-like nanohybrid compound with simultaneous controlled release property. *Journal of Porous Materials.* 2015;22(2):473-480. doi:10.1007/s10934-015-9916-x
10. Hashim N, Zobir Hussein M, Md Isa I, et al. Synthesis and controlled release of cloprop herbicides from cloprop-layered double hydroxide and cloprop-zinc-layered hydroxide nanocomposites. *Open J Inorg Chem.* 2014;04(01):1-9. doi:10.4236/ojic.2014.41001

11. Ghazali SAISM, Fatimah I, Bohari FL. Synthesis of hybrid organic-inorganic hydrotalcite-like materials intercalated with duplex herbicides: The characterization and simultaneous release properties. *Molecules*. 2021;26(16). doi:10.3390/molecules26165086
12. Bashi AM, Hussein MZ, Zainal Z, Rahmani M, Tichit D. Simultaneous intercalation and release of 2,4-dichloro- and 4-chloro-phenoxy acetates into Zn/Al layered double hydroxide. *Arabian Journal of Chemistry*. 2016;9:S1457-S1463. doi:10.1016/j.arabjc.2012.03.015
13. Hussein MZ, Jaafar AM, Yahaya AH, 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 Res Lett*. 2009;4(11):1351-1357. doi:10.1007/s11671-009-9404-9
14. Cardoso LP, Celis R, Cornejo J, Valim JB. Layered double hydroxides as supports for the slow release of acid herbicides. *J Agric Food Chem*. 2006;54(16):5968-5975. doi:10.1021/jf061026y
15. Shabanian M, Hajibeygi M, Raeisi A. FTIR characterization of layered double hydroxides and modified layered double hydroxides. In: *Layered Double Hydroxide Polymer Nanocomposites*. Elsevier; 2020:77-101. doi:10.1016/B978-0-08-101903-0.00002-7
16. De Oliveira; Tatiane Bourguignon. Síntese e Caracterização Do Nanocompósito Híbrido 2,4-D/HDL Usado Como Formulação de Liberação Controlada Do Herbicida 2,4-D. Universidade do Estado do Rio de Janeiro; 2023. Accessed August 15, 2024. <http://www.bdt.d.uerj.br/handle/1/20869>
17. Costa P, Manuel J, Lobô S. Modeling and Comparison of Dissolution Profiles. Vol 13.; 2001. www.elsevier.nl/locate/ejps
18. Wagner JG. Interpretation of Percent Dissolved-Time Plots Derived from In Vitro Testing of Conventional Tablets and Capsules. *J Pharm Sci*. 1969;58(10):1253-1257. doi:10.1002/jps.2600581021
19. Lv L, He J, Wei M, Evans DG, Duan X. Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies. *Water Res*. 2006;40(4):735-743. doi:10.1016/j.watres.2005.11.043
20. Kodama T, Harada Y, Ueda M, Shimizu KI, Shuto K, Komarneni S. Selective exchange and fixation of strontium ions with ultrafine Na-4-mica. *Langmuir*. 2001;17(16):4881-4886. doi:10.1021/la001774w

INFLUENCE OF AGING TIME OF 2,4-D/LDH NANOCOMPOSITES SYNTHESIS USED AS CONTROLLED RELEASE FORMULATIONS OF 2,4-D HERBICIDE

ABSTRACT

The indiscriminate use of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) has caused environmental problems. In search of alternatives for a more controlled use, hybrid nanocomposites of the herbicide encapsulated in layered double hydroxide (LDH) were synthesized. There were synthesized nanocomposites with different aging times, 1, 2, and 4 hours. The characterizations performed by XRD and FTIR confirmed the presence of 2,4-D through the shift to smaller angles of the diffraction peaks of the hydrotalcite phase recorded in the nanocomposites in relation to those recorded in the LDH. The morphological analysis indicated a petal-like morphology formed by aggregates of nanoparticles. The herbicide release tests demonstrated that all samples released the herbicide reaching equilibrium around 60 min. Despite not presenting significant differences between the samples synthesized in the studied times, it was possible to synthesize samples with aging times shorter than those in the literature.

Keywords: hybrid nanocomposites, 2,4-D, Lamellar Double Hydroxide, Controlled Release Formulations, aging time.