



FORMULAÇÕES DE LIBERAÇÃO CONTROLADA DO TIPO 2,4-D/HDL NA FORMA DE NANOCOMPÓSITOS: INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DO 2,4-D NA SÍNTESE

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

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) são estruturas com potencial para utilização como Formulações de Liberação Controlada (FLCs) de herbicidas como o ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). Este estudo sintetizou nanocompósitos híbridos do tipo 2,4-D/HDL com diferentes concentrações do 2,4-D (0,1; 0,2 e 0,4 mol/L). As etapas de caracterização indicaram a presença do 2,4-D na estrutura do HDL e um nanocompósito com morfologia lamelar do tipo pétalas. Os picos de difração foram mais intensos à medida que a concentração inicial do 2,4-D aumentou. Testes de liberação demonstraram que todas as amostras alcançaram equilíbrio em torno de 60 minutos, com maior liberação de 2,4-D nas amostras com maior concentração inicial do herbicida. Este estudo concluiu que a síntese dos nanocompósitos 2,4-D/HDL apresenta alterações estruturais e morfológicas em relação a concentração inicial do 2,4-D.

Palavras-chave: nanocompósitos híbridos, 2,4D, concentração do 2,4D, Formulações de liberação Controlada, síntese direta.

1. INTRODUÇÃO

Os agroquímicos desempenham um papel fundamental no controle de ervas daninhas, sendo essenciais para manter a produtividade agrícola em níveis elevados¹. Entre os herbicidas mais utilizados, o ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) se destaca por sua eficácia no combate a ervas daninhas de folhas largas³. Geralmente aplicado por meio de pulverização líquida, esse método permite uma cobertura ampla e rápida das áreas cultivadas. No entanto, essa forma de aplicação também facilita a movimentação do produto no solo, o que pode resultar em sua lixiviação para águas superficiais e subterrâneas, aumentando os riscos de contaminação ambiental⁴.

O uso inadequado e excessivo de agroquímicos, como o 2,4-D, tem levantado sérias preocupações ambientais e de saúde pública, especialmente devido à contaminação de recursos hídricos e à exposição humana a resíduos químicos². Para mitigar esses impactos, uma das opções é o desenvolvimento de Formulações de Liberação Controlada (FLCs), que permitem a liberação lenta e controlada do herbicida, reduzindo a necessidade de aplicações frequentes e minimizando os riscos ambientais. Um dos materiais mais promissores para essas formulações são os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL), que podem encapsular o herbicida em sua estrutura, proporcionando uma liberação gradual e eficiente durante o ciclo de cultivo⁵.

Dentre os estudos que investigam o uso de nanohíbridos baseados em HDLs para a liberação de herbicidas⁹⁻¹², alguns tem o 2,4-D⁶⁻⁸ como objeto da pesquisa. Estas pesquisas, em sua maioria, têm dado o foco à liberação do 2,4-D em meios aquosos salinos distintos^{4,13} ou na comparação com outros herbicidas^{9,14}. Pouco tem se investigado como as variáveis da síntese influenciam as características físico-químicas do nanocompósito. Estes trabalhos utilizam um tempo padrão de 18 horas para a etapa de envelhecimento.

Visando permitir a realização de testes do nanocompósito em plantações, este trabalho teve como objetivo estabelecer condições para a síntese do nanocompósito híbrido 2,4-D/HDL em quantidades maiores. Para isso, o estudo se propôs a investigar como a concentração inicial de 2,4-D na síntese afeta as propriedades físico-químicas e de liberação do nanohíbrido 2,4-D/HDL, sintetizado com um tempo de envelhecimento de 4 horas.

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, 0,04 e 0,08 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 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 às concentrações iniciais de 2,4-D (0,1, 0,2 e 0,4 mol/L). 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 $\text{CuK}\alpha$ (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 $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, 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.

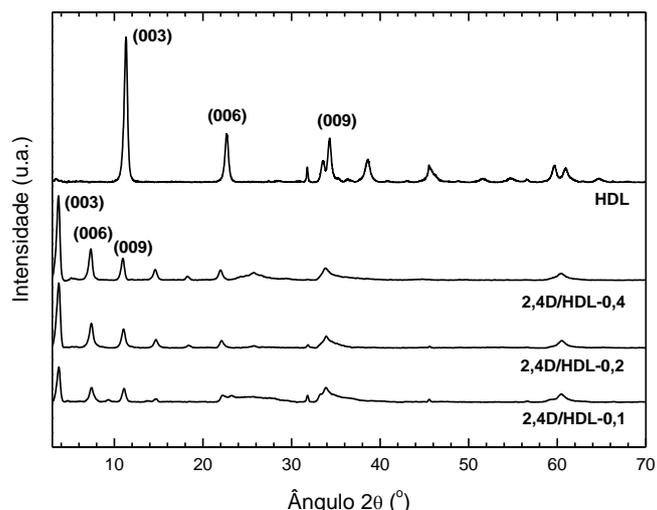
2.3. TESTE DE LIBERAÇÃO DO 2,4-D

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 exibe os difratogramas dos HDLs sintetizados, onde é possível observar os picos característicos dos planos da fase ZnAl-hidrotalcita (003), (006) e (009). Esses planos correspondem à ficha cristalográfica do Centre for Diffraction Data (ICDD) nº 01-089-5434, conforme registrado no Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). Nos nanocompósitos híbridos, os picos aparecem deslocados para ângulos menores e com menor intensidade em comparação ao HDL puro. Esse deslocamento sugere a incorporação de moléculas de 2,4-D na estrutura do HDL.

Figura 1. Difratogramas dos HDLs sintetizados.



Como apresentado na Tabela 1, tanto o espaçamento basal quanto a distância interlamelar, aumentaram nos nanocompósitos híbridos em relação ao HDL puro. A distância interlamelar nas amostras de 2,4-D/HDL foi maior do que o tamanho de uma molécula de 2,4-D (8,9 Å) em posição vertical, indicando a possível formação de camadas duplas do herbicida na estrutura do HDL.

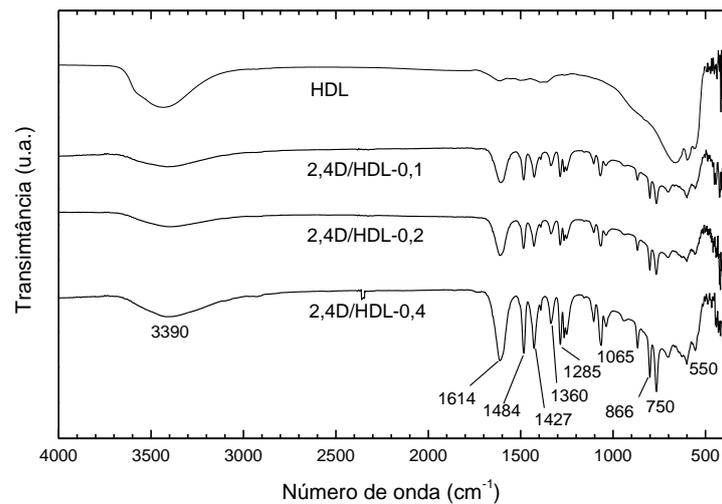
Tabela 1. Espaçamento basal e características estruturais.

Amostra	$2\theta_{(003)}$ ^(a)	$\theta_{(003)}$ (rad)	$d_{(003)}$ ^(b) , (Å)	c (Å) ^(c)	h (Å) ^(d)
2,4D/HDL-0,1	3,74	0,0326	23,62	70,85	18,82
2,4D/HDL-0,2	3,74	0,0326	23,60	70,79	18,80
2,4D/HDL-0,4	3,69	0,0322	23,92	71,75	19,12
HDL	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

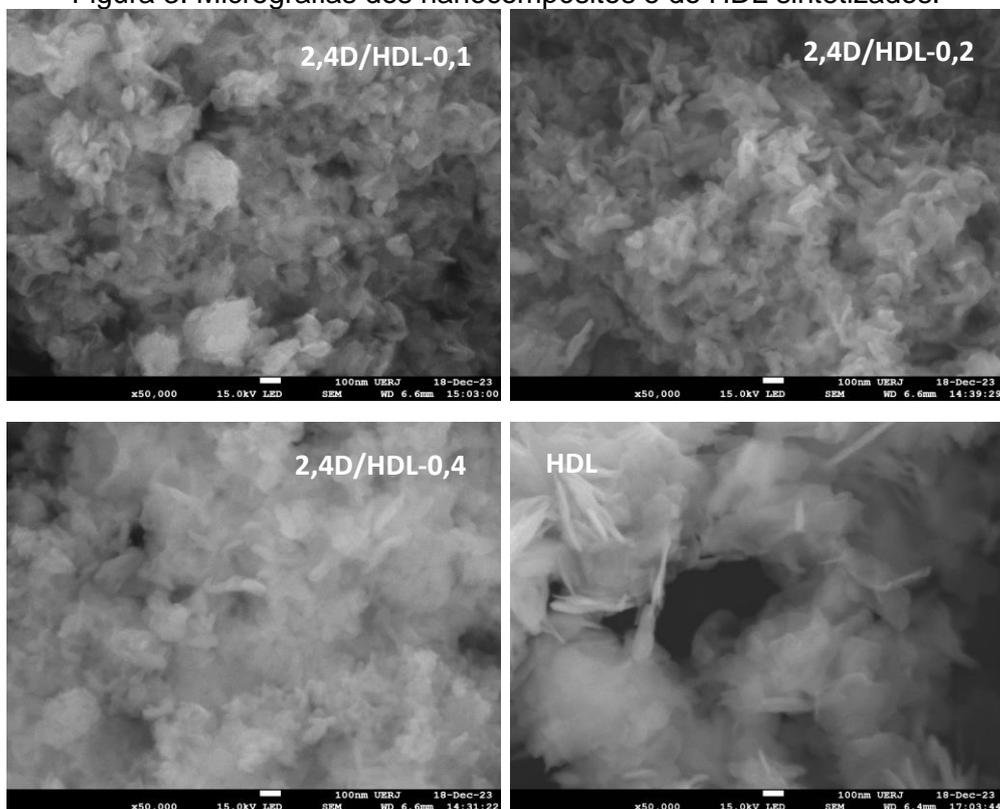
A Figura 2 mostra os espectros de infravermelho das amostras sintetizadas, identificando suas bandas características. Para o HDL puro, as bandas em 3390 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento da ligação O-H em moléculas de água ou grupos hidroxila; a banda em 1400 cm^{-1} corresponde à deformação da água interlamelar; e as bandas entre 606 cm^{-1} e 420 cm^{-1} estão relacionadas às vibrações das ligações metal-oxigênio (Zn-O e Al-O)¹⁶. Nas amostras do nanocompósito híbrido, a banda em 1614 cm^{-1} corresponde ao estiramento antissimétrico do grupo COO⁻; as bandas em 1484 cm^{-1} e 1427 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de C=C do anel aromático do 2,4-D; as bandas em 1285 cm^{-1} e 1065 cm^{-1} correspondem ao estiramento do grupo C-O-C; e a banda em 866 cm^{-1} é associada à vibração da ligação C-Cl¹⁷.

Figura 2. Espectros de infravermelhos dos HDLs sintetizados.



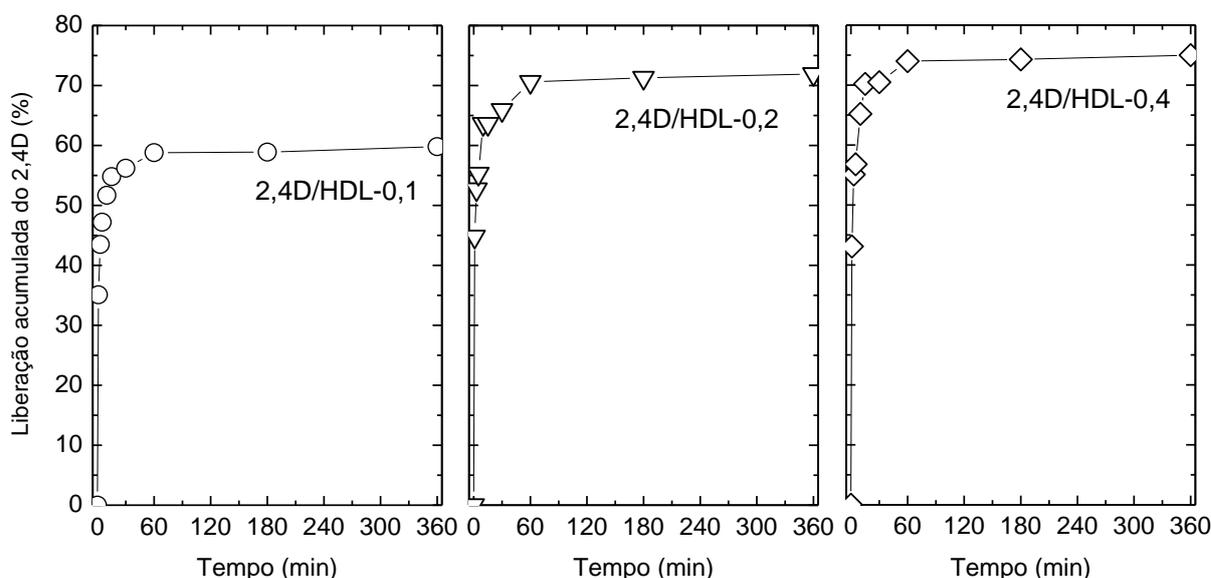
A Figura 3 apresenta as micrografias das amostras, revelando a morfologia dos nanocompósitos e do HDL puro. Os nanocompósitos exibem aglomerados irregulares compostos por nanopartículas em forma de pétalas. Em contraste, o HDL puro possui partículas maiores e mais finas em forma de lamelas, indicando que a presença do 2,4-D altera a morfologia das amostras. No entanto, não foi observada uma influência clara da concentração de 2,4-D na morfologia das amostras.

Figura 3. Micrografias dos nanocompósitos e do HDL sintetizados.



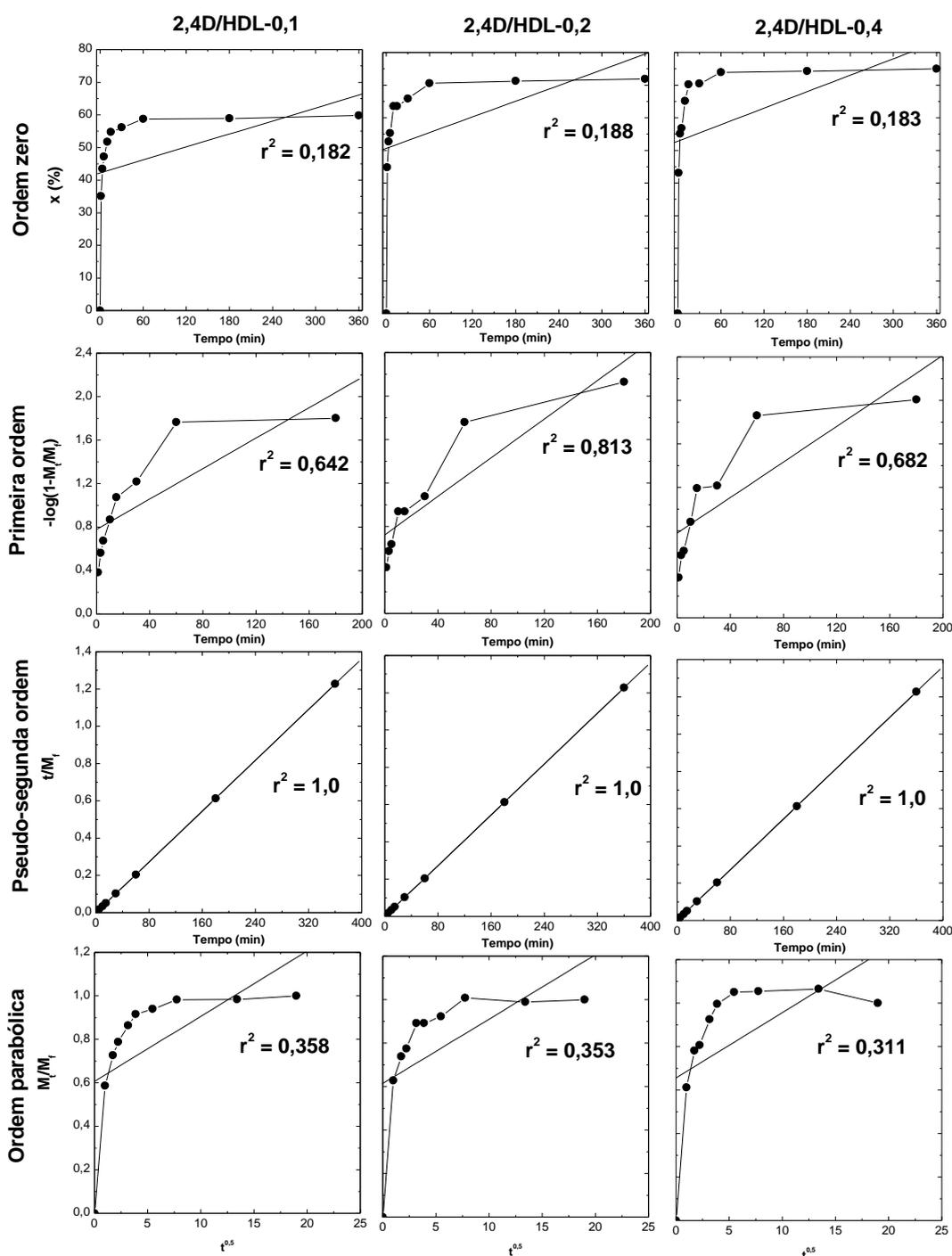
A Figura 4 mostra os perfis dos testes de liberação do 2,4-D em solução salina de Na_2CO_3 0,05 mol/L a partir das amostras dos nanocompósitos. Em todos os testes, observou-se uma redução acentuada na taxa de liberação do 2,4-D após 60 minutos, sugerindo que o sistema atingiu um equilíbrio, mantendo a quantidade liberada constante ao longo do tempo. A concentração inicial de 2,4-D utilizada na síntese influenciou a porcentagem máxima de liberação durante os testes, com amostras contendo maior concentração do herbicida apresentando maior liberação.

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



Os dados dos testes de liberação de 2,4-D foram ajustados para determinar a ordem das reações, conforme ilustrado na Figura 5. Foram realizados ajustes para ordem zero¹⁸, primeira ordem¹⁹, pseudo-segunda ordem²⁰ e difusão parabólica²¹. Entre os modelos testados, a pseudo-segunda ordem proporcionou o melhor ajuste aos dados experimentais, com valores de r^2 igual a 1 em todas as amostras. Para comparação, o ajuste de primeira ordem, que obteve o segundo melhor desempenho, apresentou valores de r^2 variando entre 0,64 e 0,81.

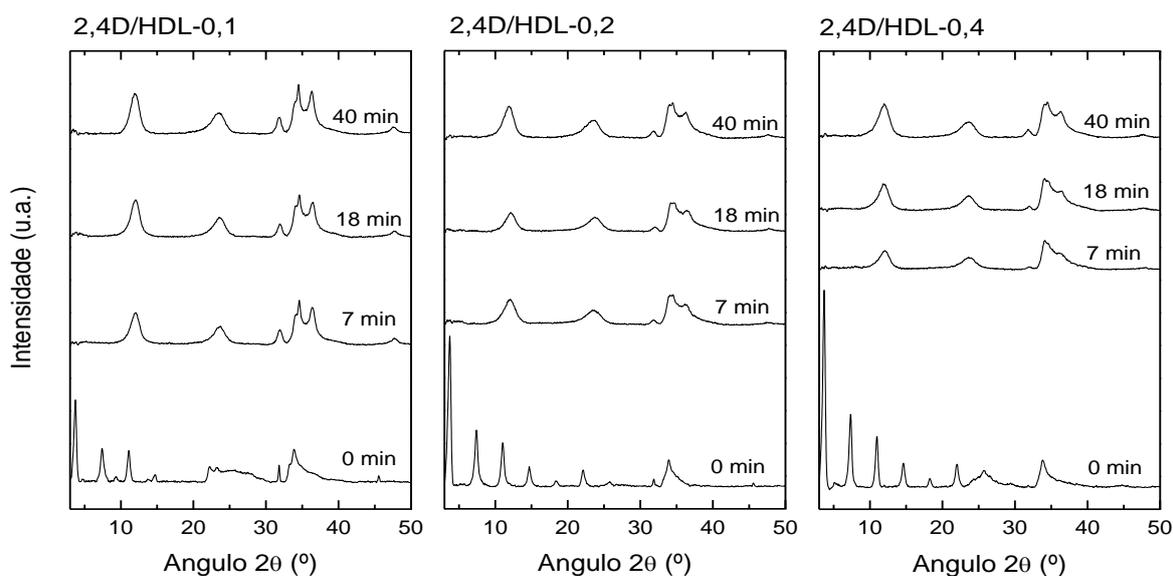
Figura 5. Ajuste dos dados de liberação do 2,4-D.



As amostras dos nanocompósitos sintetizados foram recuperadas durante os testes de liberação em três intervalos: 7, 18 e 40 minutos. Essas amostras foram analisadas por difração de raios-X, com os difratogramas apresentados na Figura 6. A partir dessa análise, observa-se que a liberação do 2,4-D altera a estrutura do nanocompósito, tornando-a semelhante à do HDL puro. Essa modificação estrutural ocorre rapidamente, já nos primeiros minutos dos testes, devido à rápida liberação do 2,4-D no meio.

/

Figura 6. Padrões de difração das amostras sintetizadas.



4. CONCLUSÃO

Através dos resultados apresentados nesse trabalho pode-se concluir que foram possíveis as sínteses dos nanocompósitos 2,4-D/HDL nas condições estudadas, visto que a presença do herbicida na estrutura do HDL foi indicada pelo deslocamento dos picos de difração da hidrotalcita para ângulos menores que os presentes no HDL puro e comprovada pelas bandas características do 2,4-D encontradas nos espectros de infravermelho das amostras. A presença do 2,4-D na estrutura do HDL não alterou a morfologia em relação ao tipo de estrutura, apesar de causar uma diminuição no tamanho das partículas. A concentração inicial do herbicida não apresentou influência sobre a morfologia e nem ao tamanho das partículas. Os testes de liberação do herbicida demonstraram que todas as amostras atingem um máximo de liberação em torno de 60 min, entretanto é importante destacar que quanto maior a concentração inicial do 2,4-D utilizada, maior foi a porcentagem máxima de liberação do herbicida no meio.

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. Celis R, Hermosín MC, Carrizosa MJ, Cornejo J. Inorganic and organic clays as carriers for controlled release of the herbicide hexazinone. *J Agric Food Chem.* 2002;50(8):2324-2330. doi:10.1021/JF011360O
3. Khan MM, Khan A, Bhatti HN, et al. Composite of polypyrrole with sugarcane bagasse cellulosic biomass and adsorption efficiency for 2,4-dichlorophenoxy 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. Hermosín 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. 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
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. Hussein MZ, Rahman NSSA, Sarijo SH, Zainal Z. Synthesis of a monophasic nanohybrid for a controlled release formulation of two active agents simultaneously. *Appl Clay Sci.* 2012;58:60-66. doi:10.1016/j.clay.2012.01.012
12. Bruna F, Pavlovic I, Celis R, Barriga C, Cornejo J, Ulibarri MA. Organohydrotalcites as novel supports for the slow release of the herbicide terbuthylazine. *Appl Clay Sci.* 2008;42(1-2):194-200. doi:10.1016/j.clay.2008.02.001
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. Pavlovic I, Barriga C, Hermosín MC, Cornejo J, Ulibarri MA. Adsorption of acidic pesticides 2,4-D, Clopyralid and Picloram on calcined hydrotalcite. *Appl Clay Sci.* 2005;30(2):125-133. doi:10.1016/j.clay.2005.04.004
16. 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
17. 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>
18. Costa P, Manuel J, Lobô S. Modeling and Comparison of Dissolution Profiles. Vol 13.; 2001. www.elsevier.nl/locate/ejps
19. 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
20. 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
21. 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

2,4-D/LDH NANOCOMPOSITES AS CONTROLLED RELEASE FORMULATIONS: INFLUENCE OF 2,4-D CONCENTRATION ON THE SYNTHESIS

ABSTRACT

Layered double hydroxides (LDHs) are structures with potential for use as controlled release formulations (CRFs) of herbicides such as 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D). This study synthesized 2,4-D/LDH hybrid nanocomposites with different concentrations of 2,4-D (0.1, 0.2 and 0.4 mol/L). The characterization steps indicated the presence 2,4-D in the LDH structure and a nanocomposite with petal-like lamellar morphology. The diffraction peaks were more intense as the initial concentration of 2,4-D increased. Release tests demonstrated that all samples reached equilibrium around 60 minutes, with higher 2,4-D release in the samples with higher initial herbicide concentrations. This study concluded that the synthesis of 2,4-D/LDH nanocomposites presents structural and morphological changes in comparisson to the initial concentration of 2,4-D.

Keywords: hybrid nanocomposites, 2,4D, Controlled Release formulations, 2,4-D concentration, direct synthesis.