Influência da concentração de Zn-Al na síntese do nanocompósito híbrido 2,4-D/HDL

João Luiz M. M. Câmara1, Sabrina G. Sanches1, Bruno Muniz1, Cristiane A. Henriques2, Célia M. Ronconi3, Aline F. M. da Silva3, Jhonny Huertas1\*

*1 Departamento de Engenharia Mecânica e Energia (DEMec), Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, RJ.2 Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Rio de Janeiro, RJ. 3 Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense (UFF). (\*) johnnyhf.jh@gmail.com*

Resumo/Abstract

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) é um herbicida amplamente utilizado na agricultura para o controle de plantas daninhas de folha larga. Atualmente seu uso excessivo é preocupante devido ao seu impacto no meio ambiente, pois tem sido encontrado em fontes de água. Uma solução para minimizar essa contaminação é incorporar o herbicida numa matriz com estrutura cristalina, formando um sólido ou nanocompósito híbrido. Amostras do Hidróxido Duplo Lamelar (HDL) do tipo hidrotalcita baseado em Zn e Al foram sintetizadas junto com o herbicida para formar um nanocompósito híbrido e 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 do tipo 2,4-D/HDL. Os resultados de difração de raios X mostraram que o 2,4-D foi incorporado à matriz do HDL causando um aumento do espaçamento basal de 7,76 nm do HDL puro para 20,64 nm. Os espectros na região do infravermelho mostraram a presença de bandas do 2,4-D nas amostras que formaram o nanocompósito híbrido. As micrografias mostraram que os nanocompósitos híbridos apresentaram partículas com formato lamelar, mas com morfologia irregular, formando agregados destas partículas arranjados de forma desordenada. Concluiu-se que a síntese dos nanocompósitos com concentração dos sais metálicos acima de 0,75 mol/L favorece a formação da estrutura desejada.

*Palavras-chave: Nanocompósitos híbrido, ácido 2,4-Diclorofenoxiacético, Hidróxido Duplo Lamelar, síntese direta.*

The 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) is an herbicide widely used in agriculture to control broadleaf weeds. Currently its excessive use is worrying due to its impact on environment because 2,4-D was found in water sources. A solution to minimize this contamination is to incorporate the herbicide in a crystalline structure matrix produzing a solid or hybrid nanocomposite. Samples of Layered Double Hydroxide (LDH) based on Zn-Al hydrotalcite were synthesized with the herbicide into the solution to obtain a hybrid nanocomposite and verify the of Zn and Al metallic salts concentration influence (0.30; 0.75 and 1.50 mol/L), in 2,4-D/HDL-like nanocomposite formation. X-ray results showed that 2,4-D was incorporated into the LDH structure causing an increase in basal spacing from 7.76 nm of pure HDL to 20.64 nm. The infrared spectra showed 2,4-D bands in samples which formed the hybrid nanocomposite. The micrographs showed that the hybrid nanocomposites presented particles with a lamellar shape, but with irregular morphology, forming aggregates of these particles arranged in a disorderly way. It was concluded that the synthesis of nanocomposites with concentration of metallic salts above 0.75 mol/L favors the formation of the desired structure.

*Keywords: hybrid nanocomposite, 2,4-Dichorophenoxyacetic acid, Layered Double Hydroxide, direct synthesis*

## Introdução

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) é o terceiro herbicida mais utilizado na agricultura em todo o mundo para combater uma ampla variedade de ervas daninhas de folhas largas (1). O 2,4-D é um desregulador endócrino, mutagênico em potencial e carcinógeno (2). Devido à sua alta solubilidade em água é frequentemente detectado em águas de fontes naturais (3,4).

O 2,4-D é usado via pulverização através de formulações líquidas. Para minimizar a contaminação a partir de herbicidas aplicados de forma líquida podem ser usadas formulações de liberação controlada, as quais o herbicida é incorporado na matriz de uma estrutura cristalina formando um sólido ou nanocompósito, antes da aplicação, facilitando seu manuseio e limitando seu uso em grandes quantidades nas áreas de plantio (5-7).

Entre os materiais usados como estrutura hospedeira temos o Hidróxido Duplo Lamelar (HDL) do tipo hidrotalcita, que é uma estrutura com grande potencial para a formação de nanocompósitos usados na liberação controlada de herbicidas (6-8).

Nanocompósitos do tipo 2,4-D/HDL podem ser produzidos diretamente via coprecipitação, incorporando durante a síntese o herbicida 2,4-D em condições de concentração, pH, temperatura e tempo de envelhecimento adequados para o sólido formado apresentar a estrutura de um HDL contendo o herbicida dentro da matriz (9).

Considerando que os nanocompósitos híbridos baseados em HDLs contendo moléculas de 2,4-D na sua estrutura podem ser sintetizados pelo método direto via coprecipitação, onde diversas variáveis de síntese estão envolvidas, o presente trabalho tem como objetivo estudar a influência da concentração da solução de metais Zn e Al nas propriedades físico-químicas do nanocompósito híbrido 2,4-D/HDL.

## Experimental

*Síntese do 2,4D/HDL*

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 (1,50; 0,75 e 0,30 mol/L), e a segunda solução de NaOH (2,0 mol/L). A solução contendo os sais e a solução contendo NaOH foram adicionadas simultaneamente, por gotejamento, em um béquer contendo 0,01 mol de 2,4-D diluído em 200 mL de água destilada sob agitação constante mantendo o pH em 9,0 ± 1,0 na temperatura de 70 ºC. A taxa de adição dos reagentes foi de, aproximadamente, 1,66 mL/min. Após o gotejamento a suspensão foi envelhecida por 18 h a 70 ºC. O sólido formado foi lavado com aproximadamente 600 mL de água destilada aquecida até 50 ºC. As amostras foram secas em uma estufa durante 24 h a uma temperatura de 80 ºC.

As amostras foram codificadas como: 2,4-D/HDL-A, 2,4-D/HDL-B e 2,4-D/HDL-C, onde 2,4-D/HDL corresponde ao nanocompósito híbrido do ácido 2,4-diclorofenoxiacético/Hidróxido Duplo Lamelar e os sufixos A, B e C correspondem as concentrações dos sais metálicos de Zn e Al de 1,50; 0,75 e 0,30 mol/L, respectivamente.

O HDL puro foi preparado a partir de uma solução dos sais dos metais (0,3 mol/L) e de uma solução de NaOH (2 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 CuKα (45 kV e 40 mA), taxa de escaneamento de 0,0131º por passo e uma faixa angular de 2º a 70º. 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 obtidas 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 a 80 ºC sob vácuo durante 24 h para a remoção de impurezas na superfície das amostras.

## Resultados e Discussão

Na Figura 1 são apresentados os 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 puro apresentou picos característicos dos planos (003), (006), (009), (015), (018), (110) e (113), de acordo com a ficha cristalográfica ICCD nº. 01-089-5434 da fase hidrotalcita.

**Figura 1.** Resultados de DRX das amostras.

As amostras sintetizadas com o 2,4-D apresentaram picos de difração em posições diferentes das encontradas no HDL puro. As amostras 2,4-D/HDL-A e 2,4-D/HDL-B apresentaram uma defasagem do pico correspondente ao plano (003) para ângulos 2θ menores e estes picos foram menos intensos que o do HDL puro. Isso foi atribuído à introdução das moléculas do 2,4-D espaço interlamelar, ou seja, entre as camadas tipo brucita do HDL (10). Na amostra 2,4-D/HDL-C foram encontrados picos característicos do HDL puro, porém com pouca intensidade, mas também foi observado picos característicos da fase ZnO na faixa angular 2θ de 31º a 37º de acordo com a ficha cristalográfica ICCD n. 01-079-0206 do óxido de zinco correspondentes aos planos (100), (002) e (101).

As análises de DRX mostraram também que com o aumento da concentração dos sais metálicos de Zn e Al, a formação da fase hidrotalcita com alterações estruturais foi favorecida. Esta fase estruturalmente afetada seria um nanocompósito híbrido pois apresenta uma estrutura inorgânica devido às camadas de brucita hospedando moléculas orgânicas do 2,4-D.

Os resultados da análise estrutural das amostras apresentados na Tabela 1, mostraram que os valores da distância interplanar do plano (003), também conhecido como espaçamento basal, aumentaram com o aumento da concentração dos sais metálicos usada na síntese das amostras. Além disso, foi observado um aumento do tamanho de cristalito para as amostras com o aumento da concentração destes sais metálicos.

Em todas as sínteses realizadas a razão Zn/Al foi a mesma, dessa forma os diferentes valores de espaçamento basal encontrados nas amostras que formaram o nanocompósito híbrido estão relacionados com a interlamela formada pelo 2,4-D e como a concentração de 2,4-D não variou nas sínteses, as diferentes concentrações das soluções dos metais de Zn-Al usadas nas sínteses influenciaram na capacidade de se introduzir o 2,4-D na interlamela do HDL.

**Tabela 1.** Resultados das características estruturais.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Amostra | d003  (Å) | Parâmetro de rede (A) | | | Tamanho cristalito (nm) |
| a | b | c |
| 2,4D/HDL-A | 19,22 | 3,05 | 3,05 | 57,67 | 15,8 |
| 2,4D/HDL-B | 19,17 | 3,05 | 3,05 | 57,50 | 15,0 |
| 2,4D/HDL-C | 20,64 | 3,06 | 3,06 | 61,96 | 8,4 |
| HDL puro | 7,76 | 3,08 | 3,08 | 23,27 | 20,6 |

Na Figura 2 são apresentados os espectros na região de infravermelho das amostras e do HDL puro. O HDL puro apresentou uma banda característica em torno de 3500 cm-1 atribuída às vibrações de estiramento da ligação O-H em moléculas de água ou grupos hidroxila (OH-) (11). A banda característica próxima a 1400 cm-1 corresponde ao modo de deformação da água interlamelar, as bandas intensas observadas entre 800 cm-1 e 400 cm-1 estão relacionadas às vibrações de estiramento da ligação metal-oxigênio (Zn-O e Al-O) presentes na estrutura do HDL (12-13).

As amostras sintetizadas com o 2,4-D apresentaram as bandas características da hidrotalcita em 3500 cm-1 relativo ao grupo (OH-) além das bandas características do 2,4-D relacionadas às vibrações de estiramento antissimétrico do grupo COO- próximo a 1600 cm-1, vibrações de ligação C=C do anel aromático próximo a 1500 cm-1 e 1400 cm-1, estiramento antissimétrico e simétrico do grupo C-O-C em 1300 cm-1 e 1050 cm-1, e a vibração da ligação C-Cl em 770 cm-1 (14). Os resultados de infravermelho mostraram que o 2,4-D está presenta na estrutura das amostras sintetizadas com 2,4-D pelo método direto conforme desejado (9).



**Figura 2.** Espectro na região do infravermelho das amostras.

Os resultados das micrografias dos nanocompósitos híbridos, Figura 3, mostram agregados de partículas em forma de lamelas irregulares e empilhadas. As amostras 2,4-D/HDL-A e 2,4-D/HDL-B apresentam morfologias similares. Estas amostras apresentam agregados de partículas com formato tipo placas irregulares, desordenadas e empilhadas umas sobre as outras. Esses agregados (15).

A micrografia da amostra 2,4-D/HDL-C apresentou partículas de tamanhos maiores, também com formato irregular, com algum aspecto planar além de agregados de partículas muito menores com formato arredondado que foram atribuídas as partículas da fase ZnO, observados nos resultados de DRX e encontrados na literatura (16).

Foto em preto e branco

Descrição gerada automaticamente

**2,4-D/HDL-A**

Foto em preto e branco com comida dentro

Descrição gerada automaticamente com confiança média

**2,4-D/HDL-B**

Uma imagem contendo comida, perto, mesa, segurando

Descrição gerada automaticamente

**2,4-D/HDL-C**

**Figura 3.** Micrografias dos nanocompósitos híbridos obtidas no MEV.

A análise termogravimétrica, Figura 4, mostrou que as amostras preparadas com o 2,4-D apresentaram perfis de perdas de massa muito parecidos. As amostras 2,4-D/HDL-A e 2,4-D/HDL-B apresentam regiões bem definidas de perda de massa. Na faixa de 0 ºC a 150 ºC 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 150 ºC a 250 ºC, com perda de massa de 7,5% correspondente à desidroxilação (17). Na faixa de 250 ºC a 500 ºC, houve uma perda de massa de 30%, correspondente à decomposição do 2,4-D presente na interlamela do nanocompósito (18).



**Figura 4.** Análise termogravimétrica das amostras.

Os resultados termogravimétricos indicam que o processo de perda de ânion interlamelar ocorreu em temperaturas diferentes quando comparado com o HDL puro. A interlamela decompõe em temperatura menores no HDL puro, enquanto nas amostras do nanocompósito híbrido decompõe em temperaturas maiores.

O resultado da área específica e do volume de poros das amostras é mostrado na Tabela 2. Nas amostras de nanocompósito observou-se que o aumento da concentração da amostra 2,4D/HDL-B para a 2,4D/HDL-A levou a um aumento na área superficial específica, podendo ser atribuído às partículas com tamanhos um pouco menores encontrados na amostra 2,4-D/HDL-A. No caso da amostra 2,4D/HDL-C, o valor da área superficial específica se deve a mistura das fases cristalinas, do nanocompósito 2,4D/HDL e do ZnO, este último se caracteriza por apresentar pequenas partículas.

**Tabela 2.** Área superficial específica e Volume de poros.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Amostra | Área específica (m2/g) | Volume de poros (cm3/g) |
| 2,4D/HDL-A | 23,9 | 0,19 |
| 2,4D/HDL-B | 13,9 | 0,10 |
| 2,4D/HDL-C | 16,4 | 0,08 |
| HDL puro | 28,8 | 0,14 |

Os resultados apresentados são coerentes com os encontrados nas análises por difração de raios X. Os valores encontrados para o volume de poros foram condizentes com os valores da área superficial específica.

As isotermas dos compostos apresentam curvas do tipo II segundo a classificação da IUPAC, indicando a presença de materiais não-porosos ou macroporosos (19). O HDL puro apresenta área específica de 28,8 m2.g-1. Para os demais materiais, é possível observar a diminuição dos valores de área específica com a formação dos nanocompósitos, em relação ao HDL puro. Os nanocompósitos também apresentam característica de agregação que origina poros falsos entre as partículas dos agregados, o que pode ser visto a partir de altos volumes adsorvidos de N2, observado em altas pressões parciais.



**Figura 5.** Isotermas de fisissorção de N2 das amostras.

## Conclusões

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 variação da concentração dos sais metálicos influenciou na síntese do nanocompósito. A fase hidrotalcita foi favorecida em concentrações dos sais metálicos acima de 0,75 mol/L. concentrações menores favoreceram a formação da fase ZnO. Partículas com formato lamelar e morfologia irregular foram encontradas nas amostras que formaram o nanocompósito híbrido. A presença do 2,4-D no HDL introduziu mudanças estruturais, morfológicas e texturais, assim como influenciou nas características de decomposição térmica do nanocompósito comparado com o HDL puro. Os agregados de partículas formados originam poros falsos nos materiais não-porosos ou macroporosos.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERJ pelo financiamento do projeto, ao Laboratório Multiusuário de Nanofabricação e Caracterização de Materiais da UERJ (NANOFAB); ao Laboratório de Raios-X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF); ao Laboratório de Cinética e Catálise (LCC), do Instituto de Química da UERJ, ao Laboratório de Materiais para Engenharia Química (LabMEQ), do Instituto de Química da UERJ e ao Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LAMATE), do Instituto de Química da Universidade Federal Fluminense (UFF).

## Referências

1. P.P. Nadiminti; H. Sharma; R.S. Kada; M.F. Pfeffer; A.L. O’Dell; M. D. Cahill. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019,** V.7, p.10962−10970.
2. W. Yang; F. Jiao; L. Zhou; X. Chein; X. Jiang. *Appl Surf Sci.* **2013,** V.9, p.284-692.
3. J. A. Gonzalez; A. Gallego; L.V. Gemini; M. Papalia; M. Radice; G. Gutkind; et al. *Int Biodeter Biodegr*. **2012,** V.66, p.8–13.
4. K.T.N. Phuong; N.N.H. Ha; P.T.N. Dieu; T.B. Huy *Environ Sci Pollut Res .***2017,** V.24, p.19386 – 19392.
5. R. Celis; C.M. Hermosín; J.M. Carrizosa; J.M. Cornejo. *J. Agric. Food Chem.***2002**, V.50, p.2324- 2330.
6. N. Hashim; M.N.S. Sharif; Z.M. Hussein; M.I. Isa; A. Kamari; A. Mohamed; M.N. Ali; A.S. Bakar; M. Mamat. *Material Research Innovations.* **2017,** V.21:3, p.129-145.
7. H. S. Sarijo; M.S.I.A.S. Ghazali; Z.M. Hussein. *J. Porous Mat.* **2015,** V.22, p.473-480.
8. R. Celis; C.M. Hermosín; L. Cornejo; J.M. Carrizosa; J. Cornejo. *J. Environ. Anal. Chem.***2002,** V.82, p.503-517.
9. M. Lakraimi; A. Legrouri; A. Barroug; D. A. Roy; P. J. Besse. *J. Mat. Chem.* **2000,** v. 10, p. 1007-1011.
10. M. Hussein; H.A. Yahaya; Z. Zainal; H. L. Kian*. Sci. and Techn. Adv. Mat.* **2005,** v. 6, p. 956-962.
11. L. D. Paiva; M. G. Lampman; S.G. Kriz; R.J.Vyvyan. *Introduction to spectroscopy,* 4ª ed, Cengage Learning, 2008.
12. J. Meng; H. Zhang; G.D. Egans; X. Duan, *Chinese Science Bulletin*. **2005,** v. 50, n. 8, p. 745-751.
13. M. Shabanian; M. Hajibeygi; A. Raeisi. A. *Layered Double Hydroxide Polymer Nanocomposites.* **2020,** v. 1, p. 77-101.
14. P.L. Cardoso, R. Celis; J. Cornejo; B.J. Valim. *J. Agric. Food Chem.* **2006,** v. 54, p. 5968–5975.
15. G. Mishra; B. Dash. *Appl. Clay Science*. **2018**, v. 153, p. 172-186.
16. M. Carofiglio; S. Barui; V. Cauda; M. Laurenti. *Appl. Sci.* **2020,** v. 10, n. 5194, p. 1-43.
17. P. Gabbott. *Principles and applications of thermal analysis,* 1ª ed, Blackwell Publishing Ltd,2008.
18. Z.F. Mahjoubi; A. Khalidi; M. Abdennouri; N. Barka. *Journal of Taibah University for Science.* **2017,** v. 11, p. 90-100.
19. W.S.K. Sing; H.D. Everett; W.A.R. Haul; L. Moscou; A. Pierotti; J. Rouquerol; T. Siemieniewska. *Pure & Appl. Chem.* **1985,** v. 57, n. 4, p. 603-619.