



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Tatiane Bourguignon de Oliveira

**Síntese e caracterização do nanocompósito híbrido 2,4-D/HDL usado como  
Formulação de Liberação Controlada do  
herbicida 2,4-D**

Rio de Janeiro

2023

Tatiane Bourguignon de Oliveira

**Síntese e caracterização do nanocompósito híbrido 2,4-D/HDL usado como Formulação de Liberação Controlada do herbicida 2,4-D**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadores: Prof.<sup>a</sup> Dra. Cristiane Assumpção Henriques

Prof. Dr. Jhonny Oswaldo Huertas Flores

Rio de Janeiro

2023

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

O48 Oliveira, Tatiane Bourguignon de.

Síntese e caracterização do nanocompósito híbrido 2,4-D/HDL usado como Formulação de Liberação Controlada do herbicida 2,4-D. – 2023.  
91 f.

Orientador (a): Cristiane Assumpção Henriques  
Jhonny Oswaldo Huertas Flores

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.  
Instituto de Química.

1. Nanocompósitos (Materiais) – Teses. 2. Agrotóxicos (Herbicidas) – Teses. I. Henriques, Cristiane Assumpção. II. Flores, Jhonny Oswaldo Huertas. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 678.71:632.954

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Tatiane Bourguignon de Oliveira

Assinatura

20/09/2023

Data

Tatiane Bourguignon de Oliveira

**Síntese e caracterização do nanocompósito híbrido 2,4-D/HDL usado como Formulação de Liberação Controlada do herbicida 2,4-D**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente

Aprovado em 12 de Maio de 2023.

Banca Examinadora:

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Cristiane Assumpção Henriques (Orientadora)  
Instituto de Química – UERJ



---

Prof. Dr. Jhonny Oswaldo Huertas Flores (Orientador)  
Instituto Politécnico – UERJ

*Zilacleide da Silva Barros Sousa.*

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Zilacleide da Silva Barros Sousa  
Instituto de Química – UERJ

*Fátima Maria Zanon Zotin*

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Fátima Maria Zanon Zotin  
Instituto de Química – UERJ

*Vitor Santos Ramos*

---

Dr. Vitor Santos Ramos  
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – UFRJ

Rio de Janeiro

2023

## **DEDICATÓRIA**

Aos meus pais, Eliezer e Maria Angélica, como todo meu amor e gratidão.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus orientadores Prof<sup>a</sup> Dra Cristiane Henriques e Prof. Dr Jhonny Huertas pela paciência e por me ajudarem tanto com o meu mestrado.

Aos meus amigos por me ajudarem todas as vezes que precisei, em especial à Daiza Bueno que sempre me ajudou e apoiou no mestrado.

À equipe do Laboratório de Cinética e Catálise, pelos momentos de trabalho e descontração.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Aos meus pais, Eliezer e Maria Angélica por estarem sempre me apoiando.

À Nossa Senhora, que sempre me protegeu.

Acima de tudo, agradeço a Deus, que se não fosse por milagre eu não estaria aqui.

Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer.

*Albert Einstein*

## RESUMO

OLIVEIRA, Tatiane Bourguignon de. *Síntese e caracterização do nanocompósito híbrido 2,4-D/HDL usado como Formulação de Liberação Controlada do herbicida 2,4-D*. 2023. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

Atualmente, o uso excessivo de agroquímicos tem obrigado os pesquisadores a desenvolver estudos para aplicar estes compostos de forma controlada e em menor quantidade de forma a minimizar os impactos causados ao meio-ambiente. O ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) é o segundo herbicida mais utilizado em todo o mundo e no Brasil. O seu uso desordenado preocupa pelos possíveis problemas ambientais causados, tais como a contaminação de águas superficiais e subterrâneas. Uma das formas mais promissoras para melhorar o uso do 2,4-D a fim de reduzir estes problemas é a utilização de Formulações de Liberação Controlada (FLCs), que são nanocompósitos híbridos sólidos que contém o 2,4-D e permitem sua liberação lenta e controlada. As FLCs podem ser sintetizadas usando Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) como material hospedeiro do herbicida. No presente trabalho foram sintetizados nanocompósitos do tipo 2,4-D/HDL pelo método direto de coprecipitação para verificar a influência da concentração de 2,4-D e a concentração dos sais metálicos nas suas características físico-químicas e nas suas propriedades de liberação do 2,4-D. As amostras foram caracterizadas por DRX, FTIR, MEV e ATG. Os testes de liberação foram feitos usando-se suspensões do nanocompósito em solução de carbonato de sódio durante 8 h. Os resultados mostraram que houve um aumento no espaçamento basal nas amostras contendo 2,4-D devido à intercalação da molécula orgânica entre as camadas do tipo brucita. Foi identificado que, em baixos teores de 2,4-D, a molécula do agrotóxico foi intercalada em um arranjo monolamelar em posição horizontal. Entretanto, com o aumento no teor do 2,4-D durante a síntese, forma-se um arranjo bilamelar com as moléculas do 2,4-D em posição vertical, entre as camadas do tipo brucita. Este fato foi inferido pelo maior aumento no espaçamento basal (aprox. 18 Å). A liberação do 2,4-D é maior em solução de carbonato de sódio comparado com água. Nos primeiros minutos há maior taxa de liberação, depois essa concentração de 2,4-D vai aumentando na solução e por fim mantém-se constante, quando quase não há mais 2,4-D entre as lamelas para ser liberado. Em água a liberação de 2,4-D ocorre em menor quantidade, com uma taxa menor, quando comparada com a liberação em carbonato de sódio, porém também alcançando um equilíbrio. Portanto, pode-se concluir que as FLCs são aplicáveis ao 2,4-D, tanto em solução aquosa quanto em solução salina.

Palavras-chave: Nanocompósitos híbridos. 2,4-D. Hidróxidos duplos lamelares. Síntese direta.



## ABSTRACT

OLIVEIRA, Tatiane Bourguignon de. *Synthesis and characterization of the 2,4-D/HDL hybrid nanocomposite used as a Controlled Release Formulation of the 2,4-D herbicide*. 2023. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023

Generally, the excessive use of pesticides has forced researchers to develop studies to apply these compounds in a controlled manner and smaller quantities in order to minimize the impacts caused on the environment. The 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) is the second most used herbicide in the world and Brazil. Its disorderly use causes concern due to the possible environmental problems caused, such as the contamination of surface and groundwater. One of the most promising ways to improve the use of 2,4-D to reduce these problems is using Controlled Release Formulations (CRFs), which are solid hybrid nanocomposites that contain 2,4-D and allow its release slow and controlled. CRFs can be synthesized using Lamellar Double Hydroxides (LDH) as an herbicide host material. In the present work, nanocomposites of the 2,4-D/LDH type were synthesized by the direct coprecipitation method to verify the influence of the concentration of 2,4-D and the concentration of metallic salts on their physical-chemical characteristics and their release properties of 2,4-D. The samples were characterized by XRD, FTIR, SEM, and TGA. Release tests were performed using suspensions of the nanocomposite in sodium carbonate solution for 8 h. The results showed an increase in the basal spacing in the samples containing 2,4-D due to the intercalation of the organic molecule between the brucite-like layers. It was identified that, at low levels of 2,4-D, the pesticide molecule was intercalated in a monolamellar arrangement in a horizontal position. However, as the 2,4-D content increases during synthesis, a bilamellar arrangement is formed with the 2,4-D molecules in a vertical position between the brucite-like layers. This fact was inferred by the more significant increase in basal spacing (approx. 18 Å). The release of 2,4-D is higher in sodium carbonate solution compared to water. In the first minutes, there is a higher release rate, then this concentration of 2,4-D increases in the solution and finally remains constant when there is almost no more 2,4-D between the lamellar to be released. In water, the release of 2,4-D occurs in smaller amounts, at a lower rate, compared to the release in sodium carbonate, but also reaches an equilibrium. Therefore, it can be concluded that the CRFs are applicable to 2,4-D, both in an aqueous solution and a saline solution.

Keywords: Hybrid nanocomposites. 2,4-D. Lamellar double hydroxides. Direct synthesis.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Aumento das vendas de 2,4-D nos últimos 5 anos.....	21
Figura 2 -	Processo de transporte de pesticidas .....	23
Figura 3 -	Fórmula estrutura do 2,4-D .....	25
Figura 4 -	Figura esquemática das diversas aplicações dos hidróxidos duplos lamelares .....	27
Figura 5 -	Estrutura de um Hidróxido Duplo Lamelar .....	30
Figura 6 -	Padrão de difração de raios X de um HDL de Mg/Al .....	31
Figura 7 -	Esquema da estrutura de um nanocompósito do tipo 2,4-D/HDL.....	31
Figura 8 -	Difratogramas de um HDL puro e de um nanocompósito do tipo 2,4-D/HDL.....	33
Figura 9 -	Espectros de infravermelho do 2,4-D puro, do HDL puro e de um nanocompósito do tipo 2,4-D/HDL.....	35
Figura 10 -	Micrografia eletrônica do composto 2,4-D/Zn-Al-HDL.....	36
Figura 11 -	Resultados da Difração de raios X de um nanocompósito híbrido 2,4-D/HDL.....	36
Figura 12 -	Imagens de microscopia encontrada por Bashi, 2013.....	37
Figura 13 -	Espectros de infravermelho do ZnO precursor, do 2,4-D e do composto 2,4-D/ ZLH.....	38
Figura 14 -	Curva de TG/DTG do nanocompósito híbrido 2,4-D/ZLH.....	39
Figura 15 -	Resultados da difração de raios X de um nanocompósito híbrido 2,4-D...	40
Figura 16 -	Espectros de infravermelho do HDL baseado em Mg e Al, do 2,4-D e do composto 2,4-D/ HDL.....	41
Figura 17 -	Variação na absorvância da solução contendo o 2,4-D liberado pelo nanocompósito híbrido 2,4-D/HDL ao longo do tempo.....	42

Figura 18 -	Liberação do 2,4-D pelo nanocompósito 2,4-D/HDL ao longo do tempo em soluções diversas e diferentes concentrações.....	43
Figura 19 -	Perfil de liberação controlada do 2,4-D a partir do 2,4-D/HDL em diversas soluções com diferentes concentrações .....	44
Figura 20 -	Fluxograma da etapa de extração do 2,4-D comercial.....	46
Figura 21 -	Fluxograma das principais etapas de síntese das amostras .....	49
Figura 22 -	Síntese de HDL. A bureta 1 contém solução de Hidróxido de Sódio e a bureta 2 contém solução de Nitrato de Magnésio e Alumínio.....	51
Figura 23 -	Processo de envelhecimento do nanocompósito com controle de temperatura e agitação constante .....	52
Figura 24 -	Difratograma de raios X do HDL puro .....	53
Figura 25 -	Difratograma de raios X das amostras sintetizadas variando-se a concentração de 2,4-D .....	59
Figura 26 -	Difratograma de raios X das amostras sintetizadas com mesma concentração de 2,4-D e diferentes teores de sais .....	60
Figura 27 -	Espectro na região do infravermelho do 2,4-D puro .....	61
Figura 28 -	Espectros na região do infravermelho das amostras sintetizadas empregando-se diferentes concentrações do 2,4-D.....	63
Figura 29 -	Espectros na região do infravermelho das amostras sintetizadas com diferentes concentrações dos sais metálicos .....	64
Figura 30 -	Perfis de TG/DTG dos nanohíbridos 2,4-D/HDL sintetizados com diferentes concentrações do 2,4-D .....	65
Figura 31 -	Curvas TG do nanohíbrido 2,4-D/HDL de amostras com diferente concentração dos sais metálicos .....	66
Figura 32 -	Micrografias das amostras sintetizadas variando-se a concentração de 2,4-D.(a) 2,4-D/HDL-A1, (b) 2,4-D/HDL-A2 e (c) 2,4-D/HDL-A3 .....	67
Figura 33 -	Micrografias dos nanocompósitos sintetizados empregando-se diferentes concentrações da solução de nitratos. (a) 2,4-D/HDL-A2, (b) 2,4-D/HDL-B2 e (c) 2,4-D/HDL-C2 .....	68

Figura 34 -	Esquema da estrutura de um HDL com íons carbonato .....	70
Figura 35 -	Esquemas do arranjo das moléculas de 2,4-D dentro da estrutura do HDL: (a) 2,4-D intercalado de forma horizontal em um único plano; (b) 2,4-D intercalado de forma bilamelar vertical com cruzamento dos planos; (c) 2,4-D intercalado de forma bilamelar vertical com duas camadas que não se cruzam.....	71
Figura 36 -	Esquema da possível estrutura de um nanocompósito híbrido do tipo 2,4-D/HDL.....	73
Figura 37 -	Liberação do ânion interlamelar 2,4-D pelas amostras testadas em água e na solução de carbonato de sódio após 2 h.....	74
Figura 38 -	Liberação do ânion interlamelar 2,4-D em duas amostras testadas comparando água com carbonato de sódio por 2 h.....	74
Figura 39 -	Liberação do ânion interlamelar 2,4-D pela amostra 2,4-D/HDL-C2 em água e em solução de carbonato de sódio ao longo de 7 h.....	75
Figura 40 -	Esquemas do arranjo das moléculas de 2,4-D dentro da estrutura do HDL: (a) 2,4-D intercalado de forma horizontal em um único plano; (b) 2,4-D intercalado de forma bilamelar vertical com cruzamento dos planos; (c) 2,4-D intercalado de forma bilamelar vertical com duas camadas que não se cruzam.....	76
Figura 41 -	Liberação do ânion interlamelar 2,4-D pela amostra 2,4-D/HDL-C2 em água e em solução de carbonato de sódio ao longo de 7 h.....	77
Figura 42 -	Esquema do processo de liberação do herbicida 2,4-D pelo nanocompósito.....	78

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Ranking dos principais herbicidas usados no mundo.....	19
Tabela 2 -	Ranking dos principais herbicidas usados no Brasil.....	20
Tabela 3 -	Classificação toxicológica dos agroquímicos.....	24
Tabela 4 -	Principais características físico-químicas do 2,4-D.....	25
Tabela 5 -	Valores da solubilidade de 2,4-D em solventes orgânicos.....	26
Tabela 6 -	Resultados dos testes de liberação de Hussein (2009).....	45
Tabela 7 -	Condições de síntese das amostras com diferente concentração do 2,4-D.....	54
Tabela 8 -	Condições de síntese das amostras com diferente concentração dos cátions metálicos.....	54
Tabela 9 -	Parâmetros usados nos testes de liberação do 2,4-D.....	58
Tabela 10 -	Valores do espaçamento basal dos nanocompósitos 2,4-D/HDL sintetizados no presente trabalho.....	62
Tabela 11 -	Vendas de ingredientes ativos no Brasil em 2017.....	85
Tabela 12 -	Vendas de ingredientes ativos no Brasil em 2018.....	86
Tabela 13 -	Vendas de ingredientes ativos no Brasil em 2019.....	87
Tabela 14 -	Vendas de ingredientes ativos no Brasil em 2020.....	88
Tabela 15 -	Vendas de ingredientes ativos no Brasil em 2021.....	89
Tabela 16 -	Valores das concentrações dos pontos da curva de calibração.....	90
Tabela 17 -	Valores das absorvâncias dos pontos da curva de calibração.....	90

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 -	[M <sup>2+</sup> <sub>1-x</sub> M <sup>3+</sup> <sub>x</sub> (OH) <sub>2</sub> ] <sup>x+</sup> . [A <sup>n-</sup> ] <sub>x/n</sub> . zH <sub>2</sub> O.....	29
Equação 2 -	LDH.X <sup>m-</sup> + Y <sup>n-</sup> → LDH.(Y <sup>n-</sup> ) <sub>m/n</sub> + Xm <sup>-</sup> .....	47
Equação 3 -	LDH.X <sup>m-</sup> + Y <sup>n-</sup> + mH <sup>+</sup> → LDH.(Y <sup>n-</sup> ) <sub>m/n</sub> + H <sub>m</sub> X.....	47
Equação 4 -	A = εbc.....	58
Equação 5 -	$D_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \text{sen}(\theta)}$ .....	61
Equação 6 -	2,4-D + OH <sup>-</sup> → 2,4-D <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O.....	65
Equação 7 -	C <sub>i</sub> .V <sub>i</sub> = C <sub>f</sub> .V <sub>f</sub> .....	90
Equação 8 -	C <sub>f</sub> = C <sub>i</sub> .V <sub>i</sub> / V <sub>f</sub> .....	90

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	17
1	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	19
1.1	<b>Contexto dos agroquímicos</b> .....	19
1.1.1	<u>No mundo</u> .....	19
1.1.2	<u>No Brasil</u> .....	20
1.2	<b>O 2,4-D</b> .....	21
1.2.1	<u>Uso e impacto</u> .....	22
1.2.2	<u>Propriedades físico-químicas</u> .....	24
1.3	<b>Formulações de liberação controlada (FLCs)</b> .....	26
1.4	<b>Hidróxidos duplos lamelares</b> .....	29
1.4.1	<u>Estrutura cristalina</u> .....	29
1.4.2	<u>Características</u> .....	32
1.5	<b>Nanocompósitos híbridos 2,4-D/HDL</b> .....	33
1.5.1	<u>Liberação controlada do 2,4-D a partir dos nanocompósitos híbridos</u> .....	42
2	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	48
2.1	<b>Extração do 2,4-D</b> .....	48
2.2	<b>Síntese dos nanocompósitos híbridos do tipo 2,4-D/HDL</b> .....	49
2.3	<b>Caracterização</b> .....	54
2.3.1	<u>Difração de raios X (DRX)</u> .....	55
2.3.2	<u>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</u> ..	55
2.3.3	<u>Análise Termogravimétrica (ATG e DTG)</u> .....	56
2.3.4	<u>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</u> .....	56
2.4	<b>Testes de liberação do 2,4-D</b> .....	57
3	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	59
3.1	<b>Caracterização das amostras</b> .....	59
3.1.1	<u>Difração de raios X</u> .....	59

3.1.2	<u>Espectroscopia na Região do Infravermelho</u> .....	62
3.1.3	<u>Análise Termogravimétrica (ATG/DTG)</u> .....	66
3.1.4	<u>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</u> .....	69
3.2	<b>Testes de liberação do 2,4-D</b> .....	75
	<b>CONCLUSÃO</b> .....	79
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	80
	<b>APÊNDICE A</b> – Venda de ingredientes ativos no Brasil .....	85
	<b>APÊNDICE B</b> – Cálculo da curva de calibração .....	90
	<b>APÊNDICE C</b> – Produção científica associada à dissertação .....	91



## INTRODUÇÃO

Com o crescimento do cultivo nas lavouras ocorre também o aumento do uso de herbicidas para o controle de pragas. Os herbicidas, em especial o ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), contribuem para o aumento da produtividade agrícola, pois reduzem significativamente o emprego de mão-de-obra para eliminar e controlar as ervas daninhas.

Por ser seletivo e sistêmico, o 2,4-D, atualmente, é o segundo herbicida mais utilizado em todo o mundo e, também, no Brasil. Em seu uso mais popular está a combinação com outro herbicida, o glifosato, atuando em plantas no qual há certa resistência ao glifosato (CORNEJO et al., 2004).

Entretanto, quanto maior o uso de 2,4-D, maiores os problemas causados. O 2,4-D tem sido frequentemente detectado em águas de fontes naturais, causando contaminação de rios e lençóis freáticos. Além disso, a contaminação do ar através da pulverização e o escoamento também são graves problemas (CORNEJO et al., 2004).

Para contornar tais problemas, usam-se Formulações de Liberação Controlada (FLC), no qual o herbicida é inserido dentro de uma estrutura do tipo Hidróxido Duplo Lamelar (HDL) com a finalidade de ter menos quantidade de herbicida prontamente disponível durante a aplicação. Os HDLs servem como um suporte de liberação controlada do 2,4-D, liberando-o lentamente com o tempo (HASHIM et al., 2012).

As FLCs têm atraído grande interesse nos últimos anos, atuando nas áreas de catálise, suporte catalítico, medicina, entre outros. As FLCs trouxeram benefícios para o setor agrário, pois podem estender a duração da atividade dos pesticidas, fornecendo uma concentração baixa e contínua de pesticida, embora suficiente para um desempenho duradouro. Ao utilizar as FLCs o emprego de mão-de-obra diminui reduzindo os custos de produção. As FLCs permitem o uso de formulações de pesticidas sólidos ao invés de pesticidas líquidos convencionais, diminuindo assim a inflamabilidade dos pesticidas (SARIJO et al., 2010).

O objetivo geral do trabalho foi sintetizar um nanocompósito híbrido do tipo 2,4-D/HDL para uso em formulações de liberação controlada do herbicida 2,4-D em solução de carbonato de sódio.

Para isso foram sintetizados nanocompósitos híbridos do tipo 2,4-D/HDL usando a síntese direta por coprecipitação. Foram estudadas a influência da concentração do 2,4-D durante a síntese, assim como a concentração dos sais metálicos, nas características físico-químicas dos nanocompósitos híbridos. As amostras foram caracterizadas pelas técnicas de espectroscopia na região do infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (ATG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A liberação controlada do herbicida no meio aquoso foi acompanhada por espectrometria de absorção molecular no UV-VIS.

Os resultados das análises por FTIR e DRX mostraram que o 2,4-D foi intercalado entre as camadas do tipo brucita, o que também foi confirmado pelas imagens do MEV e mostraram a morfologia do nanohíbrido. Os testes de liberação controlada indicaram uma rápida taxa de liberação nos minutos iniciais a qual gradativamente diminuía até que o equilíbrio fosse alcançado.

## 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 Contexto dos agroquímicos

#### 1.1.1 No mundo

A Tabela 1 mostra um ranking dos 5 herbicidas mais usados no mundo e as culturas onde tais herbicidas são aplicados. Brasil, Estados Unidos e União Europeia são os maiores produtores de alimentos do mundo e na Tabela 1 é possível observar que o 2,4-D é utilizado em uma grande variedade de cultivo alimentar.

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) é o segundo herbicida mais utilizado em todo o mundo, na agricultura e silvicultura, para combater uma ampla variedade de ervas daninhas de folhas largas (NADIMINTI et al., 2019).

A importância do estudo desse herbicida está relacionada ao crescente uso e aplicação nos cultivos mundiais e no Brasil, no qual seu uso indevido causa diversas alterações ambientais no solo. Somente o uso de herbicidas corresponde a cerca de 45 % dos agroquímicos usados no mundo, enquanto 29,5 % relacionam-se ao uso de inseticidas e 17,5 % ao emprego de fungicidas. Os 5,5 % restantes dos agroquímicos são usados em outras formas (ARNAB et al., 2014).

Tabela 1 – Ranking dos principais herbicidas usados no mundo

<b>Posição</b>	<b>Agroquímico</b>	<b>Culturas que utilizam</b>
1º	Glifosato	Grãos, algodão, cana-de-açúcar, cereais, frutas, pastagens, fumo, eucalipto e seringueiras
2º	2,4-D	Grãos, cereais, cana-de-açúcar, eucalipto e pastagens
3º	Atrazina	Grãos, cana-de-açúcar, abacaxi e seringueira
4º	Dicloreto de paraquate	Grãos, algodão, cana-de-açúcar, batata e frutas
5º	Diurom	Algodão, grãos, cana-de-açúcar, eucalipto e frutas

Fonte: AENDA, 2023.<sup>1</sup> (Adaptado).

<sup>1</sup> AENDA: Associação Brasileira de Defensivos Pós-Patente

### 1.1.2 No Brasil

De acordo com Cornejo e colaboradores (2004), a agricultura é a maior usuária de pesticidas (77%), seguida pelas atividades industriais e comércio (16%) e depois pelos setores domésticos e jardins (6%). No setor agrário, as culturas que mais usam defensivos são soja (52%), cana-de-açúcar (10%), milho (10%) e algodão (7,5%) (VITAL et al., 2017). A aplicação de pesticidas nas terras do Brasil é necessária pois o clima tropical, além de permitir o plantio em todas as estações, é muito mais propício ao desenvolvimento de pragas.

A Tabela 2 mostra os principais herbicidas usados no Brasil, no qual o 2,4-D também aparece em segundo lugar no ranking. O 2,4-D é usado junto com o glifosato em culturas onde houve resistência ao glifosato. Glifosato e 2,4-D lideram os primeiros lugares há pelo menos 5 anos (IBAMA<sup>2</sup>), em culturas de alimentos que toda a população consome.

Tabela 2 – Ranking dos principais herbicidas usados no Brasil

<b>Posição</b>	<b>Agroquímico</b>	<b>Quantidade utilizada (ton. IA)</b>	<b>Culturas que utilizam</b>
1º	Glifosato	219.585,51	Grãos, algodão, cana-de-açúcar, cereais, frutas, pastagens, fumo, eucalipto e seringueiras
2º	2,4-D	62.165,70	Grãos, cereais, cana-de-açúcar, eucalipto e pastagens
3º	Mancozeb	50.340,24	Grãos, frutas, hortaliças, legumes, cereais, fumo, seringueiras, flores, eucalipto e cana-de-açúcar
4º	Acefato	38.320,40	Algodão, grãos e frutas
5º	Atrazina	37.298,57	Grãos, cana-de-açúcar, abacaxi e seringueira

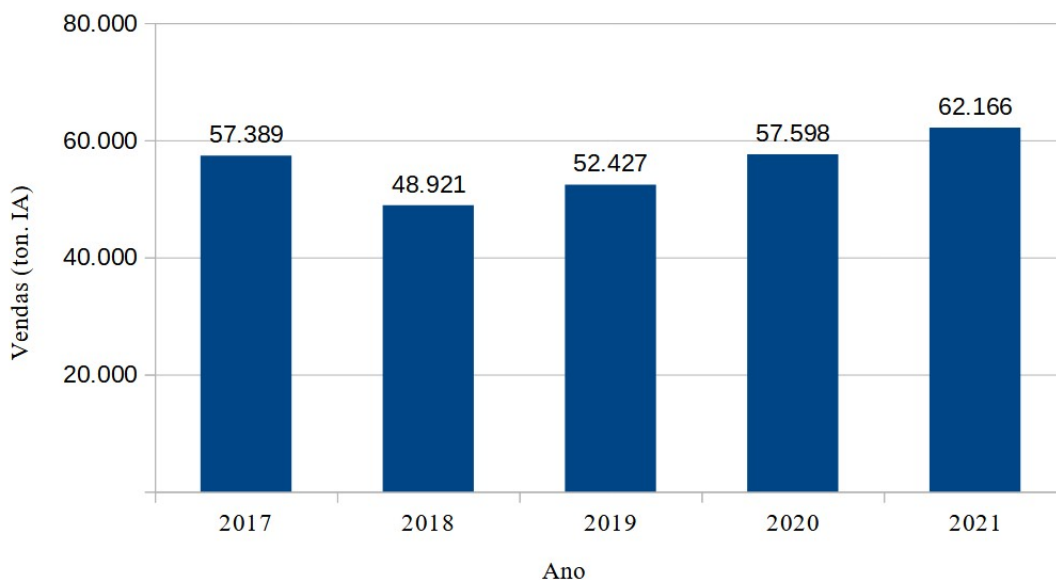
Fonte: AENDA, 2023 (Adaptado).

A Figura 1 mostra o aumento das vendas de 2,4-D nos últimos cinco anos. O aumento da produção agrária contribui para o aumento da demanda de 2,4-D e outros agroquímicos. Considerando-se os 10 herbicidas mais usados no Brasil em 2021, a quantidade total usada ultrapassa 485 mil toneladas de ingrediente ativo, sendo mais de 62 mil toneladas de 2,4-D e a tendência do gráfico mostra que nos próximos anos continuará aumentando seu uso

<sup>2</sup> IBAMA: Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

(IBAMA). No Apêndice 1, são apresentadas as tabelas com as informações completas dos principais herbicidas usados no Brasil entre 2017 e 2021.

Figura 1 – Aumento das vendas de 2,4-D nos últimos 5 anos



Fonte: IBAMA, 2023 (Adaptado) (IA = Ingrediente ativo).

## 1.2 O 2,4-D

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) é um herbicida altamente seletivo usado em plantações de cereais para conter ervas daninhas. O modo de uso deste herbicida é pós-emergente, ou seja, aplicado após o aparecimento das plantas invasoras (POSSIDONIO et al., 2002). Este herbicida é uma auxina (hormônio) sintética que controla as ervas daninhas de folhas largas (MARCATO et al., 2017). Ele costuma ser usado via pulverização através de formulações líquidas, gerando enormes perdas econômicas devido aos ventos que espalham quase metade do herbicida aplicado, provocando a necessidade de maiores aplicações nos plantios.

O 2,4-D é um herbicida hormonal do grupo ácido ariloxialcanóico cuja classificação toxicológica segundo a ANVISA<sup>3</sup> é Classe I, extremamente tóxico (Tabela 3). A classificação quanto ao potencial de periculosidade ambiental é III, produto perigoso ao meio ambiente.

A classificação geral de pesticidas inclui os inseticidas para controlar insetos, herbicidas para ervas daninhas e fungicidas para controle de fungos (GERSTL et al., 1998; SALMAN et al., 2011). O 2,4-D é classificado apenas como herbicida, não sendo seu uso indicado para conter fungos e doenças de plantas. Erva daninha é um termo aplicado às plantas que nascem de forma indesejada, interferindo negativamente na agricultura.

A formulação a base de amina e éster é muito utilizada no controle de invasoras dicotiledôneas (de folhas largas) nas culturas de cereais, gramas e outros vegetais (POSSIDONIO et al., 2002). Também se destaca o uso em ervas de acostamentos em estradas, ferrovias e sob linhas de transmissão de energia. Entretanto, no Brasil, o principal uso é no controle de dicotiledôneas que nascem em cultivos de arroz, aveia, café, cana, centeio, cevada, milheto, milho, pastagem, soja, sorgo e trigo (CHAO et al., 2008; MARCATO et al. 2017; PETERSON et al., 2016).

Frequentemente 2,4-D é aplicado junto com outros herbicidas, tais como glifosato ou paraquat, para o controle de gramíneas e para melhorar o controle de ervas daninhas. O espectro de ervas daninhas varia de acordo com a região de produção, a estação do ano e rotação de cultura. Infestações moderadas a densas de ervas daninhas de folha larga podem causar reduções significativas na produção (PETERSON et al., 2016).

O período de aplicação pode ser pré-emergente ou pós-emergente, sendo que o 2,4-D é usado na maioria das vezes como pós-emergente, ou seja, após o aparecimento do caule sobre o solo.

### 1.2.1 Uso e impacto

Devido à capacidade do 2,4-D de se acumular na matéria orgânica, ter baixa biodegradabilidade e uma alta solubilidade em água, ele é frequentemente detectado na água de fontes naturais (PHUONG et al., 2017). Ou seja, o 2,4-D em excesso é carregado e escoado

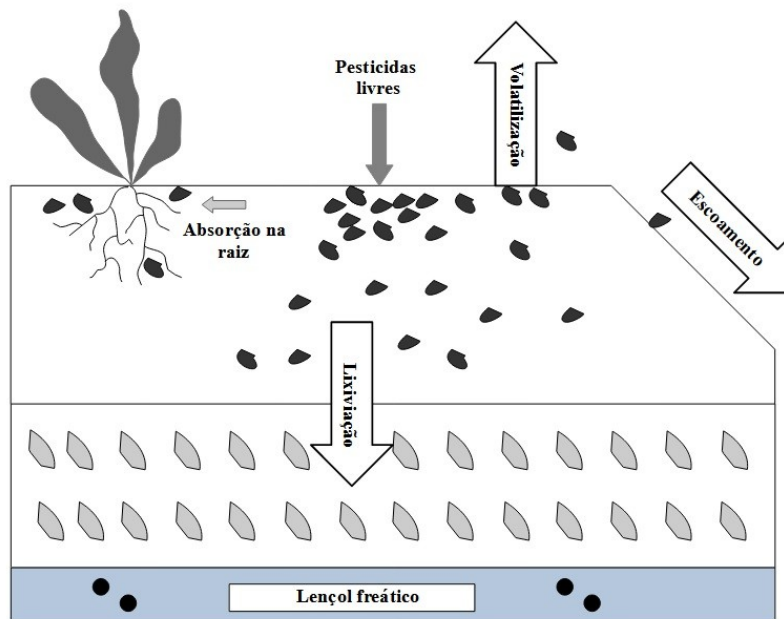
---

<sup>3</sup> ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária

até atingir um lençol freático ou até mesmo um lago ou rio, pois possui baixa capacidade de sorção e alta taxa de lixiviação (NEJATI et al., 2013). Zhang et al. (2018) diz que o 2,4-D tende a se lixiviar e a se espalhar rapidamente devido às interações eletrostáticas repulsivas entre o 2,4-D e os sedimentos do solo. Possidonio et al. (2002) afirma que o 2,4-D pode persistir por até 2 semanas e sua degradação ocorre facilmente na água, por ação de luz solar e microrganismos.

Apesar de ser facilmente degradado pela maioria das populações microbianas do solo, o 2,4-D é fracamente adsorvido (HERMOSIN et al., 2006), levando à alta mobilidade e toxicidade (CHAO et al., 2008). A Figura 2 a seguir mostra o que acontece no momento da aplicação de 2,4-D no solo. Pode-se observar que parte do 2,4-D se espalha no solo, parte escoar na superfície do solo e outra parte é perdida por pulverização (HASHIM et al., 2016).

Figura 2 – Processo de transporte do pesticida



Fonte: CORNEJO et al., 2004 (Adaptado).

Segundo a ANVISA, os pesticidas são classificados em 5 categorias de acordo com a toxicidade em (Tabela 3):

Tabela 3 – Processo de transporte do pesticida

<b>Categoria</b>	<b>Grau</b>	<b>Cor da faixa</b>
Classe 1	Produto extremamente tóxico	Faixa vermelha
Classe 2	Produto altamente tóxico	Faixa vermelha
Classe 3	Produto moderadamente tóxico	Faixa amarela
Classe 4	Produto pouco tóxico	Faixa azul
Classe 5	Produto improvável de causar dano agudo	Faixa azul
Não classificado	Produto não classificado	Faixa verde

Fonte: ANVISA, 2019.

### 1.2.2 Propriedades físico-químicas

O 2,4-D é comercializado em diferentes formas físicas. Pode se apresentar como sal inorgânico em soluções aquosas, amina e éster. Segundo Possidonio et al. (2002), o 2,4-D nas condições ambientais se apresenta como sólido cristalino e solúvel em água. O sal de alquilamônio é obtido quando o 2,4-D reage com uma amina (mais comumente com a dimetilamina) e a forma éster é produzida quando ocorre a reação do 2,4-D com um álcool. É importante ressaltar que a forma éster não é mais comercializada no Brasil. A resolução RDC<sup>4</sup> n° 284 de 21 de maio de 2019, que trata da manutenção do ingrediente ativo 2,4-D no Brasil, exclui a forma éster butílico da monografia de pesticidas da ANVISA.

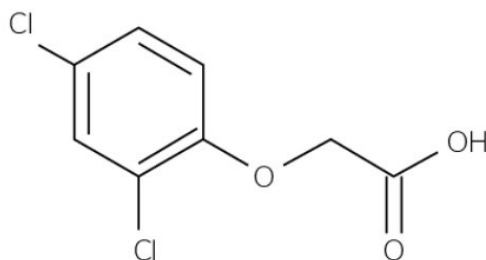
A formulação de 2,4-D a base de sal de alquilamônio torna o composto solúvel em água (PETERSON et al., 2016). Quando colocado em água, o composto se dissocia na parte ácida com carga negativa e o íon alquilamônio com carga positiva. Os sais de alquilamônio substituíram formulações mais antigas a base de sais minerais como lítio, sódio, potássio e amônio.

A fórmula estrutural do 2,4-D é apresentada na Figura 3, onde pode-se observar o grupo ácido ariloxialcanóico: um anel aromático com dois átomos de cloro ligados ao anel, um grupo éter e um grupo carboxílico.

<sup>4</sup> RDC: Resolução de Diretoria Colegiada



Figura 3 – Fórmula estrutural do 2,4-D



Fonte: A autora, 2023.

A fórmula molecular do 2,4-D é  $C_8H_6Cl_2O_3$ , e a massa molar é 221 g/mol. O 2,4-D apresenta ponto de ebulição entre 90 a 110 °C e ponto de fusão entre 120 a 130 °C (MARCATO et al., 2017). A Tabela 4 abaixo apresenta as principais propriedades físico-químicas do 2,4-D.

Tabela 4 – Principais características físico-químicas do 2,4-D

Propriedades físico-químicas do 2,4-D	
Massa molar (g/mol)	221
Cor	Branco
Estado físico	Pó cristalino
Ponto de ebulição (°C)	90 ~ 110 °C
Ponto de fusão (°C)	120 ~ 130 °C
Densidade a 25 °C	1,42
Solubilidade em água (mg/L)	540 (em 20 °C) 677 (em 25 °C)

Fonte: MARCATO et al., 2017; Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2023 (Adaptado).

O 2,4-D também pode ser solúvel em compostos orgânicos como reportado por Possidonio et al. (2002) a 20°C (Tabela 5):

Tabela 5 – Valores da solubilidade de 2,4-D em solventes orgânicos

Solvente	Solubilidade:(g/Kg)
Etanol	1250
Éter dietílico	243
Tolueno	6,7
Xileno	5,8
Heptano	1,1

Fonte: POSSIDONIO, 2002.

2,4-D é considerado um ácido orgânico forte com  $pK_a = 2,64$ , segundo Possidonio et al., (2002). Chao et al. (2008) encontrou um valor de  $pK_a = 2,73$ . Em pH abaixo de 2,64 o 2,4-D se encontra na forma não dissociada, em pH = 2,64 tem-se 50 % das moléculas dissociadas e, acima desse valor, o 2,4-D na forma dissociada predomina. Portanto, pode-se concluir que o 2,4-D é mais solúvel em meio básico.

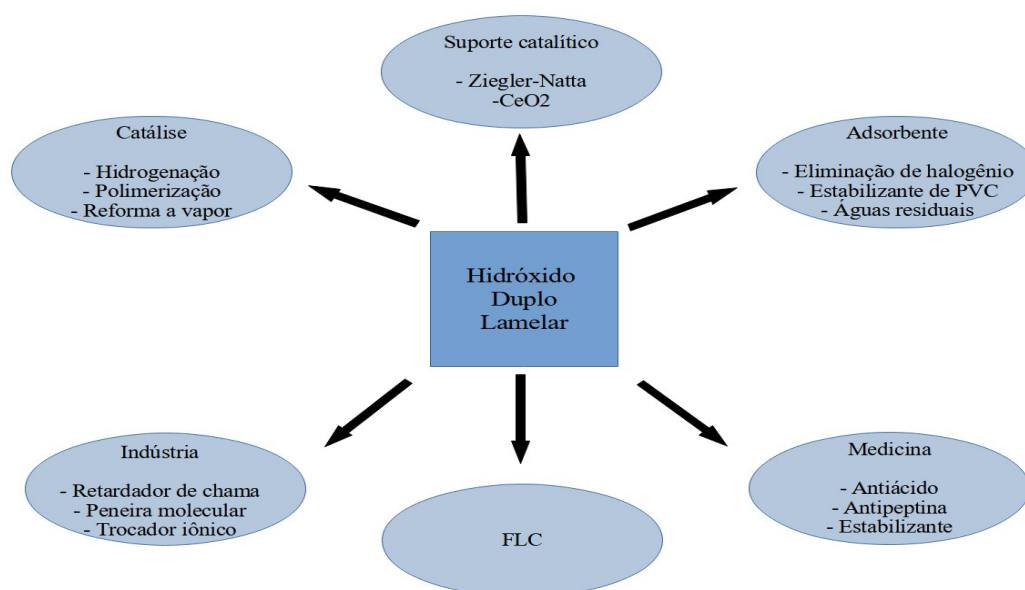
Em forma pura, o 2,4-D é um sólido cristalino seco, polar e não-volátil. A forma que predomina no pH do ambiente é a forma aniônica, causando alta mobilidade e toxicidade (CHAO et al., 2008; POSSIDONIO et al., 2002). A pressão de vapor do 2,4-D é  $1,4 \cdot 10^{-7}$  mmHg a 25 °C (PETERSON et al., 2016), um valor relativamente baixo, entretanto, o movimento de vapor da molécula pode ocorrer no momento que o ingrediente ativo se converte de líquido para gás dentro dos pulverizadores, favorecendo as perdas por volatilização do pesticida. Fatores que favorecem a deriva do pesticida são a temperatura, ventos e condições climáticas.

### 1.3 Formulações de liberação controlada (FLCs)

As FLCs geralmente são constituídas por suportes inertes nos quais apenas uma parte da molécula intercalada está em uma forma imediatamente disponível. A maior parte da molécula é retida ou sorvida no suporte e é liberada gradualmente ao longo do tempo (BRUNA et al., 2008). Existem diversos suportes carreadores de herbicidas, tais como argilas, óxidos de ferro, ácido húmico dentre outros (CORNEJO et al., 2004). Um dos suportes que podem ser usados nas FLCs são os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) que são argilas

aniônicas formadas por folhas empilhadas carregadas positivamente e que servem como suporte para liberação controlada de determinada molécula. Os HDLs possuem aplicações em diversos setores industriais, como catalisadores, suportes para catalisadores, adsorventes e trocadores iônicos, passando por aplicações em fármacos até a área dos agroquímicos. A Figura 4 esquematiza diversas aplicações dos HDLs.

Figura 4 – Figura esquemática das diversas aplicações dos hidróxidos duplos lamelares



Fonte: CAVANI et al., 1991 (Adaptado).

Uma forma de minimizar as perdas de 2,4-D após a aplicação no solo é o uso de Formulações de Liberação Controlada (FLC) que impedem que o pesticida seja perdido para os fenômenos de transporte como evaporação, escoamento e lixiviação.

Quando o pesticida é aplicado no solo, ocorrem diversas interações do pesticida com o solo. Ocorrem processos de adsorção-dessorção, degradação físico-química e biológica (CORNEJO et al., 2004). Esses processos agem em conjunto com outros fatores que são interligados entre si, tais como:

- Propriedades do solo: Estrutura, textura, pH, % de matéria orgânica, atividade microbiológica, etc.

- Gestão do solo: Tipo de lavoura, método de irrigação, etc.

- Propriedades do pesticida: Solubilidade, estabilidade-pH-UV, formulação, etc.
- Condições climáticas: Precipitação, temperatura, UV, etc.

Cornejo et al. (2004) dizem que a fração argila do solo domina as interações do pesticida com o solo, sendo a fração argila composta por minerais e orgânicos. Bakhtiary (2013) afirma que se o herbicida se ligar reversivelmente à matriz, a dessorção ocorrerá com irrigação ou chuva e o ingrediente ativo será liberado gradualmente na solução do solo. Portanto, o uso de HDLs para a obtenção de FLCs diminui o consumo de herbicidas no solo, aumenta a eficiência do 2,4-D, diminui os riscos associados ao uso convencional de 2,4-D e impede seu escoamento em águas subterrâneas e perdas por evaporação. O impacto ambiental causado pelo uso de pesticidas altamente solúveis em água é suavizado com o uso de FLCs (ABIGAIL et al., 2016).

O pesticida aniônico 2,4-D pode ser adsorvido por uma HDL devido às suas características estruturais como as lamelas carregadas positivamente. A adsorção depende da natureza do ânion original e segundo Cornejo et al. (2008) ânions orgânicos monovalentes são mais facilmente substituídos do que os bivalentes. A ordem de afinidade dos ânions com as lamelas dos HDLs é  $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$  (Miyata, 1983). Nota-se uma grande afinidade entre HDL e carbonato, sendo difícil evitar essa afinidade durante a troca do ânion pelo pesticida. O carbonato não é um ânion desejado neste momento de troca, entretanto ele é formado durante a síntese da HDL, tornando difícil a formação de HDL sem contaminação com o carbonato.

Apesar dos estudos usando HDLs como suportes para pesticidas serem raros, alguns autores mostraram que é possível, mesmo sendo a molécula de 2,4-D uma molécula volumosa (CORNEJO et al., 2008). A motivação para o uso de HDLs como suporte é que estes são uma classe de materiais de fácil preparo e que chamaram a atenção devido à ampla variedade de combinações de cátions de metais  $\text{M}^{2+}$  e  $\text{M}^{3+}$ , possibilitando uma vasta aplicação (HASHIM et al., 2012). Com o uso de suporte de HDLs, o agrotóxico é usado de forma mais econômica, poupando grandes quantidades que seriam perdidas através de aerossóis, ou através do lixiviação no solo.

O desempenho das formulações lentas de pesticidas está diretamente relacionado ao seu método de preparo e ao agroquímico que está intercalado (PHUONG et al., 2017). De acordo com Cornejo et al. (2008), vários fatores precisam ser analisados ao estudar o método de liberação controlada de pesticidas a partir de HDLs. Tais fatores são as características do

mineral, quantidade e natureza dos íons, a relação adsorvente-pesticida e o procedimento usado que afetam a interação do pesticida com o adsorvente. São poucas as informações na literatura, entretanto pode-se observar que em alguns estudos (HUSSEIN et al., 2005), há uma taxa de liberação rápida nas primeiras 10 h e o equilíbrio é atingido por volta das 100 h usando  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Já com água, a liberação é rápida nas primeiras 5 h e o equilíbrio é alcançado em 120 h.

#### 1.4 Hidróxidos duplos lamelares

Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) são argilas aniônicas que serão usadas para suporte de liberação controlada do pesticida (JIJOE et al., 2021). A fórmula geral do HDL é:



Onde  $\text{M}^{2+}$  é cátion de metal com número de oxidação  $2^+$ ,  $\text{M}^{3+}$  é cátion de metal com número de oxidação  $3^+$  e  $\text{A}_n^-$  é um ânion. O valor do parâmetro  $x$ , sendo  $x = \text{M}^{2+}/(\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})$  pode variar entre 0,2 e 0,33. No espaço interlamelar dos HDLs existem moléculas de água junto com moléculas carregadas negativamente ( $\text{A}_n^-$ ) que balanceiam a carga residual positiva que vem dos cátions (BENÍCIO et al. 2020; JIJOE et al., 2021).

$\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$  está entre 2:1 e 4:1. Segundo Mishra et al. (2018), para  $x > 0,33$ , o número aumentado de octaedros contendo  $\text{M}^{3+}$  vizinhos leva à formação de  $\text{M}(\text{OH})_3$  e, analogamente, valores de  $x < 0,2$  levam a uma alta densidade de octaedros contendo  $\text{M}^{2+}$  nas folhas semelhantes à brucita, resultando na precipitação de  $\text{M}(\text{OH})_2$ .

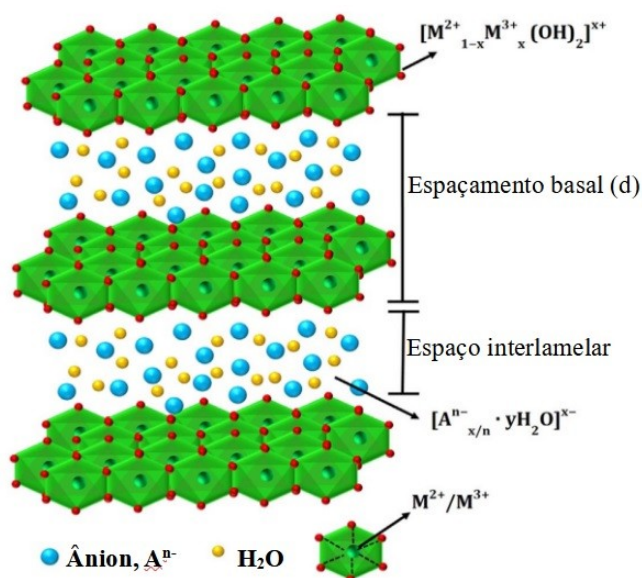
##### 1.4.1 Estrutura cristalina

Os cátions  $\text{M}^{2+}$  e  $\text{M}^{3+}$  estão localizados nos centros do octaedro em cujos vértices estão os íons  $\text{OH}^-$ . Os octaedros encontram-se ligados através de suas arestas formando lamelas

infinitas (MISHRA et al., 2018). As folhas ou lamelas são então empilhadas umas sobre as outras para dar uma estrutura em camadas semelhantes a do mineral brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) (THEISS et al., 2016). Assim, os HDLs são formados por folhas similares às da brucita, com substituição isomórfica parcial dos cátions  $\text{M}^{2+}$  por cátions  $\text{M}^{3+}$ . A carga positiva que é gerada nas folhas de hidróxidos é compensada pelos ânions na região da intercamada.

Na Figura 5 é possível ver a estrutura lamelar dos HDLs, onde os octaedros são interligados pelas arestas formando as lamelas bidimensionais infinitas.

Figura 5 – Estrutura de um Hidróxido Duplo Lamelar

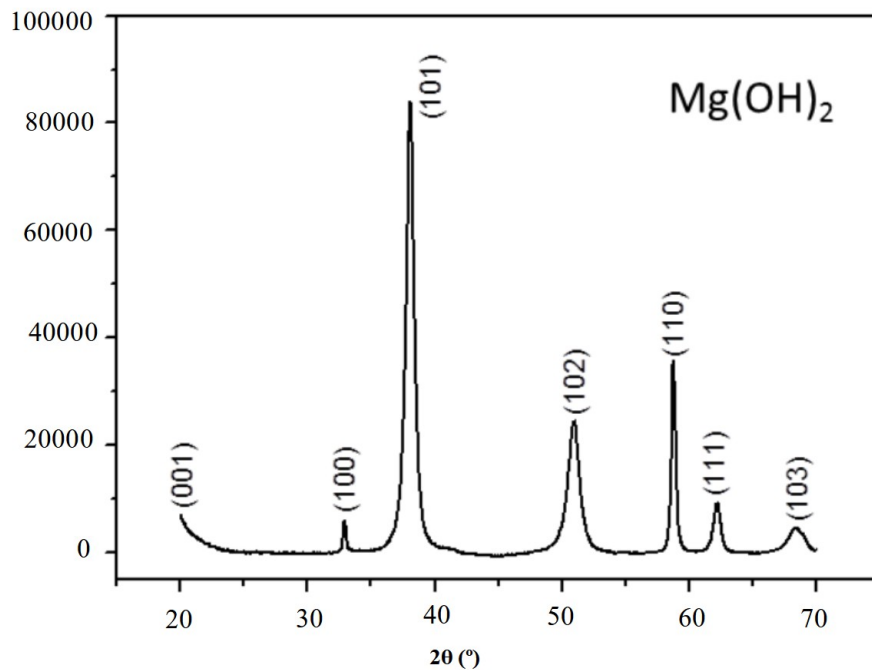


Fonte: MISHRA et al., 2018 (Adaptado).

O espaço entre as camadas ou lamelas dos HDLs pode se expandir ou se contrair, dependendo do ânion que é intercalado (THEISS et al., 2016). No caso do  $\text{CO}_3^{2-}$ , por exemplo, os difratogramas mostram o espaçamento basal  $d_{003} = 7,8 \text{ \AA}$  (próximo ao ângulo de  $10^\circ$ ). Subtraindo-se  $4,8 \text{ \AA}$ , que é a espessura da camada do HDL, obtém-se  $3 \text{ \AA}$  como o espaço entre camadas (altura da interlamela) ocupado por ânions carbonato (CORNEJO et al., 2008).

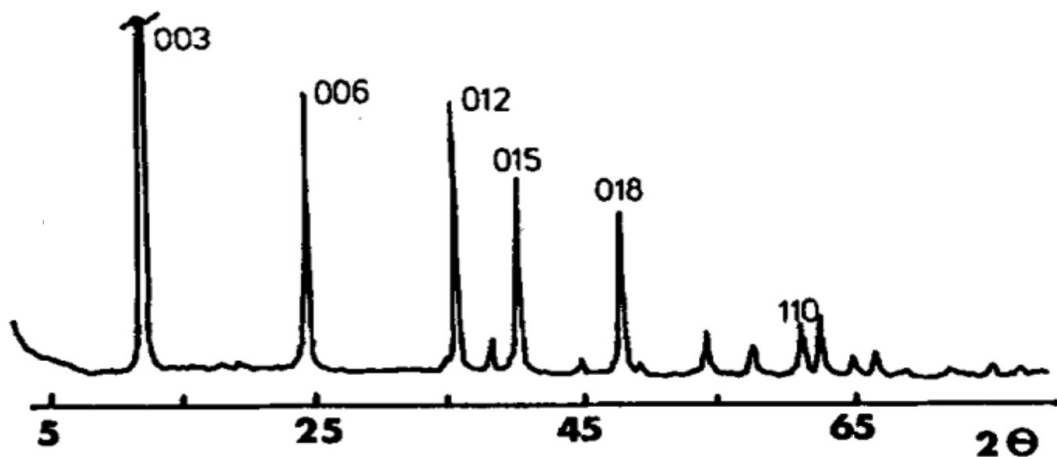
Através das análises por DRX é possível observar que os HDLs possuem estrutura cristalina que pode apresentar variações dependendo da natureza dos cátions e das razões molares  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$  (MISHRA et al., 2018). A Figura 6 mostra o padrão de difração de uma brucita e a Figura 7 mostra o padrão de difração de um HDL.

Figura 6 – Padrão de difração de raios X de uma Brucita  $Mg(OH)_2$



Fonte: SAOUD, 2014.

Figura 7 – Padrão de difração de raios X de um HDL de Mg/Al



Fonte: CAVANI, 1991.

Na Figura 7 é possível perceber picos estreitos e intensos para valores baixos de  $2\theta$  e picos menos intensos e assimétricos em ângulos mais altos. De acordo com esse difratograma infere-se que o HDL é cristalino e que o  $CO_3^{2-}$  é o ânion presente na intercâmara, já que o espaçamento interplanar encontrado é de 3,0 Å (KAMEDA et al., 2005).

### 1.4.2 Características

Devido à grande variedade de cátions e de ânions interlamelares que podem compor os HDLs, vários tipos de materiais nanohíbridos podem ser sintetizados. Cada composição lamelar confere propriedades únicas aos HDLs, tais como alta área específica, efeito memória e capacidade de troca iônica (JIJOE et al., 2021).

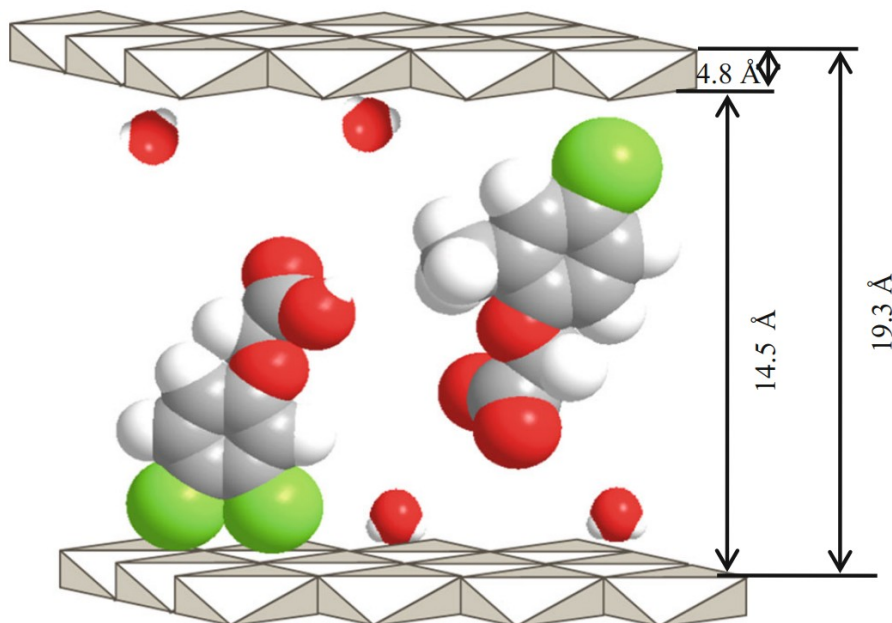
A estrutura dos HDLs é bem definida e um grande número de ânions, incluindo ânions inorgânicos e orgânicos, bem como biomoléculas de grande porte podem ocupar as regiões entre as lamelas do HDL (MISHRA et al., 2018). Com isso, é possível usar as estruturas dos HDLs como nanocompósitos para liberação controlada de agrotóxicos, tais como o 2,4-D (BENÍCIO et al., 2020).

Variáveis de síntese dos HDLs, como temperatura, pH e tempo de envelhecimento, influenciam no arranjo da região interlamelar (MISHRA et al., 2018). A altura do espaçamento basal depende do tamanho do ânion, carga e direção e é de difícil caracterização. Segundo o mesmo autor, os ânions se orientam de forma a maximizar sua interação com as folhas carregadas positivamente dos HDLs. Em um HDL puro, os ânions  $\text{CO}_3^{2-}$  ficam paralelos às camadas de hidróxido para garantir a interação íntima entre os átomos de oxigênio e a camada, formando ligações de hidrogênio.

Com relação aos ânions orgânicos, eles sempre interagem por meio de seus grupos aniônicos sendo fortemente ligados por hidrogênio à superfície dos grupos hidroxila, enquanto suas cadeias de hidrocarbonetos hidrofóbicos são empurradas para longe das superfícies da camada hidrofílica, de forma a adotar a conformação de menor energia, como pode ser visto na Figura 8.



Figura 8 – Esquema da estrutura de um nanocompósito do tipo 2,4-D/HDL



Fonte: SARIJO, 2015.

Uma outra característica dos HDLs, o efeito memória, só é observável em caso deles serem submetidos a calcinação na faixa entre 300 a 500 °C (formação de óxidos mistos). Além dessa faixa, o HDL calcinado não retorna à sua estrutura original devido à formação de uma estrutura estável do tipo espinélio.

E, por fim, a maioria dos HDLs são solúveis em meio ácido, mas estáveis em pH neutro e alcalino e, portanto, seus compostos não funcionarão em pH ácido como suportes de liberação controlada (MISHRA et al., 2018). Os óxidos mistos formados pela calcinação dos HDLs são mais básicos do que o HDL original (HASHIM et al., 2016).

### 1.5 Nanocompósitos híbridos 2,4-D/HDL

Os nanocompósitos híbridos do tipo 2,4-D/HDL podem ser preparados através de três métodos: (i) coprecipitação ou síntese direta, (ii) troca iônica ou síntese indireta e (iii) reconstrução ou método do efeito de memória (MISHRA et al., 2018). O método de

coprecipitação é o mais simples e barato (JIJOE et al., 2021) e é o mais comumente usado para sintetizar nanocompósitos híbridos. Nos casos em que a molécula que ocupa o espaço interlamelar for muito grande, a coprecipitação torna-se mais difícil e o método de troca iônica é utilizado (MISHRA et al., 2018).

A síntese de nanocompósitos híbridos pelo método de coprecipitação baseia-se em uma precipitação de uma solução aquosa contendo cátions  $M^{+2}$  e cátions  $M^{+3}$  em solução com controle de pH e temperatura. O ânion a ser intercalado no HDL é adicionado lentamente na solução até que atinja a saturação (JIJOE et al., 2021; THEISS et al., 2016).

Durante a coprecipitação, é formada uma mistura condensada de complexos hexa-aqua metálicos formando camadas semelhantes à brucita com cátions uniformemente distribuídos e ânions interlamelares solvatados. Quando se deseja aumentar a cristalinidade da amostra, o tratamento térmico é realizado após a coprecipitação. A solução é envelhecida por um certo tempo, com agitação e controle de temperatura (JIJOE et al., 2021; MISHRA et al., 2018).

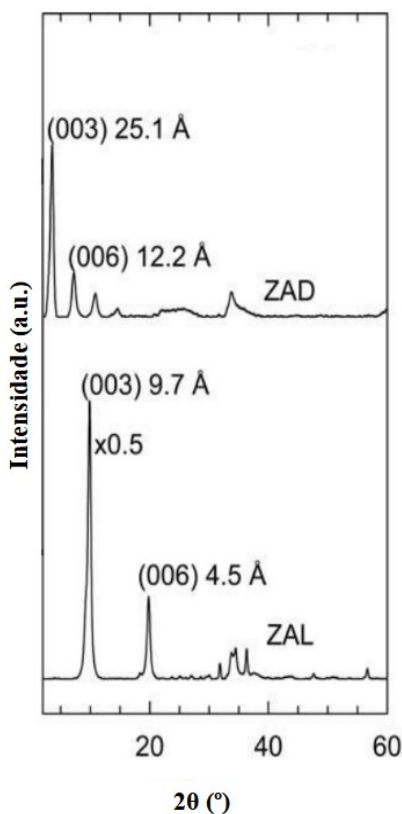
É importante destacar a etapa de envelhecimento, pois esta etapa tem um impacto considerável na estrutura final do nanocompósito. A formação dos HDLs baseiam-se em dois processos: um de nucleação e outro de envelhecimento. A nucleação ocorre em qualquer ponto da solução, quando os cátions e os ânions se misturam e precipitam. Já o crescimento ocorre somente onde houve a nucleação (THEISS et al., 2016).

Os HDLs formados no início do gotejamento têm muito mais tempo para nucleação e ficam maiores do que os HDLs formados no final do gotejamento. Por isso o envelhecimento é importante para promover o crescimento destes núcleos de HDLs formados no final (THEISS et al., 2016). Os produtos obtidos por coprecipitação em baixa supersaturação são geralmente mais cristalinos em comparação com aqueles preparados em condições de alta supersaturação. A coprecipitação em alta supersaturação dá origem a menos materiais cristalinos, devido ao elevado número de núcleos de cristalização (OTHMAN et al., 2009).

Diversos estudos sobre os nanocompósitos híbridos vêm sendo realizados ao longo dos anos. Hussein et al. (2005) estudou a intercalação do herbicida 2,4-D em HDL baseado em Zn-Al preparado pelo método de coprecipitação. O nanocompósito sintetizado foi usado para estudar a propriedade de liberação do 2,4-D em soluções contendo cloreto, carbonato e água destilada. Foi observado que a liberação pode ser rápida ou lenta de acordo com a solução usada nos testes. Além das diversas soluções salinas, também foi estudada a diferença entre as concentrações das soluções.

A intercalação do 2,4-D no espaço interlamelar do Zn-Al-HDL foi confirmada através do aumento do espaçamento entre camadas que era 9,7 Å e passou para 25,1 Å. Os picos observados no difratograma de raios X foram agudos, simétricos e intensos, principalmente na reflexão (003) que aparece no ângulo  $2\theta$  igual a  $3,5^\circ$ , Figura 9.

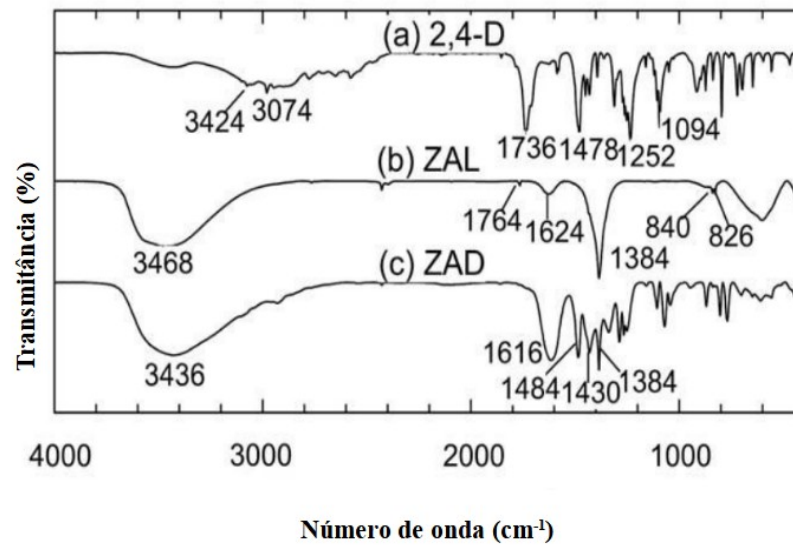
Figura 9 – Difratogramas de um HDL puro e de um nanocompósito do tipo 2,4-D/HDL



Legenda: ZAL: HDL com zinco e alumínio; ZAD: HDL com 2,4-D.  
Fonte: HUSSEIN et al., 2005.

O espectro de FTIR mostra o surgimento de bandas em  $1616$  e  $1359\text{ cm}^{-1}$  no espectro do nanocompósito devido à formação de ânions carboxilatos. Tais bandas estão ausentes no espectro individual do HDL puro e do 2,4-D puro (Figura 10). A morfologia do nanocompósito é um aglomerado irregular não uniforme de estrutura compacta e não porosa, como pode ser visto na Figura 11.

Figura 10 – Espectros de infravermelho do 2,4-D puro, do HDL puro e de um nanocompósito do tipo 2,4-D/HDL.

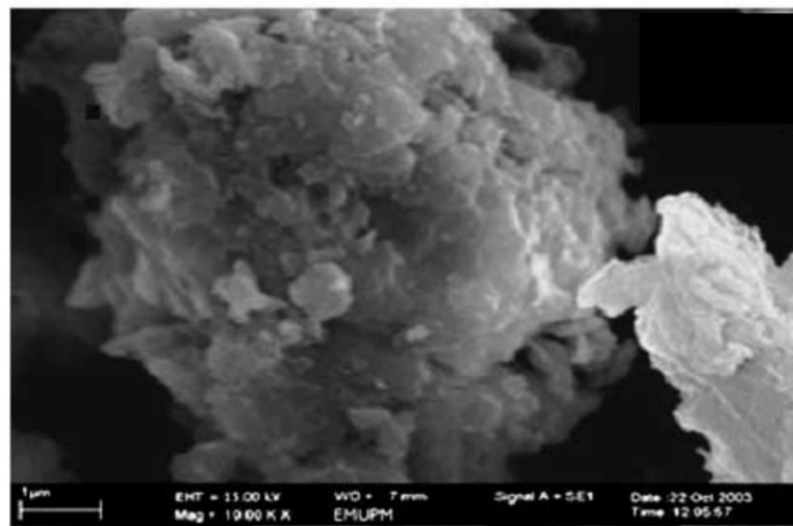


Legenda: ZAL: Zn-Al-HDL; ZAD: HDL intercalado com 2,4-D.

Fonte: HUSSEIN et al., 2005.

A microscopia eletrônica mostrou que o nanohíbrido formado possui uma morfologia típica de HDL e seu nanocompósito que são aglomerados irregulares não uniformes de estrutura compacta e não porosa (Figura 11).

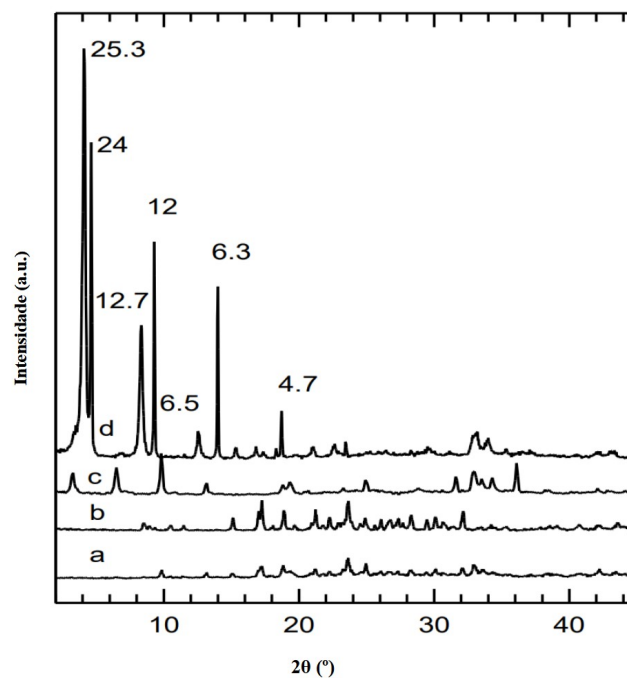
Figura 11 – Micrografia eletrônica do compósito 2,4-D/Zn-Al-HDL.



Fonte: HUSSEIN et al., 2005.

Bashi et al. (2013) prepararam compostos nanohíbridos de 2,4-D intercalado em hidróxido de zinco lamelar (ZLH) pelo método de troca iônica. Como variável de síntese foi estudada a concentração de 2,4-D em contato com o ZnO. O sucesso da síntese foi confirmado por meio da difratometria de raios X. Para a concentração mais elevada de 2,4-D (0,4 M) os autores encontraram padrões de difração nítidos e de alta intensidade, indicando material bem ordenado e altamente cristalino. Foi encontrado um espaçamento basal para 25,3 Å na reflexão (003) e 12,7 Å na reflexão (006). Foi observado que a cristalinidade depende da concentração inicial de 2,4-D (Figura 12). Em baixas concentrações, difratogramas (a), (b) e (c) da Figura 12, o nanocompósito formado não é cristalino, enquanto que a cristalinidade só é observada quando a concentração de 2,4-D usada foi de 0,4 M.

Figura 12 – Resultados da difração de raios X de um nanocompósito híbrido 2,4-D/HDL



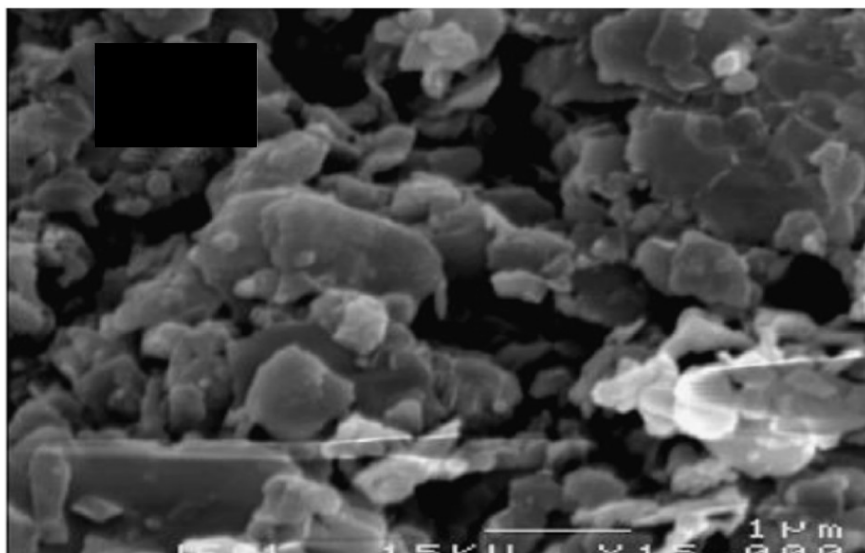
Fonte: BASHI et al., (2013).

Legenda: Concentrações de 2,4-D em (a) 0,05 M; (b) 0,1 M; (c) 0,2 M; (d) 0,4 M.

As imagens de microscopia (MEV) mostraram que o nanocompósito apresentou uma forma semelhante a uma flor com vários tamanhos e formas. Bashi et al. (2013) analisou as imagens e concluiu que a presença de 2,4-D torna a forma do HDL mais empilhada e aglomerada, comparada com um HDL puro (Figura 13). Esse mesmo autor diz que a

formação da placa é devido à adsorção de 2,4-D na superfície do HDL carregado positivamente.

Figura 13 – Imagens de microscopia encontrada por Bashi, 2013



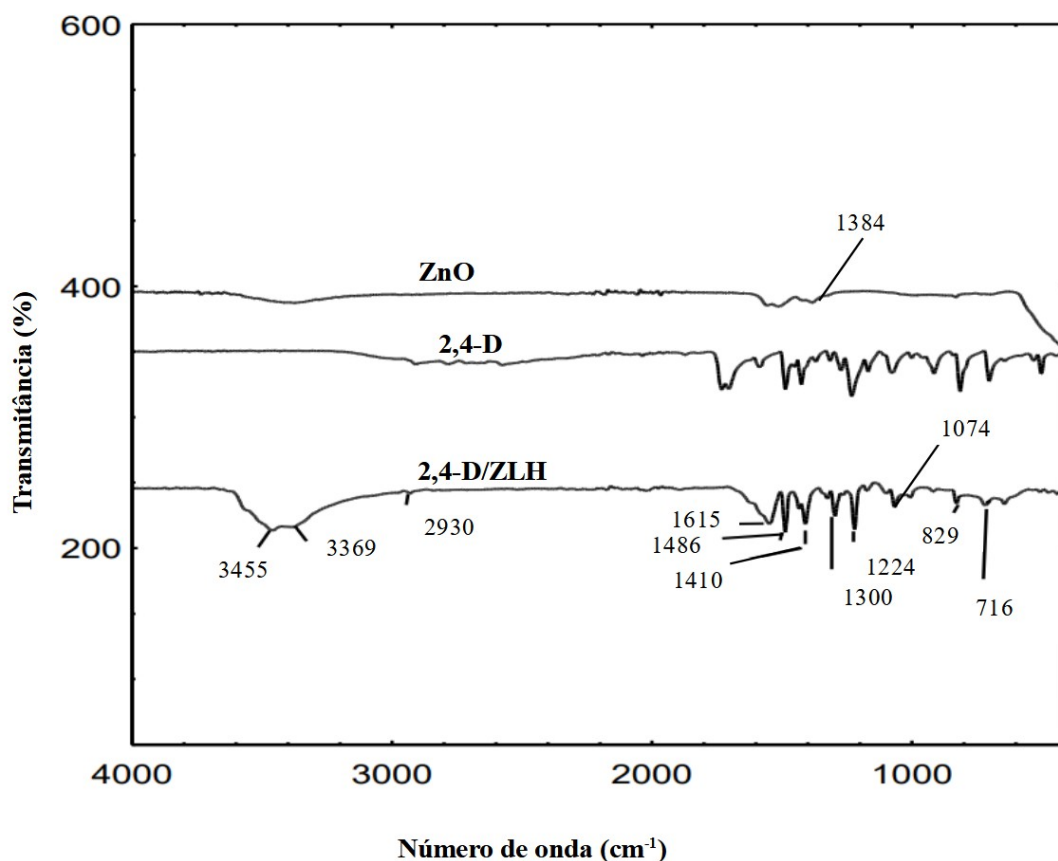
Fonte: BASHI, 2013.

A presença de 2,4-D foi também confirmada por Bashi et al. (2013) a partir da espectrometria no infravermelho (Figura 14).

O espectro do ZnO exibe uma banda larga abaixo de  $600\text{ cm}^{-1}$  característica das vibrações de estiramento  $\nu_{\text{Zn-O}}$ . No caso do ZLH-24D (0,4) o espectro mostra uma banda de absorção larga em  $3455\text{ cm}^{-1}$ , com um ombro em  $3369\text{ cm}^{-1}$ , associada às vibrações de estiramento de grupos OH nas camadas de hidróxido de zinco e às ligações de hidrogênio de moléculas de água com as espécies 2,4-D aniônicas interlamelares. Quase todas as bandas características do 2,4-D puro são identificadas no espectro do 24D-ZLH (0,4) confirmando sua intercalação no espaço interlamelar. No entanto, estas bandas encontram-se ligeiramente deslocadas devido à interação entre as espécies aniônicas e a estrutura do ZLH. A banda fraca em  $2930\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a vibrações de estiramento  $-\text{CH}_2-$ . Os picos em  $1480$  e  $1300\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos a vibrações de estiramento assimétricas e simétricas do grupo  $(-\text{COO}-)$ . As bandas observadas em torno de  $1410$  e  $1300\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações de estiramento da ligação  $\text{C}=\text{C}$  do anel aromático, enquanto as bandas de vibrações de estiramento assimétricas e simétricas  $(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  aparecem em  $1224$  e  $1074\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. A banda observada em  $829\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à deformação  $\text{C}-\text{H}$  do anel aromático. As bandas na

região de menor número de onda (ou seja, 400–800  $\text{cm}^{-1}$ ) são devidas a deformações das ligações M–O e M–OH nas camadas de ZnO.

Figura 14 – Espectros de infravermelho do ZnO precursor, do 2,4-D e do compósito 2,4-D/ZLH



Fonte: BASHI et al., 2013.

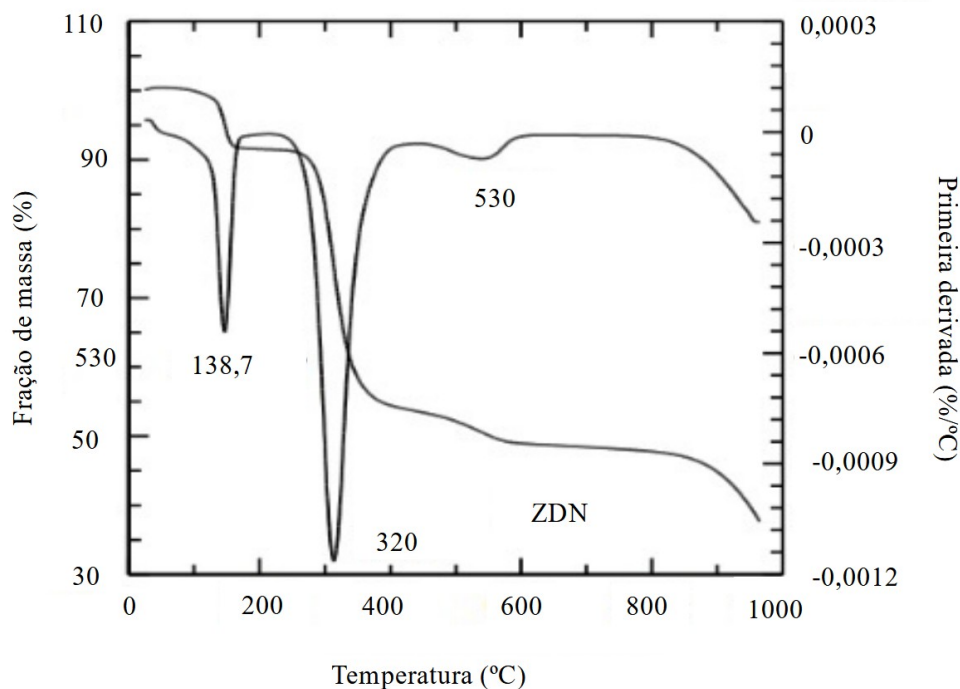
Legenda: ZnO: Óxido de zinco; 24D: herbicida 2,4-D puro; ZDN: Nanocompósito híbrido 2,4-D/ZLH.

Bashi e colaboradores (2013) analisaram as curvas de TG/DTG<sup>5</sup> do nanocompósito e observaram três etapas de perda de massa. A primeira etapa indica uma perda de massa de 9,67 %, iniciada a partir de 37 °C terminando em 168 °C, com temperatura máxima em 138 °C. Esta perda é atribuída à perda de água fisicamente adsorvida e de água interlamelar. A segunda etapa, tem perda de 35,3 %, e ocorre em temperaturas entre (250-396) °C com taxa máxima em 314 °C, e é relacionada tanto à decomposição das espécies aniônicas de 2,4-D intercaladas quanto à desidroxilação das lamelas. A terceira perda de massa corresponde a uma perda de cerca de 2,3 %, sendo observada entre 492 e 593 °C, com máximo em 530 °C,

<sup>5</sup> TG: Termogravimetria; DTG: Termogravimetria derivada

sendo associada à decomposição de depósitos de carbono residuais originários do 2,4-D intercalado. A perda total alcançada é de cerca de 47,3% (Figura 15).

Figura 15 – Curva de TG/DTG do nanocompósito híbrido 2,4-D/ZLH



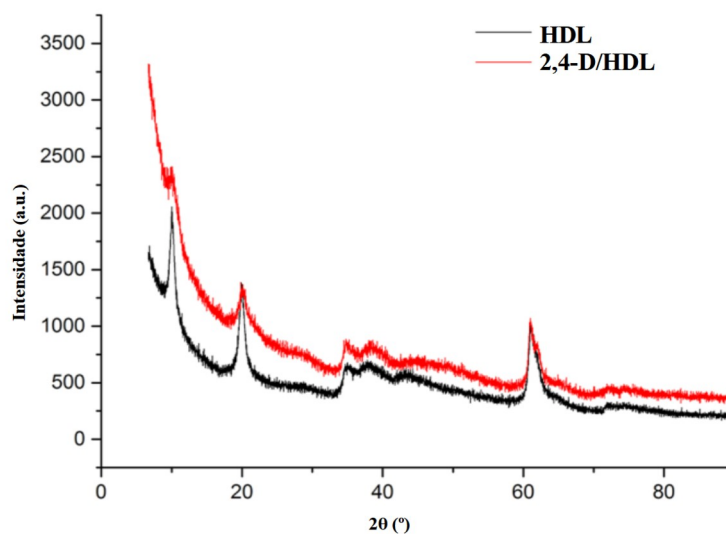
Fonte: BASHI et al., 2013.

Legenda: ZDN: Nanocompósito híbrido 2,4-D/ZLH.

Nadiminti e colaboradores (2019) estudaram a liberação controlada de 2,4-D a partir de nanocompósitos híbridos usando nitratos de Mg e Al pelo método de coprecipitação. O difratograma de raios X mostra a comparação do HDL puro e do nanohíbrido 2,4-D/HDL. O nanohíbrido apresentou picos mais largos e baixos enquanto que o HDL puro os picos são mais altos e estreitos (Figura 16).



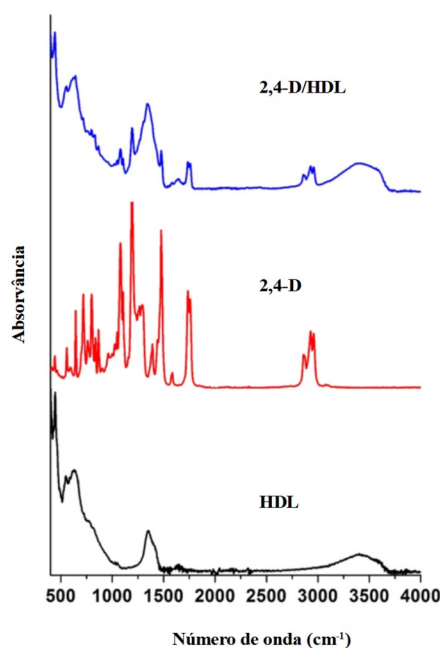
Figura 16 – Resultados da difração de raios X de um nanocompósito híbrido 2,4-D



Fonte: NADIMINTI, 2019.

Nadiminti (2019) analisou o infravermelho do HDL puro e observou quatro bandas principais em 3407, 1352, 641 e 447  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 17). Além disso, bandas fracas também foram observadas em 1643 e 447  $\text{cm}^{-1}$ . A banda em 3407  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuída à vibração de alongamento do grupo O-H e a banda fraca em 1643  $\text{cm}^{-1}$  a vibrações de flexão. A banda forte em 1352  $\text{cm}^{-1}$  representa ânions carbonato ligados simetricamente por hidrogênio, enquanto as bandas em 780, 641 e 447  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas a vibrações M-O e flexão M-O-H. Para o nanocompósito HDL/2,4-D, as bandas do HDL foram todas observadas junto com bandas adicionais em 2962, 2931 e 2865  $\text{cm}^{-1}$  que representam vibrações de estiramento -C-H e em 1744  $\text{cm}^{-1}$  que mostra um carbonil vibração de alongamento.

Figura 17 – Espectros de infravermelho do HDL baseado em Mg e Al, do 2,4-D e do compósito 2,4-D/ HDL



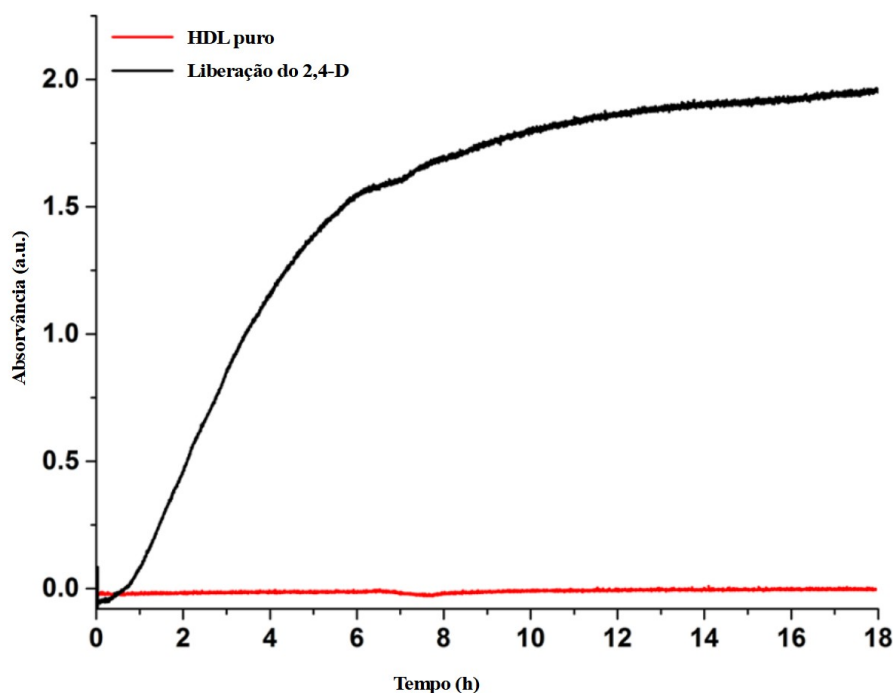
Fonte: NADIMINTI, 2019.

### 1.5.1 Liberação controlada do 2,4-D a partir dos nanocompósitos híbridos

Nadiminti e colaboradores (2019) estudaram a liberação controlada de 2,4-D a partir de nanocompósitos híbridos usando nitratos de Mg e Al. O 2,4-D foi inserido no HDL através de uma mistura junto com etanol e a solução foi agitada durante a noite e o precipitado foi lavado com etanol para remover o 2,4-D que não foi inserido dentro do HDL.

Os testes de liberação foram realizados em um período de 18 h com solução de 60 % de etanol através de uma membrana de diálise para registrar os espectros de UV-Vis a 283 nm. A Figura 18 mostra o perfil de liberação do 2,4-D do nanocompósito. Na Figura 18, é possível ver que a quantidade de 2,4-D liberada nas primeiras 6 h foi rápida e a partir daí continuou a crescer de forma suave até o tempo final de 18 h.

Figura 18 – Variação na absorvância da solução contendo o 2,4-D liberado pelo nanocompósito híbrido 2,4-D/HDL ao longo do tempo



Fonte: NADIMINTI, 2019.

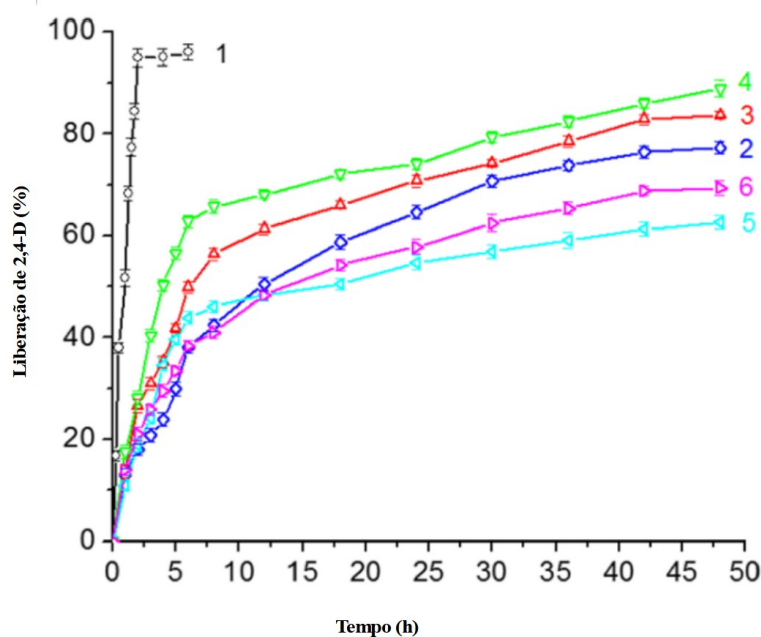
Phuong et al. (2017) estudou a liberação de 2,4-D intercalado em um HDL de Zn e Al que foi preparado por co-precipitação usando sais de Zn e Al pelo método de coprecipitação. Os testes de liberação foram realizados em solução de carbonato de sódio e solução de cloreto de sódio com agitador magnético a 28 °C. As concentrações das soluções variaram entre 0 e 10 mM.

Os resultados mostraram que a liberação do herbicida varia com a forma pela qual ele está inserido no HDL (Figura 19). Na curva 1, o 2,4-D foi fisicamente misturado com o HDL e a mistura foi suspensa por 2 h em água destilada. Observa-se que este tempo foi suficiente para completa liberação do 2,4-D. Por outro lado, as curvas da Figura 19 mostram que, quando inserido na estrutura do HDL, o 2,4-D é liberado de forma mais gradual. Quando o nanocompósito foi suspenso em solução aquosa (curva 2), nota-se a liberação gradativa do 2,4-D ao longo de 48 h, ao final das quais cerca de 75 % do herbicida foi liberado. A presença de ânions carbonato na solução aumenta a taxa de liberação do herbicida (curvas 3 e 4), já o cloreto causa dificuldade para liberação do herbicida do HDL (curvas 5 e 6).

Phuong et al. (2017) observou que existe maior afinidade entre o HDL e os ânions carbonato devido à sua capacidade de estabilizar a estrutura em camadas do HDL. A dessorção do 2,4-D do HDL é atribuída à sua substituição por íons presentes na solução. No caso do carbonato, 84-89 % do 2,4-D foram liberados. A ordem de liberação do herbicida 2,4-D do nanocompósito foi  $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{NaCl}$ .

A liberação de 2,4-D da camada intermediária do HDL aumenta à medida que aumenta a concentração dos ânions carbonato na solução (curvas 3 e 4). Isto ocorre porque quanto maior a concentração, maior o processo de troca iônica e maior a taxa de liberação observada.

Figura 19 – Liberação do 2,4-D pelo nanocompósito 2,4-D/HDL ao longo do tempo em soluções diversas e diferentes concentrações



Fonte: PHUONG et al. (2017).

Legenda: Curva 1: Mistura física 2,4-D + HDL macerado em água destilada; Curva 2: 2,4-D/HDL em água destilada; Curva 3: 2,4-D/HDL em solução de 5 mM de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; Curva 4: 2,4-D/HDL em solução de 10 mM de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; Curva 5: 2,4-D/HDL em solução de 5 mM de NaCl; Curva 6: 2,4-D/HDL em solução de 10 mM de NaCl.

Hussein e colaboradores (2009) sintetizaram um nanocompósito híbrido 2,4-D/HDL com nitratos de zinco e alumínio. Os testes de liberação foram realizados comparando a

liberação do 2,4-D em diversas soluções (cloreto, carbonato e fosfato). A quantidade de 2,4-D na solução foi medida por espectrofotometria no UV-Vis a 283,1 nm.

Os resultados de liberação máxima de 2,4-D seguiram a ordem: carbonato > fosfato > cloreto (Tabela 6). O tempo para alcançar a máxima liberação de 2,4-D foi 701 min, no caso da solução de fosfato, 3828 min, no caso da solução de carbonato e 4273 min, para a solução de cloreto.

Tabela 6 – Resultados dos testes de liberação de Hussein (2009)

Solução 0,05M	Liberação máxima (%)	Tempo de liberação máximo (min)
Cl <sup>-</sup>	25	4273
CO <sub>3</sub>	99	3828
PO <sub>4</sub>	93	701

Fonte: HUSSEIN, 2009.

No estudo de Hussein et al. (2009) os dados da liberação de 2,4-D do composto nanohíbrido mostraram que a mesma seguiu uma cinética de pseudo-segunda ordem.

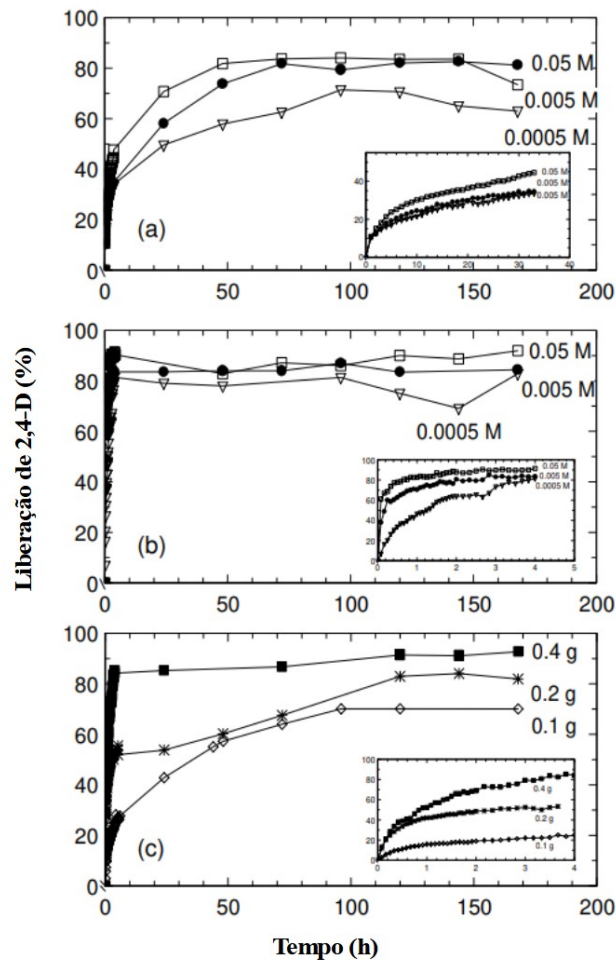
Hussein et al. (2005) realizou teste de liberação controlada com nanocompósitos híbridos de 2,4-D/HDL sintetizados com nitratos de zinco e alumínio. Os testes de liberação foram realizados usando soluções de carbonato e cloreto de sódio (0,5; 0,005; 0,0005 M). A quantidade de 2,4-D liberada para a solução foi medida por espectrofotometria no UV-Vis.

A Figura 20 mostra o resultado dos testes de liberação do 2,4-D. No teste realizado com carbonato de sódio (b), o equilíbrio é alcançado de forma mais rápida, em comparação com a liberação em solução de cloreto (a) e água (c). A quantidade de 2,4-D liberada aumenta com o aumento da concentração salina na solução. No caso da água, quanto maior a concentração do nanohíbrido 2,4-D/HDL, maior foi a troca iônica entre o 2,4-D e o ânion carbonato gerado devido ao dióxido de carbono dissolvido na água destilada.

A quantidade acumulada de 2,4-D em solução ao final de 100 h de experimento foi Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> > água > NaCl.

Quando íons carbonato são incorporados no espaço interlamelar do HDL substituindo o 2,4-D que vai para a solução, o espaçamento basal do HDL diminui. No início do experimento, o processo de troca iônica é rápido; em seguida, observa-se um fenômeno no qual coexistem dois espaçamentos basais (um maior e outro menor) no mesmo cristal, criando uma barreira para a liberação do 2,4-D. Em função disso, a quantidade liberada de 2,4-D torna-se mais lenta.

Figura 20 – Perfil de liberação controlada do 2,4-D a partir do 2,4-D/HDL em diversas soluções com diferentes concentrações



Fonte: HUSSEIN, 2005.

Legenda: (a) NaCl; (b) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e (c) água destilada.

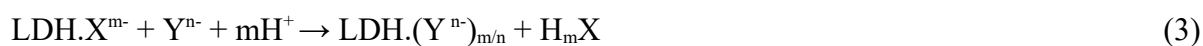
Nos trabalhos revisados anteriormente (HUSSEIN et al., 2005; PHUONG et al., 2017), os autores supuseram que o processo de liberação do 2,4-D do composto híbrido ocorre em duas fases: a primeira fase ocorre rapidamente devido a troca iônica entre o 2,4-D que foi adsorvido na superfície externa do HDL e os ânions carbonato. A segunda fase ocorre mais lentamente e corresponde à liberação de 2,4-D das camadas intermediárias do HDL. As etapas cinéticas que ocorrem são: (i) a difusão do 2,4-D da região interna para a superfície do HDL e (ii) a reação de troca aniônica entre o 2,4-D e os ânions OH<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e Cl<sup>-</sup> presentes na solução. Após a troca inicial entre os maiores ânions 2,4-D da camada externa do HDL e os menores ânions OH<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e Cl<sup>-</sup> na solução, o HDL recupera sua estrutura em camadas com

menor distância na interlamela (7,6 Å), obstruindo a difusão interna do 2,4-D para a região externa. Conseqüentemente, o processo de liberação se torna mais sustentado após a liberação rápida inicial (PHUONG et al., 2017).

Em geral, o ânion a ser trocado pode ser intercalado de duas maneiras possíveis conforme descrito pelas Equações 1 e 2 abaixo (MISHRA et al., 2018).



ou



Legenda:  $\text{Y}^{n-}$  seria o ânion 2,4-D a ser intercalado.

## 2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este capítulo é dividido em três partes. (1) Extração do 2,4-D do agrotóxico comercial; (2) Síntese dos nanocompósitos híbridos do tipo 2,4-D/HDL; (3) Caracterização e testes de liberação do 2,4-D pelo nanocompósito.

Todos os reagentes utilizados durante as sínteses possuíam grau de pureza analítica e foram usados sem purificação prévia. A água utilizada nos experimentos foi a água destilada e deionizada.

### 2.1 Extração do 2,4-D do agrotóxico comercial

O 2,4-D foi extraído do herbicida comercial da DMA 806 BR da Dow, que contém uma quantidade equivalente do 2,4-D na forma ácida na concentração de 670 g/L (67,0 % m/v). Os reagentes utilizados na extração do 2,4-D foram  $\text{H}_2\text{SO}_4$  97 % P.A. (Isofar) e  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (diclorometano) da Vetec Química Fina. O procedimento de extração foi adaptado daquele apresentado por Sánchez-Brunete et al. (1994).

Em um funil de separação, foram pipetados 2 mL de água deionizada e 2 mL do herbicida comercial. Em seguida, foram adicionados 2 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sendo observada a formação de um precipitado. Em seguida, foram adicionados 10 mL de diclorometano (Figura 21). Após a completa separação das duas fases, a orgânica (diclorometano), que ficava na parte inferior, e aquosa, localizada na parte superior do funil, a fase orgânica era coletada em um frasco de 50 mL. A adição de diclorometano foi repetida até que o volume de fase orgânica atingisse 50 mL.

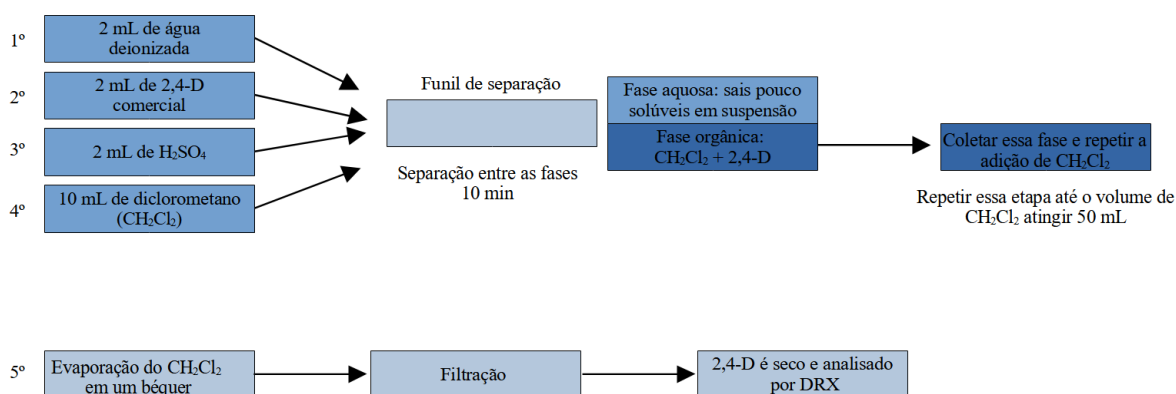
Após isso, o diclorometano presente na fase orgânica era evaporado em um béquer para redução do volume e, em seguida, a suspensão de 2,4-D em diclorometano era filtrada em papel de filtração rápida e o sólido colocado para secar sobre um vidro de relógio. A pureza do 2,4-D extraído foi verificada medindo-se o ponto de fusão do sólido obtido e comparando-se com o valor tabelado para o 2,4-D puro.



Foi utilizado um determinador de ponto de fusão manual da marca HMPF-II no qual a amostra é posta em um capilar e inserida dentro do equipamento. Um termômetro graduado de 200 °C deve ser colocado no aparelho. A amostra é aquecida aos poucos através de um botão de controle de aquecimento que aumenta gradualmente, e ao mesmo tempo observa-se a amostra através do visor e lupa de aumento. Quando a amostra chega na iminência de se fundir observa-se rapidamente a temperatura no termômetro e anota-se esse valor.

O valor encontrado para o ponto de fusão dos sólidos purificados situou-se na faixa de 134 a 137 °C, que é aquela encontrada na literatura para o herbicida 2,4-D. O infravermelho também foi realizado para verificar a pureza das amostras.

Figura 21 - Fluxograma da etapa de extração do 2,4-D comercial



Fonte: A autora, 2023.

## 2.2 Síntese dos nanocompósitos híbridos do tipo 2,4-D/HDL

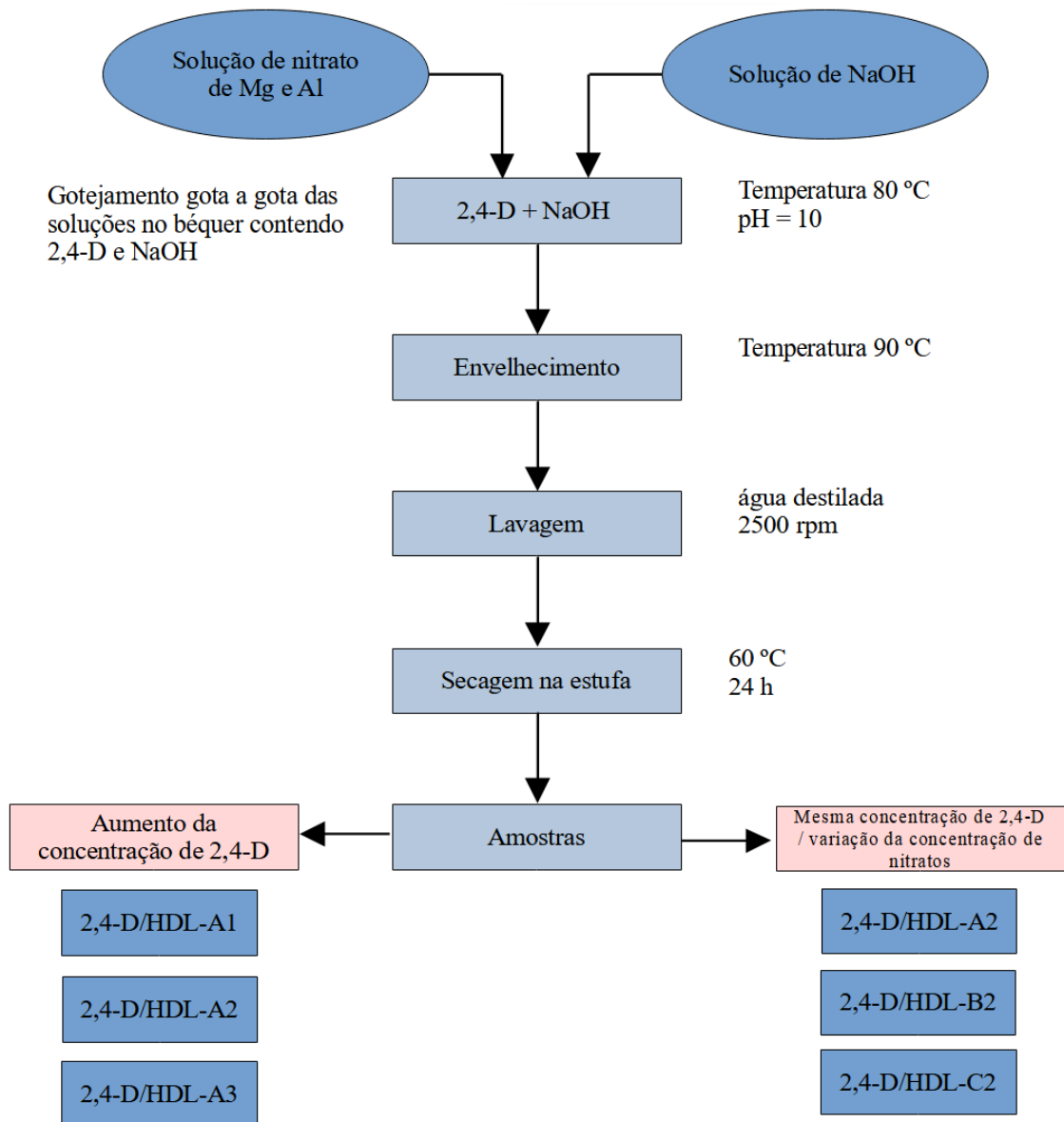
Os reagentes utilizados na síntese do nanohíbrido 2,4-D/HDL foram:  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Vetec Química Fina),  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Vetec Química Fina) e NaOH p.a. em micropérolas (Labitech). No teste variando-se a concentração de 2,4-D, utilizou-se 0,125, 0,250 e 0,5 mol /L de 2,4-D e 0,05 mol /L de nitrato de magnésio e 0,025 mol /L de nitrato de alumínio (Tabela 7). No teste mantendo-se a concentração de 2,4-D constante, utilizou-se 0,250 mol /L de 2,4-D e variadas concentrações de nitratos de magnésio e de alumínio Tabela 8.

As amostras do nanocompósito 2,4-D/HDL foram preparadas por síntese direta através do método de coprecipitação a partir da adaptação da metodologia proposta por Cardoso (2006). 100 mL de uma solução dos nitratos de magnésio e de alumínio foram adicionados por gotejamento a uma solução contendo 200 mL de hidróxido de sódio e o 2,4-D dissolvido. O pH foi mantido constante em aproximadamente 10. Em outra bureta, há o gotejamento de uma solução de NaOH.

As soluções foram gotejadas simultaneamente para a precipitação e a formação do nanohíbrido 2,4-D/HDL e para manter o pH sempre constante. Além disso, a temperatura foi mantida em 80 °C e a suspensão foi continuamente agitada para promover a formação homogênea dos cristais. A razão molar Mg/Al foi mantida igual a 0,34 em todas as sínteses. Na Figura 22 é apresentado um fluxograma esquemático da síntese.

Durante a adição dos nitratos e do hidróxido de sódio, a mistura foi agitada continuamente sob aquecimento a 80 °C. O sólido formado foi envelhecido a 90 °C por 24 h e em seguida foi lavado com aproximadamente 600 mL de água destilada. Logo depois o sólido foi seco por 24 h a 60 °C. Foram sintetizadas um grupo de amostras com diferentes quantidades do 2,4-D e outro grupo de amostras com mesma quantidade de 2,4-D e diferentes quantidades de nitratos.

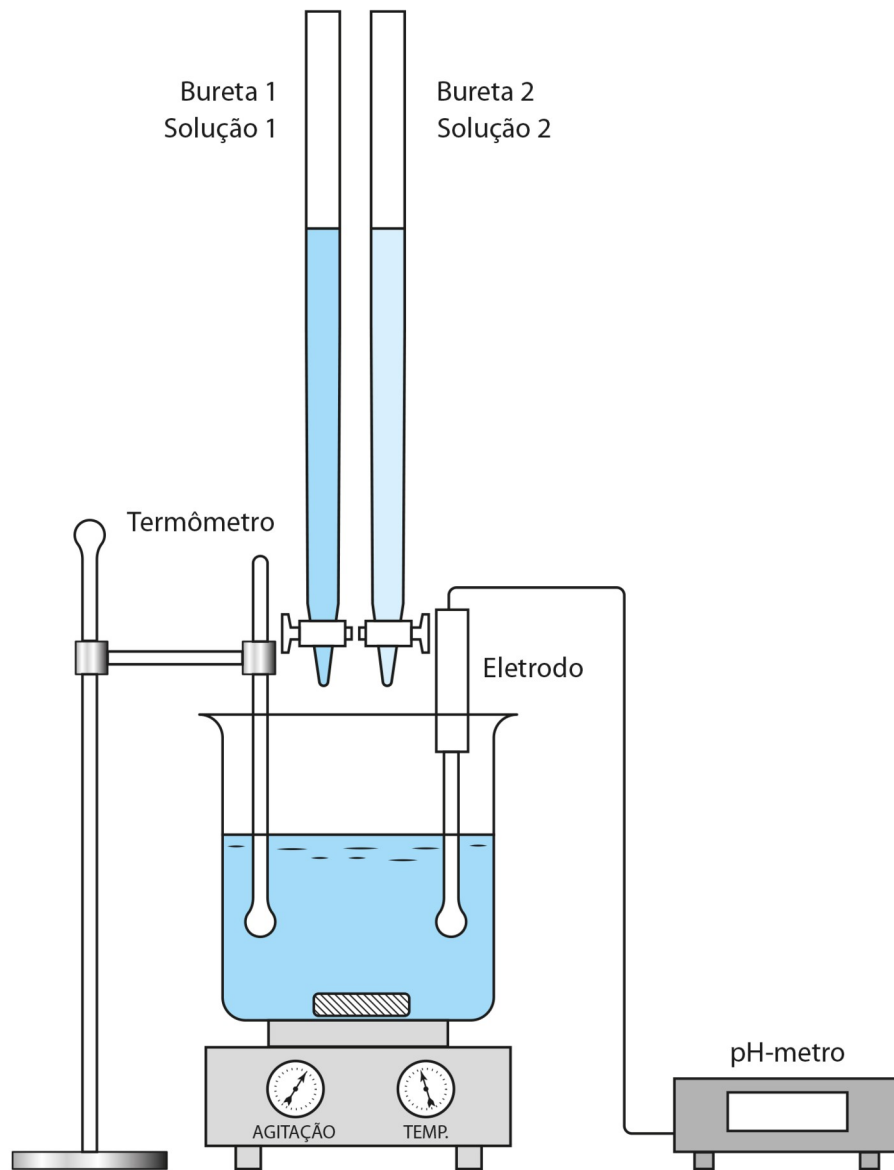
Figura 22 – Fluxograma das principais etapas de síntese das amostras



Fonte: A autora, 2023.

A Figura 23 mostra um esquema da síntese dos nanocompósitos com 2,4-D. Na bureta 1 está uma solução de hidróxido de sódio e na bureta 2 as soluções de nitrato de magnésio e alumínio. No béquer estão o 2,4-D dissolvido e a solução de hidróxido de sódio. Em todo o processo de precipitação, o pH e a temperatura foram mantidos constantes.

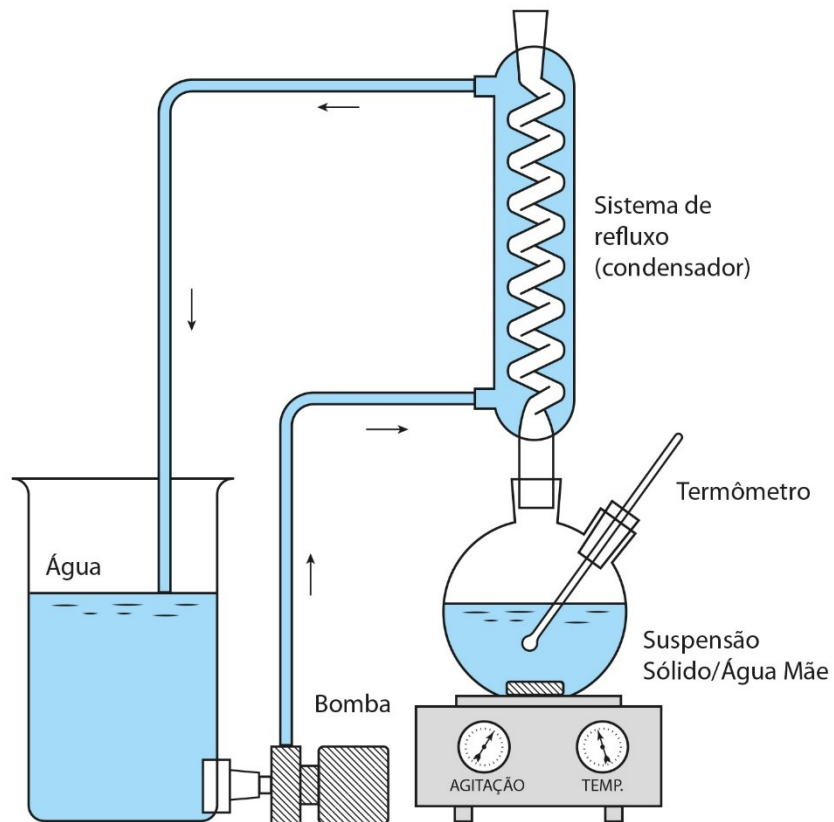
Figura 23 – Síntese de HDL. A bureta 1 contém solução de Hidróxido de Sódio e a bureta 2 contém solução de Nitrato de Magnésio e Alumínio



Fonte: CARDOSO, 2022 (Adaptado).

A Figura 24 mostra um esquema do processo de envelhecimento dos HDLs.

Figura 24 – Processo de envelhecimento do nanocompósito com controle de temperatura e agitação constante



Fonte: CARDOSO et al., 2002 (Adaptado).

As amostras foram codificadas como 2,4-D/HDL-XY onde X indica a concentração dos nitratos (A, B e C) e Y a concentração de 2,4-D nas amostras (1, 2 e 3).

As Tabelas 7 e 8 apresentam as condições de síntese das amostras.

Tabela 7 – Condições de síntese das amostras com diferentes concentrações do 2,4-D.

Amostra	Concentração dos reagentes (mol. L <sup>-1</sup> )				x <sup>(a)</sup>	Mg/Al	R <sup>(b)</sup>
	1)						
	Mg	Al	NaOH	2,4-D			
2,4-D/HDL-							
A1	0,05	0,025	1,0	0,125	0,34	2,0	1,7
2,4-D/HDL-							
A2	0,05	0,025	1,0	0,250	0,34	2,0	3,4
2,4-D/HDL-							
A3	0,05	0,025	1,0	0,500	0,34	2,0	6,8
HDL				-	0,34	2,0	-

Legenda: (a) Razão molar  $x = M^{3+}/[M^{2+}+M^{3+}]$ ; (b) Razão molar  $R = 2,4-D/[Mg+Al]$ .

Fonte: A autora, 2023.

Tabela 8 – Condições de síntese das amostras com diferente concentração dos cátions metálicos.

Amostra	Quantidade dos reagentes (mol. L <sup>-1</sup> )				x <sup>(a)</sup>	Mg/Al	R <sup>(b)</sup>
	Mg	Al	NaOH	2,4-D			
2,4-D/HDL-							
A2	0,05	0,025	1,0	0,250	0,34	2,0	3,4
2,4-D/HDL-							
B2	0,10	0,050	2,0	0,250	0,34	2,0	1,7
2,4-D/HDL-							
C2	0,15	0,075	3,0	0,250	0,34	2,0	1,1

Legenda: (a) e (b) idem Tabela 6.

Fonte: A autora, 2023.

### 2.3 Caracterização físico-química

Para confirmar a formação dos nanohíbridos 2,4-D/HDL e para determinar suas propriedades estruturais, físicas e químicas ensaios de caracterização foram necessários. Métodos analíticos tais como Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Termogravimétrica (ATG) e a sua derivada (DTG) foram usadas.

### 2.3.1 Difração de raios X (DRX)

A difratometria de raios X é uma técnica usada para estudar a cristalinidade e identificar as fases cristalinas presentes em um sólido. No caso dos HDLs, os difratogramas obtidos permitem também determinar o espaçamento interlamelar e a espessura de uma camada (JIJOE et al., 2021).

No caso da síntese de sólidos cristalinos, quando os cristais são formados de forma livre e sem defeitos, sua estrutura pode ser determinada com precisão através do DRX. Em nanocompósitos mal sintetizados as linhas de difração se apresentam de formas largas e assimétricas (CAVANI et al., 1991).

A difração da radiação X em ângulos específicos ao atingir a estrutura cristalina, produz padrões distintos que são analisados para determinar a posição e natureza dos átomos no material. No presente trabalho, as amostras foram caracterizadas por DRX num difratômetro da Panalytical X'Pert PRO MPD (Multi-Purpose Diffractometer) com radiação  $\text{CuK}\alpha$  (45 kV e 40 mA), taxa de escaneamento de  $5^\circ \text{ min}^{-1}$  e ângulo Bragg na faixa entre  $1,7 - 45^\circ$ . As análises foram realizadas no Laboratório de Raios X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF).

### 2.3.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier é amplamente utilizada para acompanhar a alteração das bandas de vibração após intercalação e/ou tratamento térmico de um HDL (FORANO et al., 2006). Embora os espectros de infravermelho não sejam uma ferramenta de diagnóstico para HDLs, eles podem ser usados para identificar a presença de diferentes ânions no espaço interlamelar. Além disso, informações sobre os tipos de ligações formadas pelos ânions e sobre suas orientações também podem ser obtidas (CAVANI et al., 1991).

A técnica baseia-se na absorção da radiação infravermelha por moléculas em fase sólida, líquida ou gasosa, produzindo um espectro que é característico de cada molécula

presente. No presente trabalho, os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrômetro FTIR da Perkin Elmer, modelo Spectrum 100, com 64 varreduras e faixa de número de onda de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . As análises foram realizadas no Laboratório de Cinética e Catálise (LCC), do Instituto de Química da UERJ.

### 2.3.3 Análise Termogravimétrica (ATG e DTG)

O comportamento térmico dos HDLs é geralmente caracterizado por duas transições: (i) A primeira, endotérmica, corresponde à perda de água na intercamada, sem colapso da estrutura; esta etapa é reversível. (ii) A segunda, também endotérmica, é observada em temperatura mais alta, e deve-se à perda de grupos hidroxila da camada com estrutura tipo brucita, bem como dos ânions interlamelares. Estas duas transições dependem quantitativa e qualitativamente de muitos fatores, tais como: razão  $M^{2+}/M^{3+}$ , tipo de ânions, tratamento em baixa temperatura (hidratação, secagem etc). Para HDLs contendo alumínio, a primeira transição varia de 97-297 °C e a segunda de 347-477 °C (CAVANI et al., 1991).

As análises termogravimétricas foram obtidas por meio de equipamento SDT Q600 V20.9 Build 20, colocando-se a amostra em cadinho de alumina. A faixa de aquecimento utilizada foi desde temperatura ambiente até 600 °C, com velocidade de aquecimento de 10°C por minuto e atmosfera de  $\text{N}_2$ , corrente de 30 mL / min. As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais para Engenharia Química (LabMEQ), do Instituto de Química da UERJ.

### 2.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para visualizar e analisar as características morfológicas dos materiais produzidos, realizou-se a sua análise morfológica através das imagens de microscopia eletrônica de varredura.



As análises de MEV foram conduzidas num microscópio eletrônico com canhão por emissão de campo (FEG - Field Emission Gun) da Jeol, modelo JSM-7100F. As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Nanofabricação e Caracterização de Materiais da UERJ (NANOFAB).

## 2.4 Testes de liberação do 2,4-D

Para o sistema de liberação controlada foram feitos testes com solução de carbonato de sódio 0,05 mol/L, seguindo-se o procedimento de Hussein et al. (2009). Para fins de comparação, também foi utilizada a água como meio de liberação controlada. Os testes foram realizados utilizando-se uma mesa incubadora (Shaker) com agitação orbital e temperatura ambiente (Tecnal, modelo TE 420) do Laboratório de Bioprocessos do Instituto de Química da UERJ.

Num procedimento típico, cerca de 5 mg do nanohíbrido (2,4-D + HT) preparado anteriormente foram pesados e colocados dentro de um erlenmeyer contendo 25 mL de solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,05 mol/L. Foram preparados tantos erlenmeyers quanto necessários para acompanhar a liberação ao longo do tempo desejado. Os erlenmeyers foram posicionados na mesa agitadora e a velocidade de agitação foi ajustada em 185 rpm. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente em triplicata. Foi utilizado 1 erlemmeyer por tempo e por amostra, de forma que o volume seja sempre o mesmo. A cada tempo definido um erlenmeyer era retirado e, com auxílio de uma seringa de 5 mL foi retirada uma alíquota de 5 mL. A alíquota era transferida para uma cubeta de quartzo com espessura 10 mm passando através de um filtro milipore de 0,45  $\mu\text{m}$  e em seguida é feita a análise de UV-vis com comprimento de onda de 283 nm.

A espectrometria de absorção molecular no UV-Vis foi usada determinar a concentração de 2,4-D que foi liberado da formulação do nanocompósito 2,4-D/HDL. A concentração de 2,4-D liberado foi determinada através da relação entre a absorvância da radiação UV-Vis e a concentração, que obedece à Lei de Lambert-Beer (Equação 4), com auxílio de uma curva de calibração previamente determinada para o comprimento de onda de 283 nm (NOGUEIRA et al., 2022).

$$A = \epsilon bc \quad (4)$$

Onde A é a absorvância,  $\epsilon$  é a absorvidade molar do analito, b é a espessura da célula que contem a amostra (caminho óptico) e c é concentração molar do analito.

As análises foram realizadas em um espectrômetro de absorção molecular no UV-Vis da Agilent, modelo Cary 60.

A seguir são mostradas as condições experimentais empregadas nos testes de liberação realizados (Tabela 9), variando-se o tempo e a solução na qual o nanocompósito é liberado.

Tabela 9 – Parâmetros usados nos testes de liberação do 2,4-D

Condição experimental	Amostra	Tempo (h)	Solução
1	2,4-D/HDL-A2 2,4-D/HDL-B2 2,4-D/HDL-C2	2	H <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
2	2,4-D/HDL-C2	1	H <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
3	2,4-D/HDL-C2	0 a 8	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

Fonte: A autora, 2023.

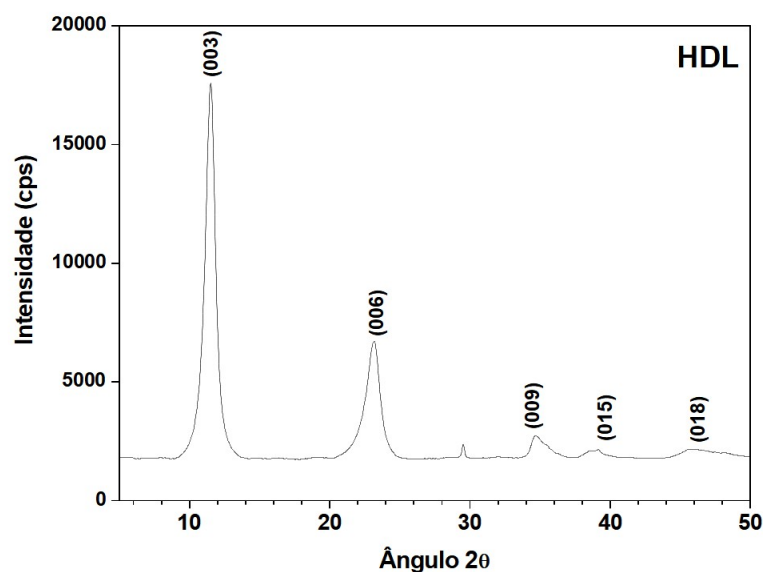
## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Caracterização físico-química das amostras

#### 3.1.1 Difração de raios X

A Figura 25 mostra o difratograma de raios X do HDL puro sintetizado como material de referência no presente trabalho. Os picos agudos e simétricos em ângulos baixos e alguns picos assimétricos em ângulos mais altos são característicos de argilominerais com estrutura em camadas do tipo HDL (CAVANI et al., 1991; MIYATA et al., 1975). Os planos de difração (003), (006) e (009) indicam que o material sintetizado apresenta simetria romboédrica. O pico mais intenso, correspondente ao plano (003), tem associada uma distância interplanar  $d_{003} = 7,67 \text{ \AA}$ , o que está de acordo com os registros da literatura para Mg/Al-HDL (Tabela 7), característicos do HDL. Este valor corresponde a soma da espessura da lamela e da altura da região interlamelar, podendo variar entre 7,6 e 7,8  $\text{\AA}$ , dependendo do grau de hidratação do material (RODRIGUES et al., 2007).

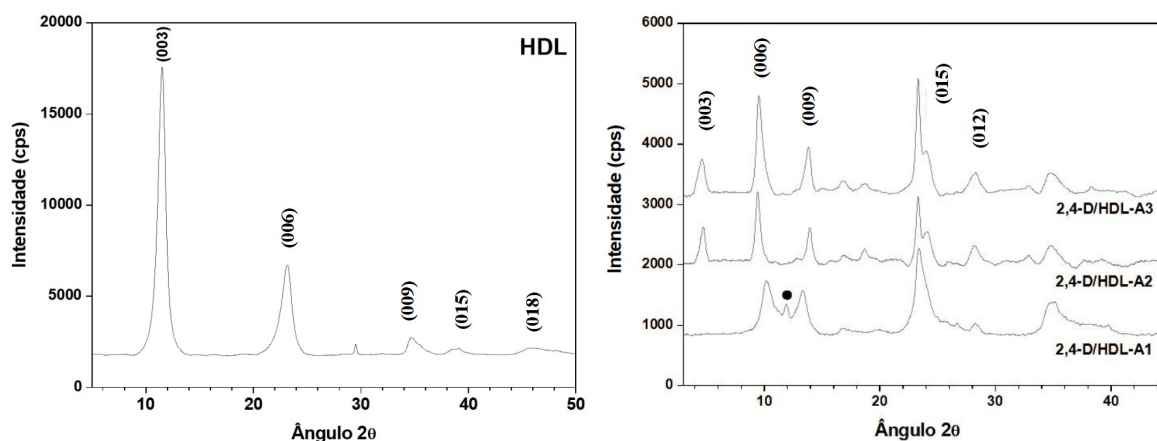
Figura 25 – Difratograma de raios X do HDL puro



Fonte: A autora, 2023.

Na Figura 26 são apresentados os difratogramas de raios X dos nanocompósitos preparados empregando-se diferentes concentrações do 2,4-D. Pode-se verificar que as amostras 2,4-D/HDL-A2 e 2,4-D/HDL-A3 apresentam um deslocamento do pico correspondente ao plano (003) para ângulos menores que  $10^\circ$ ; além disso, a intensidade deste pico foi fortemente diminuída quando comparada com o HDL puro. No caso da amostra 2,4-D/HDL-A1, não foi observado um deslocamento pronunciado do pico referente ao plano (003) para ângulos menores, uma vez que ele é observado em torno de  $2\theta = 10^\circ$ . O plano (003) não foi observado nessa amostra. Nesse caso, observa-se a presença de fase diferente do HDL, a qual se encontra assinalada com o símbolo (●) no difratograma. Aparentemente a fase Mg/Al-HDL parece não ter se formado.

Figura 26 – Difratograma de raios X das amostras sintetizadas variando-se a concentração de 2,4-D

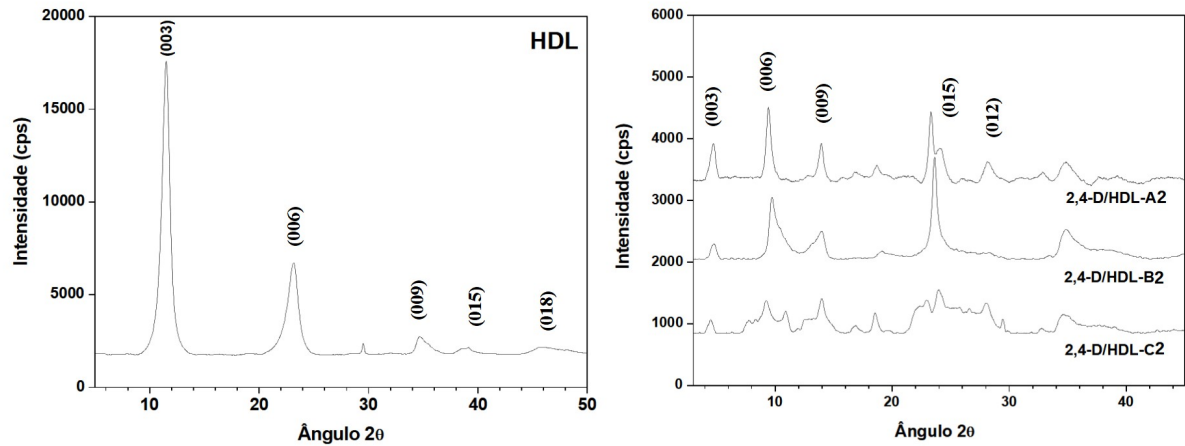


Fonte: A autora, 2023.

Na Figura 27 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras preparadas empregando-se a mesma concentração de 2,4-D, mas diferentes concentrações dos sais metálicos. Pode ser observado nos difratogramas um deslocamento dos principais picos da fase cristalina correspondente ao HDL para ângulos menores. Picos de outras fases consideradas como impurezas também foram encontrados em todas as amostras. A intensidade do pico (003) foi fortemente diminuída quando comparada com a do HDL puro.

Com o aumento da concentração dos sais houve uma perda da pureza e da cristalinidade da fase do nanocompósito híbrido. A amostra 2,4-D/HDL-B2 apresentou menos picos de fases associadas a impurezas.

Figura 27 – Difratoograma de raios X das amostras sintetizadas com mesma concentração de 2,4-D e diferentes teores de sais



Fonte: A autora, 2023.

Para o cálculo do espaçamento basal das amostras foi utilizada a Equação de Bragg que utiliza como parâmetros os valores referentes ao pico 003. A Equação de Bragg é definida como (Equação 4):

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta)} \quad (5)$$

Onde  $d_{hkl}$  corresponde ao espaçamento basal,  $\lambda$  ao comprimento de onda da radiação eletromagnética igual a 1,54 e  $\theta$  ao ângulo de difração.

A Tabela 10 apresenta os valores encontrados para a distância interplanar ( $d_{003}$ ) correspondente ao plano de difração que corresponde ao espaçamento basal (003). No HDL puro, o valor de  $d_{003}$  foi igual a 7,67 Å, enquanto que nas amostras de nanocompósitos esse valor aumentou. Isso poderia ser atribuído, a princípio, à presença do 2,4-D no espaço interlamelar do HDL.

Pavlovic e colaboradores (2005) encontraram um valor de 7,8 Å para um HDL com o ânion carbonato na camada intermediária e um valor de 8,0 Å para um nanocompósito com 2,4-D na interlamela. Como o tamanho de 2,4-D é 8,9 Å, pode-se deduzir que o 2,4-D está orientado numa posição horizontal na interlamela da HDL. Chao et al. (2008) obteve um valor de 8,9 Å para uma HDL pura e que aumentou para 19,0 Å ao interagir com o 2,4-D em uma síntese com razão molar Al/(Al+Mg) igual a 0,34.

No presente trabalho, quanto maior a concentração de 2,4-D na amostra, maior o espaçamento basal encontrado, chegando a 19,4 Å para a amostra 2,4-D/HDL-A3 na qual a concentração de 2,4-D usada foi de 0,5 mol/L e razão molar Al/(Al+Mg)  $x = 0,34$ . Estudos anteriores sobre a intercalação de 2,4-D em vários sistemas HDL mostraram um espaçamento basal levemente diferente, pois o valor relatado depende muito dos parâmetros usados para a síntese (CHAO et al., 2008; PAVLOVIC et al., 2005).

Tabela 10 – Valores do espaçamento basal dos nanocompósitos 2,4-D/HDL sintetizados no presente trabalho

Amostra	$d_{003}$ , Å	Amostra	$d_{003}$ , Å
HDL	7,67		
2,4-D/HDL-A1	n.i.	2,4-D/HDL-A2	18,5
2,4-D/HDL-A2	18,5	2,4-D/HDL-B2	18,5
2,4-D/HDL-A3	19,4	2,4-D/HDL-C2	19,6

Legenda: n.i. – não identificado.

Fonte: A autora, 2023.

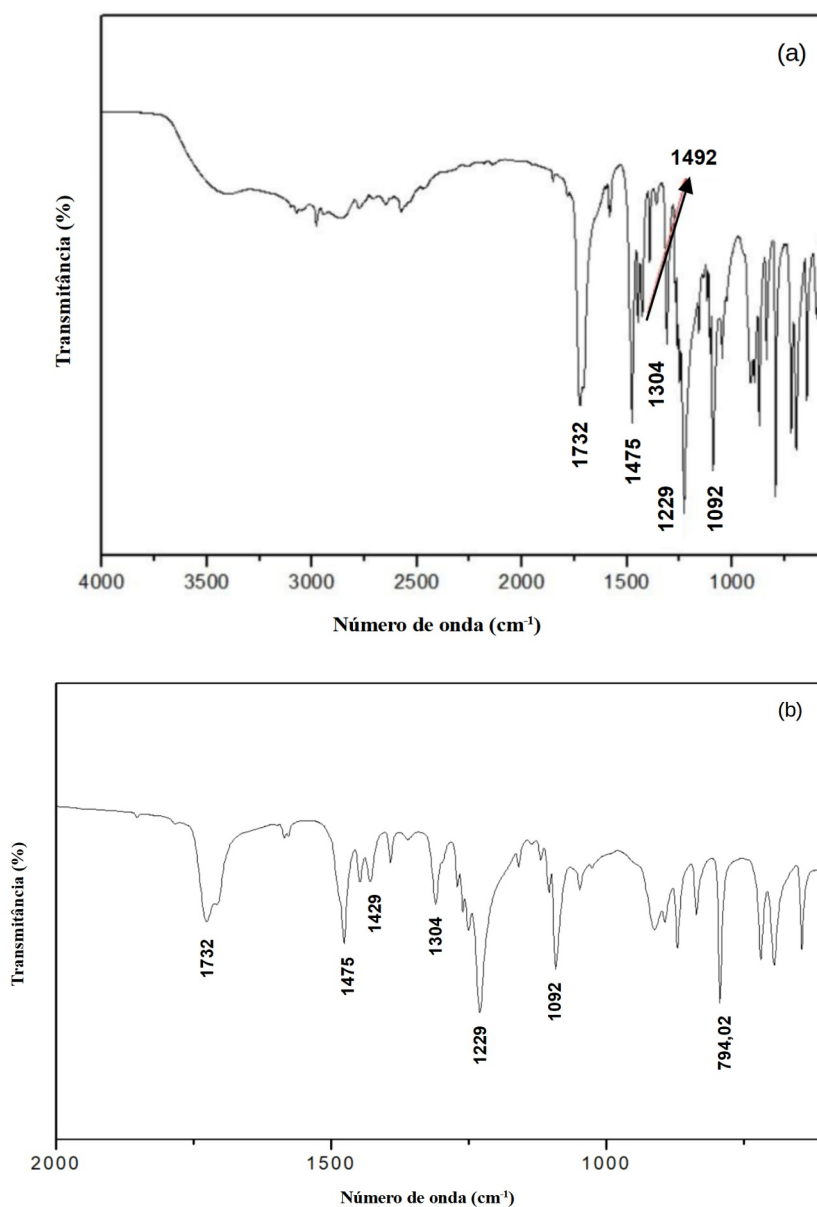
Considerando-se a espessura da camada com estrutura tipo brucita como igual a 4,8 Å e sendo o tamanho do ânion do 2,4-D igual a 8,9 Å (PAVLOVIC et al., 2005), é possível afirmar que, com exceção da amostra 2,4-D/HDL-A1, há evidências que nas amostras as moléculas do 2,4-D foram intercaladas de forma bilamelar, ou seja, existem duas camadas de moléculas do 2,4-D arranjadas na posição vertical (LAKRAIMI et al., 2000). As diferenças nos valores de “ $d(003)$ ” entre as amostras podem ser atribuídas a um grau diferente de cristalinidade ou empacotamento.

### 3.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A Figura 28 mostra o espectro de infravermelho do 2,4-D puro onde aparecem 6 picos característicos deste composto. Os picos são observados a 1732, 1475, 1429, 1304, 1229 e 1092  $\text{cm}^{-1}$ . A banda em 1732  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a vibração de estiramento do grupo C=O de ácido carboxílico. A ligação de O-H altamente dissociada produz uma banda larga entre 2400-3500  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas em 1475 e 1429  $\text{cm}^{-1}$  correspondem à vibração das ligações duplas C=C

do anel aromático. A estreita banda em  $1304\text{ cm}^{-1}$  corresponde às vibrações do grupo éter Ar-O-R (Ar: Aromático; R: Grupo Alquil). A intensa banda estreita em  $1229\text{ cm}^{-1}$  corresponde às vibrações de estiramento da ligação C-O-C do grupo éter. Uma banda entre  $600$  a  $800\text{ cm}^{-1}$  corresponde à vibração de estiramento da ligação C-Cl.

Figura 28 – Espectro na região do infravermelho do 2,4-D puro. (a) Espectro na faixa de  $4000$  a  $500\text{ cm}^{-1}$ . (b) Espectro na faixa de  $2000$  a  $600\text{ cm}^{-1}$



Fonte: A autora, 2023.

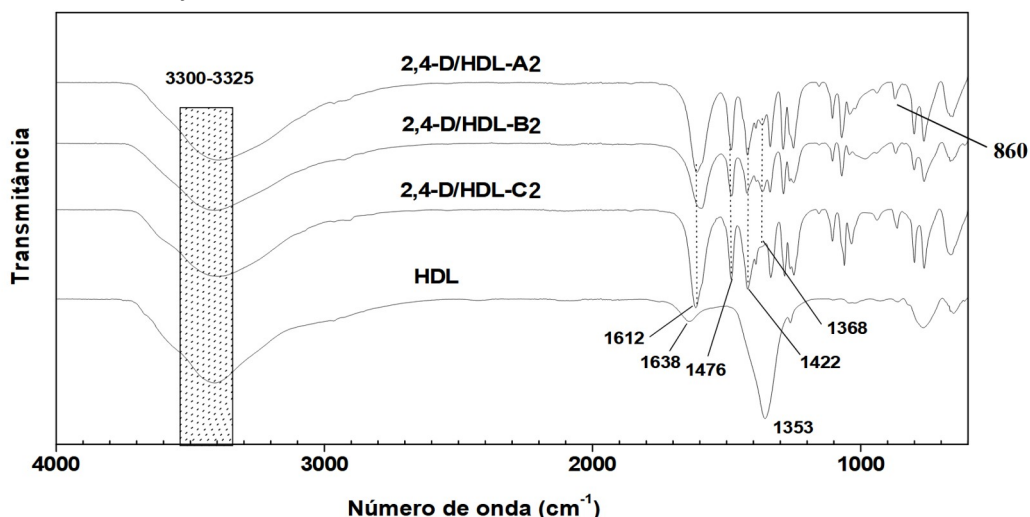
A Figura 29 apresenta os espectros de infravermelho dos nanocompósitos híbridos sintetizados com variação da concentração do 2,4-D no gel de síntese juntamente com o

espectro do HDL puro. Os espectros de infravermelho do HDL puro e dos materiais nanohíbridos apresentaram uma banda larga em 3380-3325  $\text{cm}^{-1}$  atribuída às vibrações  $\nu_{\text{O-H}}$  dos grupos da hidroxila livres. O ombro em torno de 3000  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuído à ligação de hidrogênio entre  $\text{H}_2\text{O}$  e dos ânions presentes na interlamela (PAVLOVIC et al., 2005).

Os materiais nanohíbridos (2,4-D/HDL) apresentaram bandas correspondentes às vibrações C=C do anel aromático presente no herbicida (1476  $\text{cm}^{-1}$  e 1422  $\text{cm}^{-1}$ ) (CAVANI et al., 1991; LAKRAIMI et al., 2000). As bandas em 1476 e 1422 aumentam com o aumento da concentração do herbicida.

Nestas amostras também foi observado o desaparecimento das bandas em 1638 e 1353  $\text{cm}^{-1}$  e o aparecimento de novas bandas em 1612 e 1368  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas à vibração de estiramento C=O do ânion carboxilato, confirmando a presença de 2,4-D na forma aniônica na interlamela dos HDLs (HERMOSIN et al., 2006). A banda em 1612  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao íon carboxilato e se sobrepõe com a vibração de deformação das moléculas de água na região interlamelar (HUSSEIN et al., 2009). A intensidade da banda aumenta com o aumento da concentração do herbicida (LEGROURI et al., 2005). O desaparecimento das bandas em 1732 e 1229  $\text{cm}^{-1}$  da Figura 28 também foi observado.

Figura 29 – Espectros na região do infravermelho das amostras sintetizadas empregando-se diferentes concentrações do 2,4-D



Fonte: A autora, 2023.

Bandas de estiramento C-O-C assimétricas e simétricas do herbicida podem aparecer em 1285 e 1069  $\text{cm}^{-1}$ . Uma banda em 860  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída à vibração de estiramento da ligação C-Cl (CARDOSO et al., 2006). Hussein et al. (2009) encontrou valores de 1286 e

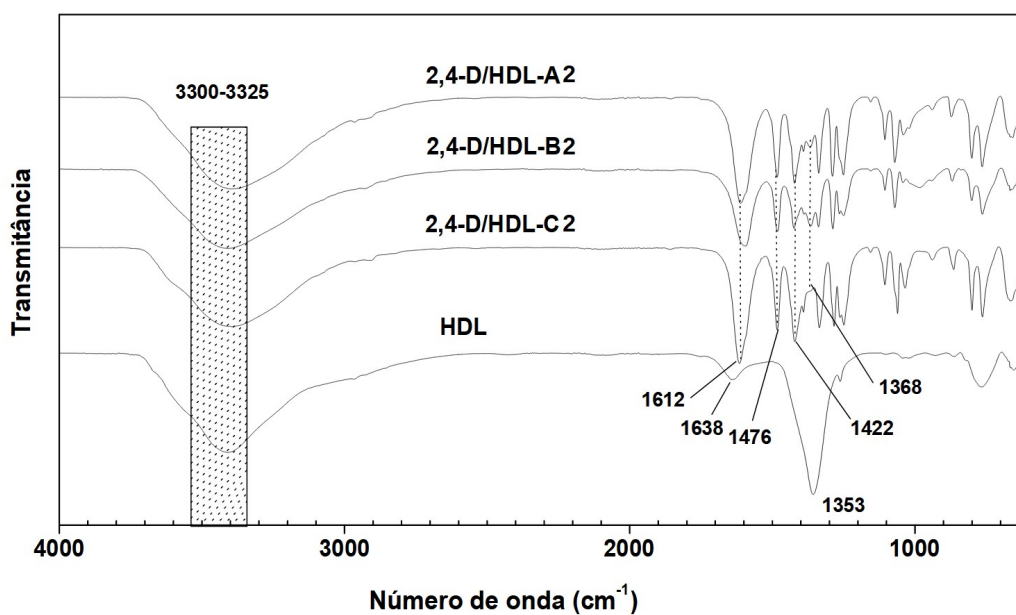


1068  $\text{cm}^{-1}$  para vibrações simétricas e assimétricas do C-O-C, respectivamente, e o valor de 868  $\text{cm}^{-1}$  para a vibração C-Cl presente no herbicida.

A Figura 30 apresenta os espectros das amostras sintetizadas com variação na concentração dos sais metálicos. Em geral foram encontradas as mesmas bandas que nas amostras preparadas com diferente concentração do 2,4-D. A banda em 1612  $\text{cm}^{-1}$  é forte e intensa em todos os nanohíbridos. As bandas que desaparecem e as bandas que aparecem no nanohíbrido 2,4-D/HDL são devidas à ligação C=O do ânion carboxilato e ocorre segundo a reação mostrada na Equação (5) em que ânions 2,4-D<sup>-</sup> são produzidos:



Figura 30 – Espectros na região do infravermelho das amostras sintetizadas com diferentes concentrações dos sais metálicos

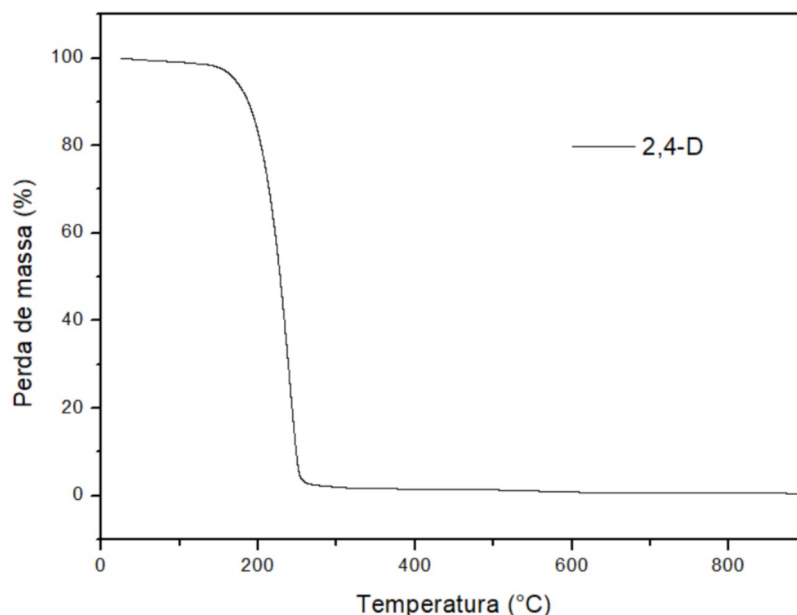


Fonte: A autora, 2023.

### 3.1.3 Análise Termogravimétrica (ATG/DTG)

A Figura 31 apresenta o resultado de TG/DTG do 2,4-D puro e a Figura 32 apresenta os resultados de TG/DTG das amostras preparadas empregando-se diferentes concentrações do 2,4-D. A amostra 2,4-D/HDL-A1 apresenta perfil similar ao do 2,4-D puro, com uma única perda de massa importante entre 150 e 250 °C que pode ser atribuída à decomposição do composto orgânico. Esta decomposição ocorre na mesma faixa de temperatura que é observada para a desidroxilação das lamelas e decomposição dos íons interlamelares nos HDLs relatados na literatura (AISAWA et al., 2001).

Figura 31– Perfis de TG/DTG do herbicida do 2,4-D

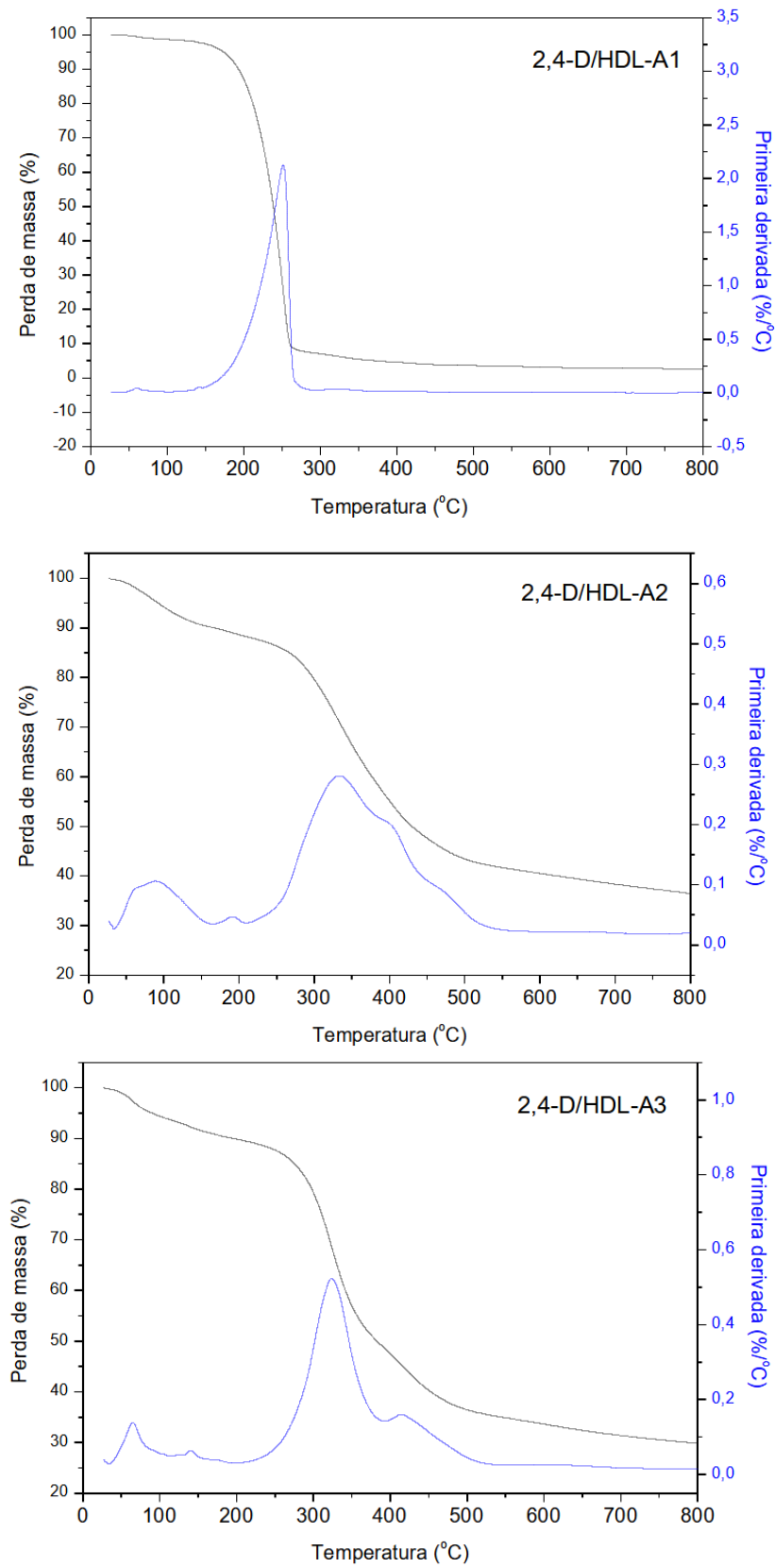


Fonte: A autora, 2023.

As amostras 2,4-D/HDL-A2 e 2,4-D/HDL-A3 apresentam duas perdas de massa. A primeira, na amostra 2,4-D/HDL-A2 está entre 50 °C e 150 °C, foi atribuída à remoção de água fisissorvida e na amostra 2,4-D/HDL-A3 de 50 °C a 100 °C. A segunda perda está entre 200 °C e 500 °C, corresponde à sobreposição da decomposição do herbicida 2,4-D presente no espaço interlamelar com a desidroxilação das lamelas do HDL.

Legrouri et al. (2005) relatou que uma perda de massa significativa entre 300 e 500 °C indica que grande quantidade do herbicida foi eliminado. Neste caso, é provável que o 2,4-D tenha sido intercalado entre as camadas por reações de troca iônica.

Figura 32 – Perfis de TG/DTG dos nanohíbridos 2,4-D/HDL sintetizados com diferentes concentrações do 2,4-D



Fonte: A autora, 2023.

Para as três amostras sintetizadas empregando-se a mesma concentração de 2,4-D e variando-se a concentração de nitratos foram observadas duas perdas de massa (Figura 33), originando perfis similares aos obtidos para as amostras 2,4-D/HDL-A2 e 2,4-D/HDL-A3 (sintetizados empregando-se teores variáveis de 2,4-D). Assim, a primeira perda, entre 50 °C e 150 °C, com máximo em torno de 100 °C, corresponde à perda de água fisissorvida. A segunda perda de massa, entre 250 °C e 500 °C, engloba a decomposição do 2,4-D presente no espaço interlamelar e a desidroxilação das lamelas do HDL. A observação dos perfis de DTG sugere que esses dois fenômenos ocorrem em faixas de temperaturas ligeiramente diferentes. Para as amostras 2,4-D/HDL-A2, 2,4-D/HDL-B2 e 2,4-D/HDL-C2 observa-se uma perda de massa adicional em torno de 200 °C que pode ser devida a impurezas na amostra.

Figura 33 – Curvas TG do nanohíbrido 2,4-D/HDL de amostras com diferente concentração dos sais metálicos. (continua)

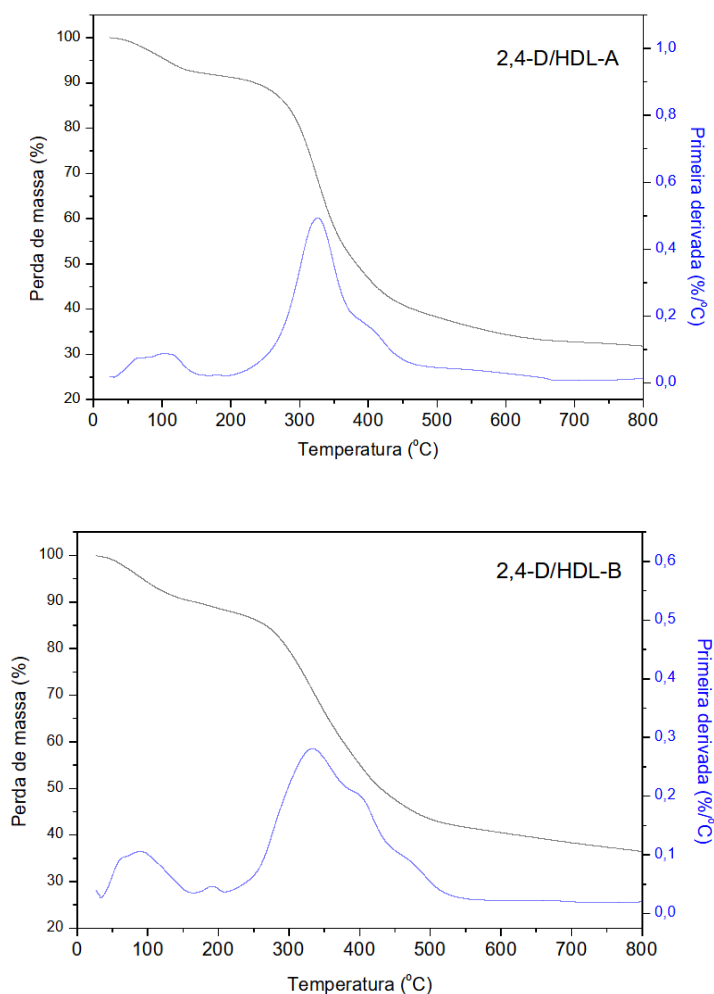
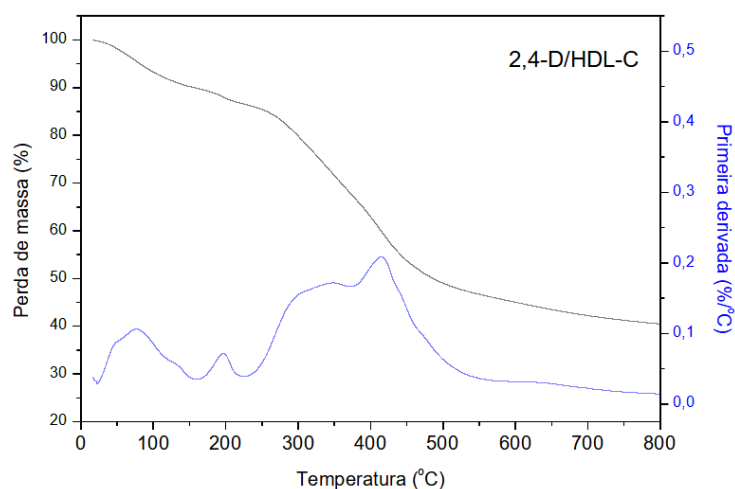


Figura 33 – Curvas TG do nanohíbrido 2,4-D/HDL de amostras com diferente concentração dos sais metálicos. (conclusão)



Fonte: A autora, 2023.

### 3.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias dos nanocompósitos híbridos sintetizados com diferentes concentrações do 2,4-D, Figura 34, mostram a presença de grãos que são formados por aglomerados de partículas menores com forma de pétalas, lamelas ou folhas, que são observadas em todas as amostras. Esta morfologia é característica dos HDLs. O formato lamelar das partículas foi melhor definido nas amostras 2,4-D/HDL-A2 e 2,4-D/HDL-A3, provavelmente pelo fato das fases presentes serem diferentes da Mg,Al-HDL, como indicado pela difratometria de raios X. Pode-se verificar, também, que com o aumento da quantidade de 2,4-D intercalado há um aumento no tamanho das folhas. Por outro lado, pode ser notado que a espessura das folhas foi menor que 50 nm confirmando que um material nanohíbrido foi sintetizado. A morfologia das amostras depende dos parâmetros de síntese e com o aumento da concentração de 2,4-D ocorre maior aglomeração (BASHI et al., 2009).

Nas amostras com mesma concentração de 2,4-D também foi observada uma estrutura de lamelas ou folhas, como esperado para HDLs perfeitamente sintetizados (Figura 35). Todas as amostras foram formadas por folhas finas e bem definidas, quase transparentes e separada por espaços vazios, com exceção da amostra 2,4-D/HDL-B2, onde as folhas são mais densas e compactas.

Este resultado confirmou o que foi constatado pelos difratogramas de raios X, onde foram encontrados picos associados a fase Mg-Al/HDL em todas as amostras e a presença de 2,4-D intercalado no HDL inferida a partir dos valores de espaçamento basal (Tabela 10).

A estrutura foi similar às relatadas por Bashi et al.(2009), Hussein et al. (2009) e Phuong et al. (2017). A estrutura formada influencia o perfil de liberação do 2,4-D e na exposição do ânion interlamelar com o ânion da solução (Hussein et al., 2009).

Figura 34 – Micrografias das amostras sintetizadas variando-se a concentração de 2,4-D. (a) 2,4-D/HDL-A1, (b) 2,4-D/HDL-A2 e (c) 2,4-D/HDL-A. (continua)

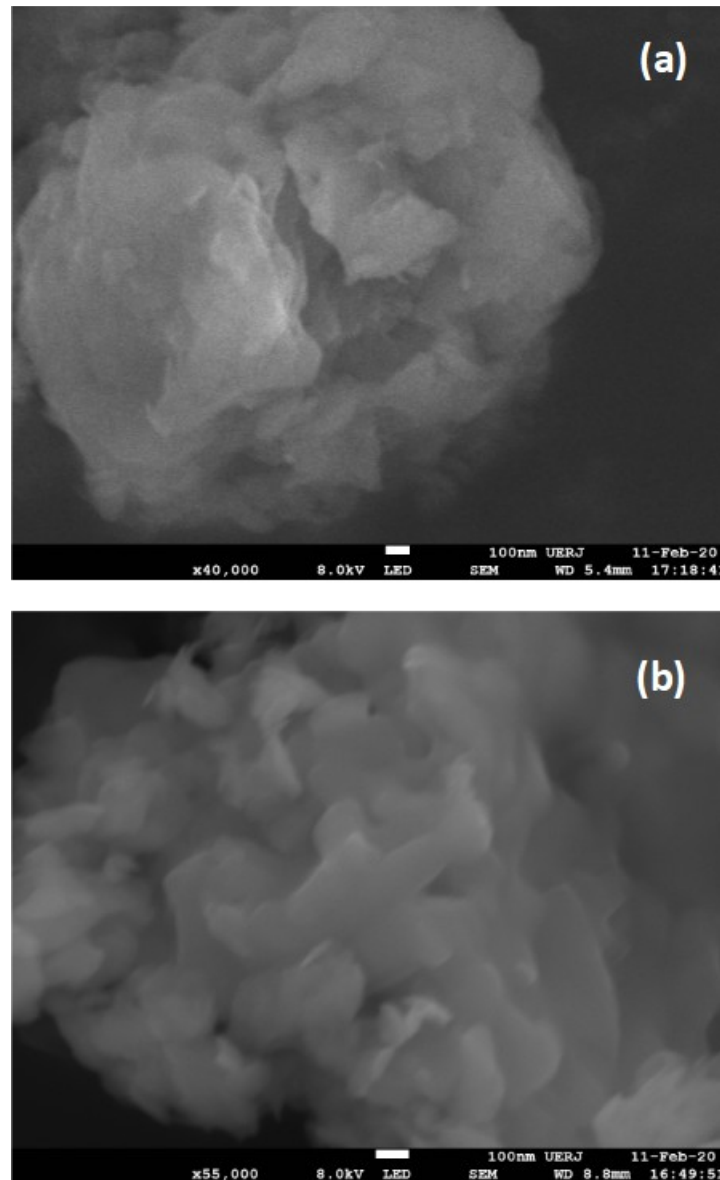
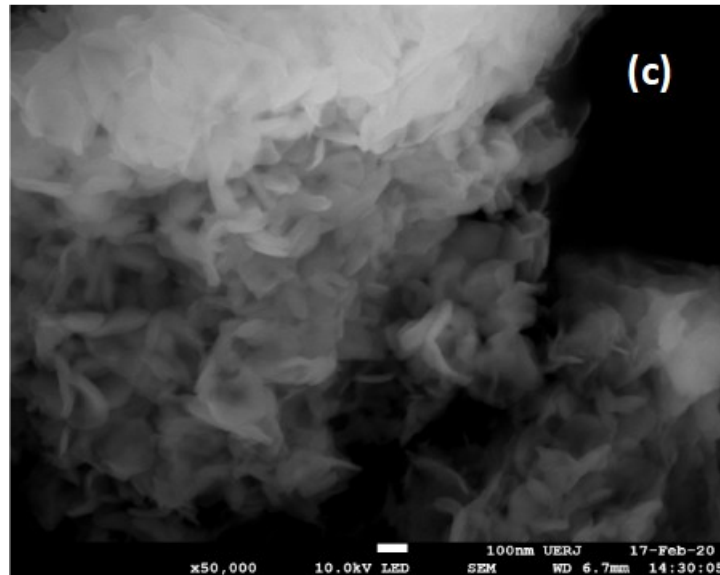


Figura 34 – Micrografias das amostras sintetizadas variando-se a concentração de 2,4-D. (a) 2,4-D/HDL-A1, (b) 2,4-D/HDL-A2 e (c) 2,4-D/HDL-A. (conclusão)



Fonte: A autora, 2023.

Figura 35 – Micrografias dos nanocompósitos sintetizados empregando-se diferentes concentrações da solução de nitratos. (a) 2,4-D/HDL-A2, (b) 2,4-D/HDL-B2 e (c) 2,4-D/HDL-C2. (continua)

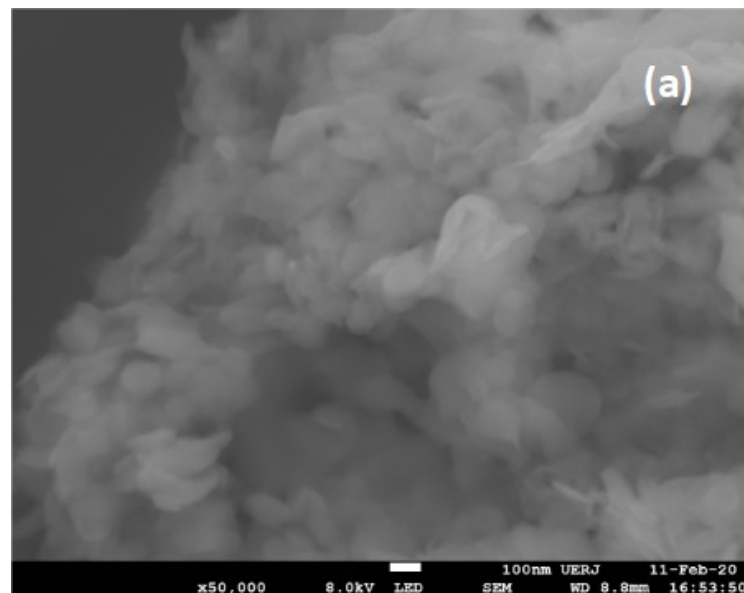
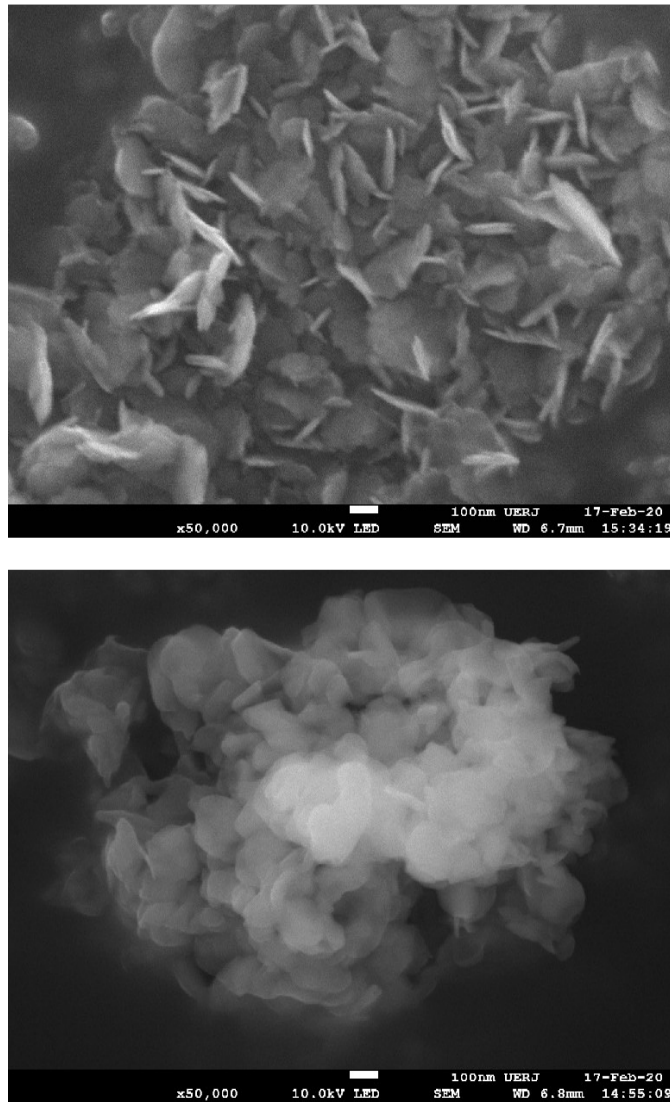


Figura 35 – Micrografias dos nanocompósitos sintetizados empregando-se diferentes concentrações da solução de nitratos. (a) 2,4-D/HDL-A2, (b) 2,4-D/HDL-B2 e (c) 2,4-D/HDL-C2. (conclusão)

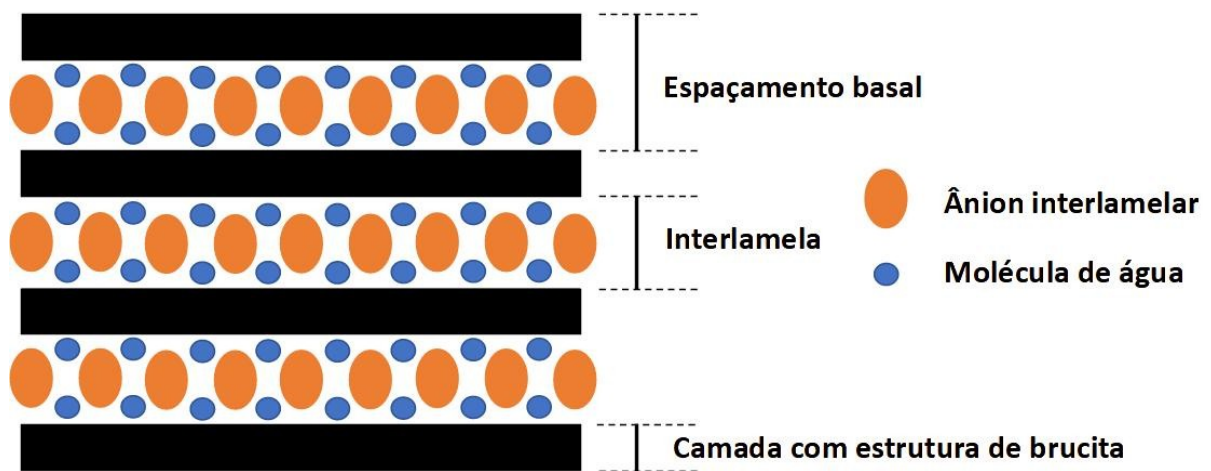


Fonte: A autora, 2023.

A seguir são apresentados modelos esquemáticos da estrutura das amostras sintetizadas baseado nos resultados da difração de raios X. A estrutura do HDL puro que foi sintetizado é proposta na Figura 36 no qual na região da interlamela das camadas de brucita pode-se ver moléculas de água e íons carbonato.



Figura 36 – Esquema da estrutura de um HDL com íons carbonato

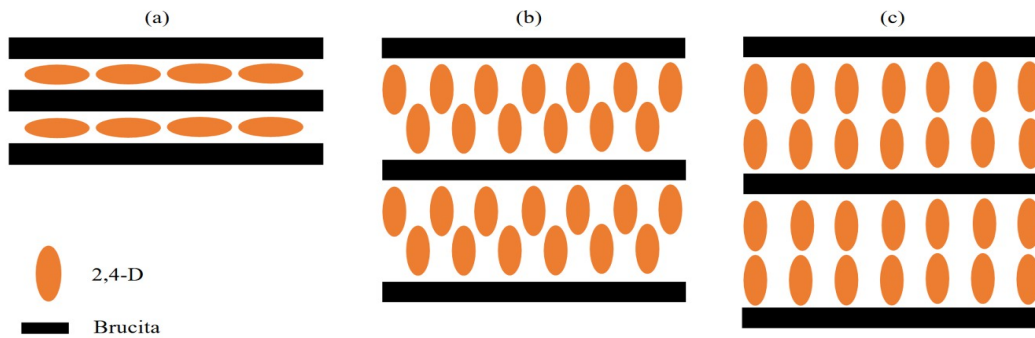


Fonte: A autora, 2023.

Com relação ao nanocompósito híbrido sintetizado, a estrutura proposta é apresentada na Figura 37, para a qual existem 3 modelos possíveis, sendo o primeiro modelo (a) para espaçamento basal menor e a intercalação do 2,4-D ocorrendo de forma horizontal; o modelo (b), para um espaçamento basal maior, com 2,4-D intercalado de forma bilamelar; e modelo (c) com maior espaçamento basal que os anteriores e com o 2,4-D intercalado de forma bilamelar, vertical e formando duas camadas. A escolha de um dos modelos vai depender da espessura da interlamela calculada e do tamanho da molécula de 2,4-D.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 10, o melhor modelo para a intercalação é o bilamelar com o 2,4-D arranjado de forma vertical (LAKRAIMI et al., 2000).

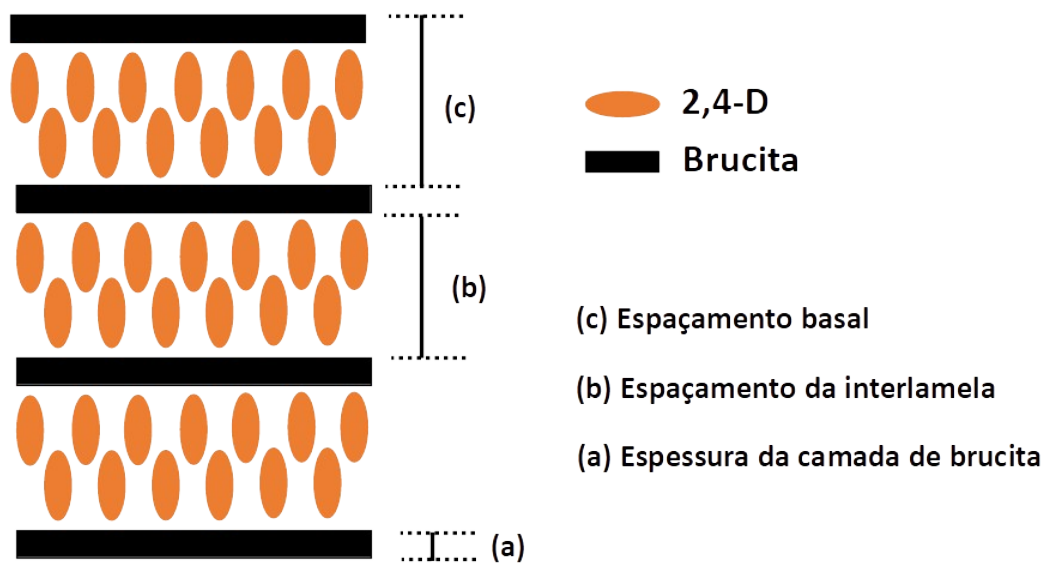
Figura 37 – Esquemas do arranjo das moléculas de 2,4-D dentro da estrutura do HDL: (a) 2,4-D intercalado de forma horizontal em um único plano; (b) 2,4-D intercalado de forma bilamelar vertical com cruzamento dos planos; (c) 2,4-D intercalado de forma bilamelar vertical com duas camadas que não se cruzam



Fonte: A autora, 2023.

Vários fatores, como tamanho aniônico, carga, orientação e interação com a camada intermediária inorgânica carregada positivamente afetam o grau de intercalação e a separação entre as camadas (HUSSEIN et al., 2012). A Figura 38 apresenta a estrutura mais viável para o nanocompósito híbrido sintetizado, que é bilamelar intercalado.

Figura 38 – Esquema da possível estrutura de um nanocompósito híbrido do tipo 2,4-D/HDL



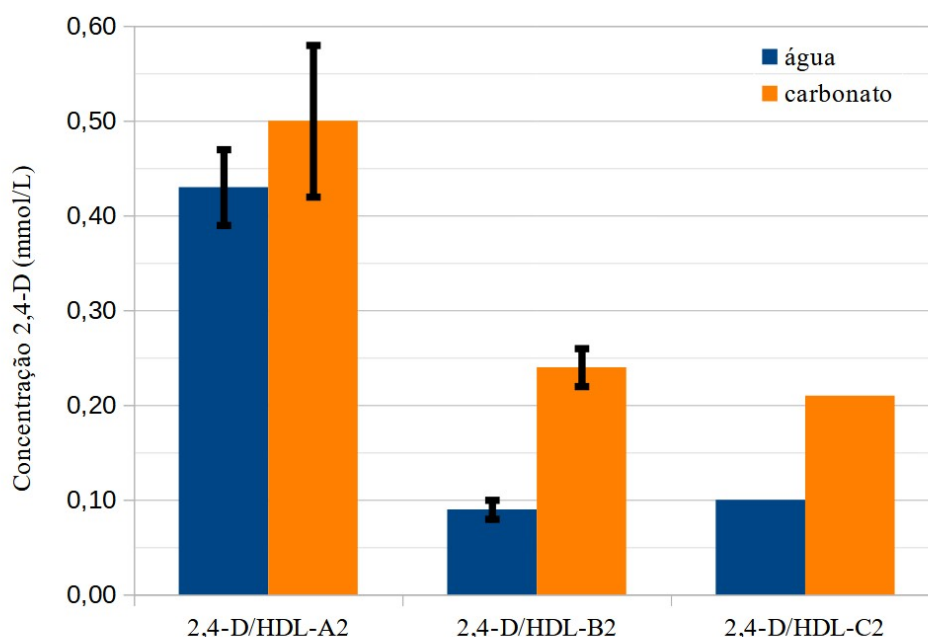
Fonte: A autora, 2023.

### 3.2 Testes de liberação do 2,4-D

A Figura 39 apresenta um gráfico comparativo da liberação do herbicida 2,4-D pelas amostras 2,4-D/HDL-A2, 2,4-D/HDL-B2 e 2,4-D/HDL-C2 em água pura e em solução contendo  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dissolvido numa concentração igual a 0,05 mol/L. Observa-se que, para as três amostras, a liberação do 2,4-D foi maior na solução de carbonato de sódio 0,05 mol/L.

Tanto em água pura quanto na solução de carbonato de sódio nota-se que uma maior liberação do 2,4-D ocorre pela amostra 2,4-D/HDL-A2, que é aquela cuja síntese foi utilizada a menor concentração de nitratos metálicos. Quanto maior a concentração dos nitratos de magnésio e alumínio menor é a liberação do 2,4-D pelo nanocompósito, o que pode ser devido à maior força eletrostática entre os ânions de 2,4-D e a carga positiva das lamelas do HDL.

Figura 39 – Liberação do ânion interlamelar 2,4-D pelas amostras testadas em água e na solução de carbonato de sódio após 2 h



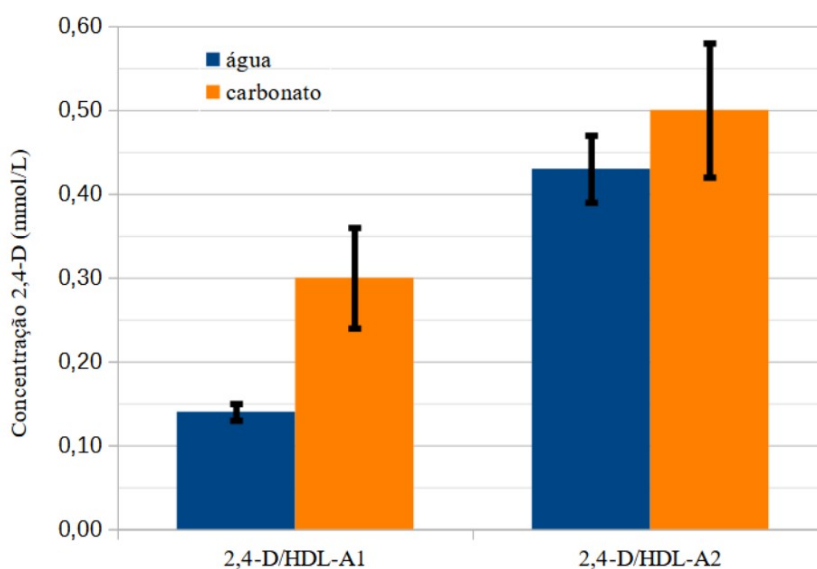
Fonte: A autora, 2023.

A Figura 40 compara a liberação do 2,4-D pelas amostras sintetizadas empregando-se diferentes teores de 2,4-D (2,4-D/HDL-A1 e 2,4-D/HDL-A2). Observa-se que quanto maior a concentração de 2,4-D no nanocompósito, maior a liberação observada. Da mesma forma que

o ocorrido com as amostras 2,4-D/HDL-A2, 2,4-D/HDL-B2 e 2,4-D/HDL-C2, houve maior liberação de 2,4-D quando o meio foi uma solução de carbonato de sódio 0,05 mol/L.

De todas as amostras testadas, a que liberou maior quantidade de 2,4-D foi a amostra 2,4-D/HDL-A2 avaliada em solução de carbonato de sódio.

Figura 40 – Liberação do ânion interlamelar 2,4-D em duas amostras testadas comparando água com carbonato de sódio por 2h

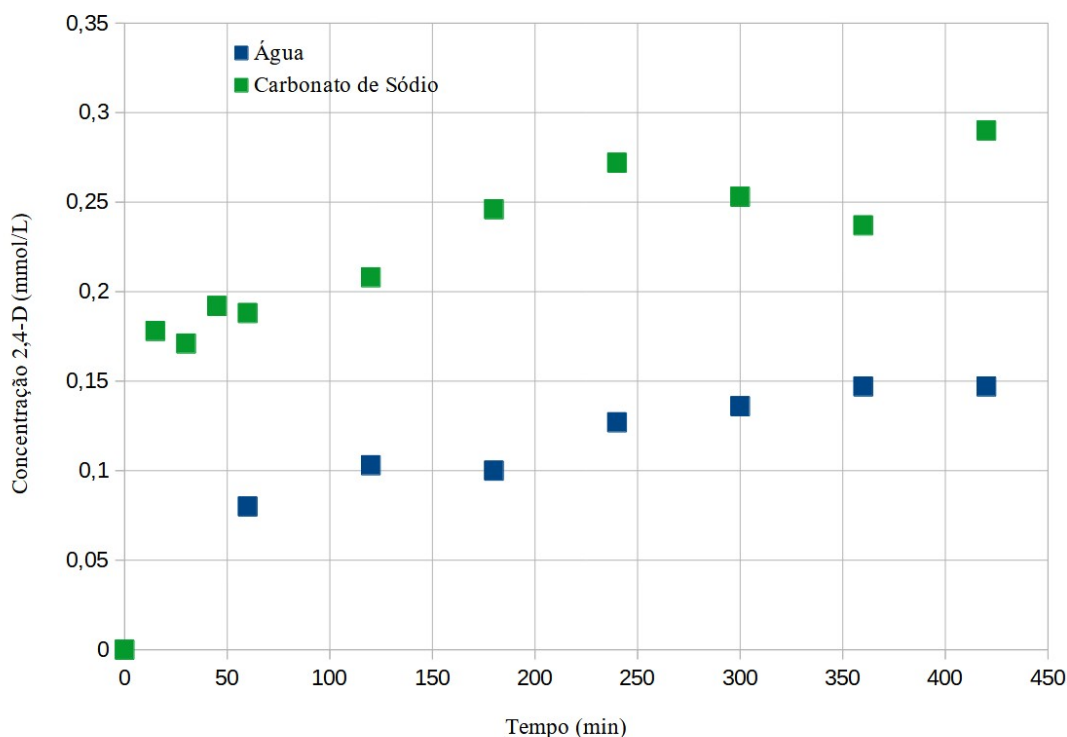


Fonte: A autora, 2023.

Segundo Phuong e colaboradores (2017) é possível que os herbicidas aniônicos possam ser retidos no espaço interlamelar dos HDLs por meio de ligações de hidrogênio. Além disso, a atração eletrostática entre os herbicidas aniônicos e as lamelas positivamente carregadas dos HDLs não é facilmente eliminada de modo que o herbicida não é facilmente desorvido por água destilada decarbonatada.

A Figura 41 apresenta os resultados da liberação do 2,4-D pela amostra 2,4-D/HDL-C2 ao longo do tempo de 7 h. Observa-se que há muito mais liberação do 2,4-D em solução de carbonato de sódio do que em água (Figura 40). Tanto em água quanto em solução de carbonato de sódio a liberação é rápida nos primeiros minutos diminuindo gradativamente ao longo do tempo até que a concentração de 2,4-D liberada torna-se constante.

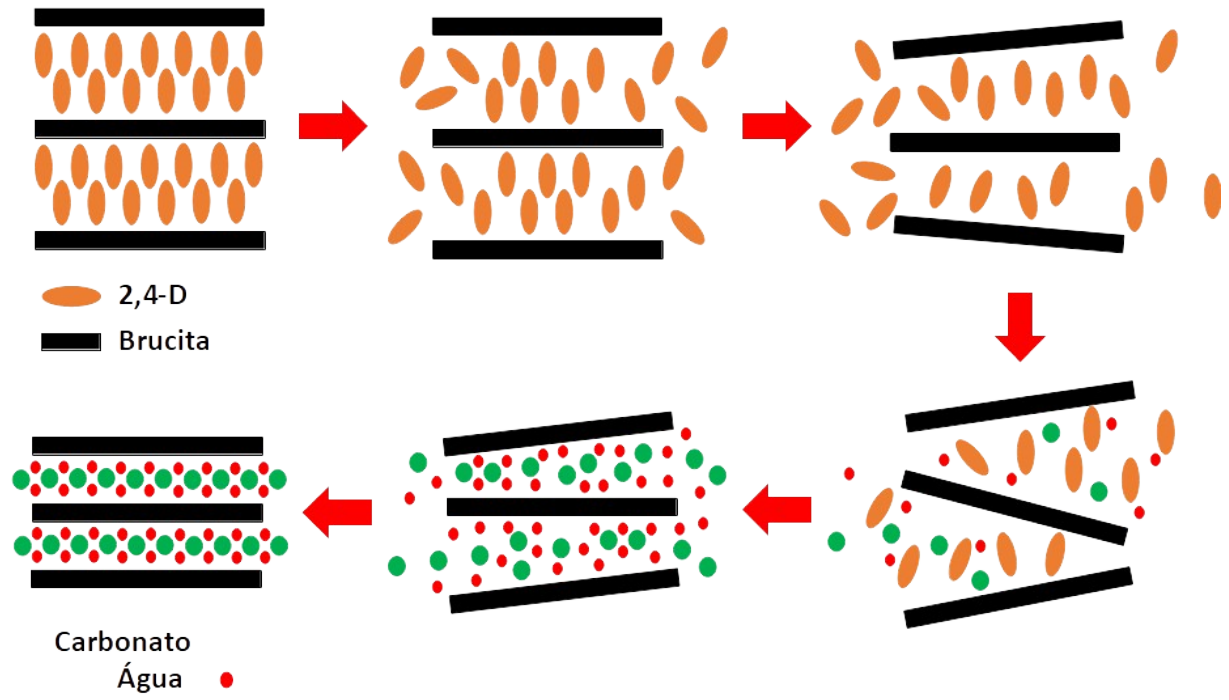
Figura 41 – Liberação do ânion interlamelar 2,4-D pela amostra 2,4-D/HDL-C2 em água e em solução de carbonato de sódio ao longo de 7 h



Fonte: A autora, 2023.

A Figura 42 apresenta um modelo que pretende explicar esquematicamente como ocorre a liberação do herbicida 2,4-D a partir do nanocompósito 2,4-D/HDL para o meio aquoso salino. As moléculas de 2,4-D que se encontram arranjadas de forma bilamelar e vertical com cruzamento dos planos, começam a ser liberadas ao entrar em contato com a solução salina. À medida que transcorre o tempo, a liberação ocorre, inicialmente de forma rápida devido aos íons salinos presentes em solução. Os ânions carbonato e água em solução atraem as moléculas de 2,4-D presentes no espaço interlamelar através de forças eletrostáticas. Enquanto o 2,4-D vai sendo liberado da estrutura do nanocompósito, os ânions carbonato e moléculas de água ocupam o espaço para manterem a carga residual em equilíbrio. Por fim, todo o 2,4-D é totalmente liberado das camadas de brucita e o HDL volta a sua conformação original, no qual há ânions de carbonato e moléculas de água.

Figura 42 – Esquema do processo de liberação do herbicida 2,4-D pelo nanocompósito



Fonte: A autora, 2023.

## CONCLUSÃO

O herbicida 2,4-D foi extraído da solução de agrotóxico comercial para ser usado nos experimentos. Materiais nanohíbridos de 2,4-D/HDL foram sintetizados por co-precipitação com solução de nitrato de magnésio e alumínio e solução hidróxido de sódio através do método direto de co-precipitação. Os resultados de FTIR e DRX confirmaram que as moléculas do 2,4-D foram intercaladas entre as camadas do HDL com estrutura do tipo brucita. Além disso, as imagens de MEV mostraram que os nanocompósitos apresentaram a morfologia que o nanohíbrido apresentou. Com o aumento da concentração de 2,4-D intercalado foi encontrado um aumento no espaçamento basal entre as camadas do HDL desde uma monolamela do 2,4-D até uma estrutura bilamelar do 2,4-D sem destruir a morfologia do HDL.

Os testes de liberação do herbicida indicaram que há maior liberação para uma solução salina de carbonato de sódio do que para água pura. A velocidade de liberação é bem alta nos primeiros minutos em carbonato de sódio e vai diminuindo gradativamente ao longo do tempo.

As Formulações de Liberação Controlada são alternativas promissoras para o setor agrário, contribuindo para diminuição da quantidade de herbicida aplicado diretamente ao solo, em especial o 2,4-D.

Como sugestões para trabalhos futuros proponho para a continuidade deste trabalho a alteração de alguns parâmetros dos testes de liberação, tais como a concentração da solução de carbonato de sódio e o aumento do tempo total dos testes de liberação. Além disso, é interessante estudar o comportamento do 2,4-D comparado com outros herbicidas, como por exemplo o glifosato, nas mesmas condições.

## REFERÊNCIAS

- ABIGAIL, E. A.; SAMUEL, M.; CHIDAMBARAM, R. Application of rice husk nanosorbents containing 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide to control weeds and reduce leaching from soil. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, India, v. 000, p. 1-9, 2016.
- AENDA. *Saiba quais são os princípios ativos dos agrotóxicos mais vendidos no mundo*. Disponível em: [https://www.aenda.org.br/noticia\\_imprensa/saiba-quais-sao-os-principios-ativos-dos-agrotoxicos-mais-vendidos-no-mundo/#:~:text=O%20glifosato%20%C3%A9%20o%20agrot%C3%B3xico,as%20vendas%20dos%20principais%20pesticidas](https://www.aenda.org.br/noticia_imprensa/saiba-quais-sao-os-principios-ativos-dos-agrotoxicos-mais-vendidos-no-mundo/#:~:text=O%20glifosato%20%C3%A9%20o%20agrot%C3%B3xico,as%20vendas%20dos%20principais%20pesticidas). Acesso em 11 fev. 2023.
- AENDA. *Top 10 de agroquímicos mais vendidos no Brasil*. Disponível em: [https://www.aenda.org.br/noticia\\_imprensa/top-10-de-agroquimicos-mais-vendidos-no-brasil/](https://www.aenda.org.br/noticia_imprensa/top-10-de-agroquimicos-mais-vendidos-no-brasil/). Acesso em: 11 fev. 2023.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. *Toxicological Profile for 2,4- Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D)*. Disponível em: <https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxProfiles/ToxProfiles.aspx?id=1481&tid=288>. Acesso em: 9 abr. 2023.
- AISAWA, S.; TAKAHASHI, S.; OGASAWARA, W.; UMETSU, Y.; NARITA, E. Direct Intercalation of Amino Acids into Layered Double Hydroxides by Coprecipitation. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 162, p. 52-62, 2001.
- ANVISA. *Monografias de agrotóxicos*. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/acesoainformacao/dadosabertos/informacoes-analiticas/monografias-de-agrotoxicos>. Acesso em: 9 abr. 2023.
- ANVISA. *Agrotóxico 2,4-D passa a ter restrições na aplicação*. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2019/agrotoxico-24-d-passa-a-ter-restricoes-na-aplicacao>. Acesso em: 21 fev. 2020.
- ARNAB, D.; BOSE, R.; L, A.; MOZUMDAR, S. *Targeted Delivery of Pesticides Using Biodegradable Polymeric Nanoparticles*. New Delhi, India: Springer, 2014.
- BAKHTIARY, S.; SHIRVANI, M.; SHARIATMADARI, H. Adsorption–desorption behavior of 2,4-D on NCP-modified bentonite and zeolite: Implications for slow-release herbicide formulations. *Chemosphere*, Iran, v. 90, p 699-705, 2013.
- BASHI, A. M. Synthesis and physicochemical characterization of Zn-2,4- dichlorophenox acetate, layered nanohybrid and controlled release properties. *Journal of Kerbala University*, Iraq, v. 7, p. 122-131, 2009.
- BENÍCIO, L. P. F.; PINTO, F. G.; TRONTO, J. Layered double hydroxide nanocomposites for agricultural applications. *Woodhead Publishing*, Viçosa, v. 17, p. 715-741, 2020.



- BRUNA, F.; PAVLOVIC, I.; CELIS, R. Organohydrotalcites as novel supports for the slow release of the herbicide terbuthylazine. *Applied Clay Science*, Spain, v. 42, p. 194-200, 2008.
- CARDOSO, L. P.; CELIS, R.; CORNEJO, J.; VALIM, J. B. Layered double hydroxides as supports for the slow release of acid herbicides. *J. Agric. Food Chem*, Spain, v. 54, p. 5968-5975, 2006.
- CARDOSO, J. I. *Síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares com diferentes ânions interlamelares*. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia química) - Instituto Politécnico, Departamento de engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2022.
- CAVANI, F.; TRIFIRO, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, Amsterdam, v. 11, p. 173-301, 1991.
- CHAO, Y. F.; CHEN, P. C.; WANG, S. L. Adsorption of 2,4-D on Mg/Al-NO<sub>3</sub> layered double hydroxides with varying layer charge density. *Applied Clay Science*, v. 40, p. 193-200, 2008.
- CORNEJO, J.; CELIS, R.; COX, L.; HERMOSÍN, C. Pesticide-clay interactions and formulations. *Clay Surfaces: Fundamentals and Applications*, Spain, v. 1, p. 247-266, 2004.
- CORNEJO, J.; CELIS, R.; PAVLOVIC, I. Interactions of pesticides with clays and layered double hydroxides: a review. *Clay Minerals*, Spain, v. 43, p. 155-175, 2008.
- GERSTL, Z.; NASSER, A.; MINGELGRIN, U. Controlled release of pesticides into soils from clay-polymer formulations. *J. Agric. Food Chem*, Israel, v. 46, p. 3797-3802, 1998.
- HASHIM, N.; HUSSEIM, M. Z.; ISA, I. M. Layered Double Hydroxide as a Potential Matrix for Controlled Release Formulation of Phenoxyherbicides. *Jurnal Sains dan Matematik*, Malaysia, v. 4, p. 22-36, 2012.
- HASHIM, N.; SHARIF, S. N. M.; HUSSEIN, M. Z. Layered hydroxide anion exchanger and their applications related to pesticides: a brief review. *Materials Research Innovations*, Malaysia, v. 21 p. 129-145, 2016.
- HERMOSÍN, M. C.; CELIS, R.; FACENDA, G. Bioavailability of the herbicide 2,4-D formulated with organoclays. *Soil Biology & Biochemistry*, Spain, v. 38, p. 2117-2124, 2006.
- HUSSEIN, M. Z.; YAHAYA, A. H.; ZAINAL, Z. Nanocomposite-based controlled release formulation of an herbicide, 2,4-dichlorophenoxyacetate incapsulated in zinc-aluminium-layered double hydroxide. *Science and technology of advanced materials*, Malaysia, v. 6, p. 956-962, 2005.
- HUSSEIN, M. Z.; JAAFAR, A. M.; YAHAYA, A. H. 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*, Malaysia, v. 4, p. 1351-1357, 2009.

HUSSEIN, M. Z.; RAHMAN, N. S.; SARIJO, S. H. Synthesis of a monophasic nanohybrid for a controlled release formulation of two active agents simultaneously. *Applied Clay Science*, Malaysia, v. 58, p. 60-66, 2012.

IBAMA. *Relatórios de comercialização de agrotóxicos*. Disponível em: <https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>. Acesso em: 11 fev. 2023.

JIJOE, P. S.; YASHAS, S. R.; SHIVARAJU, H. P. Fundamentals, synthesis, characterization and environmental applications of layered double hydroxides: a review. *Environmental Chemistry Letters*, India, v. 19, p. 2643-2661, 2021.

KAMEDA, T.; SAITO, S.; UMETSU, Y. Mg-Al layered double hydroxide intercalated with ethylene-diaminetetraacetate anion: Synthesis and application to the uptake of heavy metal ions from an aqueous solution. *Separation and purification technology*, Japan, v. 47, p. 20–26, 2005.

LAKRAIMI, M.; LEGROURI, A.; BARROUG, A.; ANDRE, D. R.; BESSE, J. P. 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, p. 1007-1011, 2000.

LEGROURI, A.; LAKRAIMI, M.; BARROUG, A. Removal of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetate from water to zinc–aluminium–chloride layered double hydroxides. *Water Research*, France, v. 39, p. 3441-3448, 2005.

MARCATO, A. C. C.; SOUZA, C. P.; FONTANETTI, C. S. Herbicide 2,4-D: a review of toxicity on non-target organisms. *Water Air Soil Pollut.* Switzerland, v. 228, p. 1-12, 2017.

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

MIYATA, S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clays and Clay Minerals*, Japan, v. 31, p. 305-311, 1983.

MIYATA, S. The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties: The systems  $Mg^{2+} - Al^{3+} - NO_3^-$ ,  $Mg^{2+} - Al^{3+} - Cl^-$ ,  $Mg^{2+} - Al^{3+} - ClO_4^-$ ,  $Ni^{2+} - Al^{3+} - Cl^-$  and  $Zn^{2+} - Al^{3+} - Cl^-$ . *Clays and Clay Minerals*, Japan, v. 23, p. 369-375, 1975.

NADIMINTI, P. P.; SHARMA, H.; KADA, S. R.; Use of Mg-Al nanoclay as an efficient vehicle for the delivery of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *ACS sustainable chem*, Australia, v. 7, p. 10962-10970, 2019.

NEJATI, C.; DAVARY, S.; SAATI, M. Study of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) removal by Cu-Fe-layered double hydroxide from aqueous solution. *Applied Surface Science*, Iran, v. 280, p. 67-73, 2013.

NOGUEIRA, D. B. *Síntese e caracterização das hidrotalcitas de Mg/Al com aplicação na remoção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)*. 2022. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, UERJ, Rio de Janeiro, 2022.

OTHMAN, M. R.; HELWANI, Z.; FERNANDO, W. J. Synthetic hydrotalcites from different routes and their application as catalysts and gas adsorbents: a review. *Applied Organometallic Chemistry*, Malaysia, v. 23, p. 335-346, 2009.

PAVLOVIC, I.; BARRIGA, C.; HERMOSIN, M. C. Adsorption of acid pesticides 2,4-D, Clopyralid and Picloram on calcined hydrotalcite. *Applied Clay Science*, Spain, v. 30, p. 125-133, 2005.

PETERSON, M. A.; STEVE, A. M.; RIECHERS, D. E. 2,4-D Past, Present, and Future: a review. *Weed Technology*, Indianapolis, v. 30, p. 303-345, 2016.

PHUONG, N. T. K.; HA, H. N. N.; DIEU, N. T. P. Herbicide/Zn-Al-layered double hydroxide hybrid composite: synthesis and slow/controlled release properties. *Environ Sci Pollut Res*, Germany, v. 24, p. 19386-19392, 2017.

POSSIDONIO, O.; SANTOS, T. C. R.; BRITO, N. M.; RIBEIRO, M. L. Revisão das propriedades, usos e legislação do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). *Caderno de pesquisa*, São Luís, v. 13, p. 60-70, 2002.

RODRIGUES, J. C. *Síntese, caracterização e aplicações de argilas aniônicas do tipo HDL*. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

SALMAN, J. M.; NJOKU, V. O.; HAMEED, B. H. Batch and fixed-bed adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto oil palm frond activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, Malaysia, v. 174, p. 33-40, 2011.

SÁNCHEZ-BRUNETE, C.; GARCÍA-VALCÁRCEL, A. I.; TADEO, J. L. Determination of residues of phenoxy acid herbicides in soil and cereals by gas chromatography-ion trap detection. *Journal of Chromatography A*, Spain, v. 675, p. 213-218, 1994.

SARIJO, S. H.; HUSSEIN, M. Z. B.; YAHAYA, A. H. Synthesis of phenoxyherbicides-intercalated layered double hydroxide nanohybrids and their controlled release property. *Current Nanoscience*, Malaysia, v. 6, p. 199-205, 2010.

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

SAOUDI, K. M.; SAEED, S.; AL-SOUBAIHI, R. M. Microwave assisted preparation of magnesium hydroxide nano-sheets. *American Journal of Nanomaterials*, Richmond, v. 2, p. 21-25, 2014.

THEISS, F.; L.; AYOKO, G. A.; FROST, R. L. Synthesis of layered double hydroxides containing Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> and Al<sup>3+</sup> layer cations by co-precipitation methods: a review. *Applied Surface Science*, Brisbane, v. 383, p. 200-213, 2016.

VITAL, N. *Agradeça aos agrotóxicos por estar vivo*. 4. ed. São Paulo: Record, 2017.

ZHANG, B.; YUAN, S.; SUN, D.; LI, Y.; WU, T. Experimental and theoretical calculation investigation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption onto core-shell carbon microspheres layered double hydroxide composites. *Royal Society of Chemistry, China*, v. 8, p. 856-866, 2018.

## APÊNDICE A – Venda de ingredientes ativos no Brasil

Tabela 11 – Vendas de ingredientes ativos no Brasil em 2017

2017		
Vendas		
Ingrediente Ativo	(ton. IA)	Ranking
	173.150,7	
Glifosato e seus sais	5	1º
2,4-D	57.389,35	2º
Mancozebe	30.815,09	3º
Acefato	27.057,66	4º
Óleo mineral	26.777,62	5º
Atrazina	24.730,90	6º
Óleo vegetal	13.479,17	7º
Dicloreto de paraquate	11.756,39	8º
Imidacloprido	9.364,57	9º
Oxicloreto de cobre	7.443,62	10º

Fonte: AENDA, 2023 (Adaptado).

Tabela 12 – Vendas de ingredientes ativos no Brasil em 2018

2018		
Ingrediente Ativo	Vendas (ton. IA)	Rankin g
	195.056,0	
Glifosato e seus sais	2	1º
2,4-D	48.921,25	2º
Mancozebe	40.549,92	3º
Atrazina	28.799,34	4º
Acefato	24.656,79	5º
Dicloreto de		
paraquate	13.199,97	6º
Enxofre	10.409,69	7º
Imidacloprido	10.021,22	8º
Óleo mineral	9.112,53	9º
Oxicloreto de cobre	8.018,65	10º

Fonte: AENDA, 2023 (Adaptado).

Tabela 13 – Vendas de ingredientes ativos no Brasil em 2019

2019		
Ingrediente Ativo	Vendas (ton. IA)	Rankin g
	217.592,2	
Glifosato e seus sais	4	1º
2,4-D	52.426,92	2º
Mancozebe	49.162,59	3º
Acefato	28.432,50	4º
Atrazina	23.429,38	5º
Clorotalonil	16.653,05	6º
Dicloreto de paraquate	16.398,14	7º
Malationa	13.576,47	8º
Enxofre	11.882,33	9º
Clorpirifós	10.827,78	10º

Fonte: AENDA, 2023 (Adaptado).

Tabela 14 – Vendas de ingredientes ativos no Brasil em 2020

2020		
Ingrediente Ativo	Vendas (ton. IA)	Rankin g
Glifosato e seus sais	246.017,5 1	1°
2,4-D	57.597,57	2°
Mancozebe	50.526,87	3°
Atrazina	33.321,11	4°
Acefato	29.982,50	5°
Clorotalonil	24.191,03	6°
Malationa	15.702,11	7°
Enxofre	11.390,90	8°
Imidacloprido	9.401,65	9°
Clorpirifós	8.864,88	10°

Fonte: AENDA (Adaptado).



Tabela 15 – Vendas de ingredientes ativos no Brasil em 2021

2021		
Ingrediente Ativo	Vendas (ton. IA)	Rankin g
Glifosato e seus sais	219.585,5	1°
2,4-D	62.165,70	2°
Mancozebe	50.340,24	3°
Clorotalonil	38.320,40	4°
Atrazina	37.298,57	5°
Acefato	35.856,00	6°
Malationa	13.291,23	7°
Cletodim	9.750,70	8°
Enxofre	9.434,95	9°
S-metolacoloro	9.374,02	10°

Fonte: AENDA (Adaptado).

## APÊNDICE B – Cálculo da curva de calibração

A concentração do 2,4-D do agrotóxico comercial é de 3,65 mol L<sup>-1</sup>. Foi pipetado 2 mL de 2,4-D diluído no balão de 1000 L para formar os pontos da curva de calibração. As Equações 6 e 7 abaixo, determinam o valor da concentração final do 2,4-D:

$$C_i \cdot V_i = C_f \cdot V_f \quad (7)$$

$$C_f = C_i \cdot V_i / V_f \quad (8)$$

A concentração final encontrada foi convertida para mmol/L e seu valor foi de 7,293 mmol/L. Para cada ponto da curva de calibração foi retirado uma alíquota dessa solução conforme a tabela abaixo:

Tabela 16 – Valores das concentrações dos pontos da curva de calibração

Pontos	V <sub>i</sub> (mL)	V <sub>f</sub> (mL)	C <sub>f</sub> (mmol/L)
1	1	100	0,073
2	2	100	0,146
3	3	100	0,219
4	4	100	0,292
5	5	100	0,365

Fonte: A autora, 2023.

Foi feito UV-Vis na curva de calibração para determinar os valores de absorvância de cada ponto. Os valores encontrados estão na Tabela abaixo:

Tabela 17 – Valores das absorvâncias dos pontos da curva de calibração

Pontos	Abs
0	0
1	0,1425
2	0,2676
3	0,3904
4	0,5268
5	0,6920

Fonte: A autora, 2023.

**APÊNDICE C** – Produção científica relacionada à dissertação

BOURGUIGNON, T.; FLORES, J. O. H.; VALIENTE, H.; HENRIQUES, C. A. Influência da concentração dos sais de Mg e Al na síntese do nanocompósito híbrido 2,4-D/hidrotalcita. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 24., 2022, Águas de Lindóia. Anais [...]. Águas de Lindóia, SP: [s.n.], 2022.*

BOURGUIGNON, T.; FLORES, J. O. H.; VALIENTE, H.; HENRIQUES, C. A. Nanocompósitos do tipo 2,4-D/HDL: Síntese e caracterização. *In: ENCONTRO NACIONAL DE MODELAGEM COMPUTACIONAL E ENCONTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, 2021. Anais [...]. Evento Online.*