



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto Politécnico

Julia Ismério Cardoso

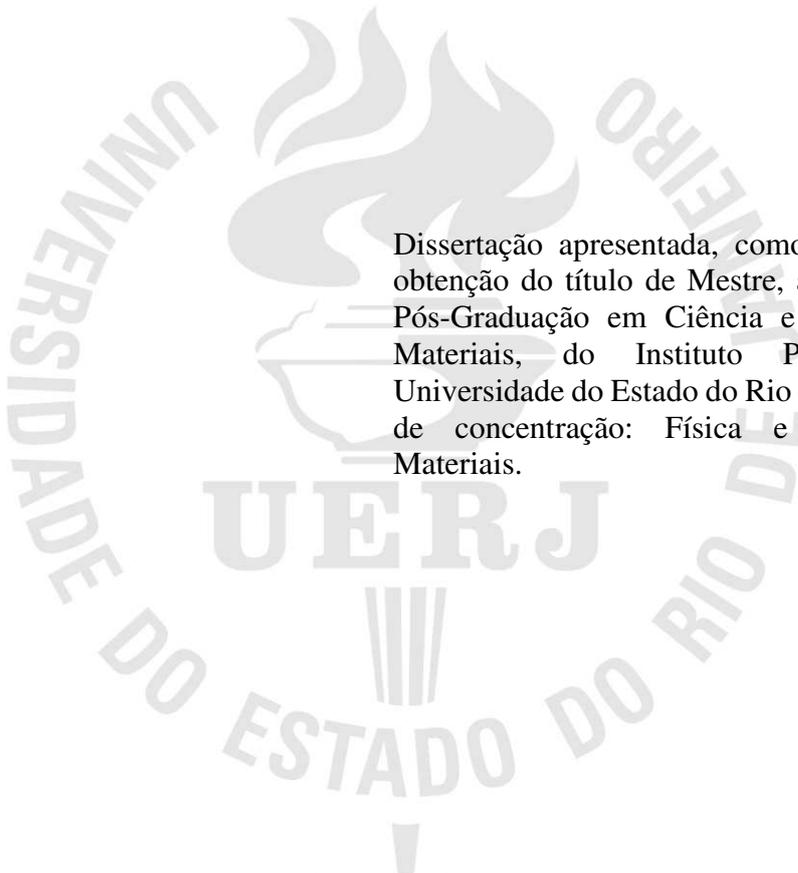
**Síntese do nanocompósito híbrido formado pelo herbicida 2,4-D
encapsulado no Hidróxido Duplo Lamelar baseado em Zn e Al**

Nova Friburgo

2024

Julia Ismério Cardoso

**Síntese do nanocompósito híbrido formado pelo herbicida 2,4-D encapsulado no
Hidróxido Duplo Lamelar baseado em Zn e Al**



Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Física e Mecânica de Materiais.

Orientador(es): Prof. Jhonny Oswaldo Huertas Flores

Nova Friburgo

2024

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

C268 Cardoso, Júlia Ismério.
Síntese do nanocompósito híbrido formado pelo herbicida 2,4-D encapsulado no Hidróxido Duplo Lamelar baseado em Zn e Al / Júlia Ismério Cardoso. - 2024.
77 f. : il.

Orientador: Jhonny Oswaldo Huertas Flores.
Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Nanocompósitos (Materiais) – Teses. 2. Herbicidas – Teses. 3. Agrotóxico – Teses. I. Flores, Jhonny Oswaldo Huertas. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. III. Título.

CDU 678.71:632.954

Bibliotecária Fernanda Souza Cruz CRB7/7361

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

Assinatura

Data

Julia Ismério Cardoso

**Síntese do nanocompósito híbrido formado pelo herbicida 2,4-D encapsulado no
Hidróxido Duplo Lamelar baseado em Zn e Al**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Física e Mecânica de Materiais.

Aprovada em 23 de agosto de 2024.

Banca examinadora:

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

Prof. Dra. Carolina Seixas Moreira
Instituto Politécnico - UERJ

Prof. Dra. Mônica Calixto de Andrade
Instituto Politécnico - UERJ

Dra. Raquel Pires Golçalves
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Nova Friburgo

2024

DEDICATÓRIA

À minha família, por me ensinar a amar e a ter fé.
Aos meus amigos, por todos os momentos compartilhados.
Aos meus professores, por todo o conhecimento fornecido.
E a mim, a mais sincera gratidão.

AGRADECIMENTOS

À equipe do Laboratório de Síntese de Nanomateriais (LABNANO) coordenada pelo professor Jhonny Huertas e formada pelo Dr. Bruno Muniz e Souza e pela Dra. Sabrina Guimarães Sanches, pelo suporte durante as sínteses, nas caracterizações das amostras e pela ajuda nos testes de liberação. Ao mestrando Eng. João Luiz Martins Mattoso Câmara e à Eng. Ana Carolina Coelho de Matos pelos resultados obtidos nos seus estudos realizados previamente e que ajudaram a um melhor entendimento do meu trabalho.

Ao Dr. Flávio Garcia, coordenador do Laboratório de Raios-X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), pela disponibilidade de realizar as análises de difração de raios-X das amostras.

Ao Prof. José Brant de Campos, coordenador do Laboratório Multiusuário de Nanofabricação e Caracterização de Materiais da UERJ (NANOFAB) e à mestranda Camila Alves Pelicarto, pela realização das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.

À Profa. Mônica Calixto de Andrade, coordenadora de Biomateriais do Instituto Politécnico de Nova Friburgo e a bolsista Qualitec MSc. Gesiane Mendonça Ferreira, pelas análises de infravermelho.

Aos professores Aderval Severino Luna e José Licarion Pinto Segundo Neto, do Laboratório de Tecnologia Analítica de Processos, e ao bolsista Qualitec Dr. Márcio Felipe de Oliveira, pelo suporte nos testes de liberação.

À pesquisadora Dra. Raquel Gonçalves Pires do Laboratório de Nanomateriais (Labnano) do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), pelas análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão das amostras.

Segue o teu destino,
Rega as tuas plantas,
Ama as tuas rosas.
O resto é a sombra
De árvores alheias.

Fernando Pessoa

RESUMO

CARDOSO, Julia Ismério. Síntese do nanocompósito híbrido formado pelo herbicida 2,4-D encapsulado no Hidróxido Duplo Lamelar baseado em Zn e Al. 2024. 77 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2024.

O uso deliberado de agroquímicos tornou-se problemática ambiental e de saúde pública. Esse fato tem impulsionado pesquisadores a desenvolver estudos para sua aplicação de forma controlada, reduzindo a quantidade e visando minimizar os impactos ambientais. Pesquisas apontam que o ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) é o segundo herbicida mais utilizado em todo o mundo e no Brasil. O 2,4-D é aplicado via pulverização de soluções aquosas contendo o herbicida, o que tem gerado um desperdício, pois, metade do material é levado pelo vento e o que cai sobre a plantação, sofre lixiviação contaminando as águas subterrâneas. Através Formulações de Liberação Controlada (FLCs) é possível reduzir os impactos ambientais e econômicos e tornar a aplicação do agroquímico mais eficiente. As FLCs são partículas sólidas na forma de nanocompósitos híbridos que contém o 2,4-D dentro de uma matriz hospedeira, e dessa forma permitem sua liberação lenta e controlada. As FLCs podem ser sintetizadas usando Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) como estrutura hospedeira do herbicida. O objetivo deste trabalho foi sintetizar nanocompósito do tipo 2,4-D/HDL usando o método de coprecipitação direta usando tempos muito menores do que encontrados na literatura (1, 2 e 4 h) e diferentes teores do herbicida usado durante a síntese (0,1; 0,2 e 0,4 mol L⁻¹), e analisar a influência nas propriedades físico-químicas do nanohíbrido e de liberação do herbicida em solução salina de carbonato de sódio. As amostras sintetizadas foram caracterizadas usando as técnicas de DRX, FTIR, MEV e MET. Os resultados demonstraram que nanocompósitos híbridos do tipo 2,4-D/HDL podem ser sintetizados usando tempos muito curtos de envelhecimento de até 1 hora, quando comparado com o tempo de 18 horas usado nos estudos reportados na literatura. Também foi encontrado que com o aumento do teor de 2,4-D durante a síntese de até 0,4 mol L⁻¹, houve um aumento na inserção do 2,4-D na estrutura do HDL, produzindo um material mais cristalino. Em todas as amostras onde o 2,4-D foi inserido na estrutura do HDL foi encontrada uma mudança estrutural identificada pelo aumento pronunciado do espaçamento basal. A morfologia do nanohíbrido foi muito diferente que a do HDL sem herbicida, representada pela diminuição no tamanho das partículas. A liberação do herbicida foi definida pelo mecanismo de troca iônica entre os íons carbonato e as moléculas do 2,4-D da nanoestrutura. A cinética de liberação encontrada em todas as amostras foi de pseudo-segunda ordem.

Palavras-chave: 2,4-D; nanocompósitos híbridos; Hidróxidos Duplos Lamelares; tempo de envelhecimento; concentração do herbicida; síntese direta.

ABSTRACT

CARDOSO, Julia Ismério. Synthesis of the hybrid nanocomposite formed by the 2,4-D herbicide encapsulated in the Double Lamellar Hydroxide based on Zn and Al. 2024. 77 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2024.

The deliberate use of agrochemicals has become an environmental and public health problem. This fact has driven researchers to develop studies for their controlled application and reducing the amount to minimize environmental impacts. Research indicates that the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) is the second most widely used herbicide worldwide and in Brazil. 2,4-D is applied by spraying aqueous solutions containing the herbicide, which has generated waste, since half of the herbicide is carried by the wind and what falls on the plantation undergoes leaching, contaminating the groundwater. Through Controlled Release Formulations (CRFs), it is possible to reduce environmental and economic impacts and make the application of agrochemicals more efficient. CRFs are solids in the form of hybrid nanocomposites that contain 2,4-D within a host structure, thus allowing its slow and controlled release. FLCs can be synthesized using Layered Double Hydroxides (LDHs) as the host matrix for the herbicide. The aim of this work was to synthesize a 2,4-D/LDH nanocomposite using the direct coprecipitation method to study the influence of aging time, using much shorter times (1, 2 and 4 h), and of the herbicide content used during the synthesis (0.1, 0.2 and 0.4 mol L⁻¹), on the physicochemical properties of the nano hybrid and on the herbicide release properties in sodium carbonate saline solution. The synthesized samples were characterized using XRD, FTIR, SEM and TEM techniques. The results demonstrated that 2,4-D/LDH hybrid nanocomposites can be synthesized using very short aging times of up to 1 hour, when compared to the 18-hour time used in studies reported in the literature. It was also found that with increasing 2,4-D content during the synthesis up to 0.4 mol L⁻¹, there was an increase in the insertion of 2,4-D into the LDH structure, producing a more crystalline material. In all samples where 2,4-D was inserted into the LDH structure, a structural change was found, identified by the pronounced increase in basal spacing. The morphology of the nano hybrid was very different from that of the LDH without herbicide, represented by the decrease in particle size. The release of the herbicide was defined by the ion exchange mechanism between the carbonate ions and the 2,4-D molecules of the nanostructure. The release kinetics found in all samples was pseudo-second order.

Keywords: 2,4-D; hybrid nanocomposites, Layered Double Hydroxides; aging time; herbicide concentration; direct synthesis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática do uso inadequado de agroquímicos	17
Figura 2 - Número de agrotóxicos aprovados no Brasil	19
Figura 3 - Fórmula molecular 2,4-D	20
Figura 4 - Esquema da estrutura do HDL.....	23
Figura 5 - Estrutura esquemática da Brucita e estrutura octaédrica detalhada	24
Figura 6 - Esquema tridimensional da estrutura das argilas aniônicas	25
Figura 7 - Estrutura idealizada para a piroaurita	26
Figura 8 - Esquema representando os possíveis polítipos dos HDLs	27
Figura 9 - Resultados da (a) DRX e (b) FTIR da hidrotalcita pura e do nanocompósito 2,4-D/HDL encontrados por Phuong em 2017	30
Figura 10 - Resultados da MEV da (a) hidrotalcita pura e do (c) nanocompósito 2,4-D/HDL encontrados por Phuong em 2017	31
Figura 11 - Resultados dos testes de liberação do nanocompósito 2,4-D/HDL encontrados por Phuong em 2017	31
Figura 12 - Esquema da síntese das amostras via gotejamento das soluções usando duas buretas, um pH-metro, uma chapa de aquecimento, agitação e termômetro para medir a temperatura da mistura	37
Figura 13 - Esquema de sistema de condensação usado na etapa de envelhecimento do sólido formado	38
Figura 14 - Fluxograma da síntese	39
Figura 15 - Difratoograma das amostras de HDL sintetizadas sem herbicida usando diferentes tempos de envelhecimento	42
Figura 16 - Difratoograma das amostras de nanocompósitos 2,4-D/HDL sintetizadas usando diferentes tempos de envelhecimento	43
Figura 17 - Difratoograma das amostras de nanocompósitos 2,4-D/HDL sintetizadas usando diferentes concentrações do 2,4-D	44
Figura 18 - Esquema da possível estrutura de um nanocompósito híbrido do tipo 2,4-D/HDL	46
Figura 19 - Esquemas do arranjo das moléculas de 2,4-D dentro da estrutura do HDL	47
Figura 20 - Espectros de infravermelho das amostras sintetizadas em diferentes tempos de envelhecimento: (a) HDL sem herbicida e (b). nanocompósitos	48
Figura 21 - Espectros de infravermelho das amostras sintetizadas em diferentes concentrações de 2,4-D	49
Figura 22 - Micrografias obtidas por MEV das amostras de HDL sem herbicida e dos nanocompósitos sintetizadas em diferentes tempos de envelhecimento	51
Figura 23 - Micrografias obtidas por MEV da amostra de HDL sem herbicida e das amostras sintetizadas em diferentes concentrações de 2,4-D e 4 horas de envelhecimento ..	53
Figura 24 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução da amostra 2,4-D/HDL-0,4	54
Figura 25 - Microscopia eletrônica de transmissão de uma amostra de 2,4-D/HDL-0,4	55
Figura 26 - Perfis de liberação de 2,4-D das interlamelas de nanocompósitos híbridos sintetizados em diferentes tempos de envelhecimento	56

Figura 27 - Perfis de liberação de 2,4-D das interlamelas de nanocompósitos híbridos sintetizados em diferentes concentrações de 2,4-D	59
Figura 28 - Ajuste da liberação de 2,4-D a partir dos nanocompósito híbridos sintetizados em diferentes tempos de envelhecimento para os 4 modelos cinéticos propostos	61
Figura 29 - Ajuste da liberação de 2,4-D a partir dos nanocompósito híbridos sintetizados com diferentes concentrações do 2,4-D para os 4 modelos cinéticos propostos	63
Figura 30 - Padrões de DRX das amostras sintetizadas em diferentes tempos de envelhecimento recuperadas da solução salina de Na ₂ CO ₃ durante o teste de liberação em vários momentos	65
Figura 31 - Padrões de difração das amostras sintetizadas em diferentes tempos de envelhecimento recuperadas da solução salina de Na ₂ CO ₃ durante o teste de liberação em vários tempos	66
Figura 32 - Padrões de difração das amostras sintetizadas em diferentes tempos de envelhecimento recuperadas de água deionizada em vários tempos de liberação ...	67
Figura 33 - Micrografias das amostras após 40 min dos testes de liberação.....	68
Figura 34 - Esquema proposto para o processo de libração do 2,4-D a partir do nanocompósito híbrido 2,4-D/HDL	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Agrotóxicos mais utilizados no mundo	18
Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do 2,4-D	21
Tabela 3 - Condições de síntese das amostras	37
Tabela 4 - Espaçamento basal, parâmetros de rede e distância intercamada	45

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	13
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
1.1	Problemática ambiental	15
1.2	Agroquímicos	17
1.2.1	<u>2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)</u>	19
1.3	Hidróxidos Duplos Lamelares	21
1.3.1	<u>Estrutura dos Hidróxidos Duplos Lamelares</u>	24
1.3.2	<u>Ânions interlamelares</u>	27
1.4	Formulações de liberação controladas (FLCs)	28
1.4.1	<u>Nanocompósito 2,4-D/HDL</u>	29
1.4.2	<u>Métodos de síntese dos nanocompósitos baseados em hidrotalcitas</u>	33
2	OBJETIVOS	35
2.1	Objetivo geral	35
2.2	Objetivos específicos	35
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	36
3.1	Síntese dos nanocompósitos híbridos 2,4-D/HDL	36
3.2	Caracterizações dos nanocompósitos híbridos 2,4-D/HDL	40
3.3	Testes de liberação controlada do 2,4-D	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1	Difração de Raios-X (DRX)	42
4.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR)	47
4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	50
4.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	53
4.5	Teste de liberação do 2,4-D	56
4.1.1	<u>Propriedades de liberação</u>	56
4.1.2	<u>Cinética de liberação do 2,4-D</u>	59
4.6	Caracterização após teste de liberação	64
4.6.1	<u>DRX após teste de liberação</u>	64
4.6.2	<u>MEV após teste de liberação</u>	67
	CONCLUSÃO	70

REFERÊNCIAS	72
--------------------------	-----------

INTRODUÇÃO

O aumento da produção agrícola requer altos rendimentos e práticas agrícolas que evitem a perda de produtividade. A proteção das safras contra essa perda, a fim de diminuir prejuízos, é um desafio significativo enfrentado pelos agricultores em todo o mundo e normalmente envolve a prevenção e o controle de ervas daninhas invasoras, insetos nocivos e outras pragas (Pavlovic et al., 2005; Nadiminti, 2019).

Os herbicidas, que são produtos químicos usados para controlar ervas daninhas na agricultura, são aplicados em doses e frequências relativamente altas. A maioria dessas formulações liberam a maior parte dos agentes ativos de forma imediata, tornando-o disponível para que possa ser prontamente liberado no meio ambiente (Nadiminti, 2019). Herbicidas altamente solúveis em água são menos absorvidos pelas partículas do solo e, portanto, apresentam alta lixiviação, o que causa poluição da água superficial e subterrânea (Mahamoud, 2012).

A aplicação atual de agroquímicos é via pulverização. Estudos demonstraram que há uma perda de quase metade do herbicida quando aplicado por este método devido à lixiviação e aos ventos (Nadiminti, 2019).

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) é um herbicida solúvel em água e está presente na sua forma aniônica quando dissolvido em soluções aquosas. É usado como regulador endócrino de crescimento e quando aplicado em dosagens relativamente baixas causa efeitos em pontos distantes daquele onde foi realizada a aplicação na planta devido à sua capacidade de translocação (Chaparadza, 2011; Mantilla Et Al., 2009; Silva, et al, 2011).

A nanotecnologia pode ser usada na agricultura através da aplicação de Formulações de Liberação Controlada (FLCs) de agroquímicos, na forma de nanomateriais que apresentam na sua estrutura o princípio ativo ou agroquímico que quando presente no ambiente adequado liberam constante e controladamente a substância de interesse (Prasad, 2017; Oliveira, 2014; Nadiminti, 2019; Mahamoud, 2012). FLCs introduzem diversos benefícios como por exemplo: prolongam a duração da atividade dos herbicidas fornecendo uma baixa concentração contínua, porém suficiente para um desempenho duradouro, limitam a mobilidade do herbicida através do solo, ajudando assim a evitar a poluição das águas subterrâneas e superficiais (Norhayati et al, 2014) e permitem que os agricultores reduzam o uso repetido do

herbicida, resultando em práticas de cultivo eficientes em termos de tempo e mais econômicas (Prasad, 2017).

Os materiais lamelares, especialmente materiais do tipo Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL), que são argilas aniônicas estão entre os materiais mais atrativos para a preparação de FLCs. Estudos têm demonstrado que uma variedade de espécies aniônicas pode ser inserida entre as camadas de brucita do HDL, especialmente ânions orgânicos benéficos tais como farmácios, (Ambroggi, 2001) herbicidas, (Taki, 2001) reguladores de crescimento de plantas (Hussein, 2002) e fertilizantes (Shavi, 1997). Além disso, FLCs apresentam uma menor carga do herbicida (2,4-D) comparada com as aplicações via pulverização de soluções líquidas. Tecnicamente o uso de FLCs tem um impacto econômico grande além da vantagem do manuseio de um sólido que pode ser facilmente dispersado sobre o plantio.

Estudos sobre FLCs baseados em herbicidas estão na sua infância. Há poucos trabalhos sobre a síntese destes nanomateriais e sobre suas propriedades de liberação (Nguyen et al., 2017). Existem ainda menos trabalhos sobre a influência das condições de síntese destes sistemas por coprecipitação, nas propriedades de liberação do herbicida (Nguyen, 2017; Nadiminti, 2019; Phuong, 2017). Dessa forma, este trabalho tem como objetivo estudar a influência do tempo de envelhecimento usando tempos muito menores (1, 2 e 4 h), que o encontrado da literatura (18 h), e a concentração do 2,4-D durante a síntese (0,1, 0,2 e 0,4 mol L⁻¹), nas propriedades físico-químicas do nanocompósito híbrido do tipo 2,4-D/HDL e nas propriedades de liberação do herbicida.

Amostras foram preparadas usando o método direto de coprecipitação. Como técnicas de caracterização foram consideradas: Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Os testes de liberação do herbicida foram conduzidos em meio aquoso salino usando uma solução de carbonato de sódio.

Os resultados de DRX e FTIR confirmaram a formação do nanocompósito híbrido, onde o 2,4-D foi intercalado entre as camadas de brucita do HDL. A microscopia revelou que a morfologia do HDL foi alterada quando foi inserido o 2,4-D na intercamada. Foi encontrado que é possível sintetizar o nanohíbrido usando tempos de envelhecimento de até 1 hora. Por outro lado, houve uma maior introdução do herbicida com o aumento da concentração usada na síntese do nanohíbrido. Os testes de liberação demonstraram que o herbicida é liberado rapidamente nos primeiros 30 minutos e que o mecanismo de liberação foi via troca iônica entre os íons carbonato e as moléculas de 2,4-D do nanocompósito. Além disso, a cinética encontrada foi compatível com o modelo de pseudo-segunda ordem.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Assim como em outros setores, a tecnologia no setor agrícola sofreu desenvolvimento notável nas últimas décadas. Esse avanço pode ser atribuído à evolução do maquinário, da genética das sementes, dos fertilizantes e agroquímicos. É inegável que o uso de agroquímicos é fundamental no controle de pragas, garantindo produtividade e rentabilidade no agronegócio (Velasco; Capanema, 2006).

Tratando-se de um país como o Brasil, um dos maiores produtores agrícolas do mundo, o setor agroquímico tem destaque, tornando-se estratégico. Por outro lado, vale a discussão dos impactos ambientais causados pelo uso excessivo de pesticidas.

1.1 Problemática ambiental

Atualmente, o Brasil conta com mais de 76% de toda a sua área dedicada ao cultivo para a produção de soja, milho, cana-de-açúcar e algodão. O país é um dos maiores produtores agrícolas do mundo, o Brasil toma posição de liderança no uso de agrotóxicos. Isso ocorre devido a este e outros fatores como a resistência das pragas aos agroquímicos, exigindo a cada dia mais quantidades exacerbadas quando comparado aos demais países (Bhat, 2015).

Outros fatores muito importantes que justificam a posição alta do Brasil no ranking de uso de agrotóxicos no mundo são os incentivos fiscais de isenção de impostos para a exportação de bens primários. Além da prática de introdução de grãos transgênicos. A fragilização de leis ambientais, precarização dos órgãos de controle e fiscalização são exemplos de como a política e a economia contribuíram para que o Brasil utilize em suas lavouras cerca de um quinto de todo o agrotóxico produzido no mundo (Cardoso, 2006).

Outro problema muito pertinente no Brasil e no mundo é a forma como esse agroquímico é aplicado, figura 01. Após o uso do agrotóxico, seu comportamento no meio sofre ações físicas, químicas e biológicas. Um processo bem preocupante é o transporte deste agroquímico após a aplicação, isso ocorre devido a volatilização, lixiviação e carregamento superficial (Santos, 2017). Esses fatores se agravam devido ao uso do agroquímico na forma líquida, aplicado via pulverização.

Diversos fatores como condições meteorológicas, a presença ou ausência de vegetação, topografia, entre outros afetam o processo de transporte do agrotóxico no ambiente (Spadotto, 2006).

Christofolletti (1979) define deriva como tudo aquilo que não atinge o alvo durante a aplicação. Dessa forma, podemos entender que, durante a pulverização do agroquímico, a parte carregada pelo vento para fora da área-alvo é chamado de deriva. Esse evento é uma das principais causas da perda de agroquímico e contaminação ambiental (Prasad, 2017).

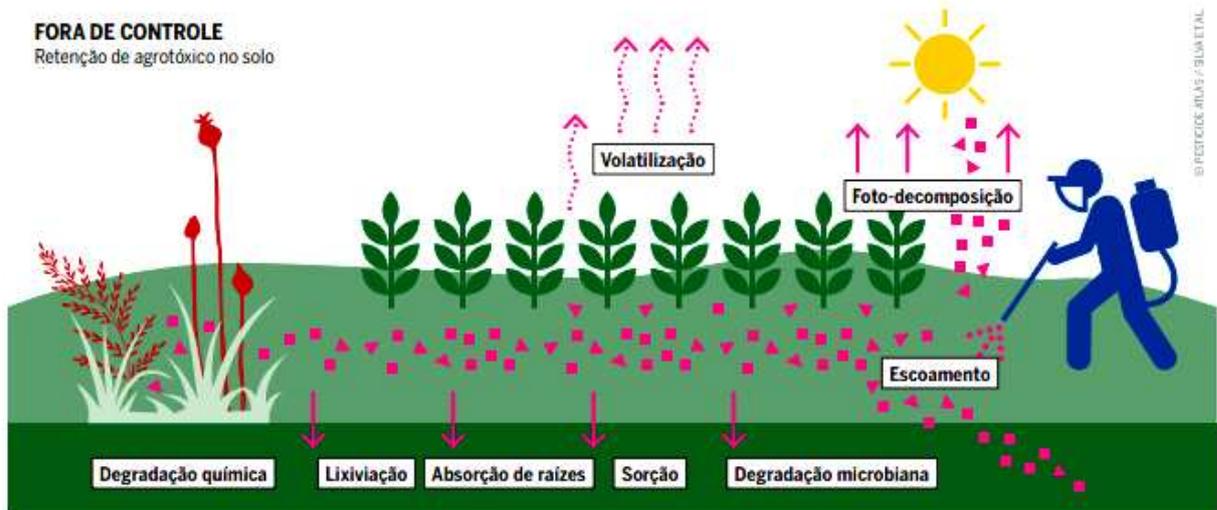
Outra consequência do uso de pesticidas na forma líquida é o processo de lixiviação, responsável pela contaminação de água subterrâneas. Isso ocorre devido ao carreamento da substância junto a água presente no solo (Nadiminti, 2019). Esse fenômeno acontece devido as propriedades do agroquímico, as características do solo e a capacidade de drenagem dele.

Entre outros fatores, o uso do agroquímico na forma líquida levam a perdas enormes de agroquímicos, trazendo malefícios tanto ao meio ambiente, quanto a questões financeiras do plantio.

Os defensores agrícolas trazem diversos malefícios para a saúde e meio ambiente, porém é importante destacar os motivos pelos quais seu uso deve ser considerado. O aumento da população é evidente ao longo dos anos e a produção agrícola deve acompanhar esse crescimento. Para garantir eficácia no combate as pragas e doenças das plantas os agroquímicos são cada vez mais utilizados, Além de garantir a produção de forma acelerada (Nadiminti, 2019).

Um ponto importante é que a preocupação causada pelo uso de defensores agrícolas não deve concentrar-se na utilização em si, porém em sua administração. O mau uso do mesmo é caracterizado por quantidades elevadas e aplicação incorreta. Em diversos casos não se respeitam dosagens e nem os períodos de carência. Esses hábitos levam a aparição de inúmeras doenças tanto para o consumidor quanto ao produtor e a contaminação do meio. Estudos afirmam que seu mau uso não justifica o seu combate sistemático (Chaara, 2010).

Figura 1 – Representação esquemática do uso inadequado de agroquímicos.



Fonte: Stiftung, 2023.

1.2 Agroquímicos

Os defensores agrícolas podem ser divididos em tipos inseticidas, fungicidas, herbicidas, entre outros. Todos são amplamente utilizados na produção mundial e no Brasil. Como dito anteriormente, o problema está no mau uso e em excesso, causando danos ambientais e a saúde humana.

No Brasil se destacam pelo uso exacerbado desta substância as produções de soja, milho, algodão e cana-de-açúcar. Entre 2019 e 2022 cerca de dois mil novos agrotóxicos foram aprovados para serem comercializados no Brasil segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Mapa) (MAPA, 2023). O país já conta com quinze pesticidas permitidos que são proibidos na União Europeia e atualmente é o maior consumidor de agrotóxicos do mundo (Câmara, 2023).

O uso de agroquímicos no Brasil está relacionado diretamente a fatores climáticos, visto que em boa parte do seu território possui clima tropical. Ou seja, em algumas regiões não há períodos com temperaturas baixas, o que favorece o ciclo de pragas. Outro ponto a ser destacado é a evolução tecnológica que alavancou a produtividade. Com uma maior produção, se tornou necessário maior controle sobre eventuais danos às lavouras (Câmara, 2023).

Muitos pontos diferenciam o Brasil do restante do mundo quando se trata de produção agrícola. Além de diversas substâncias limitadas em países como Canadá, China Estados

Unidos e países da União Europeia serem permitidos no Brasil, a prática de lançar agrotóxicos com avião sobre as plantações também é permitida no país, diferente dos demais.

A tabela 1 mostra os agrotóxicos mais utilizados no mundo (MAPA, 2023).

Tabela 1 — Agrotóxicos mais utilizados no mundo

Princípio ativo	Culturas que utilizam
Glifosato	Grãos, algodão, cana-de- açúcar, cereais, frutas, pastagens, fumo, eucalipto seringueira.
2,4-D	Grãos, cana-de- açúcar, cereais, pastagens, eucalipto.
Atrazina	Grãos, cana-de-açúcar, abacaxi e seringueira.
Dicloreto de paraquete	Grãos, cana-de-açúcar, batatas e frutas.

Fonte: Stiftung, 2023.

O uso de agroquímicos no país e no mundo veem crescendo a cada ano, o que comprova o que foi dito anteriormente, com o aumento da população e novas tecnologias, é necessária uma maior produção e conseqüentemente, maior controle de pragas. A figura 2 mostra a quantidade de pesticidas permitidos no Brasil ao longo dos anos (Stiftung, 2023).

Figura 2 - Número de agrotóxicos aprovados no Brasil



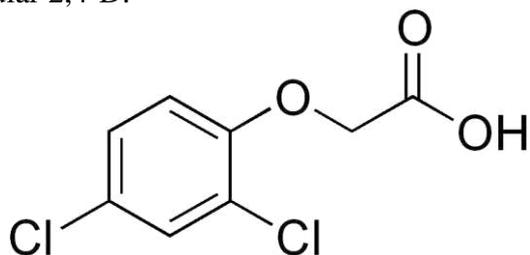
Fonte: Ministério da Agricultura e Pecuária, 2023.

1.2.1 Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)

De fato, um agroquímico que se destaca como um dos mais utilizados em todo o mundo é o ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). Este herbicida possui potencial de controle de erva daninhas e alta capacidade de lixiviação em fontes de águas subterrâneas (Chaara, 2010).

O 2,4-D é um herbicida orgânico que possui a fórmula molecular $C_8H_6Cl_2O_3$ e sua estrutura molecular é mostrada na Figura 3 e suas propriedades na Tabela 2. Esta substância é muito usada para o controle de ervas daninhas de folhas largas. O 2,4-D ganha espaço no mercado à medida que os cultivos se tornam resistentes ao glifosato (herbicida mais utilizado no mundo). Tornou-se assim, o segundo herbicida mais utilizado no mundo e no Brasil (Câmara, 2023).

Figura 3 - Fórmula molecular 2,4-D.



Fonte: National Center for Biotechnology Information, 2022.

No mercado, este composto pode ser encontrado em duas versões: formulação a base de sais ou a base de ésteres. A substância pura caracteriza-se por um sólido cristalino seco, relativamente não volátil, e apenas levemente solúvel em água (Câmara, 2023). Assim, para o uso, deve ser preparado em uma mistura aquosa para uso.

O princípio ativo do 2,4-D atua imitando a ação do hormônio de crescimento vegetal auxina. Dessa forma, o vegetal cresce de maneira descontrolada, causando a morte da planta indesejada (Jarvis, 2008). Através de fatores físico-químicos já citados anteriormente, o transporte do herbicida leva a contaminação de efluentes. Outro ponto importante é a contaminação devido ao descarte incorreto, lavagem de tanques e emissões não pontuais resultantes de lixiviação, derivada da pulverização ou escoamento superficiais. Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), o 2,4-D apresenta toxicidade moderada a aves e mamíferos e é levemente tóxico a peixes e invertebrados aquáticos.

Existem estudos que apresentam a capacidade de bioacumulação em organismos não-alvo que foram expostos 2,4-D. Os efeitos pós exposição em diferentes organismos incluem sintomas como: disfunção endócrina, desordens reprodutivas, alterações genéticas, e efeitos carcinogênicos. Em humanos, além dos efeitos citados, o 2,4-D também é associado com o desenvolvimento da doença neurodegenerativa de Parkinson (Zuabazzi, 2020).

Tabela 2 — Propriedades físico-químicas do 2,4-D.

Massa Molar	221,03 g
Ponto de Ebulição	160 ° C
Ponto de Fusão	138° C
Densidade [T= 25°C]	1,42
Solubilidade	Água [T= 20°C] = 540 mg/L Água [T= 25°C] = 677 mg/L
Solventes Orgânicos [T=20°C]	Etanol: 1250 g/Kg Éster dietílico: 243 g/Kg Heptano: 1,1 g/Kg Tolueno: 6,7 g/Kg Xileno: 5,8 g/Kg Octanol: 120 g/L

Fonte: Câmara, 2023.

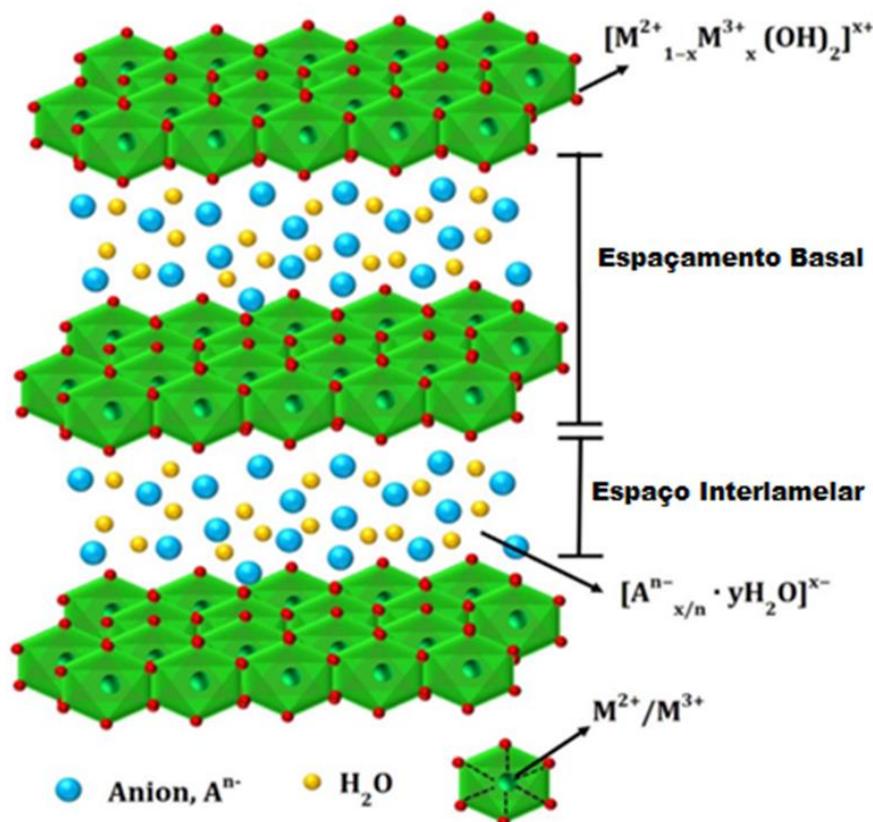
1.3 Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs)

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL), também conhecidos muitas vezes como sistemas do tipo hidrotalcita ou argilas aniônicas, têm chamado muito a atenção por suas diversas aplicações (Evans, 2006). Uma das vantagens dos HDLs é o grande número de composições possíveis e combinações metal/ânion, que podem ser sintetizadas. Além disso, possuem características peculiares como: boa biocompatibilidade, alta estabilidade química, solubilidade dependente do pH, etc. O HDL originalmente descoberto foi o mineral hidrotalcita, cuja fórmula química é: $[Mg_6Al_2(OH)_{16}](CO_3) \cdot 4(H_2O)$. O nome hidrotalcita foi dado devido ao seu teor de água (hidro) e à sua semelhança com o talco¹. Encontra-se geralmente na natureza e pode ser sintetizado facilmente, usando outros íons metálicos. A estrutura da maior parte do HDL é semelhante à da hidrotalcita mineral (HT), que é um hidroxicarbonato de magnésio e alumínio natural ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$).

¹ Talcita

A fórmula geral de HDL é definida como: $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^x + (A^{n-})_{x/m} \cdot nH_2O$, onde M^{2+} e M^{3+} são cátions metálicos bivalentes e trivalentes, respectivamente, e A^{n-} é um ânion n valente. Esses compostos possuem estrutura cristalina lamelar com grandes variações dependendo da natureza dos cátions e das razões molares M(II)/M(III), bem como do tipo de ânions. A faixa de $0,2 \leq x \leq 0,33$ é geralmente reconhecida como adequada para a síntese de compostos de HDL, onde x é dado como a razão $M^{3+}/[M^{3+} + M^{2+}]$. Também pode ser considerada a razão de M^{2+}/M^{3+} entre 2/1 e 4/1 como a mais adequada para formar um HDL. Em $x > 0,33$, o aumento do número de octaedros contendo M^{3+} vizinhos leva à formação de $M(OH)_3$ e, analogamente, valores de $x < 0,2$ levam a uma alta densidade de octaedros contendo M^{2+} nas folhas semelhantes a brucita, resultando na precipitação de $M(OH)_2$. No entanto, esses limites do valor de x devem ser considerados como o intervalo máximo, que pode ser mais estreita dependendo da composição do HDL. Esses compostos consistem em folhas octaédricas do tipo brucita carregadas positivamente, alternando com camadas intermediárias contendo ânions carbonato no mineral natural ou outros ânions trocáveis nos análogos sintéticos do tipo HT, juntamente com moléculas de água, conforme a figura 4 (Evans, 2006).

Figura 4 – Esquema da estrutura do HDL



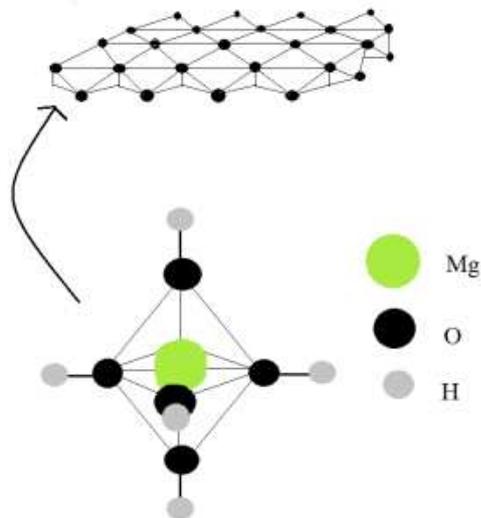
Fonte: Adaptado de Mishra, 2018.

Em relação aos ânions, sua relação tamanho/carga é importante, ou seja, um ânion grande com baixa carga é incapaz de se equilibrar homogeneamente entre as camadas carregadas positivamente. Deve haver uma relação hospedeiro-hóspede entre a camada inorgânica hospedeira e as dimensões das espécies hóspedes na camada intermediária. Para ânions não esféricos, e muito especialmente quando os ânions contêm cadeias longas (por exemplo, carboxilatos ou sulfonatos com longas cadeias alquílicas), vários arranjos na camada intermediária são possíveis, a saber, uma monocamada paralela às camadas, uma bicamada paralela ou monocamadas ou bicamadas inclinadas. A multiplicidade composicional nas camadas e nos ânions interlamelares leva a uma diversidade funcional que permite que o HDL seja usado para uma variedade de aplicações (Mishra, 2018).

1.3.1. Estrutura dos Hidróxidos Duplos Lamelares

Estruturalmente falando, HDLs são constituídos por camadas ou lamelas do tipo brucita carregadas positivamente de metais bivalentes e trivalentes com ânions intercalados trocáveis presentes entre as camadas para compensar a carga positiva líquida. A estrutura do HDL é semelhante à da brucita, ou seja, $Mg(OH)_2$, onde cada íon Mg^{2+} é octaetricamente cercado por seis íons hidróxido. Cada unidade octaédrica compartilha suas bordas para formar camadas infinitas e o OH^- forma a ligação perpendicular à camada octaédrica, figura 5 (Crepaldi, 1997). Através da fórmula geral, pode-se prever infinitas combinações de cátions que poderiam originar HDLs, mas a natureza impõe restrições, que serão discutidas mais adiante.

Figura 5 – Estrutura esquemática da Brucita e estrutura octaédrica detalhada.

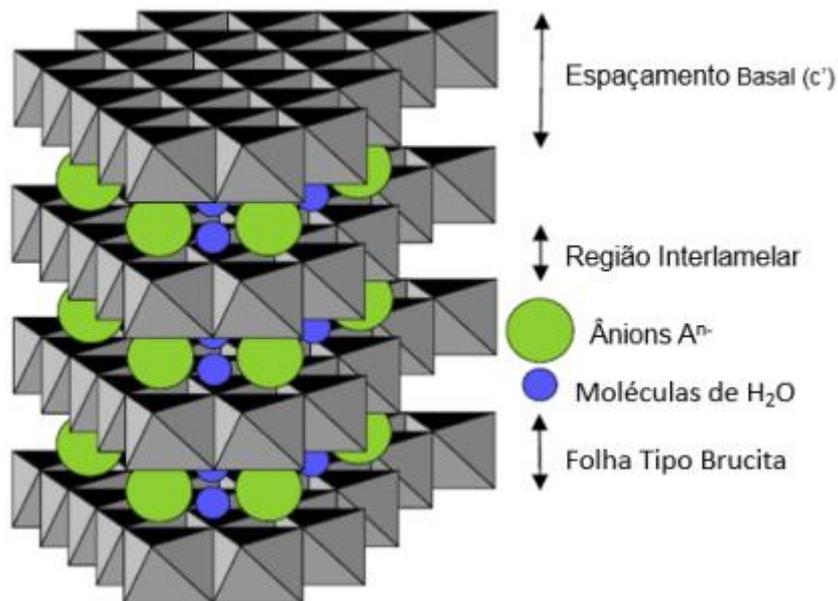


Fonte: Lima, 2017.

O domínio interlamelar dos HDLs é formado essencialmente de moléculas de água e ânions. Um grande número de ânions, tanto orgânicos como inorgânicos, pode ocupar este domínio. A estrutura, formada pelo empilhamento de camadas positivamente carregadas, com

ânions ocupando o domínio interlamelar é comum a todos os HDLs. Uma visão esquemática desta estrutura é mostrada na Figura 6.

Figura 6 – Esquema tridimensional da estrutura das argilas aniônicas.



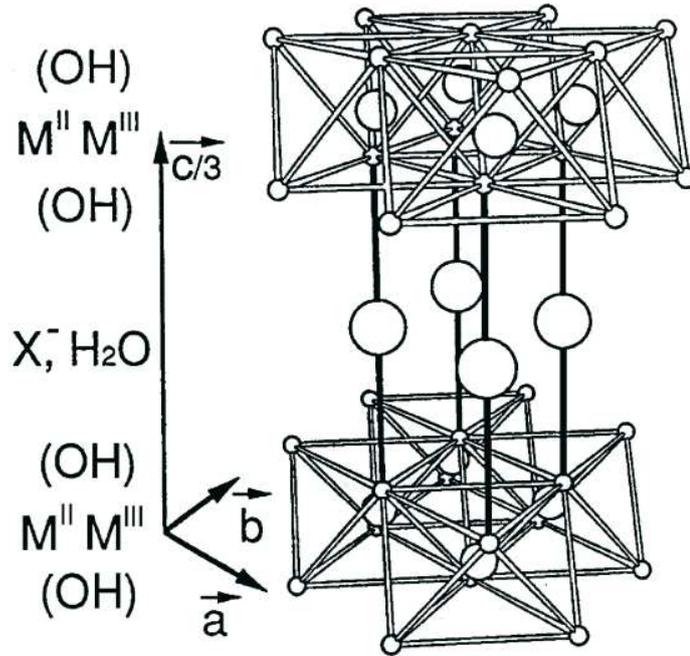
Fonte: Goh et al., 2008.

Estudos de difração de raios-X de amostras de HDL mostraram que o domínio interlamelar apresenta uma natureza desordenada. As características físicas dos HDLs, como propriedades de troca iônica, mudanças no estado de hidratação e propriedades elétricas confirmam este estado desordenado. Estas propriedades levam alguns autores a considerar o domínio interlamelar como um estado quase líquido (Crepaldi, 1997).

Existem poucos estudos cristalográficos tratando dos HDLs pela técnica de difração de raios-X em monocristal. O trabalho mais importante sobre este assunto foi realizado por Allmann (Allmann, 1968), que determinou a estrutura da piroaurita ($\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), que é uma argila natural muito similar à hidrotalcita. Neste trabalho Autor descreve uma célula unitária hexagonal com “a” = 3,109 Å e “c” = 23,41 Å. Este valor de c, corresponde a três vezes a distância entre duas camadas adjacentes. Este composto foi classificado como pertencente ao sistema cristalino romboédrico e ao grupo espacial R3m. O fator anisotrópico bastante elevado encontrado para esta argila (B 1131Å) confirma a forte característica

desordenada do domínio interlamelar. A estrutura idealizada para este HDL é mostrada na Figura 7.

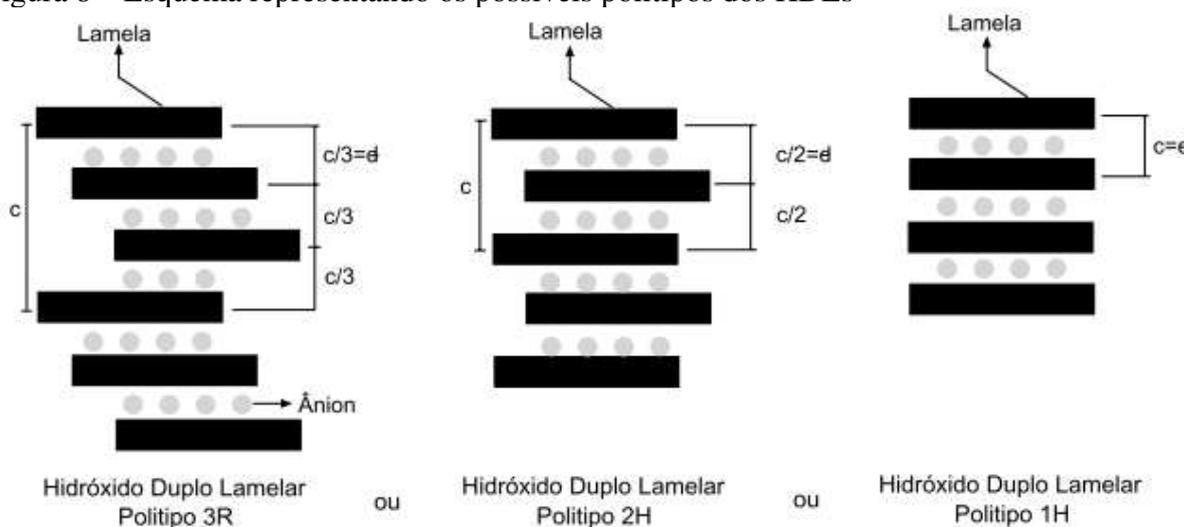
Figura 7 – Estrutura idealizada para a piroaurita.



Fonte: Crepaldi, 1997.

Encontram-se na literatura HDLS classificados em dois tipos de sistemas cristalinos, que diferem na sequência de empilhamento das lamelas: um sistema romboédrico, com o parâmetro "c" da célula hexagonal sendo igual a três vezes o espaçamento basal e um sistema hexagonal, com "c" igual a duas vezes o espaçamento basal. Utiliza-se a notação 3R e 2H, respectivamente para estes dois tipos. Uma terceira sequência de empilhamento foi descrita na literatura ao sistema hexagonal, designada como 1H, essencialmente relacionada com uma variedade de HDLs altamente hidratados. O esquema apresentado na Figura 8 ilustra a diferença entre os politipos 3R, 2H e 1H.

Figura 8 – Esquema representando os possíveis polítipos dos HDLs



Fonte: Crepaldi, 1997.

A existência dos tipos 1H e 2H está intimamente ligada ao estado de hidratação dos HDLs. Foi confirmado por Allmann a existência de uma argila aniônica natural, com composição idêntica à da piroaurita, porém com maior grau de hidratação, que apresentou o polítipo 2H ($c = 15,61 \text{ \AA}$, $d = c/2 = 7,81 \text{ \AA}$), confirmando que o estado de hidratação tem influência determinante na simetria do cristal. Outros pesquisadores prepararam argilas, com alto grau de hidratação, contendo os ânions cromato e dicromato intercalados, que se apresentaram na forma do polítipo 2H. Entretanto, quando estes compostos foram totalmente secos, se apresentaram na forma do polítipo 3R.

1.3.2. Ânions interlamelares

No caso da HDL, o espaço interlamelar contém ânions junto com moléculas de água. Uma das principais características do HDL é que, na maioria dos casos, apenas ligações fracas ocorrem entre esses íons ou moléculas interlamelares com a estrutura do hospedeiro.

Uma grande variedade de espécies aniônicas pode ser localizada entre as camadas durante a formação da estrutura lamelar, ou por troca aniônica adicional. Muitos ânions,

incluindo ânions inorgânicos e ânions orgânicos, bem como biomoléculas grandes podem ocupar as regiões interlamelares de um HDL. Dessa forma, surgem as formulações de liberação controladas que serão tratadas no próximo capítulo.

1.4 Formulações de liberação controladas (FLCs)

Os sistemas de FLCs em geral são suportes inertes no qual apenas uma parte da molécula intercalada está em uma forma imediatamente disponível. A maior parte da molécula é presa ou sorvida no suporte e é liberada gradualmente ao longo do tempo (Cardoso, 2006). Existem diversos suportes para carreador de herbicidas, tais como argilas, óxidos de ferro, ácido húmico dentre 22 outros (Cornejo, 2004).

Os HDLs são um dos tipos de FLCs, são estruturas aniônicas carregadas positivamente formadas por folhas empilhadas e servem como suporte para liberação controlada de determinada molécula.

A diversidade das aplicações das FLCs tem chamado atenção dos pesquisadores, abrangendo áreas como catálise, suporte catalítico, medicina, entre outros (Phuong, 2017). Em destaque, nota-se o setor agrário, possibilitando eficiência e aumentando a eficácia da produção. Através deste método é possível aumentar a duração da ação do pesticida, possibilitando baixa e contínua concentração de modo que não influencie o desempenho do agroquímico.

Outro ponto importante é que através desta fórmula, o custo de produção cai, visto que será demandado menos mão-de-obra. Além disso, a formulação do pesticida passa a ser sólida, através das FLCs, no lugar dos pesticidas líquidos convencionais, diminuindo assim a inflamabilidade dos pesticidas (Sarijo, 2010). O fato de a formulação ser sólida, traz ao material inúmeras vantagens como a diminuição da perda de material através de fenômenos de transporte como evaporação, escoamento e lixiviação.

Além disso, pode-se destacar os fenômenos físico-químicos que ocorrem quando o pesticida entra em contato com o solo. Ocorrem processos de adsorção-dessorção, degradação físico-química e biológica (Cornejo, 2004). Além disso, esses processos agem em conjunto com outros fatores como as propriedades do solo (estrutura, textura, pH, % de matéria orgânica, atividade microbiana, etc); o tipo de lavoura, método de irrigação; propriedades do pesticida (solubilidade, estabilidade-pH-UV, formulação, etc); condições climáticas (precipitação, temperatura, UV, etc).

Dessa forma, o uso de HDLs para FLCs possibilitam a redução da quantidade de herbicidas aplicados no solo, aumenta a eficiência dele, diminui os riscos associados ao uso convencional de 2,4-D e impedem 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 HDLs.

Cornejo em 2004 (Bhat, 2015) afirma que vários fatores precisam ser analisados ao estudar o método de liberação controlada de pesticidas a partir de HDLs. Esses 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.

Os estudos envolvendo esse assunto ainda são escassos, porém pode-se observar que em alguns, há uma taxa de liberação rápida com água nas primeiras 5 h e o equilíbrio foi alcançado em 120 h (Hashim, 2007).

1.4.1. Nanocompósito 2,4-D/HDL

Numerosos materiais naturais e sintéticos têm sido propostos para uso em formulações de pesticidas de liberação controlada, nas quais apenas parte do ingrediente ativo está em uma forma imediatamente disponível; a maior parte do pesticida é retida ou absorvida em um suporte inerte e é gradualmente liberada com o tempo (Bhat, 2015).

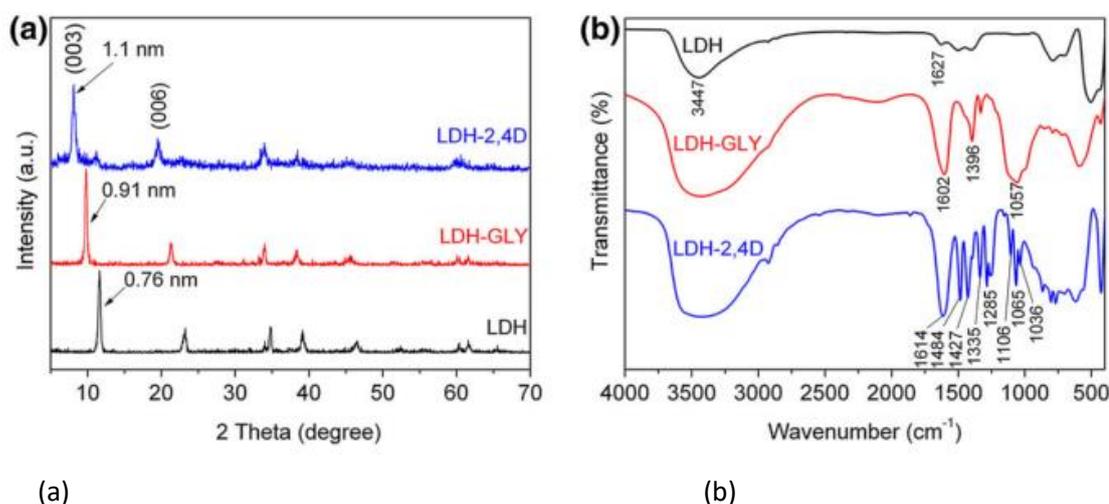
Os materiais lamelares, especialmente materiais do tipo hidrotalcita, estão entre os materiais mais atrativos para a preparação de Formulações de Liberação Controlada (FLCs).

Estudos têm demonstrado que uma variedade de espécies aniônicas pode ser inserida como hóspede entre as camadas de brucita de uma hidrotalcita, especialmente ânions orgânicos benéficos tais como drogas (Ambrogi, 2001), herbicidas (Alemzadeh, 2002), reguladores de crescimento de plantas (Hussein Et Al, 2002) e fertilizantes (Shavi, 1997).

Moléculas como clorofenoxerbicidas têm sido intercaladas nas interlamelas inorgânicas de uma hidrotalcita baseada em Zn e Al em estudos que incluem 3,4-diclorofenoxiacetato (Sarijo, 2015), 2- [3-clorofenoxi] propionato (Hussein et al, 2012), 4- [2,4-diclorofenoxi] butirato (Palamarciuc, 2014; Hussein, 2009), 2,4-diclorofenoxiacetato (Hussein, 2009; Hussein, 2011), 2-clorofenoxiacetatos, 4-clorofenoxiacetatos e 2,4,5-triclorofenoxiacetatos (Sarijo, 2010).

No trabalho proposto por Phuong (2017) os padrões de DRX da hidrotalcita pura (Zn-Al) e do seu composto híbrido (2,4D/hidrotalcita) apresentaram diferenças importantes (figura 9 (a)). Picos agudos e simétricos foram encontrados nas hidrotalcitas puras mostrando alta cristalinidade. O nanocompósito também apresentou picos de difração, no entanto, estes picos estavam defasados para ângulos menores. Este resultado demonstrou uma mudança no valor do plano (003) que corresponde ao espaçamento basal, mostrou ter sofrido expansão no nanocompósito devido à molécula hóspede (Phuong, 2017).

Figura 9 - Resultados da (a) DRX e (b) FTIR da hidrotalcita pura e do nanocompósito 2,4-D/HDL encontrados por Phuong em 2017.

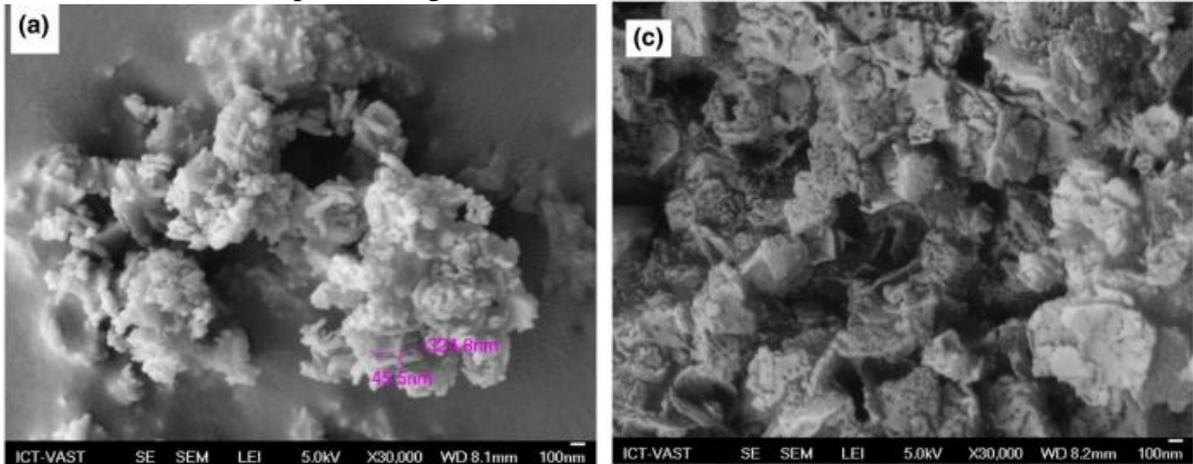


Fonte: Phuong, 2017.

Resultados da espectroscopia na região do infravermelho (figura 9 (b)) por Transformada de Fourier (FTIR) da hidrotalcita pura e do nanocompósito 2,4-D/HDL mostraram no primeiras bandas características das vibrações do OH, Zn-OH e Zn-OH. Além disso, os resultados para os nanocompósitos apresentaram além das bandas da camada de brucita, bandas associadas ao herbicida 2,4-D.

Imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de amostras de hidrotalcita pura e do nanocompósito mostraram que no primeiro caso a morfologia encontrada foi a de um agregado de partículas irregular em folhas, típica da hidrotalcita (figura 10 (a)). A intercalação de 2,4-D influenciou fortemente as propriedades morfológicas e texturais da estrutura. O resultado para o nanocompósito (figura 10 (c)) apresenta lamelas planas e individuais empilhadas umas sobre as outras.

Figura 10 – Resultados da MEV da (a) hidrotalcita pura e do (c) nanocompósito 2,4-D/HDL encontrados por Phuong em 2017.

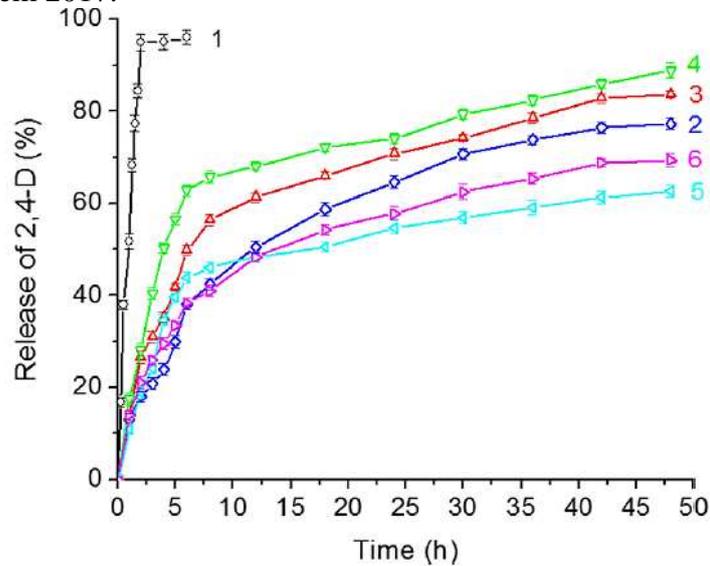


(a)

(b)

Fonte: Phuong, 2017.

Figura 11 – Resultados dos testes de liberação do nanocompósito 2,4-D/HDL encontrados por Phuong em 2017.



Legenda: Foi utilizado diversos meios de liberação segundo as curvas: (1) HDL sem adição de herbicidas em água destilada decarbonatada; (2) nanocompósito 2,4-D/HDL em água destilada decarbonatada; (3) nanocompósito 2,4-D/HDL em solução de carbonato a 5Mm; (4) nanocompósito 2,4-D/HDL em solução de carbonato a 10Mm; (5) nanocompósito 2,4-D/HDL em solução de cloreto a 5Mm; (6) nanocompósito 2,4-D/HDL em solução de cloreto a 10Mm;

Fonte: Phuong, 2017.

Os resultados dos testes de liberação realizados por Phuong (2017) são apresentados na figura 11. Foram necessárias 48 horas para a liberação de 78% do herbicida no meio, considerando a curva 2. Phuong (2017) afirma que pelo menos 20% do herbicida estaria aprisionado na intercamada do HDL. Este fato pode ser associado aos mecanismos de interação entre o hidrogênio e o herbicida. A atração eletrostática entre o herbicida e o HDL não seria facilmente dissolvida pela água destilada descarbonatada (Figura 11 – curva 2).

Por outro lado, ao observar as curvas 3 e 4 (Figura 11), a taxa de liberação aumenta significativamente com a presença do CO_3^{2-} . Este mesmo fato não ocorre para os meios com Cl^- , visto que as taxas descessem com a presença do mesmo. Phuong (2017) associa esse fato a afinidade entre os ânions cloreto da solução e o HDL ser baixa.

A liberação do 2,4-D do nanocompósito pode ser atribuída a substituição do herbicida na interlamela por ânions hidroxila, cloreto ou carbonato presentes no meio (Sato, 1991, Hussein et al. 2005). Phuong (2017) afirma que cerca de 90% do herbicida 2,4-D foi liberado e sugere a seguinte ordem de meio de liberação: $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{NaCl}$.

Através dos estudos apresentados, as interações entre a matriz e as substâncias ativas são também importantes e isto por sua vez pode controlar as propriedades da formulação de liberação controlada tal como difusão, velocidades de reação ou outros parâmetros físico-químicos. Devido ao tamanho volumoso do hospede e à sua orientação nas lamelas inorgânicas, juntamente com a presença de moléculas de água e outras espécies, observa-se normalmente uma expansão da distância entre camadas para uma dimensão nanométrica e a formação do chamado nanohíbrido ou material nanocompósito (Komarneni, 1992).

A porcentagem de carga e liberação do herbicida é influenciada principalmente pela interação hospedeiro-hóspede e tamanho molecular e estrutura dos ânions intercalados, (Palamarciuc, 2014; Sarijo, 2010). No estudo de liberação controlada realizado por Sarijo (Sarijo, 2010), hidrotalcitas baseadas em Zn e Al intercaladas com 2,4,5-triclorofenoxiacetatos foram as mais difíceis de liberar a molécula hóspede em comparação com as moléculas 2-clorofenoxi-acetatos e 4-clorofenoxiacetatos, devido a sua estrutura maior. De fato, os três átomos de cloro ligados ao hospedeiro criaram uma força eletrostática maior que reduziu a porcentagem de liberação do composto 2,4,5-triclorofenoxiacetatos.

A inserção de ânions hóspedes na interlamela inorgânica, pode ser realizada por síntese direta de coprecipitação (Oliveira, 2023). Neste método, o hospedeiro e a espécie hóspede são adicionados à água-mãe, seguido pelo processo de envelhecimento para formar uma estrutura lamelar bem ordenada. Por outro lado, a inserção do hóspede também pode ser

feita preparando primeiro o hospedeiro seguido por modificação ou tratamento adicional do hospedeiro e finalmente inserção da molécula hóspede na interlamela (Bonnet et al, 1996).

Finalmente é importante ressaltar que vários fatores são considerados importantes no controle da formação de materiais nanohíbridos baseados em hidrotalcitas como a natureza dos cátions e sua razão, a natureza dos ânions, o pH da água-mãe durante a síntese, a temperatura e o tempo de envelhecimento, assim como o método de síntese. Estes fatores afetarão as propriedades físico-químicas dos materiais nanohíbridos resultantes, como o tamanho das partículas, as propriedades superficiais etc. Na literatura foram encontrados estudos como o mencionado de Phuong que altera o meio de liberação, mas não são encontrados estudos que alteram as condições de síntese para a formação do nanocompósito e as influências dessas alterações.

1.4.2. Síntese de FLCs baseadas em HDL

Diferentes métodos de síntese a fim de se avaliar as possíveis combinações de cátions metálicos e ânions interlamelares do HDL têm sido estudados. No caso do nanocompósito 2,4-D/HDL, existem dois métodos utilizados com mais frequência que se mostram atrativos: (i) Método de coprecipitação (método direto) e (ii) Método de troca iônica (método indireto) (Mishra, 2018).

A coprecipitação é o método mais comum utilizado para preparar HDLs e é frequentemente descrito como um método simples e barato. Ele permite a síntese direta de HDLs com uma gama ampla de possíveis ânions interlamelares que variam de ânions inorgânicos simples a ânions orgânicos complexos (Jijoe, 2021).

A coprecipitação de um HDL pode ser pensada como a precipitação simultânea de cátions bivalentes e trivalentes a partir de uma solução supersaturada. Como tal, todas as variações da coprecipitação requerem materiais de partida semelhantes, com quatro componentes essenciais para qualquer síntese por este método (Theiss, 2013): (i) uma fonte solúvel de cátions bivalentes para formar as camadas, (ii) uma fonte solúvel de cátions trivalentes para formar as camadas, (iii) uma fonte de ânions interlamelares, geralmente na forma de um composto iônico solúvel (por exemplo, carbonato de sódio se for desejado carbonato, nitrato de sódio se for desejado nitrato, etc.) e (iv) uma base forte o suficiente para

causar precipitação do HDL, geralmente hidróxido de sódio, embora hidróxido de potássio, amônia e ureia também possam ser usados (Jijoe, 2021; Mishra, 2018).

Já o método de troca iônica é especialmente útil quando o método de coprecipitação é inaplicável, como quando, por exemplo, os cátions metálicos bivalentes ou trivalentes ou os ânions envolvidos são instáveis em solução alcalina, ou a reação direta entre íons metálicos e ânions de entrada é mais favorável. Neste método, os ânions de entrada são trocados com os ânions presentes nas regiões interlamelares da hidrotalcita pré-formados para produzir nanocompósitos com pilares aniônicos específicos. Em termos termodinâmicos, a troca iônica depende principalmente das interações eletrostáticas entre as lamelas hospedeiras carregadas positivamente e os ânions trocadores e, em menor grau, da energia livre envolvida nas mudanças de hidratação (Hussein, 2009).

Normalmente, o método de troca iônica é realizado em um de dois processos. No primeiro processo, o precursor contém ânions univalentes, como cloreto, nitrato ou perclorato, que têm uma interação eletrostática fraca com as camadas. No segundo processo, o precursor contém ânions suscetíveis ao ataque ácido, como carbonato ou carboxilatos, e tereftalato. Este método foi proposto pela primeira vez por Bish (1980), que demonstrou a troca aniônica de carbonato por cloreto, nitrato, brometo e sulfato. Assim, existem vários fatores que determinam a extensão da troca iônica em qualquer caso, como: afinidade com o ânion de entrada, o meio de troca, pH e a composição química das lamelas.

O tipo de síntese não é apenas o único aspecto que influencia os resultados obtidos na síntese de nanocompósitos híbridos 2,4-D/HDL. O trabalho apresentado por Lakraimi (2000) mostra o estudo das diferentes sínteses realizadas com o composto Zn-Al-2,4D, variando entre sínteses a razão molar do 2,4-D, a concentração do 2,4-D, o tempo de envelhecimento e a temperatura de síntese.

2 OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Sintetizar nanocompósito híbrido do tipo 2,4-D/HDL para formulações de liberação controlada do herbicida 2,4-D e estudar a influência de dois fatores de síntese do nanocompósito: (i) tempo de envelhecimento durante a síntese e (ii) a concentração do herbicida nas propriedades estruturais do nanocompósito formado. Além disso, visa-se também analisar as propriedades de liberação do herbicida.

2.2. Objetivos específicos

1. Sintetizar amostras de nanocompósito híbrido do tipo 2,4-D/HDL utilizando o método direto de coprecipitação
2. Caracterizar as amostras através das técnicas de: Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).
3. Realizar testes de liberação controlado do herbicida.
4. Analisar, através dos resultados obtidos as alterações estruturais e de propriedade do composto para cada amostra sintetizada em diferentes condições.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O trabalho prevê o desenvolvimento de atividades direcionadas para dois tipos de estudos: (I) síntese do nanocompósito do tipo 2,4-D/HDL a partir do estudo da influência das condições de síntese nas propriedades físico-químicas do material híbrido e (II) o estudo das propriedades de liberação do herbicida 2,4-D em condições controladas a partir do nanocompósito.

3.1. Síntese dos nanocompósitos híbridos 2,4-D/HDL

As sínteses dos nanocompósitos híbridos foram realizadas usando o método de coprecipitação, conforme orientado por Phuong em 2017 (Phuong, 2017). Duas soluções aquosas, uma formada por $ZnCl_2$ e $AlCl_3$ e a outra por $NaOH$ ($2,0 \cdot 10^{-2}$ mol), foram adicionadas por gotejamento sobre uma terceira solução de 2,4-D, sob agitação vigorosa mantendo o pH em $7,0 \pm 0,5$ a uma temperatura de $70\text{ }^\circ\text{C}$, conforme esquema apresentado na figura 12. As concentrações das soluções de cloreto de Zn e Al, assim como a do 2,4-D, são apresentadas na tabela 3. Para fins comparativos, foram sintetizadas amostras de HDL sem herbicida. As amostras foram codificadas conforme a tabela 3.

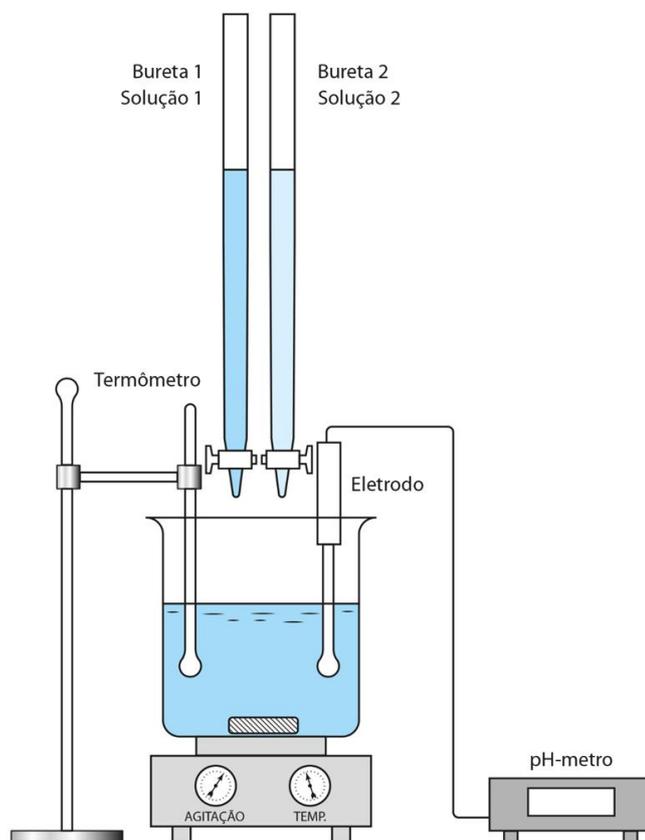
O precipitado formado foi envelhecido a $70\text{ }^\circ\text{C}$ em tempos pré-estabelecidos conforme tabela 3, com um sistema condensador, Figura 13, para evitar a evaporação da solução mãe. Depois o sólido foi recuperado por centrifugação, lavado com água destilada aquecida a $50\text{ }^\circ\text{C}$ e finalmente seco a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas. Para um melhor entendimento do processo, foram esquematizadas as etapas do processo no fluxograma mostrado na figura 14.

Tabela 3 - Condições de síntese das amostras

Amostra	Cl_2Zn (mol L ⁻¹)	Cl_3Al (mol L ⁻¹)	2,4-D (mol L ⁻¹)	Razão molar Zn/Al	pH	Tempo envelhecimento (h)
2,4D/HDL-1	1,2	0,3	0,1	4/1	7	1
2,4D/HDL-2	1,2	0,3	0,1	4/1	7	2
2,4D/HDL-4	1,2	0,3	0,1	4/1	7	4
2,4D/HDL-0,1	1,2	0,3	0,1	4/1	7	4
2,4D/HDL-0,2	1,2	0,3	0,2	4/1	7	4
2,4D/HDL-0,4	1,2	0,3	0,4	4/1	7	4
HDL-1	1,2	0,3	0	4/1	7	1
HDL-2	1,2	0,3	0	4/1	7	2
HDL-4	1,2	0,3	0	4/1	7	4

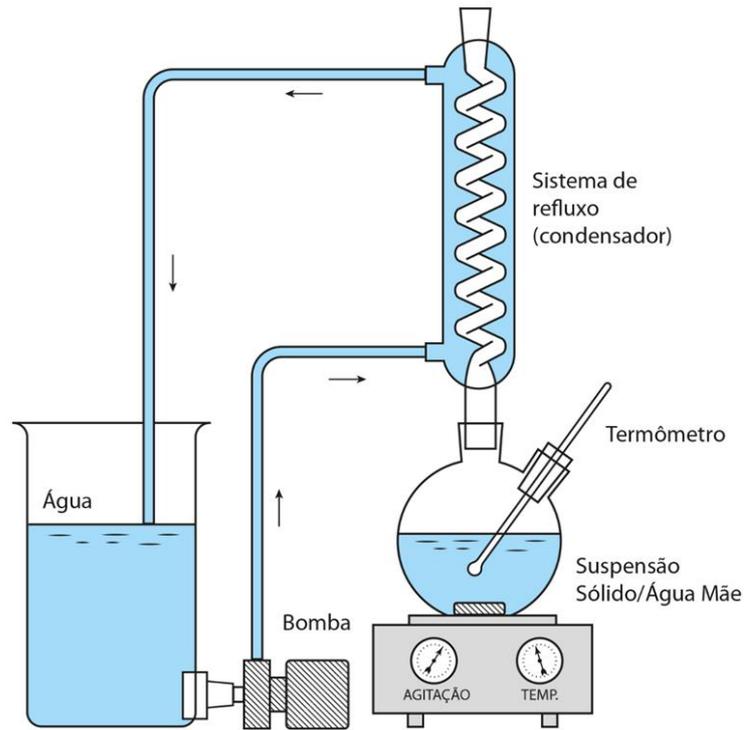
Fonte: A autora, 2024.

Figura 12 - Esquema da síntese das amostras via gotejamento das soluções usando duas buretas, um pH-metro, uma chapa de aquecimento, agitação e termômetro para medir a temperatura da mistura.



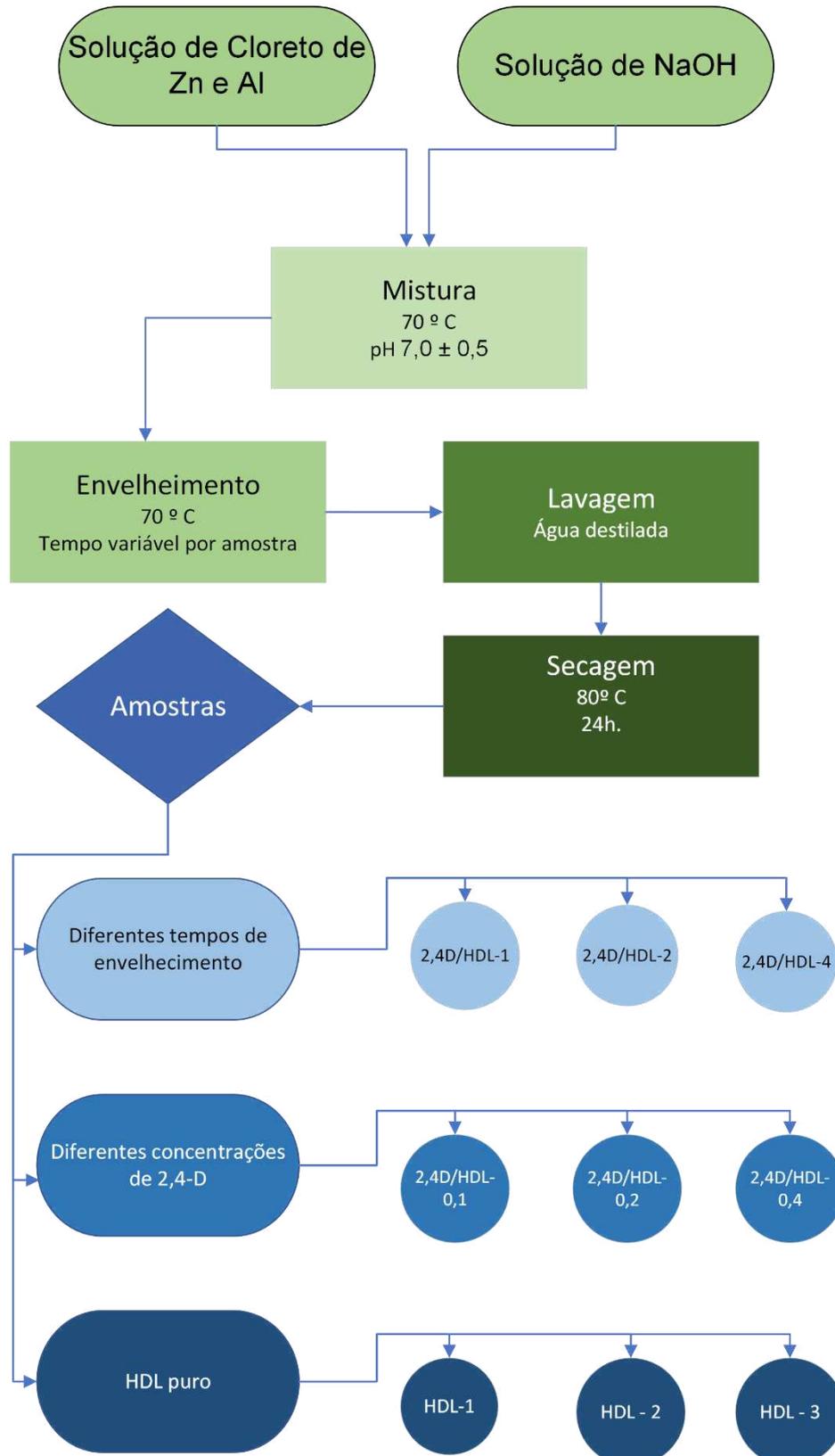
Fonte: A autora, 2024.

Figura 13 - Esquema de sistema de condensação usado na etapa de envelhecimento do sólido formado.



Fonte: A autora, 2024.

Figura 14 – Fluxograma da síntese.



Fonte: A autora, 2024.

3.2. Caracterizações dos nanocompósitos híbridos 2,4-D/HDL

As propriedades físico-químicas das amostras foram determinadas pelas seguintes técnicas de caracterização:

1. Difração de raios-X. Usada para identificar a fase cristalina das amostras sintetizadas. As amostras foram analisadas em um difratômetro Multifuncional da Malvern Panalytical Empyrean com radiação $\text{CuK}\alpha$ (40 kV e 40 mA), taxa de escaneamento de 5° min^{-1} e ângulo Bragg de $2 - 70^\circ$.
2. Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformadas de Fourier (FTIR). Esta técnica permitirá identificar as bandas correspondentes ao herbicida 2,4-D e à estrutura do HDL. Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrômetro FTIR 6 da Perkin Elmer (Spectrum 100), com 64 varreduras e faixa de número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} .
3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Com esta técnica deverá se determinar a morfologia das partículas do tipo hidrotalcita. As análises de MEV serão conduzidas num microscópio eletrônico com canhão por emissão de campo (FEG - Field Emission Gun) da Jeol, modelo JSM-7100F.
4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MET). Imagens foram realizadas para analisar as amostras de nanocompósitos. As amostras foram preparadas diluindo o pó dos nanocompósitos em água e sonicando-o por 5 min. Uma gota do sobrenadante foi então depositada em uma grade de cobre com descarga luminescente e seca ao ar. As amostras foram investigadas usando TEM em um JEOL 2100F operado a uma voltagem de aceleração de 200 kV e equipado com um espectrômetro de raios X de energia dispersiva, EDS.

3.3. Testes de liberação controlada do 2,4-D

Os testes de liberação do 2,4D foram conduzidos de acordo com o trabalho de Hussein, *et al.* (2009) e de Matos (2024). Inicialmente foram adicionados 150 mg do nanocompósito em 500 mL de uma solução de carbonato de sódio ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) em agitação constante por um tempo total de 360 minutos. Alíquotas de 2 mL da suspensão sólida em solução salina foram retiradas em diferentes tempos (0, 1, 3, 5, 10, 15, 30, 60, 180, 360 minutos). Onde o tempo zero é o momento em que o nanocompósito foi adicionado à solução salina com agitação. Para fins comparativos foram realizados testes de liberação das amostras de HDL sem herbicida. As medições foram feitas em um espectrofotômetro UV/VIS modelo Cary 60. O comprimento de onda utilizado para as análises foi de 283 nm. Para realizar a calibração do equipamento de acordo com a amostra analisada, foram preparadas soluções padrões usando o 2,4-D comercial da Sigma-Aldrich, de grau de pureza $\geq 95\%$, com concentrações de 50, 100, 200, 300 e 500 $\mu\text{mol. L}^{-1}$ em água destilada. As análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologia Analítica de Processos do Instituto de Química da UERJ.

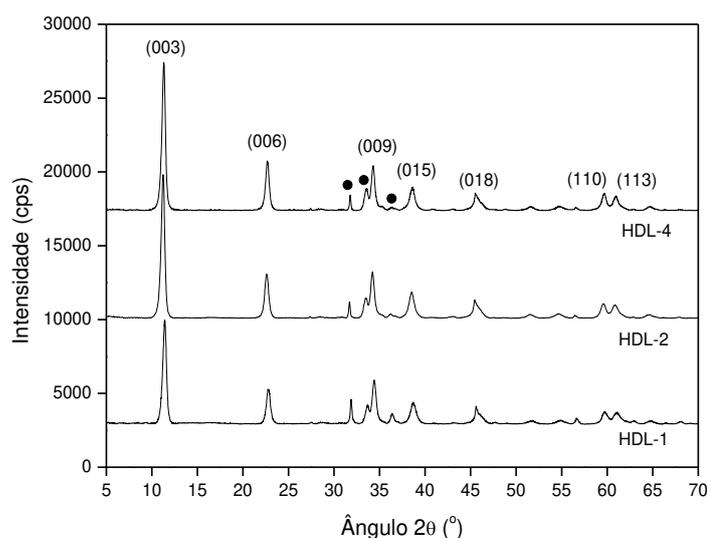
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Difração de Raios-X (DRX)

A figura 15 mostra o resultado da difração de raios-X (DRX) das amostras de HDL sem herbicida sintetizados em tempos de envelhecimento diferentes. É possível identificar picos agudos e bem definidos para as três amostras. Estes picos correspondem aos planos (003), (006), (009), (015), (018), (110) e (113), que são característicos de argilominerais com estruturas em camadas, como o HDL (Phuong, 2017). Esses picos correspondem a fase hidrotalcita (Seftel, 2008), verificado através da ficha cristalográfica ICCD n 01-089-5434. Foram encontrados picos da fase ZnO.

Foi identificada uma diferença de intensidade nos picos para os diferentes tempos de envelhecimento. Com o aumento do tempo de envelhecimento, houve um aumento na intensidade dos picos. Esse fato pode ser atribuído a que com tempos maiores, um arranjo mais organizado é obtido na estrutura, produzindo um maior grau de cristalinidade.

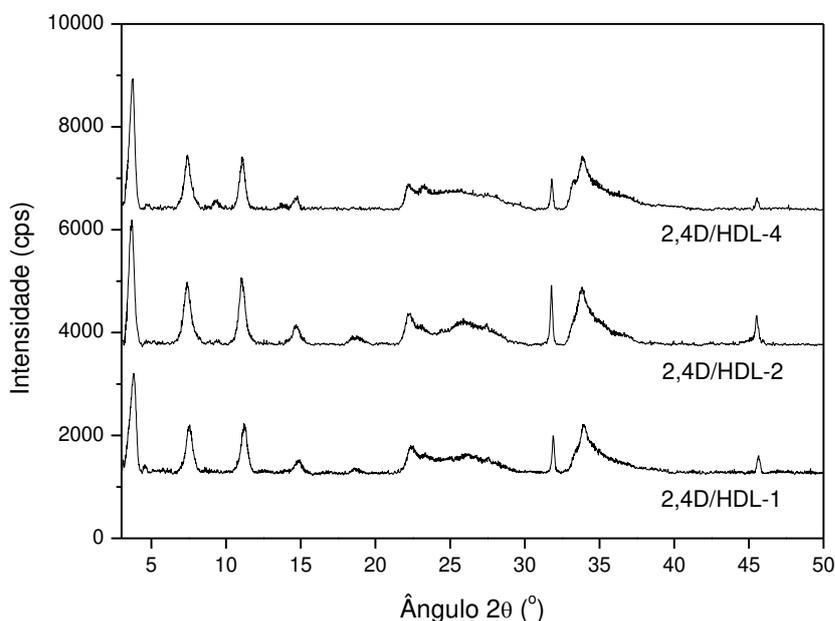
Figura 15 – Difratoograma das amostras de HDL sintetizadas sem herbicida usando diferentes tempos de envelhecimento, (● fase ZnO).



Fonte: A autora, 2024.

A figura 16 apresenta o resultado de DRX para amostras de nanocompósitos sintetizadas com diferentes tempos de envelhecimento. Foi encontrado que os picos dos planos (003), (006) e (009) foram deslocados para ângulos menores quando comparados com os do HDL sem herbicida. Esse fato pode ser atribuído a uma expansão na rede, principalmente no parâmetro de rede 'c' pela presença do 2,4-D na intercâmara do HDL, ou seja, entre as camadas de brucita, assim como encontrado por Phuong (2017) Sarijo (2015). Outro ponto importante é que os picos se mostraram menos intensos, demonstrando uma queda no grau de cristalinidade comparado aos HDLs sem herbicida. Também deve se ressaltar que foi possível sintetizar nanocompósitos do tipo 2,4-D/HDL em tempos muito menores que os citados na literatura. Com até uma hora de envelhecimento a estrutura lamelar do HDL foi sintetizada, não precisando 18 horas de envelhecimento como encontrado por Matos (2024).

Figura 16 – Difratoograma das amostras de nanocompósitos 2,4-D/HDL sintetizadas usando diferentes tempos de envelhecimento.

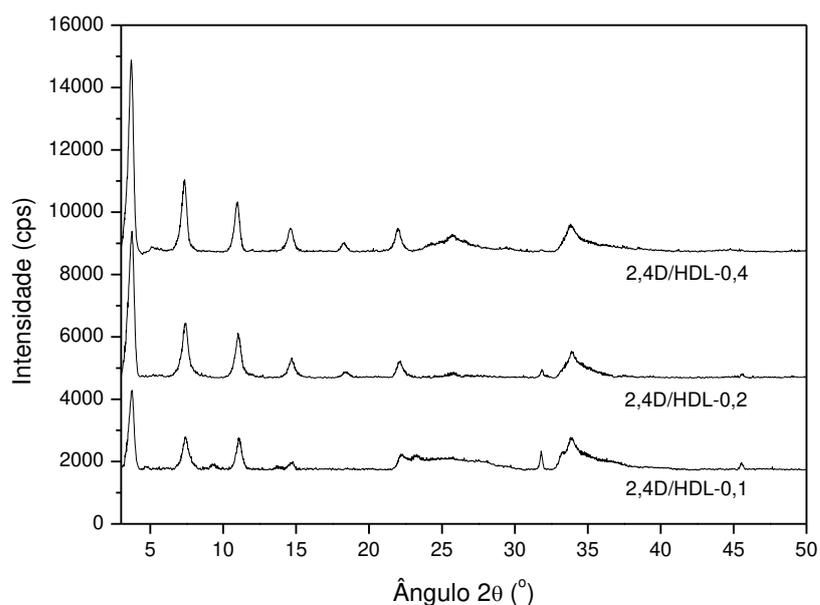


Fonte: A autora, 2024.

A figura 17 apresenta os difratogramas das amostras sintetizadas com diferentes concentrações do herbicida 2,4-D. Vale a pena ressaltar que estas amostras foram preparadas com 4 horas de envelhecimento, conforme mostrado na tabela 3. Como observado na figura,

houve um deslocamento dos picos dos planos atômicos (003), (006) e (009) para ângulos menores, conforme encontrado nas amostras sintetizadas em diferentes tempos de envelhecimento. Foi encontrado que com o aumento da concentração do 2,4-D na síntese do nanohíbrido, houve um aumento na intensidade dos picos de reflexão. Pelos resultados encontrados pode se afirmar que houve mudanças estruturais na matriz do HDL. A expansão na rede identificada pelo deslocamento dos picos para ângulos menores pode ser devido a inserção do 2,4-D na intercâmara. Quando a síntese é realizada com maior teor de herbicida é favorecido um melhor ordenamento nas galerias entre camadas, ou seja, as moléculas do 2,4-D se organizam melhor.

Figura 17 - Difratoograma das amostras de nanocompósitos 2,4-D/HDL sintetizadas usando diferentes concentrações do 2,4-D.



Fonte: A autora, 2024.

A tabela 4 apresenta resultados estruturais das amostras sintetizadas com espaçamento basal ($d_{(003)}$), os parâmetros de rede e distância da intercâmara.

Tabela 4. Espaçamento basal, parâmetros de rede e distância intercamada.

Amostra	Espaçamento basal, $d_{(003)}$ (Å)	Parâmetros de rede (Å)			Distância intercamada (Å)
		a	b	c	
2,4-D/HDL-1	23,2	3,05	3,05	69,53	18,4
2,4-D/HDL-2	23,9	3,06	3,06	71,85	19,2
2,4-D/HDL-4	23,6	3,04	3,04	70,78	18,8
2,4-D/HDL-0,1	23,6	3,05	3,05	70,85	18,6
2,4-D/HDL-0,2	23,7	3,06	3,06	70,79	18,8
2,4-D/HDL-0,4	23,9	3,04	3,04	71,25	19,1
HDL-1	7,8	3,08	3,08	23,42	3,01
HDL-2	7,7	3,03	3,05	23,39	3,04
HDL-4	7,8	3,02	3,05	23,40	3,02

Fonte: A autora, 2024.

Foi utilizada a equação de Bragg para obter os valores referentes ao espaçamento basal das amostras, utilizando como parâmetro os valores referentes ao pico com índices de Miller de (003). A equação de Bragg é definida como:

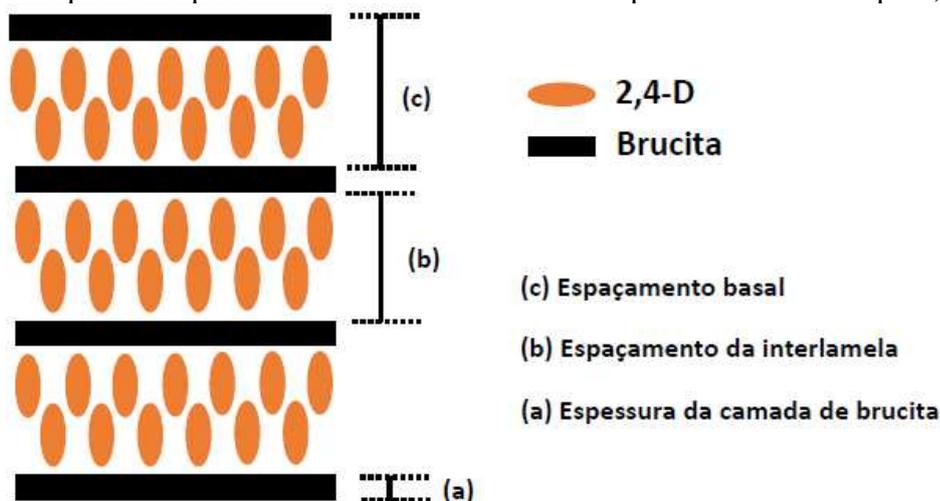
$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (1)$$

Onde d_{hkl} corresponde ao espaçamento basal, λ ao comprimento de onda da radiação eletromagnética (1,54) e θ ao ângulo de difração.

Comparando os valores de espaçamento basal d (003) na tabela 2, os valores para as amostras referentes aos nanocompósitos são significativamente maiores do que para os HDLs sem herbicida. Esse aumento pode ser atribuído à presença do 2,4-D no espaço entre as lamelas de brucita do HDL. Outro ponto importante é que para as amostras com maiores concentrações de herbicida o espaçamento basal também é maior.

A distância da intercamada (tabela 2) foi calculada considerando a espessura da camada de brucita como sendo de 4,8 Å. Visto que o espaçamento basal considera a espessura de uma camada de brucita somada a espessura da interlamela, basta subtrair o valor do espaçamento basal do valor da espessura da camada de brucita, para obter a espessura da interlamela. O valor encontrado, trata-se da distância entre duas camadas de brucita, região interlamelar, onde estaria o 2,4D (figura 18).

Figura 18 - Esquema da possível estrutura de um nanocompósito híbrido do tipo 2,4-D/HDL.



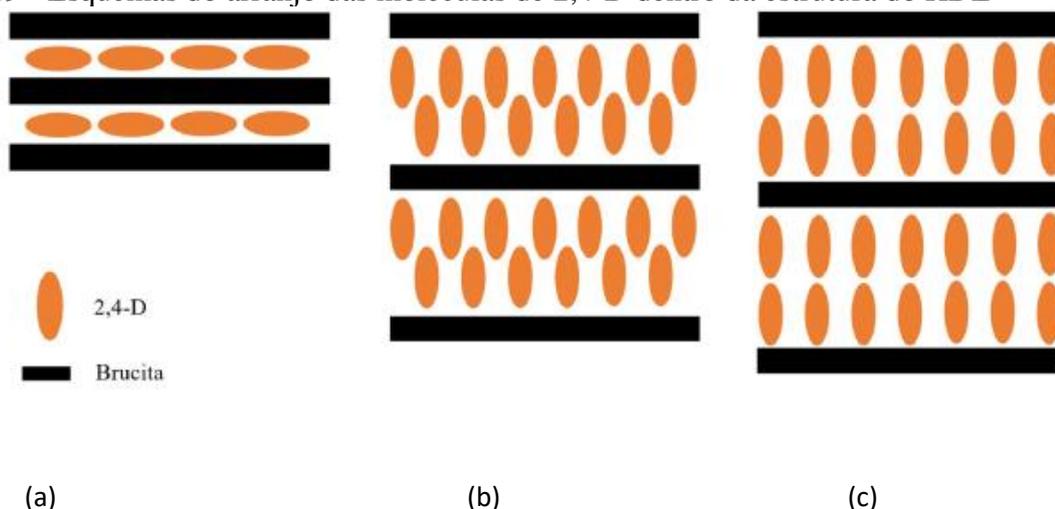
Fonte: Oliveira, 2023.

O valor médio da molécula de 2,4-D é de 8,9 Å (Pavlovic et al, 2005). Os valores encontrados superam o tamanho da molécula do herbicida, o que indica que possivelmente a interlamela está formada por mais de uma camada de moléculas de 2,4-D, de forma empilhada. Possíveis empilhamentos podem ser verificados conforme figura 19.

Portanto, o parâmetro 'c' está relacionado a quantidade de ânions presentes nas camadas interlamelares dos HDLs, uma vez que está relacionado com a espessura da camada e a distância interlamelar (Pérez-Ramírez *et al.*, 2001). Dessa forma, a amostra preparada com maior concentração de herbicida (2,4-D/HDL-0,4), que possui valor maior para o parâmetro 'c' apresenta maior quantidade de 2,4-D na intercamada.

O arranjo das moléculas na intercamada podem variar com diversos fatores, como: tamanho aniônico, carga, orientação e interação com a camada intermediária inorgânica carregada positivamente. Esses fatores afetam o grau de intercalação e a separação entre as camadas (Hussein, 2012).

Figura 19 - Esquemas do arranjo das moléculas de 2,4-D dentro da estrutura do HDL



Legenda: (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: Oliveira, 2023.

4.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR)

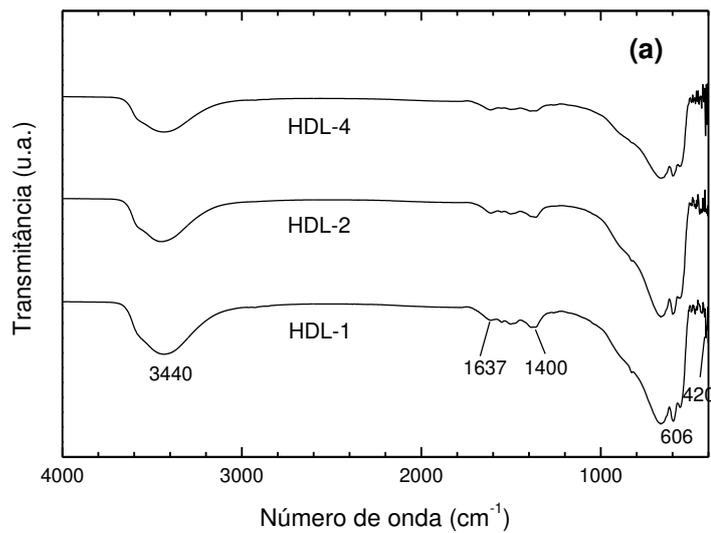
Visando identificar os grupos funcionais presentes nas amostras, foi realizado a espectroscopia na Região de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR). Essa caracterização permite analisar as vibrações das ligações entre os átomos e a amostra, através do número de onda específico (cm^{-1}) é possível identificar o grupo funcional associado a essa banda.

A figura 20 (a) apresenta os espectros dos HDLs sem herbicida. Pode-se observar uma banda característica em torno de 3440 cm^{-1} atribuída às vibrações de estiramento da ligação O-H em moléculas de água ou grupos hidroxila (OH^-). Nas amostras e nanocompósitos esta banda foi encontrada em 3390 cm^{-1} , figura 20 (b). A vibração de flexão em 1637 cm^{-1} encontrada nos HDLs sem herbicida corresponde ao modo de deformação da água intercamada ($\delta\text{H}_2\text{O}$). A banda em 1400 cm^{-1} corresponde ao modo de deformação da água intercamada. As bandas encontradas entre 606 cm^{-1} e 420 cm^{-1} estão relacionadas às vibrações de alongamento da ligação metal-oxigênio. (Zn-O e Al-O) (Shabanian et al., 2020).

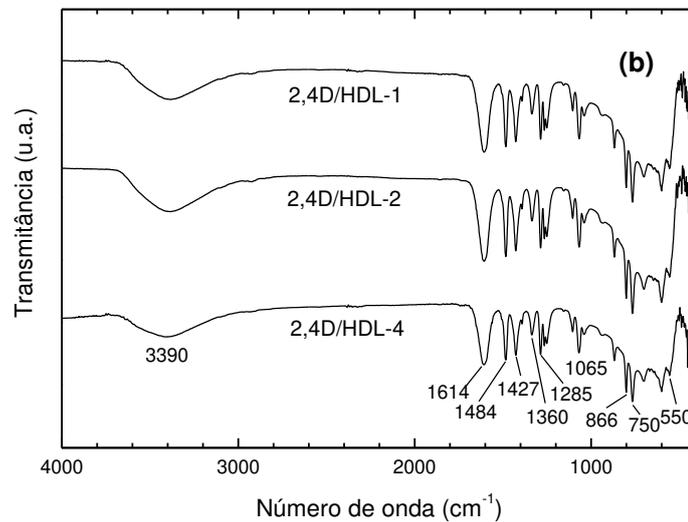
Os espectros do nanocompósito híbrido 2,4-D/HDL mostraram uma alta banda de absorção em 1614 cm^{-1} , o que pode ser atribuído à vibração de alongamento antissimétrica do grupo COO^- . As bandas em 1484 e 1427 cm^{-1} correspondentes às vibrações da ligação $\text{C}=\text{C}$ do anel aromático de 2,4-D também foram encontradas. As bandas de alongamento C-O-C

antisimétricas e simétricas do herbicida aparecem em 1285 e 1065 cm^{-1} , respectivamente. A banda em 866 cm^{-1} foi atribuída à vibração C-Cl (Cardoso et al., 2006). Este resultado confirma que as moléculas do herbicida 2,4-D se intercalam de forma estável entre as camadas de brucita de HDL (PHUONG et al., 2017).

Figura 20 – Espectros de infravermelho das amostras sintetizadas em diferentes tempos de envelhecimento:



(a)

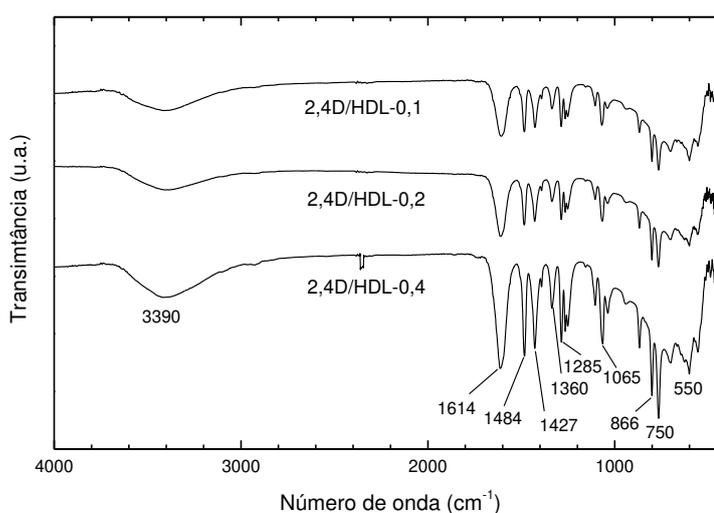


Legenda: (a) HDL sem herbicida e (b) nanocompósitos.

Fonte: A autora, 2024.

A Figura 21 apresenta os espectros infravermelhos dos nanocompósitos híbridos 2,4-D/HDL. Os resultados de FTIR desempenham um papel fundamental na confirmação da inserção de 2,4-D na intercâmara HDL e na subsequente formação do nanocompósito híbrido 2,4-D/HDL. Esses resultados complementam as descobertas de XRD e fornecem fortes evidências para a formação de nanocompósitos híbridos. Os espectros de FTIR dos nanocompósitos híbridos mostram uma combinação dos espectros de FTIR do HDL, estrutura hospedeira e molécula hóspede 2,4-D. Nas amostras nanohíbridas, uma banda foi encontrada em 3400 cm^{-1} correspondendo à ligação de hidrogênio OH interna. A banda observada em 1614 cm^{-1} corresponde ao íon carboxilato. Essa banda se sobrepõe ao modo de deformação das moléculas de água no domínio da intercâmara encontrado em 1627 cm^{-1} (Hussein et al., 2009). As bandas encontradas em 1484 cm^{-1} e 1427 cm^{-1} foram atribuídas às vibrações da ligação C=C do anel aromático 2,4-D, enquanto as bandas em 1285 cm^{-1} e 1065 cm^{-1} são as vibrações antisimétricas e simétricas de C–O–C, respectivamente. Uma banda em 866 cm^{-1} corresponde à vibração C–Cl, enquanto a vibração de deformação C–H do grupo benzeno fora do plano apareceu em 750 cm^{-1} e 804 cm^{-1} (Lakraimi et al., 2000) (Cardoso et al., 2006). As bandas entre 650 e 400 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações da ligação Al–OH e Zn–Al–OH, respectivamente. Esses resultados fornecem uma base sólida para nossas descobertas e conclusões de pesquisa.

Figura 21 - Espectros de infravermelho das amostras sintetizadas em diferentes concentrações de 2,4-D.



Fonte: A autora, 2024.

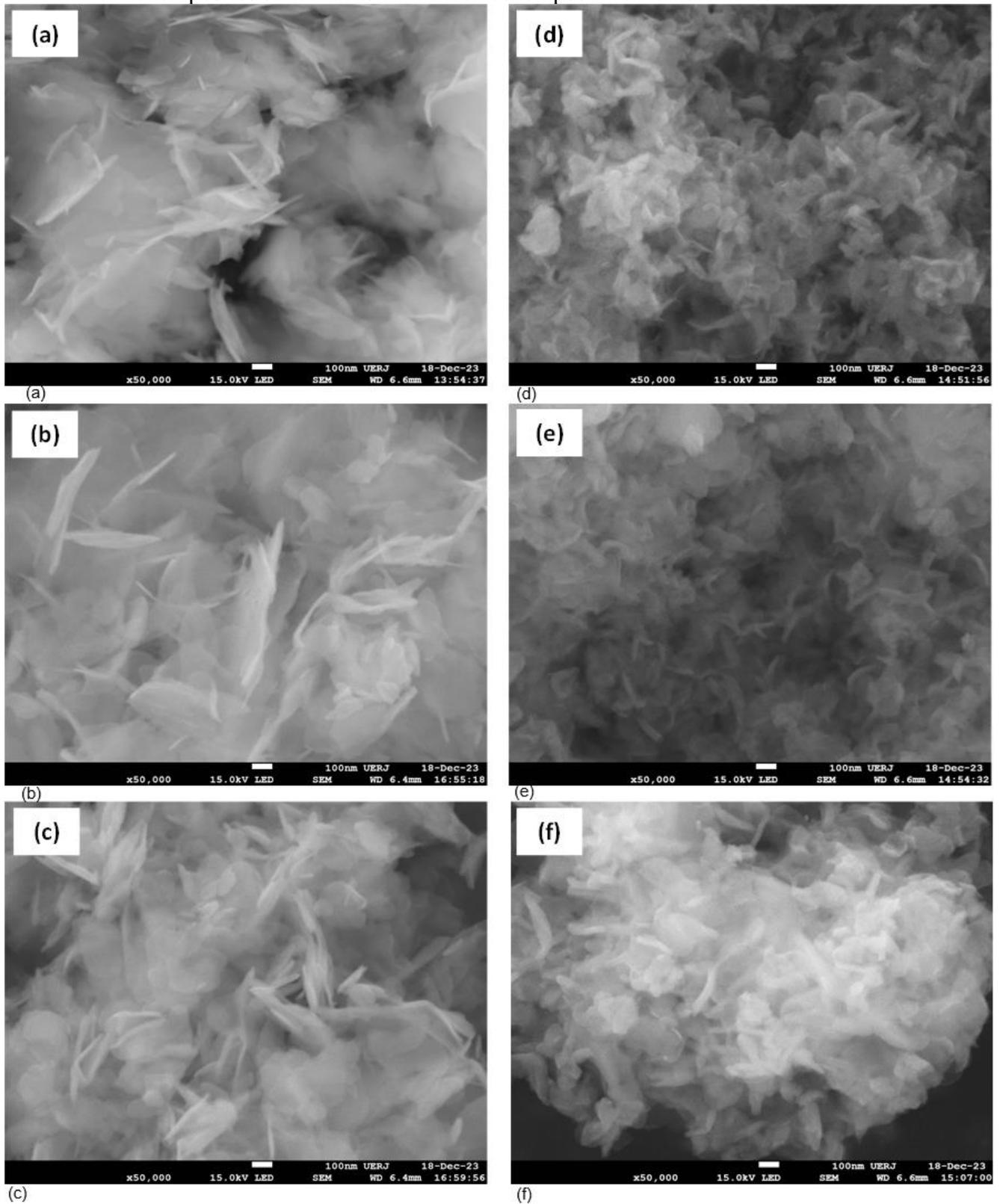
4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 22 (a-c) mostra as micrografias das amostras de HDL sem herbicidas sintetizadas em diferentes tempos de envelhecimento. Agregados de partículas com formato tipo folhas foram encontrados. A espessura destas partículas foi encontrada ser menor de 100 nm. Não foram encontradas diferenças importantes nas amostras sintetizadas com diferentes tempos de envelhecimento.

As imagens da Figura 22 (d-f) mostra as micrografias das amostras de nanocompósitos 2,4-D/HDL sintetizadas em diferentes tempos de envelhecimento. Agregados de partículas com morfologia irregular com forma de pétalas ou folhas dobradas com espessuras menores que 100 nm podem ser observados nas imagens dos nanocompósitos híbridos. As partículas dos nanocompósitos claramente são menores que as dos HDLs sem herbicida. Isso indicaria que a inserção do 2,4-D na estrutura produz partículas menores. Um leve aumento no tamanho das partículas foi observado com o aumento do tempo de envelhecimento. Conclui-se a partir deste resultado que a inserção de 2,4-D na estrutura do HDL modifica sua morfologia, produzindo agregados de partículas menores.

Um fato interessante é que mesmo com a formação do nanocompósito, foi possível observar que algumas características do HDL se manteve no nanocompósito como a estrutura laminar com folhas finas. Estrutura similar a encontrada por Phuong (2017).

Figura 22 – Micrografias obtidas por MEV das amostras de HDL sem herbicida e dos nanocompósitos sintetizadas em diferentes tempos de envelhecimento



Legenda: (a) HDL-1, (b) HDL-2 e (c) HDL-4 (d) 2,4-D/HDL-1, (e) 2,4-D/HDL-2 e (f) 2,4-D/HDL-4.

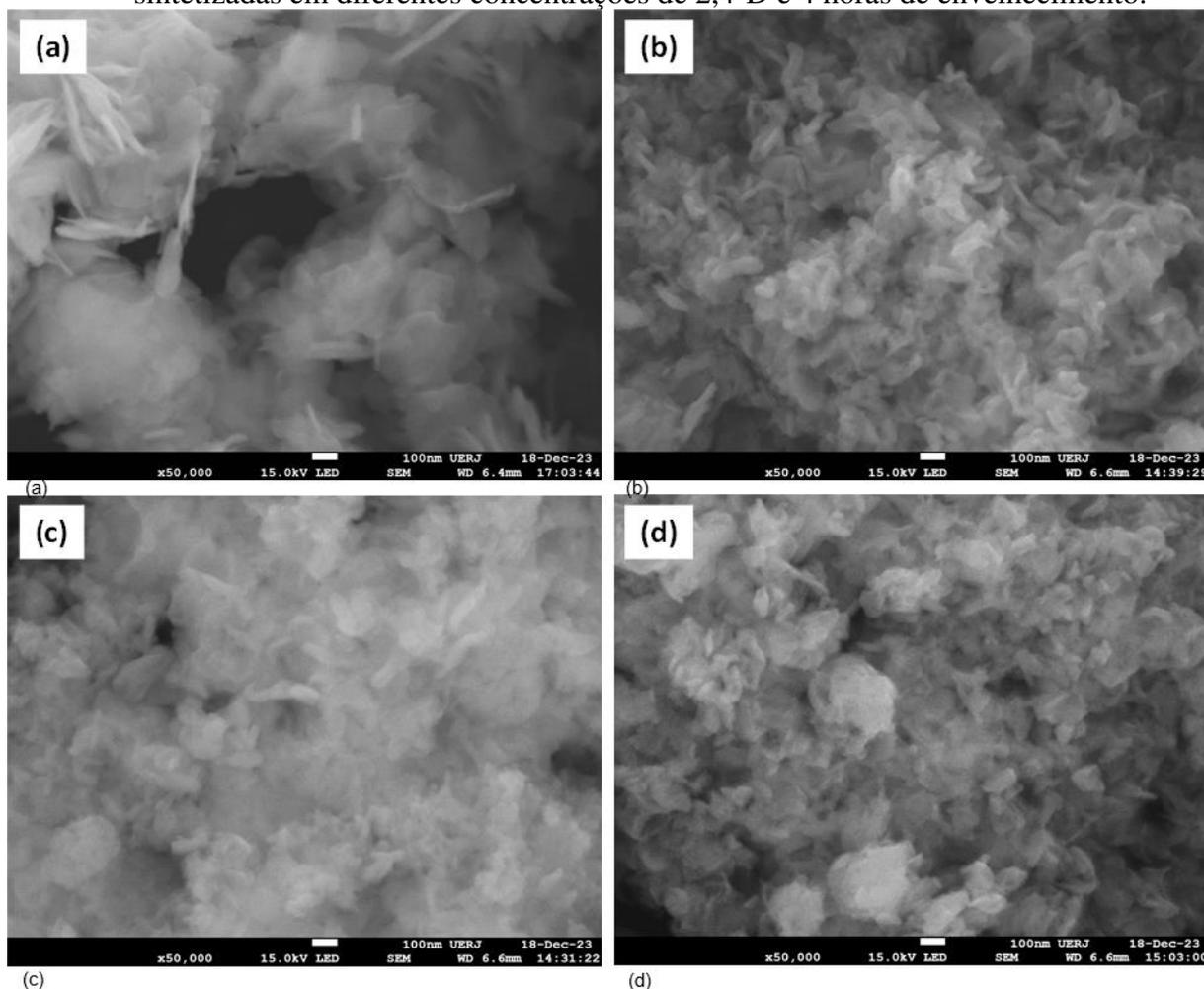
Fonte: A autora, 2024.

A figura 23 apresenta as micrografias obtidas por MEV para as amostras com diferentes concentrações de 2,4-D e para a amostra de HDL sem herbicida sintetizada nas mesmas condições de tempo de envelhecimento.

Pode ser visto na micrografia do HDL sem herbicida, Figura 23 (a), que a morfologia encontrada é típica do HDL, formada por partículas irregulares, em forma de folha, com espessura menor que 100 nm (Phuong et al., 2017). As imagens dos nanocompósitos híbridos, Figura 23 (b-d), mostram claramente agregados de partículas menores, irregulares e desordenadas em forma de folhas ou pétalas, características do nanocompósito 2,4-D/HDL, em concordância com os achados de Sarijo (2015) e Hussein et al. (2005). A espessura dessas partículas foi menor que 100 nm, e um aumento na espessura foi encontrado com o aumento da concentração de herbicida. Essa morfologia foi atribuída ao 2,4-D na estrutura hospedeira do HDL. Os resultados obtidos por microscopia confirmam os resultados de XRD. A mudança na morfologia das amostras ao passar do HDL sem herbicida para os nanocompósitos e sua evolução conforme a concentração do herbicida 2,4-D aumenta revela uma transformação progressiva do HDL em uma estrutura lamelar intercalada com 2,4-D (Bashi et al., 2013). Esses resultados são consistentes com os resultados obtidos por Hussein et al. (2009), Phuong et al. (2017) e Bashi et al. (2013).

Os resultados obtidos condizem com o que é encontrado na literatura em trabalhos de autores como: Hussein et al (2009), Phuong (2017), Sarijo (2015) e Mishra (2018), onde estes apresentam resultados de análises morfológicas de diferentes tipos de hidróxidos duplos lamelares.

Figura 23 – Micrografias obtidas por MEV da amostra de HDL sem herbicida e das amostras sintetizadas em diferentes concentrações de 2,4-D e 4 horas de envelhecimento.



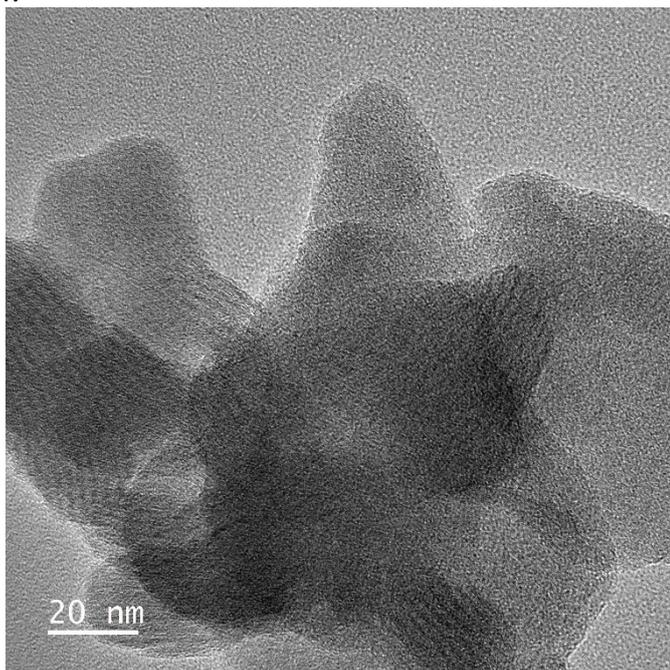
Legenda: (a) HDL-4, (b) 2,4-D/HDL-0,1 e (c) 2,4-D/HDL-0,2, (d) 2,4-D/HDL-0,4.

Fonte: A autora, 2024.

4.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A inserção de 2,4-D na estrutura lamelar do HDL, causando uma expansão do espaçamento basal, pode ser vista na imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra 2,4-D/HDL-0,4, Figura 24. Na micrografia, partículas apresentando listras podem ser observadas, que seriam as camadas da estrutura lamelar do nanocompósito híbrido. A espessura das listras seria em torno de 2 nm ($\sim 20 \text{ \AA}$), o que concorda com os valores de espaçamento basal encontrados nos resultados de DRX na Tabela 4.

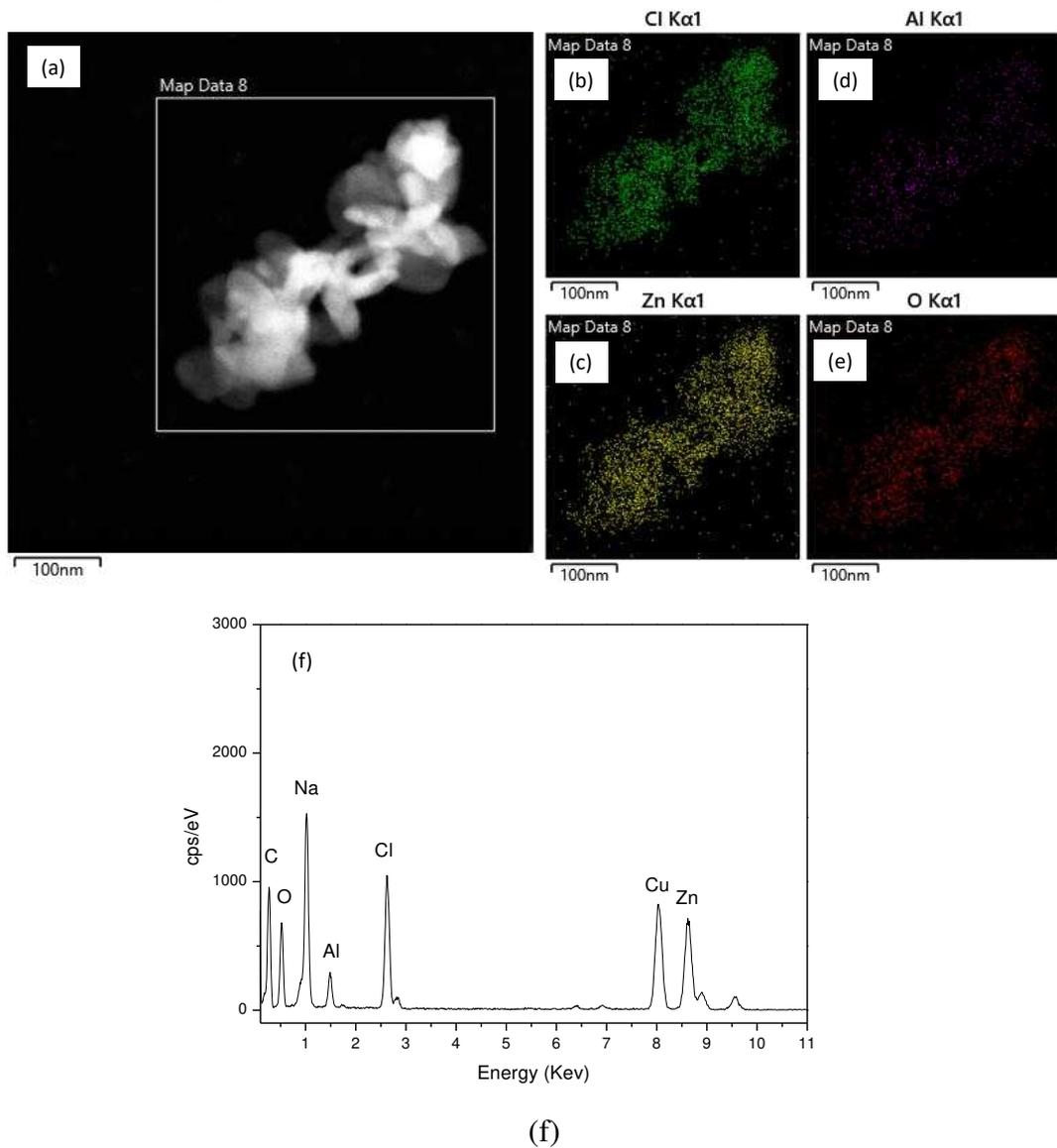
Figura 24 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução da amostra 2,4-D/HDL-0,4.



Fonte: A autora, 2024.

A microscopia eletrônica de transmissão foi usada para analisar a amostra nanohíbrida em mais detalhes. A Figura 25 (a) mostra uma imagem MET representativa de um agregado de partículas da amostra 2,4-D/HDL-0,4. Os mapas EDX mostram a composição química distinta das partículas na Figura 25 (b-e). As partículas do nanocompósito híbrido apresentam uma alta concentração de Cl e Zn, Figura 25 (b e c). A concentração de Cl é atribuída ao herbicida 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético, $C_8H_6Cl_2O_3$) inserido na região intercamada, e no caso do Zn, a alta concentração encontrada estaria relacionada à presença do metal nos octaedros que formam as camadas de brucita. O menor teor de Al observado é consistente com a razão molar Zn/Al de 4/1 usada na síntese. Esses resultados concordam com o espectro EDS apresentado na Figura 25 (f).

Figura 25 - Microscopia eletrônica de transmissão de uma amostra de 2,4-D/HDL-0,4.



Legenda: Morfologia e análise química usando diferentes modos de imagem: (a) Imagem de campo preto; (b-e) Mapas EDX mostrando a distribuição de elementos químicos relevantes (Cl em verde, Zn em amarelo, Al em roxo e O em vermelho); e (f) Picos de energia EDS.

Fonte: A autora, 2024.

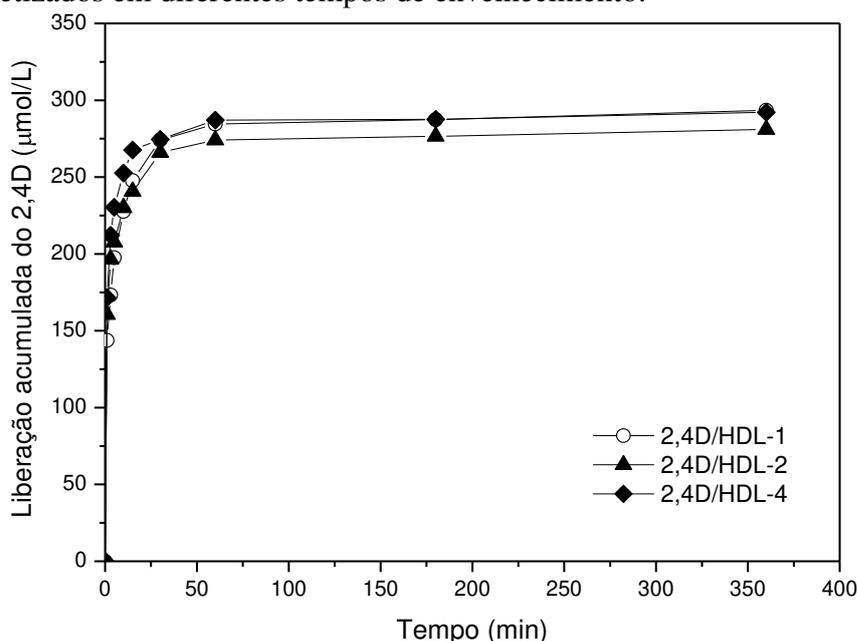
4.5. Teste de liberação do 2,4-D

4.5.1 Propriedades de liberação

A figura 26 apresenta os perfis de liberação do 2,4-D a partir do nanocompósito em solução aquosa de carbonato de sódio para as amostras sintetizadas em diferentes tempos de envelhecimento.

A liberação acumulativa de 2,4-D aumenta rapidamente nos primeiros 30 minutos do experimento e atinge o equilíbrio em torno de 60 minutos. A quantidade liberada corresponde a 80% do conteúdo inicial de 2,4-D no nanocompósito híbrido. Essa quantidade liberada é semelhante ao valor relatado na literatura, onde o equilíbrio foi atingido em cerca de duas horas em um meio aquoso de carbonato de sódio ($0,005 \text{ mol L}^{-1}$) (Hussein et al., 2002; Hussein et al., 2009). As curvas mostraram um perfil de liberação semelhante, indicando que o tempo de envelhecimento não influenciou a liberação do herbicida no meio. A liberação do 2,4-D do nanocompósito híbrido no meio carbonatado pode ser explicada pelo mecanismo de troca aniônica com CO_3^{2-} e ânions hidroxila presentes no meio (Hussein et al., 2005; Bashi et al., 2013). Sabe-se que ZnAl-HDL, como material hospedeiro, tem alta afinidade por CO_3^{2-} . A liberação observada de 2,4-D resulta de uma interação eletrostática mais fraca das espécies aniônicas de 2,4-D com as camadas de ZnAl-HDL. Por outro lado, sabe-se que o carbonato tem a afinidade mais forte pela intercâmara em hidróxidos duplos em camadas (Miyata, 1980).

Figura 26 – Perfis de liberação de 2,4-D das interlamelas de nanocompósitos híbridos sintetizados em diferentes tempos de envelhecimento.



Fonte: A autora, 2024.

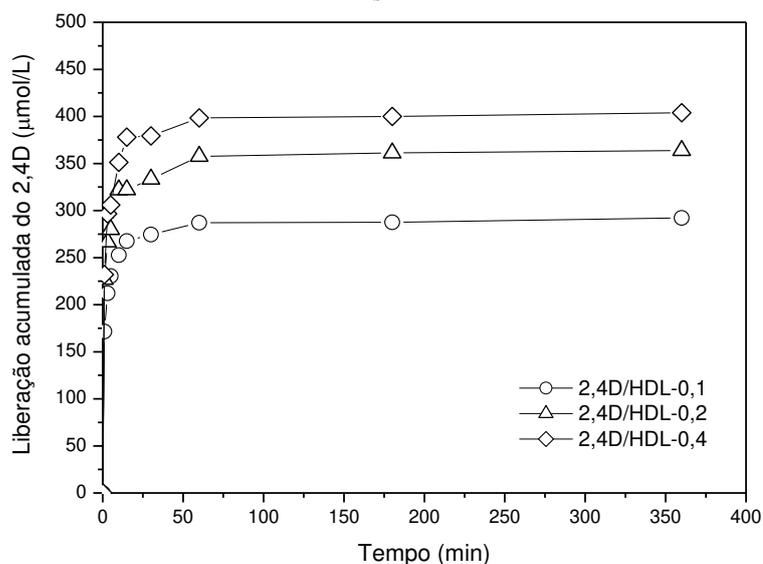
A Figura 27 mostra o perfil de liberação de 2,4-D dos nanocompósitos híbridos 2,4-D/HDL sintetizados com diferentes concentrações de 2,4-D. O 2,4-D acumulado liberado na solução aquosa aumentou com o tempo. A taxa de liberação foi mais rápida nos primeiros 30 min, depois a liberação foi mais lenta. O equilíbrio foi atingido em torno de 60 min. A liberação é mais rápida quando o nanocompósito híbrido é suspenso em soluções aquosas de Na_2CO_3 (Hussein et al., 2005). Os conteúdos de 2,4-D inseridos na intercamada do HDL foram de 53,9; 55,9 e 59,5% para as amostras 2,4-D/HDL-0,1, 2,4-D/HDL-0,2 e 2,4-D/HDL-0,4, respectivamente. Nanocompósitos híbridos com maior conteúdo de 2,4-D na estrutura nanohíbrida apresentaram maiores níveis de 2,4-D liberado acumulados no equilíbrio. A porcentagem de 2,4-D liberado no equilíbrio foi de 59,8, 71,9 e 83% para as amostras 2,4-D/HDL-0,1, 2,4-D/HDL-0,2 e 2,4-D/HDL-0,4, respectivamente.

De acordo com Hussein et al., 2005, em soluções aquosas de Na_2CO_3 , a alta concentração de íons CO_3^{2-} causa uma troca iônica com 2,4-D dentro da estrutura do nanocompósito. Os íons CO_3^{2-} são incorporados na intercamada do nanohíbrido, permitindo a liberação simultânea de 2,4-D; em outras palavras, a formação de um CO_3^{2-} -HDL. A troca de um ânion CO_3^{2-} menor por um ânion 2,4-D maior diminui o espaçamento basal, o que seria facilmente observado em uma análise de DRX. A quantidade de 2,4-D liberada no equilíbrio

foi mais significativa em nanohíbridos com maior teor de herbicida em sua estrutura. Essa observação pode estar relacionada à orientação e arranjo do ânion na intercamada da matriz. Acredita-se que um ânion bem-organizado na estrutura hospedeira durante a intercalação forme um nanohíbrido com cristalinidade muito mais excelente. A liberação do hóspede intercalado no nanohíbrido com alta cristalinidade e maior tamanho de partícula seria mais lenta do que aqueles com menor cristalinidade e menor tamanho. Pode ser devido à estabilidade do arranjo aniônico, conforme discutido anteriormente.

No entanto, os resultados deste estudo mostraram um comportamento oposto. O aumento do teor de 2,4-D no nanohíbrido favoreceu a formação de uma estrutura com maior cristalinidade, o que produziu maior liberação em condições de equilíbrio. Dito isto, os resultados obtidos mostram que a liberação de 2,4-D de nanohíbridos com diferentes teores de herbicida pode ser devido a dois fatores específicos: (i) o maior teor de herbicida dentro da estrutura do nanohíbrido facilita uma dissolução mais significativa do nanohíbrido, permitindo que a estrutura colapse de forma mais eficiente, contribuindo para uma quantidade mais significativa de 2,4-D liberada no equilíbrio e (ii) um arranjo mais ordenado de moléculas de 2,4-D na região intercamada em nanohíbridos com maior teor de 2,4-D facilita uma troca iônica mais eficiente.

Figura 27 – Perfis de liberação de 2,4-D das interlamelas de nanocompósitos híbridos sintetizados em diferentes concentrações de 2,4-D.



Fonte: A autora, 2024.

4.5.2 Cinética de liberação do 2,4-D

O mecanismo de liberação do 2,4-D do nanocomposto híbrido é complicado e não foi totalmente compreendido. Existem dois tipos de mecanismos para a liberação do herbicida: o processo de troca aniônica e a dissolução das camadas de HDL na solução. Qualquer um desses mecanismos pode controlar o processo de liberação (Zhang et al., 2009). Quatro modelos são selecionados para determinar a cinética de liberação do 2,4-D: cinética de ordem zero (Costa et al., 2001), primeira ordem (Wagner, 1969), pseudo-segunda ordem (LV et al., 2006) e difusão parabólica (Kodama et al., 2001).

Os dados do 2,4-D liberado foram ajustados a quatro modelos cinéticos para entender o comportamento de liberação do 2,4-D em solução aquosa de carbonato de sódio. Os parâmetros obtidos do ajuste podem ser vistos na figura 28. Os modelos cinéticos usados no ajuste foram:

Ordem zero:

$$x = t + c$$

(2)

Primeira ordem:

$$- \log (1 - M_i / M_f) = t + C$$

(3)

Pseudo-segunda ordem:

$$\frac{t}{M_i} = \frac{1}{k} \cdot M_f^2 + t/M_f$$

(4)

Difusão parabólica:

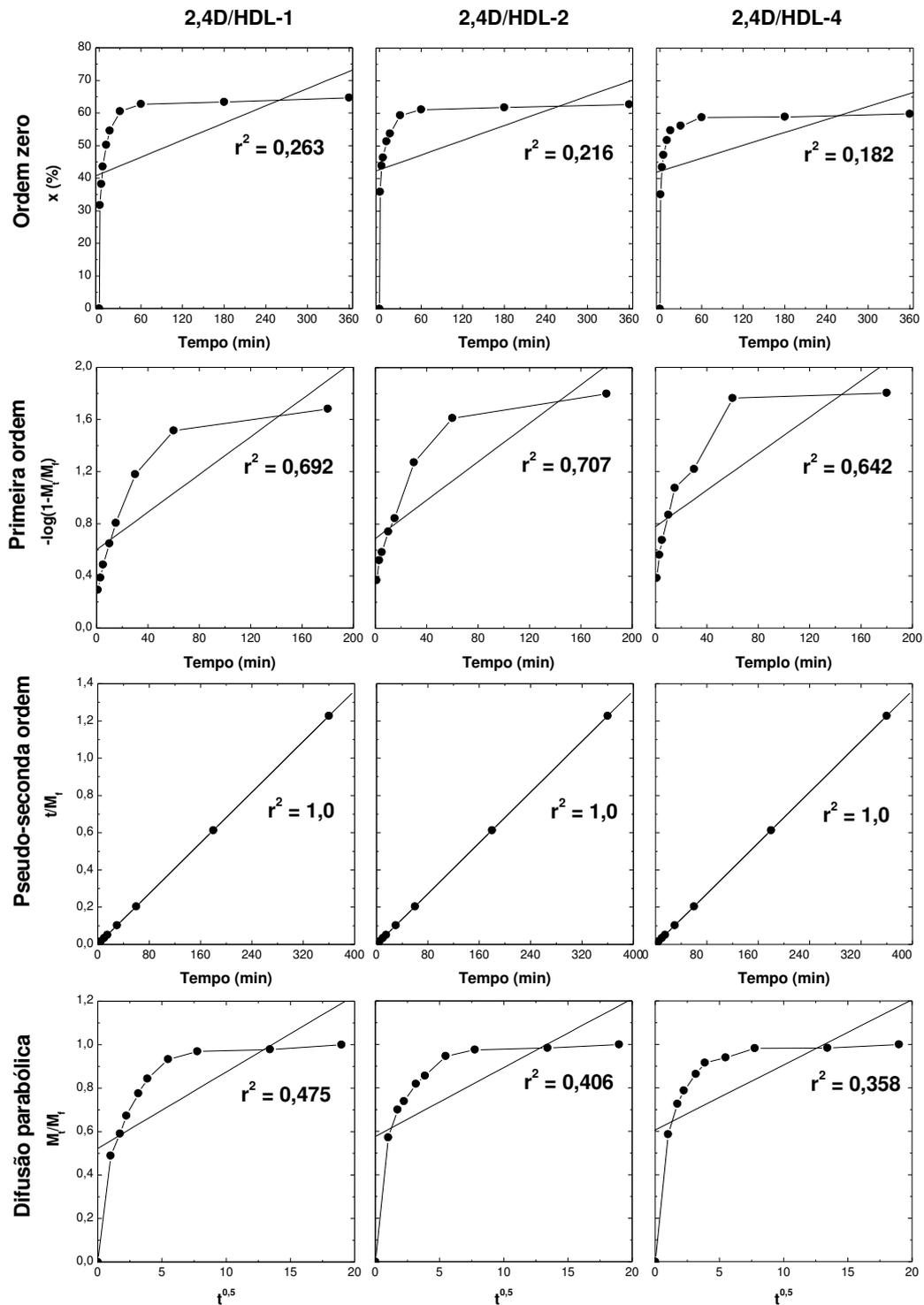
$$M_i / M_f = k \cdot t^{0,5} + C$$

(5)

onde x representa a porcentagem de liberação de 2,4-D no tempo t , C é uma constante, M_t representa a concentração de 2,4-D no tempo t , M_f representa a concentração final de 2,4-D e k é uma constante de taxa, e em $t = 0$, M_t é M_i , a concentração inicial de 2,4-D.

O perfil de liberação de 2,4-D nas amostras sintetizadas em diferentes tempos de envelhecimento, Figura 28, é governado pela cinética de pseudo-segunda ordem comparando o coeficiente de correlação e os valores de r^2 obtidos do ajuste. De acordo com Phuong et al. (2017), o modelo de pseudo-segunda ordem descreve o processo de liberação com base na troca aniônica em uma etapa de desagregação. Além disso, a taxa de liberação dependeria da quantidade de 2,4-D inserida na estrutura do HDL. Para Hussein et al. (2011), a cinética de pseudo-segunda ordem significa que a liberação do herbicida da camada intermediária do HDL inorgânico envolveu a dissolução dos nanohíbridos, bem como a troca iônica entre os ânions intercalados entre as camadas de brucita do HDL e os ânions de carbonato na solução aquosa (Hussein et al., 2011).

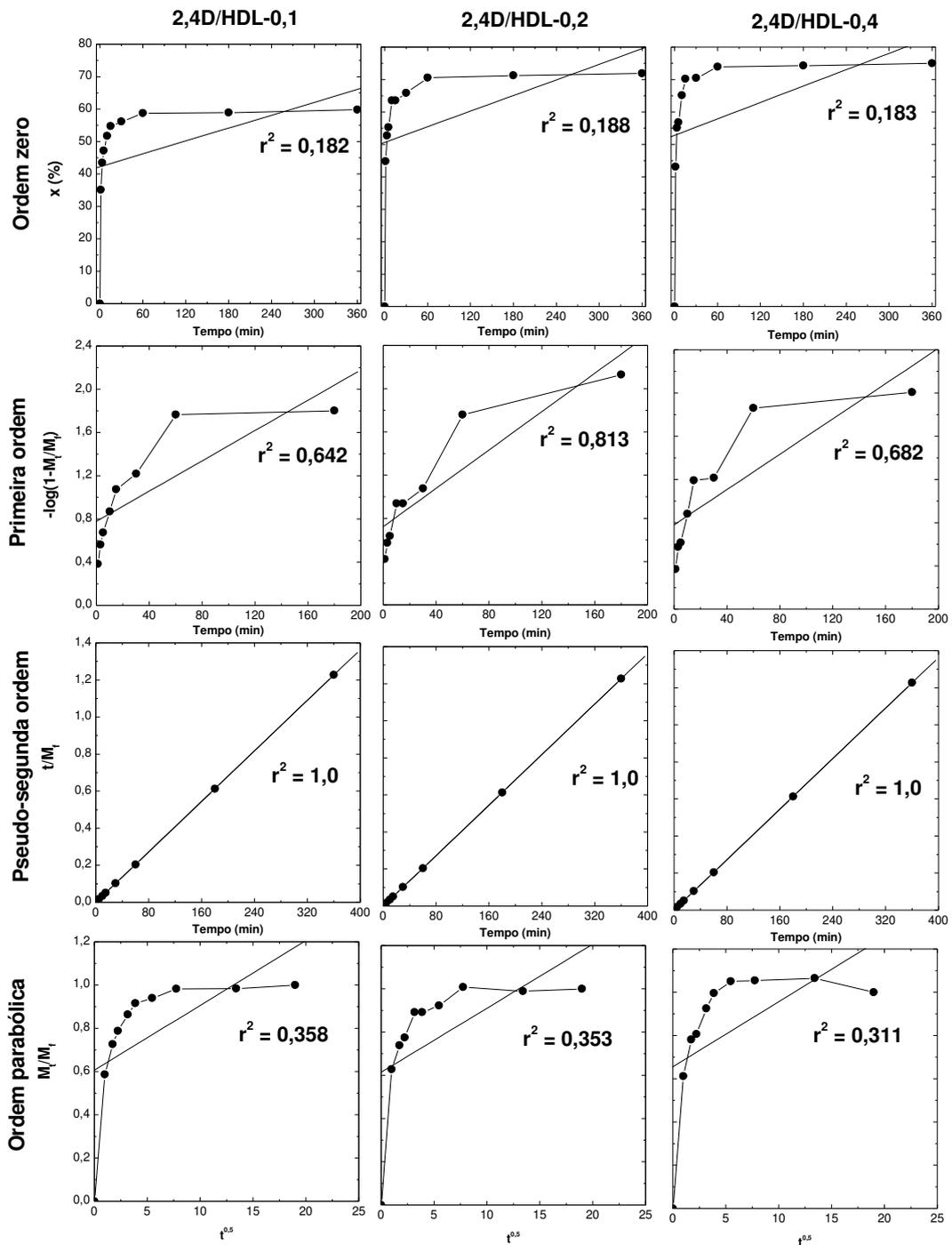
Figura 28 – Ajuste da liberação de 2,4-D a partir dos nanocompósito híbridos sintetizados em diferentes tempos de envelhecimento para os 4 modelos cinéticos propostos.



Fonte: A autora, 2024.

Na figura 29 são apresentados os ajustes dos modelos às isotermas obtidas para as amostras preparadas com diferentes concentrações de 2,4-D. Aqui também foi observado que o modelo de pseudo-segunda ordem apresenta um melhor ajuste aos dados experimentais, como pode ser visto pelos valores dos coeficientes de correlação (r^2) iguais a 1. Hussein et al. (2009) dizem que o modelo de pseudo-segunda ordem se ajusta melhor do que outros para intervalos curtos. Ao linearizar os outros modelos (ordem zero, primeira ordem e difusão parabólica), pode-se observar que eles não se ajustam bem aos dados experimentais. O estudo do comportamento cinético de um processo em que o modelo de pseudo-segunda ordem é identificado como o mais adequado sugere que a liberação de 2,4-D da intercâmara inorgânica de HDL envolveu, como mencionado anteriormente, a dissolução dos nanohíbridos, bem como a troca iônica entre os ânions intercalados na intercâmara de HDL e os ânions carbonato na solução aquosa, que é controlada pela pseudo-segunda ordem (Hussein et al., 2011). A partir da análise da cinética para os dois conjuntos de amostras, pode-se concluir que os resultados indicam que o HDL pode hospedar 2,4-D devido às suas propriedades de liberação controlada.

Figura 29 – Ajuste da liberação de 2,4-D a partir dos nanocompósito híbridos sintetizados com diferentes concentrações do 2,4-D para os 4 modelos cinéticos propostos.



Fonte: A autora, 2024.

4.6. Caracterização após teste de liberação

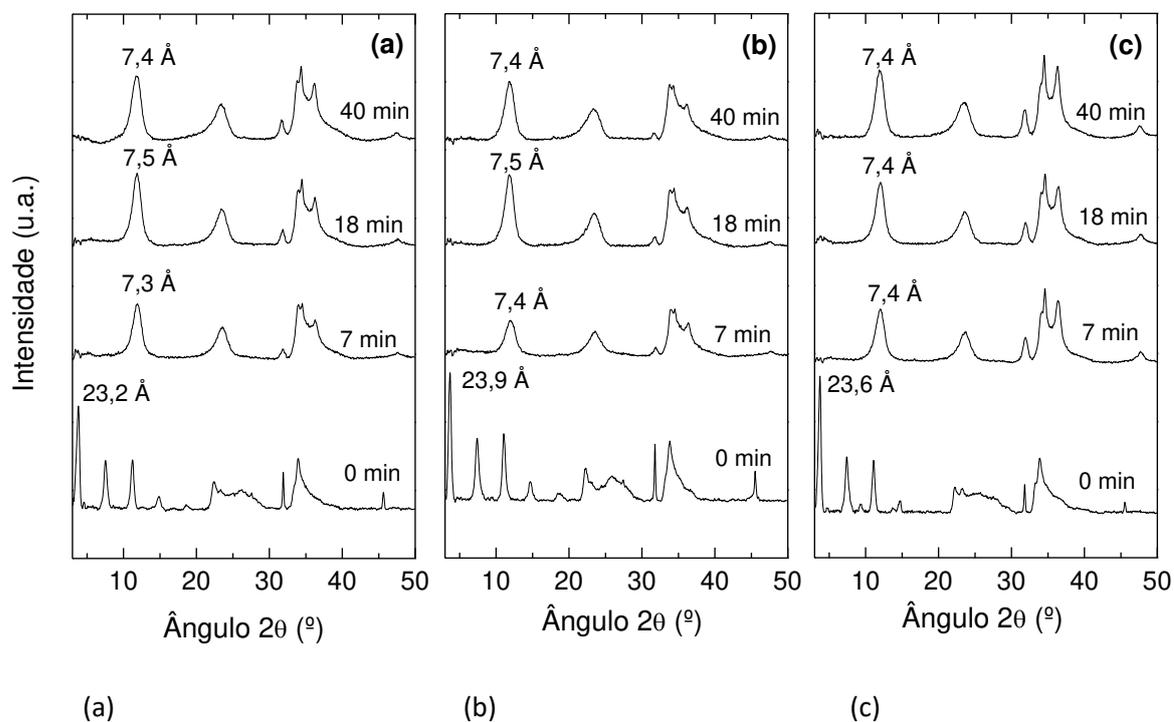
Para entender o comportamento das amostras após o teste de liberações, foram realizadas as caracterizações das amostras através da técnica de DRX e MEV.

4.6.1 DRX após teste de liberação

Foram realizados testes de liberação e interrompidos em 7, 18 e 40 min. As amostras do nanocompósito híbrido foram recuperadas, secas e analisadas por DRX, figura 30. As análises revelaram que a liberação de 2,4-D modifica a estrutura do nanocompósito, favorecendo a formação de uma estrutura semelhante à do HDL sem herbicida, com o pico do plano (003) deslocado para ângulos maiores. Os valores do espaçamento basal podem ser observados na figura. Os padrões dos nanocompósitos híbridos no tempo zero correspondem à amostra obtida após a síntese. Vale ressaltar que devido à rápida liberação do 2,4-D no meio, a estrutura é modificada nos primeiros minutos do teste. Uma mudança notável foi observada em 7 min de tempo de contato; o espaçamento basal diminuiu de aproximadamente 23 Å para cerca de 7,4 Å.

Além disso, duas novas fases podem ser observadas, as fases ZnAl-hidrotalcita e ZnO e a formação dessas fases aumenta com o tempo de liberação do herbicida. Os picos da fase ZnO podem ser observados em 2θ de 30° a 40°. Esses resultados confirmam que após a liberação do 2,4-D da estrutura nanohíbrida, há um colapso dessa estrutura causado pela troca iônica entre as moléculas de 2,4-D e os íons CO_3^{2-} do meio, dando origem à formação de novas fases. A formação da fase ZnAl-hidrotalcita após 7 min de tempo de liberação confirma a ocorrência do mecanismo. Nenhuma influência do tempo de envelhecimento foi encontrada nos resultados observados.

Figura 30 – Padrões de DRX das amostras sintetizadas em diferentes tempos de envelhecimento recuperadas da solução salina de Na_2CO_3 durante o teste de liberação em vários momentos.



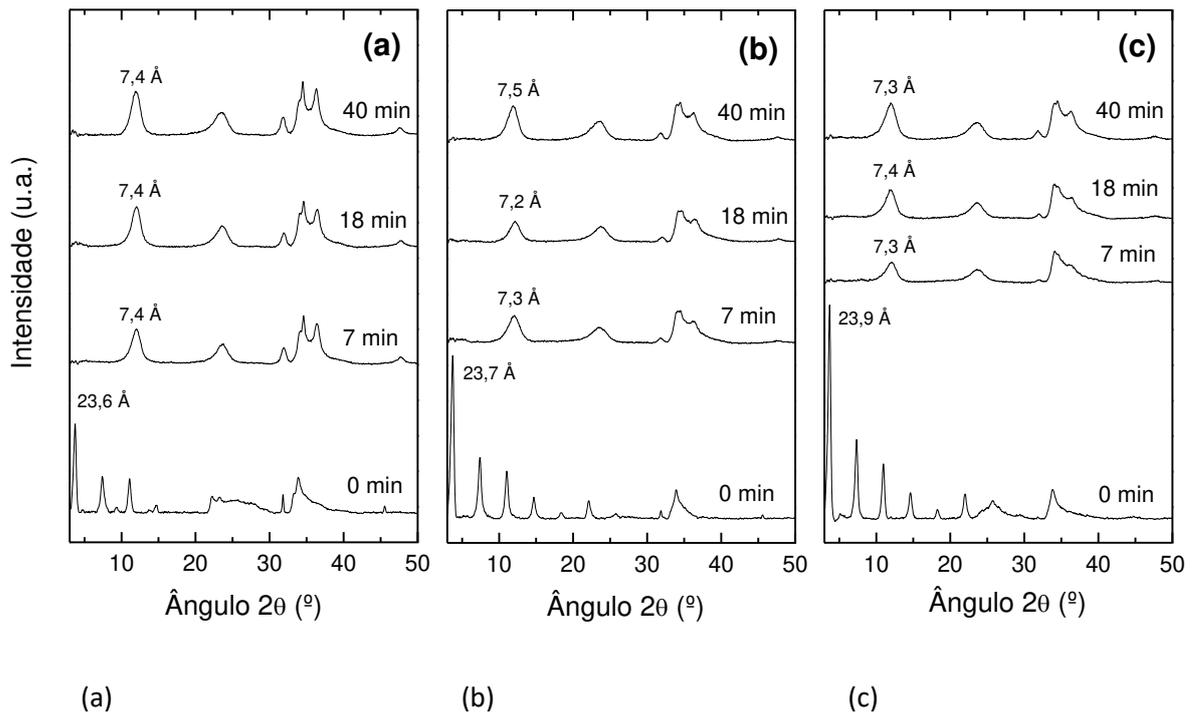
Legenda: (a) 2,4-D/HDL-1, (b) 2,4-D/HDL-2 e (c) 2,4-D/HDL-4.

Fonte: A autora, 2024.

Testes de liberação interrompidos em 7, 18 e 40 min em soluções aquosas de Na_2CO_3 para as amostras sintetizadas em diferentes concentrações do 2,4-D, também foram realizadas. Estas amostras foram recuperadas, secas e analisadas por DRX, figura 31. Também foram conduzidos testes de liberação com os mesmos tempos de liberação e interrupção só que em água deionizada e não em solução aquosa salina, figura 32. Os resultados obtidos para as amostras após os testes de liberação em solução salina Na_2CO_3 mostram que houve uma defasagem angular do pico correspondente ao plano atômico (003) após 7 min de teste em comparação com as amostras em 0 min. Os picos encontrados após 7 min de teste de liberação correspondem aos picos da fase hidrotalcita com espaçamento basal menor que o dos nanohíbridos (de $\sim 23,7$ Å a $\sim 7,4$ Å), sugerindo que os íons carbonato substituíram os ânions herbicidas causando uma diminuição no espaçamento basal devido ao menor tamanho do ânion carbonato quando comparado ao tamanho da molécula do herbicida. Entretanto, ao comparar os padrões das amostras após o teste de liberação em água deionizada, figura 32, em diferentes tempos de teste, observa-se que as amostras recuperadas não apresentaram deslocamento nos

picos de difração, indicando que não houve liberação do herbicida e a estrutura permaneceu a mesma em relação ao material inicial conforme encontrado por Hussein et al., 2005. Isso demonstra que a estrutura cristalina básica dos nanocompósitos é mantida independentemente da concentração de 2,4-D dentro do nanohíbrido.

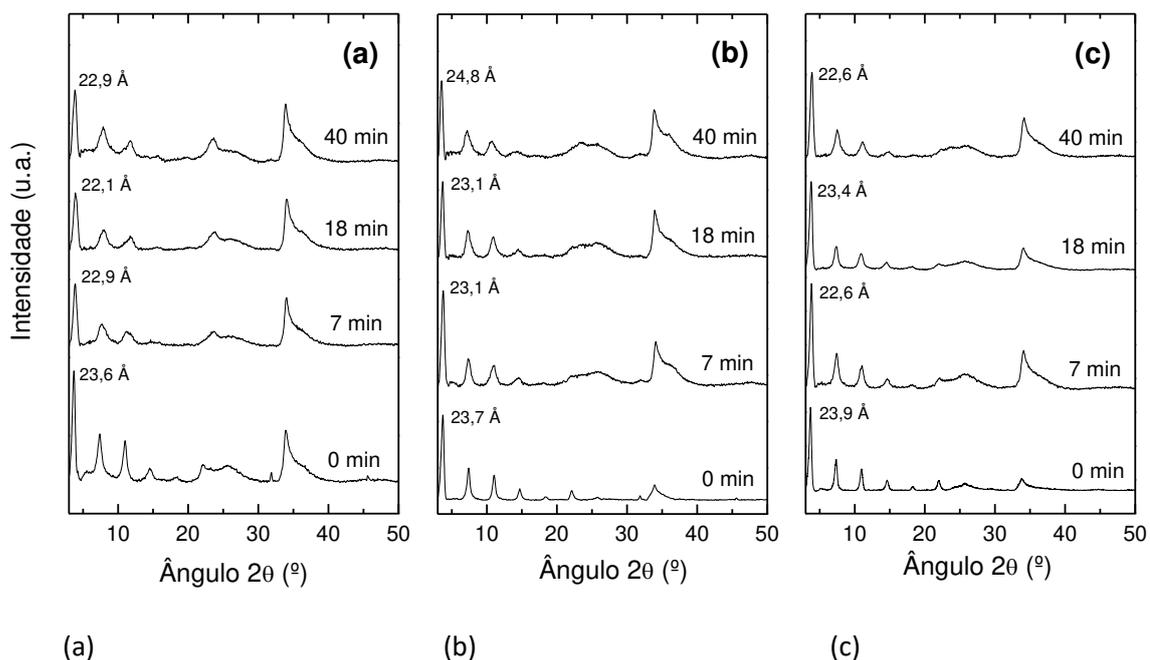
Figura 31 – Padrões de difração das amostras sintetizadas em diferentes tempos de envelhecimento recuperadas da solução salina de Na_2CO_3 durante o teste de liberação em vários tempos.



Legenda: (a) 2,4-D/HDL-0,1, (b) 2,4-D/HDL-0,2 e (c) 2,4-D/HDL-0,4.

Fonte: A autora, 2024.

Figura 32 – Padrões de difração das amostras sintetizadas em diferentes tempos de envelhecimento recuperadas de água deionizada em vários tempos de liberação.



Legenda: (a) 2,4-D/HDL-0,1, (b) 2,4-D/HDL-0,2 e (c) 2,4-D/HDL-0,4.

Fonte: A autora, 2024.

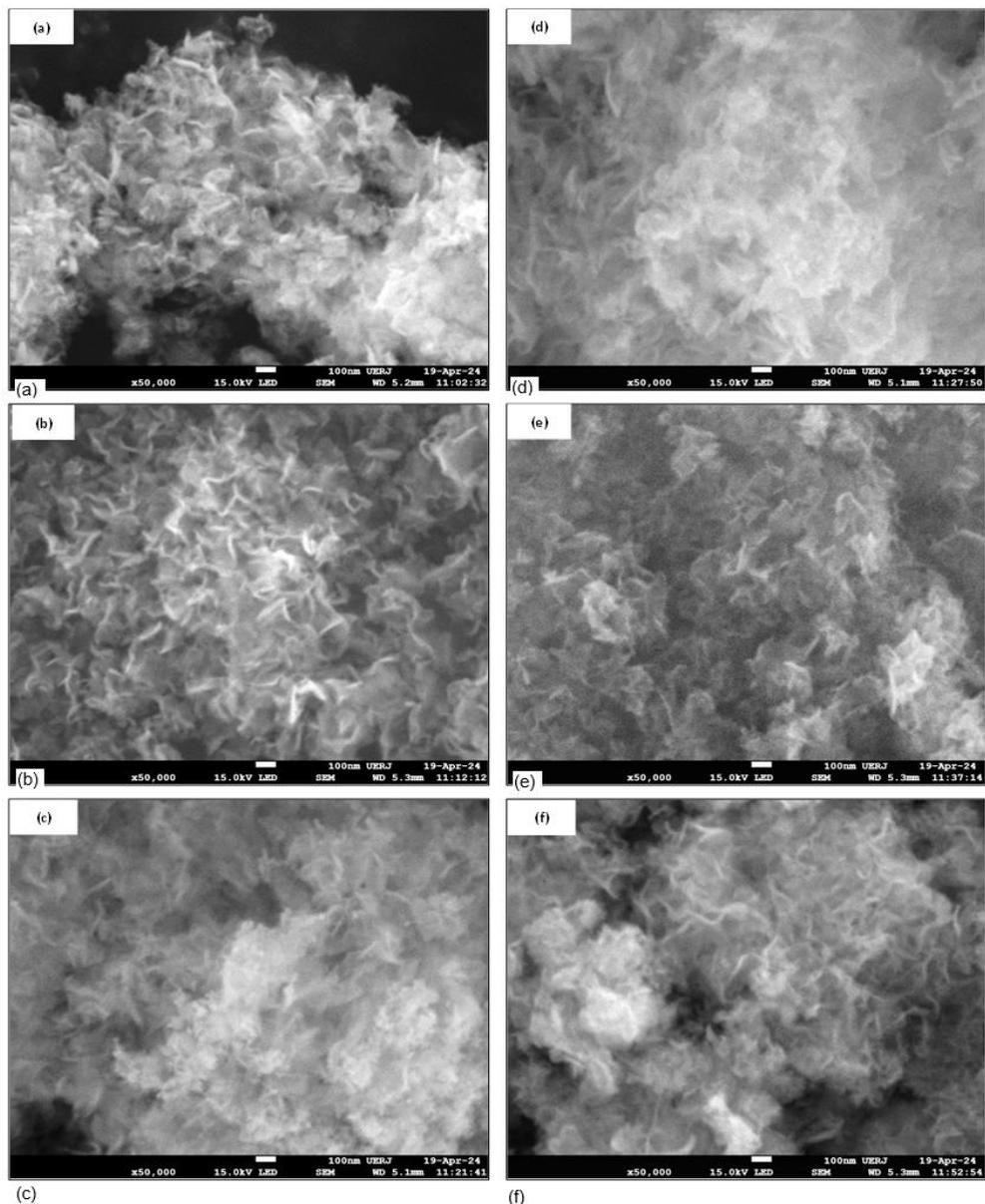
4.6.2 MEV após teste de liberação

As análises morfológicas das amostras sintetizadas em diferentes tempos de envelhecimento, Figura 33 (a-c) e recuperadas após 40 minutos de liberação do 2,4-D revelaram agregados de partículas com formato de pétala de flor, como encontrado nas amostras sintetizadas, porém com espessura de partícula reduzida. Esses resultados foram atribuídos à liberação do herbicida pelo mecanismo de troca iônica formando a fase ZnAl-hidrotalcita com a intercâmara contendo íons carbonato, que tem tamanho menor que as moléculas do herbicida. Partículas menores e arredondadas podem ser observadas na figura 33 (c). Essas partículas seriam da fase ZnO.

A morfologia dos nanocompósitos híbridos sintetizados com diferentes concentrações de 2,4-D, figura 33 (d-f), após 40 min de liberação é formada por agregados de partículas com formato de pétala, semelhante às amostras antes da liberação do herbicida. Agregados de partículas maiores com folhas mais longas foram encontrados nas amostras sintetizadas com maior teor de 2,4-D. A espessura das partículas lamelares foi encontrada menor que 100 nm.

Este resultado demonstra que durante o processo de liberação do 2,4-D, a estrutura do nanocompósito formada por lamelas de brucita intercaladas por moléculas de 2,4-D, após a liberação via troca aniônica do herbicida pelo ânion, se regenera, formando uma estrutura lamelar característica da ZnAl-hidrotalcita contendo um ânion menor na intercâmara, mas mantendo o tamanho das partículas sem alterar sua morfologia como finas folhas dobradas

Figura 33 – Micrografias das amostras após 40 min dos testes de liberação..



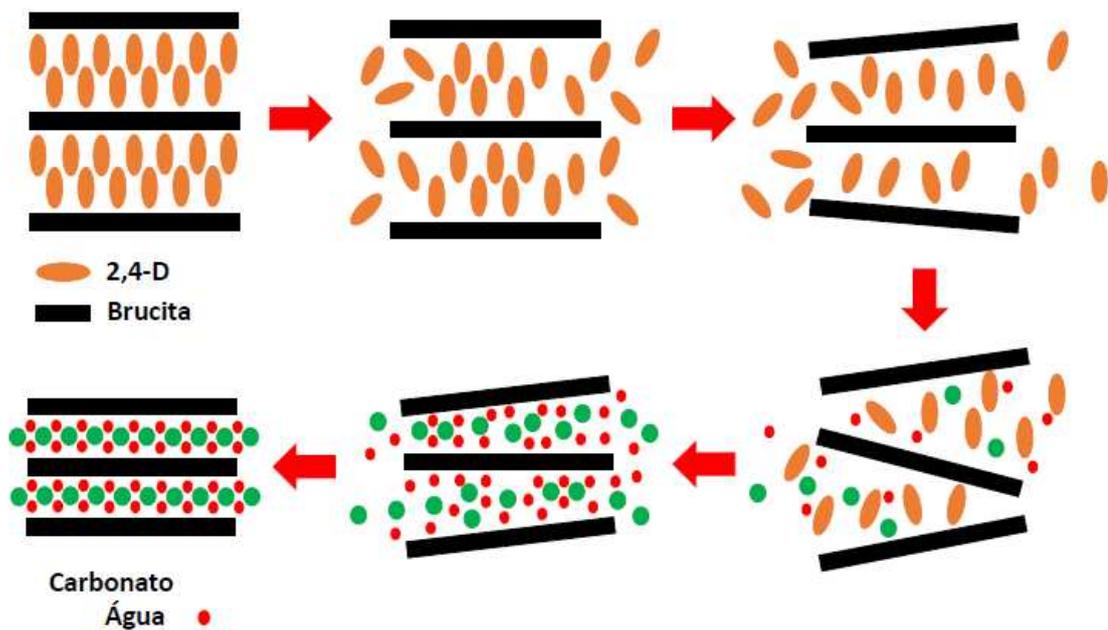
Legenda: (a) 2,4-D/HDL-1, (b) 2,4-D/HDL-2, (c) 2,4-D/HDL-4, (d) 2,4-D/HDL-0,1, (e) 2,4-D/HDL-0,2 e (f) 2,4-D/HDL-0,4.

Fonte: A autora, 2024.

Com base nos resultados encontrados a partir dos testes de liberação do herbicida, pode se propor que as moléculas de 2,4-D se organizam de maneira bilamelar e vertical. Quando o processo de liberação é iniciado as moléculas saem do arranjo e começam a ser liberadas para o meio salino, devido aos íons salinos presentes em solução. Ao mesmo tempo, ânions de carbonato e água em solução atraem as moléculas de 2,4-D da interlamela da brucita através de forças eletrostáticas. Ao final do teste de liberação, grande parte do 2,4-D é liberado das camadas de brucita e uma estrutura de HDL baseada em íons carbonato na intercamada é formada.

O processo mencionado nos resultados obtidos através do DRX após o teste de liberação pode ser ilustrado conforme a figura 34 Trata-se de um modelo esquemático da liberação do herbicida 2,4-D a partir do nanocomposito 2,4-D/HDL por meio aquoso salino.

Figura 34 – Esquema proposto para o processo de liberação do 2,4-D a partir do nanocomposito híbrido 2,4-D/HDL.



Fonte: Oliveira, 2023.

CONCLUSÃO

Com os dados obtidos através das caracterizações realizadas e das pesquisas, foi possível concluir que os resultados esperados foram promissores e condizem com a literatura. Através deste trabalho é possível fornecer informações adicionais e contribuir para o assunto.

Pode concluir que alterar os métodos de síntese trouxe resultados diferentes para cada situação, comprovante que o tempo de envelhecimento e a concentração de herbicida alterar a estrutura do composto. Essas mudanças são notáveis nas propriedades estruturais e morfológicas do nanocompósito, tanto para as diferentes condições de síntese quanto quando comparadas ao HDL puro.

As mudanças mencionadas evidenciam que o 2,4-D exerce impactos significativos na composição e características físico-químicas do nanocomposito resultante. Além disso, comprova que o herbicida está presente no material resultante.

Todas as sínteses apresentaram amostras promissoras com características do HDL com o 2,4-D como molécula hospede na interlamela. Dessa forma, é possível sintetizar através do método direto nanocompósitos híbridos baseados no herbicida 2,4-D presente na estrutura do HDL.

Todos os difratogramas da difração de raio-x apresentaram resultados que comprovam a formação da fase hidrotalcita, conforme o esperado. Para as amostras com o herbicida como hóspede, apresentaram mudanças significativas assim como para os diferentes métodos de síntese. O mesmo ocorreu para a espectroscopia de infravermelho (FTIR), onde foi possível observar as bandas características de cada composto.

A partir da microscopia eletrônica de varredura foi possível notar as mudanças morfológicas para cada método de síntese utilizado. Dessa forma foi possível concluir que o tempo de envelhecimento e concentrações de 2,4-D influenciam no material final. A microscopia eletrônica de transmissão confirmou a composição química das partículas conforme esperado.

Os testes de liberação apresentaram resultados satisfatórios e condizentes com a literatura. Uma liberação rápida nos primeiros minutos até que se atinja a concentração máxima e alcançando uma constante. Não foi possível notar grandes mudanças no processo de liberação para cada condição de síntese, porém todas as amostras apresentaram resultados conforme esperado.

Por fim, a caracterização das amostras após o teste de liberação tornou todas as evidências mais claras. A partir do DRX e MEV foi possível verificar que as amostras mantiveram características associadas aos HDL, porém em partículas menores, visto que o processo de liberação do 2,4-D e introdução do carbonato presente no meio salino foi executado.

REFERÊNCIAS

AKSU, Zümriye; KABASAKAL, Elif. Batch Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic Acid from Aqueous Solution by Granular Activated Carbon. Separation and Purification Technology, v. 35, p. 223-240, 2004.

ALEMZADEH, Iran.; VOSSOUGH, Manouchehr. Controlled release of paraquat from poly vinyl alcohol hydrogel. Chemical Engineering and Processing, v. 41, p. 707-710, 2002.

AMBROGI, Valeria et al. Intercalation compounds of hydrotalcite-like anionic clays with antiinflammatory agents—I. Intercalation and in vitro release of ibuprofen. International Journal of Pharmaceutics, v.220, p. 23-32. 2001.

BAKHTIARY, Somayeh; SHIRVANI, Mehran; SHARIATMADARI, Hossein. Characterization and 2,4-D adsorption of sepiolite nanofibers modified by N-cetylpyridinium cations. Microporous and Mesoporous Materials, v. 168, p. 30–36, 2013.

BASHI, Abbas et al. Synthesis and controlled release properties of 2,4-dichlorophenoxy acetate-zinc layered hydroxide nanohybrid. Journal of Solid State Chemistry, v. 203, p. 19-2, 2013.

BHAT, Supriya et al. Oxidative stress and metabolic perturbations in Escherichia coli exposed to sublethal levels of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. Dahms: Chemosphere, v.135, p. 453–461, 2015.

BISH, David. Anion-exchange in takovite : applications to other hydroxide minerals. Bull Mineral, v. 103, p. 170-175, 1980.

BONNET, Sylvestre et al. Synthesis of Hybrid Organo–Mineral Materials: Anionic Tetraphenylporphyrins in Layered Double Hydroxides. Chemistry of Materials, v.8, p. 1962–1968, 1996.

BORSOI, Augustinho et al. Agrotóxicos: histórico, atualidades e meio ambiente. Acta Iguazu, v.3, n.1, p. 86-100, 2014.

BRASIL. Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano [...]. Brasília, DF, 2004.

CÂMARA, João Luis Martins Mattoso. Síntese e caracterização do nanocompósito híbrido do tipo 2,4-D/HDL. 2023. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Mecânica) – Instituto politécnico de Nova Friburgo, Universidade do Rio de Janeiro, 2023.

CARDOSO, Lucelena et al. Layered double hydroxides as supports for the slow release of acid herbicides. Food Chem, v.54, p. 5968–5975, 2006.

CARVALHO, Nathália; PIVOTO, Thiago. Ecotoxicologia: conceitos, abrangência e importância agrônoma. Revista Monografias Ambientais, v. 2, n. 2, p. 176-192, 2011.

CHAARA, D. et al. Removal of nitrophenol pesticides from aqueous solutions by layered double hydroxides and their calcined products. Applied Clay Science, v. 50, n. 3, p. 292-298, 2010.

CHAPARADZA Allen; HOSENLOPP Jeanne. Removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by calcined Zn-Al-Zr layered double hydroxide. Journal of Colloid and Interface Science, v.363, p. 92-97. 2011.

CHRISTOFOLETTI, Antônio. Análise de sistemas em Geografia: introdução. 1 ed. São Paulo: Hucitec: Editora da Universidade de São Paulo, 1979, 106p.

CORNEJO, Juan et al. Clay Surfaces. Fundamentals and Applications, p. 247-266, 2004.

COSTA, P.A.S. et al. Análise cinética e termodinâmica da biossorção de Pb (II) em batelada sem agitação utilizando casca de urucum. The Journal of Engineering and Exact Sciences, v. 4, n. 2. 2018.

COSTA, Paulo; LOBO, José Manuel. Modeling and Comparison of Dissolution Profiles. European Journal of Pharmaceutical Sciences, v. 13, (2), p. 123-133, 2001.

CREPALDI, Eduardo; VALIM, João. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. Química Nova, v. 21, p. 3. 1997.

EVANS David; SLADE, Robert. Structural Aspects of Layered Double Hydroxides. Struct Bond, v. 119, p. 1-87. 2006.

FELTRIN, Nilséia; CECHINEL, Maria. Remoção de ferro de soluções aquosas utilizando casca de laranja liofilizada. 13f. TCC (Engenharia Química), 2018.

GOH, Kok-Hui.; LIM, Teik-Thye.; DONG, Zhili. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A Review. Water Research, v. 42, p.1343–1368, 2008.

HASHIM, Norhayati et al. Formation of zinc aluminium layered double hydroxides -4(2,4-dichlorophenoxy) butyrate nanocomposites by direct and indirect methods. The Malaysian Journal of Analytical Sciences, v. 11, p. 1-7, 2007.

HASHIM, Norhayati et al. Synthesis and controlled release of cloprop herbicides from cloprop-layered double hydroxide and cloprop-zinc-layered hydroxide nanocomposites. Open Journal of Inorganic Chemistry, v. 4, p. 1-9, 2014.

HUSSEIN, Mohd et al. Controlled release of a plant growth regulator, α -naphthaleneacetate from the lamella of Zn–Al-layered double hydroxide nanocomposite. Journal of Controlled Release, v. 82, p. 417-427. 2002.

HUSSEIN, Mohd et al. Nanocomposite based controlled release formulation of an herbicide, 2,4- dichlorophenoxyacetate encapsulated in zinc–aluminium-layered double hydroxide. Sci Technol Adv Mater, v. 6, p. 956-962, 2005.

HUSSEIN, Mohd et al. Synthesis of a monophasic nanohybrid for a controlled release formulation of two active agents simultaneously. Appl Clay Sci, v. 58, p. 60–66. 2012.

HUSSEIN, Mohd et al. Synthesis of Dichlorprop-Zn/Al-hydrotalcite Nanohybrid and its. Sains Malaysiana, v. 40, p. 887-896, 2011.

HUSSEIN, Mohd et al. 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, v. 4, p. 1351–1357. 2009.

HUSSEIN, Mohd et al. 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. Solid State Sci., v. 11, p. 368–375. 2009.

JARVIS, Andy; LANE, Annie; HIJMANS, Robert. The effect of climate change on crop wild relatives. Agriculture. Ecosystems & Environment, v. 126, p. 13-23, 2008.

JIOE, Prabargar; YASHAS, Shivamurthy; SHIVARAJU, Harikaranahalli. Fundamentals, synthesis, characterization and environmental applications of layered double hydroxides: a review. Environmental Chemistry Letters, India, v. 19, p. 2643-2661, 2021.

KODAMA, Tatsuya et al. Selective exchange and fixation of strontium ions with ultrafine Na-4-mica. Langmuir, v. 17, (16), p. 4881-4886. 2001

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

LIMA, Amanda. Hidróxidos duplos lamelares: uma visão experimental das Propriedades químicas e físicas e aplicação indústria. Trabalho de conclusão de curso (Universidade Federal Fluminense Química Industrial). Niterói, 2017.

LV, Liang et al. Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies. Water Research, v. 40, (4), p. 735-743. 2006.

MAHMOUD, Mahmoud; LOUTFY, Naglaa. Uses and environmental pollution of biocides in Pesticides: evaluation of environmental pollution. Press-Taylor and Francis Group, p.3–28. Florida, 2012.

MANTILLA, Maria. et al. Photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using ZnAlFe layered double hydroxides as photocatalysts. Catalysis Today, v. 148, p. 119-123. 2009.

MATOS, Ana Carolina Coelho. Nanocompósitos baseados no 2,4-D/HDL (nanopesticidas): Influência do teor de herbicida na síntese do nanocompósito. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Mecânica). Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA (MAPA). Agrotóxicos. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/agrotoxicos>. Acesso em: 10 out. 2024.

- MISHRA, Geetanjali; DASH, B.; PANDEY, S. Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. Applied Clay Science, v. 153, p. 172-186, 2018.
- MIYATA, Shigeo. Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition. Clays and Clay Minerals, v. 28, p. 50-56. 1980.
- NADIMINTI, Nadiminti et al. Use of Mg–Al Nanoclay as an Efficient Vehicle for the Delivery of the Herbicide 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid. ACS Sustainable Chem Eng, v. 7, p. 10962–10970, 2019.
- NADIMINTI, Pavani et al. Use of Mg–Al Nanoclay as an Efficient Vehicle for the Delivery of the Herbicide 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid. Sustainable Chem, v. 7, p. 10962–10970. 2019.
- NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. PubChem Compound Summary for CID 1486, 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid, PubChem. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2_4-Dichlorophenoxyacetic-acid>. Acesso em: 14 dez, 2022.
- OLIVEIRA, Jhones et al. Application of nanotechnology for the encapsulation of botanical insecticides for sustainable agriculture: prospects and promises. Biotechnology Advances, v. 32, n. 8, p. 1550-1561, 2014.
- OLIVEIRA, Tatiane. Síntese e caracterização do nanocompósito híbrido 2,4-D/HDL usado como Formulação de Liberação Controlada do herbicida 2,4-D. Dissertação para obtenção do título de mestre (Universidade do Rio de Janeiro). Rio de Janeiro, 2023.
- PALAMARCIUC, O. et al. Microwave-assisted post-synthesis modification of layered simple hydroxides. New J Chem, v. 38, p. 2016–2023. 2014.
- PAVLOVIC, Ivana et al. Adsorption of acidic pesticides 2,4D, Clopyralid and Picloram on calcined hydrotalcite. Applied Clay Science, v. 30, p. 125-133. 2005.
- PÉREZ-RAMÍREZ, Javier et al. In situ Fourier transform infrared and laser Raman spectroscopic study of the thermal decomposition of Co–Al and Ni–Al hydrotalcites. Vibrational Spectroscopy, v. 27, p. 75-88. 2001.
- PHOUNG, Nguyen et al. Herbicide/Zn-Al-layered double hydroxide hybrid composite: synthesis and slow/controlled release properties. Environ Sci Pollut Res, v. 24, p. 19386–19392, 2017.
- PHUONG, Nguyen et al. Herbicide/zn-al-layered double hydroxide hybrid composite: synthesis and slow/controlled release properties. Environ Sci Pollut Res, v. 24, p. 19386-19392, 2017.
- PRASAD, Ram; BHATTACHARYYA, Atanu; NGUYEN, Quang. Nanotechnology in Sustainable Agriculture: Recent Developments, Challenges, and Perspectives. Front. Microbiol, v. 8, n.1014, p. 1-13. 2017.

SANTOS, Gleissy. Espacialização do risco de lixiviação de agrotóxicos em áreas de cafeicultura no estado do espírito santo. Dissertação para obtenção do título de mestre (Química analítica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2017.

SARIJO, Siti et al. Effect of incoming and outgoing exchangeable anions on the release kinetics of phenoxyherbicides nanohybrids. Journal Hazard Mater, v.182, p. 563–569, 2010.

SARIJO, Siti; GHAZALI, Sheikh; HUSSEIN, Mohd. Synthesis of dual herbicides-intercalated hydrotalcite-like nanohybrid compound with simultaneous controlled release property. Journal of Porous Materials, v. 22, p. 473-480, 2015.

SATO, Tsugio; OKAWAKI, Akitsugu. Intercalation of benzenecarboxylate ions into the interlayer of hydrotalcite. Solid State Ionics, v. 45, p. 43–48, 1991.

SEFTEL, Elena et al. Zn-al layered double hydroxides: synthesis, characterization and photocatalytic application. Microporous and Mesoporous Materials, v. 113, p. 296-304, 2008.

SHABANIAN, Jaber et al. Improved analytical energy balance model for evaluating agglomeration from a binary collision of identical wet particles. Chem. Sci, p. 223, 2020.

SHAVI, Uri et al. Release characteristics of a new controlled release fertilizer. Journal of Controlled Release, v.43, p. 131-138, 1997.

SILVA, Ferdinando et al. Atividade residual de 2,4-D sobre a emergência de soja em solos com texturas distintas. Revista Brasileira de Herbicidas, v. 10, n. 1, p. 29-36, 2011.

SOUZA, W. et al. Potencial da casca da laranja como biossorvente alternativo para remoção de metais pesados em águas residuais. Dissertação para obtenção do título de mestre (Universidade Federal de São Carlos). 2015.

SPADOTTO, C. Abordagem interdisciplinar na avaliação ambiental de agrotóxicos. Dissertação para obtenção do título de mestre (IV Jornada jurídica da faculdade Marechal Rondon). São Paulo, 2006.

STIFTUNG, Heinrich Boll. Atlas dos agrotóxicos. 68f. 2023. Rio de Janeiro, 2023.

TAKI, S.; BADENS, Elisabeth; CHARBIT, G. Controlled release system formed by supercritical anti-solvent coprecipitation of a herbicide and a biodegradable polymer. The Journal of Supercritical Fluids, v.21, p. 61-70, 2001.

THEISS Frederick; AYOKO Godwin; FROST Ray. Removal of boron species by layered double hydroxides: A review. Journal Colloid Interface Sci, v. 402, p. 114–121, 2013.

TORRES, Nádia et al. Detection of hormones in surface and drinking water in Brazil. Environmental Monitoring And Assessment. Dordrecht: Springer, v. 187, n. 379, p. 1-13, 2015.

VARGAS, L. Manual de manejo e controle de plantas daninhas. EMBRAPA Uva e Vinho. 2008.

VEIGA, Motta. Agrotóxicos: eficiência econômica e injustiça socioambiental. Ciência & Saúde Coletiva, v.12, n.1, p.145- 152. 2007.

VELASCO, Luciano Otávio Marques de; CAPANEMA, Luciana Xavier de Lemos. O setor de agroquímicos. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n.24 , p. [69]-96, set. 2006. Disponível em: <https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/4643>. Acesso em: 10 out. 2024.

WAGNER, John. Interpretation of Percent Dissolved-Time Plots Derived from In Vitro Testing of Conventional Tablets and Capsules. Journal of Pharmaceutical Sciences, v.58, (10), p. 1253-1257, 1969.

ZHANG, Hui; PAN, Dengke; DUAN, Xue. Synthesis, characterization, and magnetically controlled release behavior of novel core-shell structural magnetic ibuprofen-intercalated LDH nanohybrids. The Journal of Physical Chemistry C, v. 113, (28), p. 12140-12148, 2009.

ZUABAZZI, Marina, et al. The effects of slow breathing exercise on heart rate dynamics and cardiorespiratory coherence in preschool children: A prospective clinical study. Altern Ther Health Med, v. 26, p. 14-21, 2020.