

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DOS SAIS DE Mg e Al NA SÍNTESE DO NANOCOMPÓSITO HÍBRIDO DO TIPO 2,4- D/HIDROTALCITA

Tatiane B. de Oliveira^{1*}, Jhonny O. Huertas², Hirschel Valiente³, Cristiane A. Henriques¹

1 – Instituto de Química (IQ), Universidade do estado do Rio de Janeiro (UERJ), Rio de Janeiro, RJ.

2 – Departamento de Engenharia Mecânica, Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Nova Friburgo, RJ.

3 – Laboratório de nanofabricação (LABNano), Universidade do estado do Rio de Janeiro (UERJ), Rio de Janeiro, RJ.

tatianebourguignon@gmail.com

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a influência da concentração dos sais Mg e Al, na síntese direta do nanocompósito híbrido 2,4-D/hidrotalcita e nas suas propriedades físico-químicas. Foram sintetizadas três amostras pelo método de síntese direta com diferentes concentrações dos sais de Mg e Al (0,075; 0,150 e 0,225 mol/L), mantendo constante a concentração do herbicida (2,4-D). As amostras foram caracterizadas por DRX, FTIR, MEV e TGA. Picos da fase hidrotalcita em ângulos menores foram encontrados nos nanocompósitos. Com o aumento na concentração dos íons metálicos houve uma perda de pureza da fase e da cristalinidade. A espessura no espaçamento basal foi maior em todas as amostras contendo 2,4-D. Aglomerados de partículas com formato lamelar foram encontrados em todas as amostras, no entanto, a amostra preparada com concentração dos sais metálicos de 0,150 mol/L apresentou partículas com morfologia mais regular. Os resultados de infravermelho confirmaram a presença da molécula do 2,4-D nas amostras. O estudo permitiu concluir que é possível sintetizar o nanocompósito híbrido 2,4-D/hidrotalcita usando a síntese direta de coprecipitação e que há uma condição limite de concentração dos sais metálicos durante a síntese.

Palavras-chave: Nanocompósitos híbridos, 2,4-D, hidrotalcita, concentração dos sais Mg e Al, Síntese Direta.

INTRODUÇÃO

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), é o terceiro herbicida mais amplamente utilizado em todo o mundo para combater ervas daninhas de folhas largas. O 2,4-D é frequentemente detectado na água de fontes naturais⁽¹⁾. O 2,4-D é um desregulador endócrino, mutagênico em potencial e carcinógeno, e possui genotoxicidade⁽²⁾. Para minimizar a contaminação a partir de herbicidas usa-se formulações de liberação controlada, nas quais o herbicida é incorporado em uma matriz antes da aplicação, limitando assim uma maior quantidade de produto químico disponível nas áreas de plantio⁽³⁾.

As hidrotalcitas (HTs), ou também chamadas de argilas inorgânicas, são Hidróxidos Duplos Lamelares que podem ser representados pela fórmula $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$. onde,

M^{2+} e M^{3+} são os cátions divalente e trivalente da camada de brucita, respectivamente, e A^{n-} é o ânion trocável ou interlamelar que fica entre duas camadas de brucita⁽⁴⁾. As HTs têm sido amplamente usadas como suportes para a liberação controlada de herbicidas⁽⁵⁾. No entanto, o caráter aniônico das HTs limita sua utilidade como formulações de liberação controlada para somente herbicidas ácidos quando presentes em suas formas aniônicas⁽⁶⁾. As HTs podem ser facilmente sintetizadas a partir de uma solução aquosa diluída de sais de magnésio e alumínio com carbonato ou hidróxido de sódio⁽⁷⁾.

HTs podem ser usados como suporte para formulações de liberação controlada de moléculas⁽⁸⁾. Para isso as HTs precisam apresentar na interlamela aniônica a molécula que deve ser liberada. Uma HT contendo na interlamela moléculas orgânicas é chamada de nanocompósito híbrido. A síntese direta de um nanocompósito híbrido do tipo 2,4-D/HT depende de diversos fatores, entre eles a concentração dos sais metálicos di e trivalente⁽⁹⁾.

Neste trabalho foi estudada a influência da concentração dos sais de nitrato de Mg e Al na formação do nanocompósito híbrido 2,4-D/HT. As amostras sintetizadas foram caracterizadas por Difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do Infravermelho (IV) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise termogravimétrica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese das amostras

As amostras do nanocompósito híbrido 2,4-D/HT foram preparadas pelo método de coprecipitação de acordo com o proposto por Cardoso *et al.* (2004)⁽¹⁰⁾. 100 mL de uma solução de nitrato de Mg e Al com razão molar Mg/Al de 2, foi adicionada por gotejamento a 200 mL de uma solução contendo hidróxido de sódio (com diferentes concentrações) e 2,4-D (com concentração fixa), até o pH atingir o valor 10. Durante a adição dos nitratos, a mistura foi agitada continuamente e mantida sob aquecimento a 80 °C. O sólido formado foi envelhecido a 80 °C por 18 h, depois foi lavado com água destilada. O sólido foi secado por 12 h a 80 °C. Foram sintetizadas três amostras do com diferentes quantidades dos sais de nitrato. As amostras foram codificadas com 2,4-D/HT-A, 2,4-D/HT-B e 2,4-D/HT-C, onde 'A', 'B' e 'C'; correspondem às diferentes concentrações dos sais de Mg e Al usados nas sínteses. Os teores usados nas sínteses estão apresentados na Tabela 1.

Técnicas de caracterização

As amostras foram caracterizadas por (DRX) num difratômetro da Panalytical X'Pert PRO MPD (Multi-Purpose Diffractometer) com radiação $CuK\alpha$ (40 kV e 40 mA), taxa de escaneamento de 5° min^{-1} e ângulo Bragg de $2-60^\circ$. A espectroscopia de IV foi desenvolvida em um espectrômetro FTIR da Perkin Elmer (Spectrum 100), com 64 varreduras e faixa de número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} . As análises de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) foram conduzidas num MEV com canhão por emissão de campo (FEG - Field Emission Gun) da Jeol, modelo JSM-7100F. As análises termogravimétricas foram obtidas por meio de equipamento SDT Q600 V20.9 Build 20, sob atmosfera de nitrogênio, fluxo de $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, razão de aquecimento $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 pode-se observar que houve uma diminuição na razão R. Em todas as amostras manteve-se constante a razão molar Mg/Al. Também foi sintetizada uma amostra de HT sem 2,4-D para fins comparativos usando a concentração dos sais de Mg e Al e de NaOH da amostra com código 'A' no final.

Tabela 1 – Teores dos reagentes usados durante a síntese e dados estruturais das amostras.

Amostra	Quantidade dos reagentes (mol)				$r^{(a)}$	$R^{(b)}$	$d_{(003)}^{(c)}$ (Å)	$d_i^{(d)}$ (Å)	$D^{(e)}$ (nm)
	Mg	Al	NaOH	2,4-D					
2,4-D/HT-A	0,05	0,025	1,0	0,12	2,0	3,4	18,9	14,4	14,4
2,4-D/HT-B	0,10	0,050	2,0	0,12	2,0	1,7	19,1	14,3	12,5
2,4-D/HT-C	0,15	0,075	3,0	0,12	2,0	1,1	19,7	14,9	13,2
HT-A	0,05	0,025	1,0	-	2,0	-	7,8	2,8	8,7

(a), $Mg/Al = 2,0$; (b), $R = 2,4-D/[Mg+Al]$; (c), Espaçamento basal; (d), Espessura da interlamela; (e), Diâmetro do cristalito.

Foi encontrado nos resultados de DRX um deslocamento dos principais picos da fase cristalina hidrotalcita para ângulos menores, Figura 1. Picos de outras fases consideradas de impurezas, também foram encontrados em todas as amostras. A intensidade do pico (003) foi fortemente diminuída quando comparada com a HT-A. Com o aumento da concentração dos sais houve uma perda da pureza da fase do nanocompósito híbrido, assim como da cristalinidade. A amostra 2,4-D/HT-B apresentou menos picos de fases impuras.

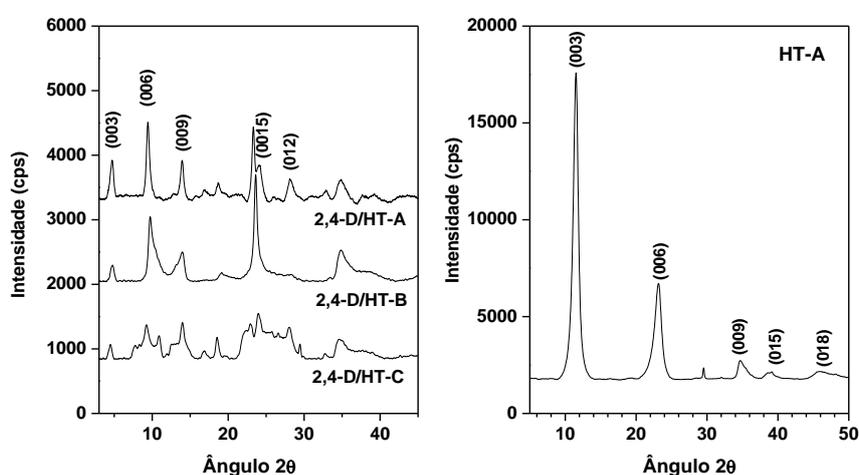


Figura 1: Resultados DRX das amostras

Em todas as amostras houve um aumento do espaçamento basal (d_{003}), comparado com o HT-A⁽¹¹⁾, Tabela 1. O valor de d_{003} apresentou um aumento com o aumento na concentração dos sais de Mg e Al, (R menor). O valor de d_{003} encontrado na amostra HT-A foi coerente com o reportado na literatura para HTs com ânions NO_3^- e OH^- intercalados na interlamela⁽¹¹⁾. Considerando a espessura da camada de brucita de 4,8 Å, foi determinado o espaçamento interlamelar, Tabela 1. Sendo o tamanho do ânion do 2,4-D de 8,9 Å⁽¹²⁾, e baseado no valor encontrado de d_i , então é possível afirmar que as moléculas do 2,4-D foram intercaladas de forma bilamelar, ou seja, existem duas camadas de moléculas do 2,4-D arranjadas em posição vertical⁽¹³⁾. O aumento na concentração dos sais de Mg e Al também influenciou no tamanho do cristalito.

Os espectros de infravermelho da HT-A e dos nanocompósitos híbridos, apresentaram uma banda larga em 3480 cm^{-1} atribuída às vibrações ν_{O-H} dos grupos de hidroxila livres, Figura 2. O ombro em torno de 3000 cm^{-1} foi atribuído à ligação de hidrogênio entre H_2O e dos ânions presentes na interlamela⁽¹⁴⁾. Os nanocompósitos apresentaram bandas correspondentes às vibrações $C=C$ do anel aromático (1476 cm^{-1} e 1422 cm^{-1})^(15,16). Nestas amostras também foi observado o desaparecimento das bandas em 1638 e 1353 cm^{-1} e o aparecimento de novas bandas em 1612 e 1368 cm^{-1} atribuídas à vibração $C=O$ do ânion carboxilato, confirmando a presença de 2,4-D na forma aniônica na interlamela dos nanocompósitos⁽¹⁷⁾.

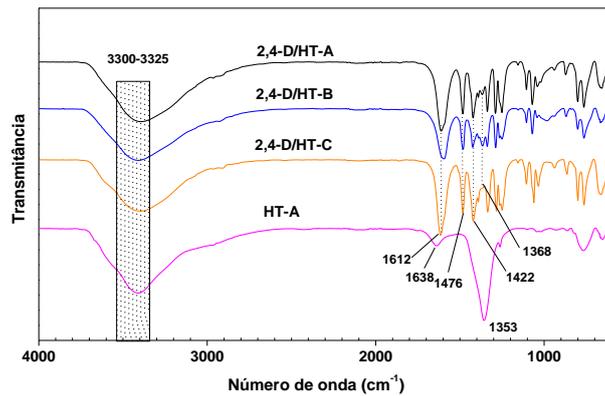


Figura 2: Espectros de infravermelho das amostras sintetizadas.

Partículas com forma de lamelas ou folhas foram observadas em todas as amostras, Figura 3. Esta morfologia é característica das HTs. Partículas um pouco menores foram encontradas na amostra 2,4-D/HT-A. Partículas com morfologia mais regular foi observada na amostra 2,4-D/HT-B, confirmando os resultados de DRX.

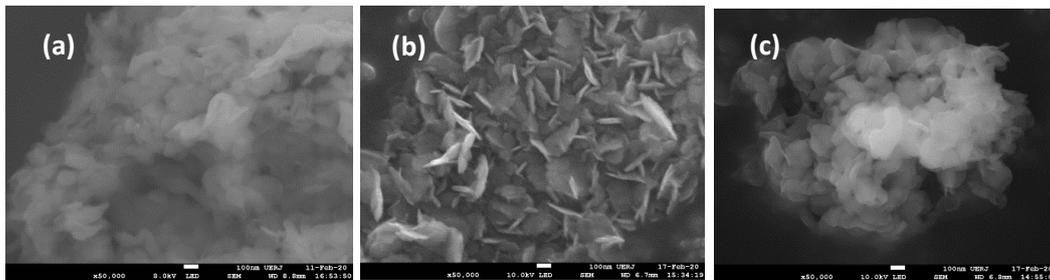


Figura 3: Imagens de MEV (magnificação 50.000 vezes): (a) 2,4-D/HT-A, (b) 2,4-D/HT-B e (c) 2,4-D/HT-C.

Os nanocompósitos apresentaram uma perda de massa importante entre 200 °C e 400 °C devido a decomposição do 2,4-D, semelhante à perda de peso devido à interlamela das hidrotalcitas relatados na literatura⁽¹¹⁾. Próximo a 100 °C a perda de massa foi atribuída à remoção de água adsorvida na interlamela da hidrotalcita, Figura 4. O 2,4-D é decomposto completamente em torno de 200 °C.

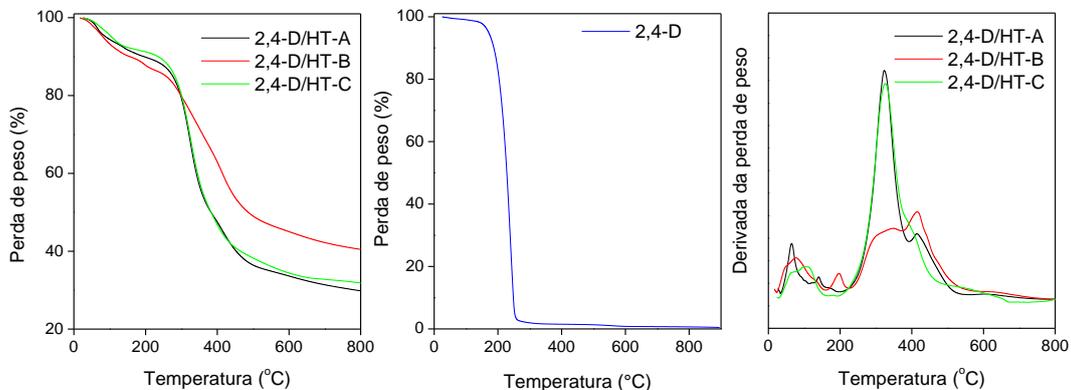


Figura 4: Curvas TG e DTG das amostras.

CONCLUSÕES

Nanocompósitos híbridos do tipo 2,4-D/HT foram sintetizados pelo método direto. A concentração dos sais de Mg e Al influenciaram na formação da fase hidrotalcita. As moléculas do 2,4-D foram intercaladas entre as camadas de brucita alterando a espessura do espaçamento basal, assim como sua cristalinidade. O arranjo da molécula do 2,4-D na HT foi definido como uma estrutura bilamelar do 2,4-D entre as camadas de brucita sem destruir a estrutura da HT.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro, ao Laboratório de Raios-X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) e ao Laboratório Multiusuário de Nanofabricação e Caracterização de Nanomateriais (NANOFab/UERJ) pelo apoio ao projeto de pesquisa.

REFERÊNCIAS

1. GONZALEZ A.J., GALLEGO A., GEMINI V.L., PAPALIA M., RADICE M., GUTKIND G., et al. Degradation and detoxification of the herbicide 2,4- dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) by an indigenous *Delftia* sp strain in batch and continuous systems. *Int Biodeter Biodegr*, v. 66, p. 8–13, 2012.
2. YANG W., JIAO F., ZHOU L., CHEN X., JIANG X., Molecularly imprinted polymers coated on multiwalled carbon nanotubes through a simple indirect method for the determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in environmental water. *Appl Surf Sci*, v. 9, p. 284-692, 2013.
3. CELIS R., HERMOSÍN M.C., CARRIZOSA M.J., CORNEJO J., Inorganic and organic clays as carriers for controlled release of the herbicide hexazinone. *J. Agric. Food Chem.*, v. 50, p. 2324-2330, 2002.
4. DEROY A., FORANO C., EL MALKI K., BESSE J. P., Anionic clays: trends in pillaring chemistry. In *Microporous Materials. II. Expanded Clays and Other Microporous Systems*; Occelli, M. L., Robson, H. E., Eds.; Van Nostrand Reinolds: New York, p. 108-169, 1992.
5. CELIS R., HERMOSÍN M.C., CORNEJO L., CARRIZOSA M.J., CORNEJO J., Clay-herbicide complexes to retard picloram leaching in soil. *Intern. J. En V iron. Anal. Chem.*, v. 82, p. 503-517, 2002.
6. CARDOSO L. P., TRONTO J., CREPALDI, E. L., VALIM J. P., Removal of benzoate anions from aqueous solution using Mg-Al layered double hydroxides. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, v. 390, p. 49-56, 2003.
7. ORTHMAN J., ZHU H. Y., LU G. Q., Use of anion clay hydrotalcite to remove coloured organics from aqueous solutions. *Sep. Purif. Technol.*, v. 31, p. 53-59, 2003.
8. DEL ARCO M., GUTIERREZ S., MARTÍN C., RIVES V., ROCHA J., Synthesis and characterization of layered double hydroxides (LDH) intercalated with nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAID). *J. Solid State Chem.*, v. 177, p. 3954-3962, 2004.
9. HUSSEIN B., YAHAYA M. Z., A. ZAINAL H., KIAN L. H., Nanocomposite-based controlled release formulation of na herbicide, 2,4-dichlorophenoxyacetate incapsulated in zinc - aluminium-layered double hydroxide. *Sci. Technol. Ad V . Mater.*, v. 6, p. 956-962, 2005.
10. CARDOSO L. P., VALIM J. B., Competition between three organic anions during regeneration process of calcined LDH. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 65, p. 481-485, 2004.
11. AISAWA S., TAKAHASHI S., OGASAWARA W., UMETSU Y., NARITA E., Direct Intercalation of Amino Acids into Layered Double Hydroxides by Coprecipitation, *Journal of Solid State Chemistry*, v. 162, p. 52-62, 2001.
12. PAVLOVIC I., BARRIGA A., HERMOSÍN M. C., CORNEJO J., ULIBARRI M. A., Adsorption of acidic pesticides 2,4-D, clopyralid and picloram on calcined hydrotalcite. *Appl. Clay Sci.*, v. 30, p. 125-133, 2005.

13. LAKRAIMI M., LEGROURI A., BARROUG A., DE ROY A., BESSE J. P., Preparation of a new stable hybrid material by chloride–2,4-dichlorophenoxyacetate ion exchange into the zinc–aluminium–chloride layered double hydroxide, *J. Mater. Chem.*, v. 10, p. 1007-1011, 2000.
14. LABAJOS F.M., RIVÉS V., ULIBARRI M.A., Effect of hydrothermal and thermal treatments on the physicochemical properties of Mg–Al hydrotalcite like materials. *J. Mater. Sci.*, v. 27, p. 1546-1552, 1992.
15. CAVANI F., TRIFIRO F., VACCARI A., Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catal. Today*, v. 11, p. 173–301, 1991.
16. HERMOSÍN M.C., CORNEJO J., Binding mechanism of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid by organo-clays. *J. Environ. Qual.*, v. 22, p. 325–331, 1993.
17. LEGROURI A., LAKRAIMI M., BARROUG A., DE ROY A., BESSE J.P., Removal of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetate from water to zinc–aluminum–chloride layered double hydroxides. *Water Res.* v. 39, p. 3441-3448, 2005.

INFLUENCE OF Mg and Al SALTS CONCENTRATION ON SYNTHESIS OF THE HYBRID NANOCOMPOSITE 2,4-D/HYDROTALCITE

ABSTRACT

In this work, the influence of the concentration Mg and Al salts on the 2,4-D/hydrotalcite hybrid nanocomposite direct synthesis and on its physicochemical properties was studied. Three samples were synthesized by the direct synthesis method with different Mg and Al salts concentrations (0.075; 0.150 and 0.225 mol/L), keeping the herbicide concentration constant (2,4-D). The samples were characterized by XRD, FTIR, SEM and TGA. Hydrotalcite phase peaks in slow angles were found in nanocomposites. As the increase in metal ions concentration there was found a decrease in the phase purity and crystallinity. The basal spacing thickness was higher in all samples with 2,4-D. Agglomerates of lamellar-shaped particles were found in all samples, however, the 2,4-D/HT-B sample (metallic salts concentration of 0.150 mol/L) showed more regular morphology particles. The infrared results confirmed the 2,4-D molecule presence in the samples. The study allowed to conclude that it is possible to synthesize the 2,4-D/hydrotalcite hybrid nanocomposite using the direct synthesis of coprecipitation and that there is a limit condition of concentration of the metallic salts during the synthesis.

Keywords: *Hybrid nanocomposites, 2,4-D, hydrotalcite, Mg and Al concentration, Direct synthesis.*