



CAIO VINICIUS LIMA NATARELLI

**UTILIZAÇÃO DE MONTMORILONITA ORGANOFILIZADA
PARA APLICAÇÕES DE LIBERAÇÃO CONTROLADA DE
HERBICIDA**

LAVRAS – MG

2019

CAIO VINICIUS LIMA NATARELLI

**UTILIZAÇÃO DE MONTMORILONITA ORGANOFILIZADA PARA APLICAÇÕES
DE LIBERAÇÃO CONTROLADA DE HERBICIDA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, área de concentração em Compósitos e Nanocompósitos Lignocelulósicos, para obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. José Manoel Marconcini

Orientador

Prof. Dr. Juliano Elvis de Oliveira

Coorientador

LAVRAS – MG

2019

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Natarelli, Caio Vinicius Lima.

Utilização de montmorilonita organofilizada para aplicações de
liberação controlada de herbicida / Caio Vinicius Lima Natarelli. -
2019.

58 p. : il.

Orientador(a): José Manoel Marconcini.

Coorientador(a): Juliano Elvis de Oliveira.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2019.

Bibliografia.

1. Adsorção. 2. Liberação controlada. 3. Agricultura. I.
Marconcini, José Manoel. II. Oliveira, Juliano Elvis de. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ser a minha fortaleza, que com o seu infinito amor está a me sustentar todos os dias e a derramar bênçãos sobre a minha vida.

À minha família, em especial minha tia Edla e minha falecida avó Salomira, por tudo que fizeram por mim nos bons e maus momentos, minha falecida mãe, Sonali, pela vida que me deste e por tudo que fez enquanto viva, e ao meu falecido avô, Ernani, por todo amor e carinho.

Ao meu orientador, Prof.º Dr. José Manoel Marconcini, e ao meu coorientador, Prof.º Dr. Juliano Elvis de Oliveira, por toda orientação, conhecimento, paciência e oportunidades.

À minha namorada Hanna, pelo companheirismo, parceria, amor e carinho, por todo o apoio e confiança depositada em minha pessoa.

Aos meus amigos que a UFLA me proporcionou, vocês foram muito importantes para a minha caminhada.

À Universidade Federal de Lavras, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, por ter me possibilitado desenvolver este trabalho.

À Embrapa Instrumentação e Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio por todo suporte e análises realizadas, e à Rede AgroNano pelas parcerias e interação científica.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da minha bolsa de estudos, e as outras agências de fomento, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (Fapemig) pelos equipamentos, instalações e auxílios.

À banca avaliadora, por estar disponibilizando o seu tempo e seu conhecimento.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

CAIO VINICIUS LIMA NATARELLI

**UTILIZAÇÃO DE MONTMORILONITA ORGANOFILIZADA PARA APLICAÇÕES
DE LIBERAÇÃO CONTROLADA DE HERBICIDA**

**USE OF ORGANOPHILIZED MONTMORILLONITE FOR HERBICIDE
CONTROLLED RELEASE APPLICATIONS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, área de concentração em Compósitos e Nanocompósitos Lignocelulósicos, para obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 12 de julho de 2019

Dr. José Manoel Marconcini – UFLA

Dr. Alfredo Rodrigues Sena Neto – UFLA

Dr. Igor José Boggione Santos – UFSJ

Prof. Dr. José Manoel Marconcini

Orientador

Prof. Dr. Juliano Elvis de Oliveira

Coorientador

LAVRAS – MG

2019

RESUMO

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) é um dos mais utilizados herbicidas para controle de ervas daninhas. Entretanto, o uso de grandes concentrações de 2,4-D é tóxico e possui alto potencial carcinogênico. Portanto, o objetivo desse trabalho foi avaliar o comportamento sortivo do 2,4-D por uma nanoargila montmorillonita organicamente modificada para desenvolver um sistema de liberação controlada utilizando abordagens cinéticas e termodinâmicas. Estudos de isoterma e cinética de adsorção conduzidos, variando a temperatura e condições de pH, indicaram a alta capacidade de adsorção da nanoargila na remoção de 2,4-D a partir de um meio aquoso. Os melhores modelos ajustados foram o de Freundelich e o de pseudo-primeira-ordem para os estudos de isoterma e cinética, respectivamente. A determinação dos parâmetros termodinâmicos e cinéticos de adsorção indicaram que o mecanismo de adsorção provavelmente envolve fisissorção. A caracterização revelou que a adsorção de 2,4-D causou uma exfoliação parcial da estrutura da montmorillonita, provavelmente devido à alta concentração utilizada. Por meio dos estudos de liberação observou-se que a liberação do 2,4-D pela nanoargila ocorreu em 2 etapas, uma alta liberação inicial em rajada seguida de uma liberação lenta. Os resultados demonstrados por esse estudo indicam a viabilidade do sistema proposto, permitindo o uso do 2,4-D em sistemas de liberação controlada ou até mesmo aplicações de tratamento de água.

Palavras-chave: Nanoargila modificada organicamente, 2,4-D, fitohormônio, estudos de adsorção, aplicações agrícolas.

ABSTRACT

2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) is one of the most used herbicides for weed control. However, the use of large concentrations of 2,4-D is toxic and have great carcinogenic potential. Thus, the aim of this work was to evaluate the 2,4-D sorption behavior by an organically modified montmorillonite nanoclay using kinetic and thermodynamic approaches. Adsorption isotherm and kinetic studies, that were conducted varying the temperature and pH conditions indicated a high 2,4-D adsorption capacity of the nanoclay from aqueous medium. The best fitted models were the Freundlich and the pseudo-first-order for the isotherm and kinetic studies, respectively. The determination of the thermodynamic and kinetic parameters of adsorption indicated that the adsorption mechanism probably involved physisorption. The characterization revealed that the 2,4-D adsorption caused a partial exfoliation of the montmorillonite structure, probably due to the high concentration utilized. Through the release studies, it was observed that the 2,4-D release from the nanoclay occurs in two steps, a high initial burst release followed by a slow one. The results demonstrated by this study indicates the feasibility of the proposed system, enabling the 2,4-D use in controlled release systems or even water treatment applications.

Keywords: Organically modified nanoclay, 2,4-D, phytohormone, adsorption studies, agriculture applications.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura das camadas constituintes da estrutura cristalina dos argilominerais.....	4
Figura 2 – Classificação dos argilominerais.....	5
Figura 3 – Estrutura das esmectitas.	6
Figura 4 – Representação esquemática da organofilização da montmorilonita.	8
Figura 5 – Estrutura do modificador orgânico da Cloisite® 30B.....	10
Figura 6 – Estrutura do ácido diclorofenoxiacético (2,4-D).....	10

SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. Objetivo geral.....	3
2.2. Objetivos específicos.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Argilominerais.....	4
3.1.1. Adsorção em argilominerais.....	6
3.1.2. Montmorillonita Organofilizada.....	8
3.2. Ácido 2,4-diclorofenoxiacético	10
3.2.1. Atuação como fitohormônio.....	11
3.3. Estudos de adsorção	13
REFERÊNCIAS	16
ARTIGO – 2,4-DICHLOROPHENOXYACETIC ACID ADSORPTION ON MONTMORILLONITE ORGANOCCLAY FOR CONTROLLED RELEASE APPLICATIONS	22

PRIMEIRA PARTE

1. INTRODUÇÃO

Problemas ambientais com o uso de herbicidas, principalmente o uso de herbicidas altamente móveis, são uma preocupação mundial por causa da crescente presença desse agroquímicos no solo e nas águas. Para compensar as perdas por transporte e degradação e para garantir o controle adequado das pragas, os herbicidas são geralmente aplicados em concentrações superiores ao necessário, aumentando a possibilidade de escoamento e lixiviação, com conseqüentemente risco de contaminação dos solos e águas (CELIS et al., 2002).

O baixo custo e boa seletividade fazem com que o ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) seja um dos herbicidas mais utilizados no mundo, geralmente aplicado para conter dentes-de-leão e outras ervas daninhas em ambientes terrestres e aquáticos, como em gramados, pastagens, estradas, áreas industriais, na agricultura e silvicultura. Apesar de ser considerado altamente tóxico e de natureza carcinogênica, o 2,4-D ainda é utilizado em larga escala e frequentemente detectado nos ambientes (BHARDWAJ et al., 2014). Os Estados Unidos são um dos maiores mercados de 2,4-D, com o uso anual chegando a aproximadamente 20 mil toneladas. Aplicações na agricultura (cerca de 66%), na pastagem (cerca de 23%) e em uso residencial completam a lista dos maiores mercados deste herbicida no mundo. No período de 2002 a 2011 houve um aumento de aproximadamente 40% em seu consumo, tornando o 2,4-D um herbicida de alta produção mundial (ISLAM et al., 2018).

Para superar a preocupação ambiental ou melhorar a atuação do 2,4-D como herbicida, ou até como fitohormônio, o desenvolvimento de formulações de liberação controlada (CRFs), especialmente com nanomateriais como componente, torna-se uma alternativa interessante. A aplicação é vantajosa tendo em vista que CRFs permitem o uso de quantidades mínimas de material para o mesmo período de atividade, reduzindo efeitos negativos, como poluição do meio ambiente (CAO et al., 2018).

As argilas organofilizadas, ou seja, argilominerais com os seus cátions intercambiáveis originais substituídos por cátions orgânicos, tem se demonstrado excelentes sorventes para diferentes tipos de pesticidas, principalmente como veículo de CRFs (HERMOSÍN et al., 2006). Uma das vantagens da utilização de argilas nas formulações é pelo fato de não serem tóxicas, ou seja, substâncias de risco toxicológico mínimo, conforme indicado por agências de proteção

ambiental (TEJADA et al., 2017). Além da capacidade de reduzir o processo de lixiviação no solo, possibilitam minimizar os riscos de contaminação dos solos e águas (HERMOSÍN et al., 2006).

Pelo exposto, tornam-se vantajosos estudos de adsorção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético em argila montmorillonita organofilizada, além do estudo da liberação visando obter um sistema de liberação controlada.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Desenvolver de um sistema baseado em argila montmorillonita organofilizada para liberação controlada de ácido 2,4-diclorofenoxiacético para aplicações como herbicida ou fitohormônio.

2.2. Objetivos específicos

1. Realizar um estudo de isoterma de adsorção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético em argila montmorillonita organofilizada, variando a temperatura e pH.
2. Avaliar a cinética de adsorção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético em argila montmorillonita organofilizada, variando a temperatura e pH.
3. Avaliar o impacto da adsorção sobre as características físicas da argila, tais como porosidade, área superficial, estruturas cristalina e química.
4. Realizar um estudo de liberação do ácido 2,4-diclorofenoxiacético em solução aquosa.

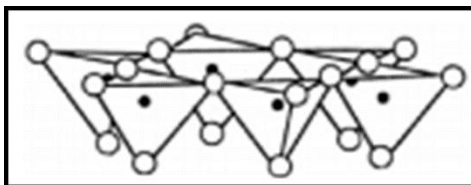
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Argilominerais

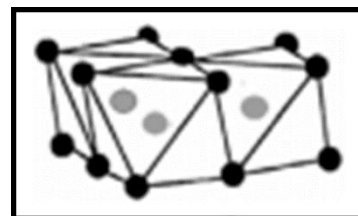
O termo argila se refere a uma classe de materiais geralmente constituída de silicatos lamelares ou de argilominerais com traços de óxidos metálicos e matéria orgânica. Argilominerais são principalmente minerais caracterizados por suas estruturas cristalinas lamelares, de uma ou duas camadas tetraédricas de sílica, associadas a camadas octaédricas de alumínio, ferro ou magnésio, sendo assim, denominados como filossilicatos ou silicatos em folhas. As camadas tetragonais geralmente são constituídas por unidades repetitivas de sílica SiO_4^{4-} (Figura 1a), possuindo a composição $\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_4$. Por outro lado, as camadas octaédricas são constituídas por unidades de átomos de alumínio, ferro ou magnésio ligados a seis oxigênios ou hidroxilas (Figura 1b) (HOLTZ; KOVACS, 1981; KOTAL; BHOWMICK, 2015; SHAIKH et al., 2017).

Figura 1 – Estrutura das camadas constituintes da estrutura cristalina dos argilominerais.

a – Camada tetraédrica - Átomos de silício, em preto, envoltos por grupos hidroxilas, em branco, em arranjos tetraédricos



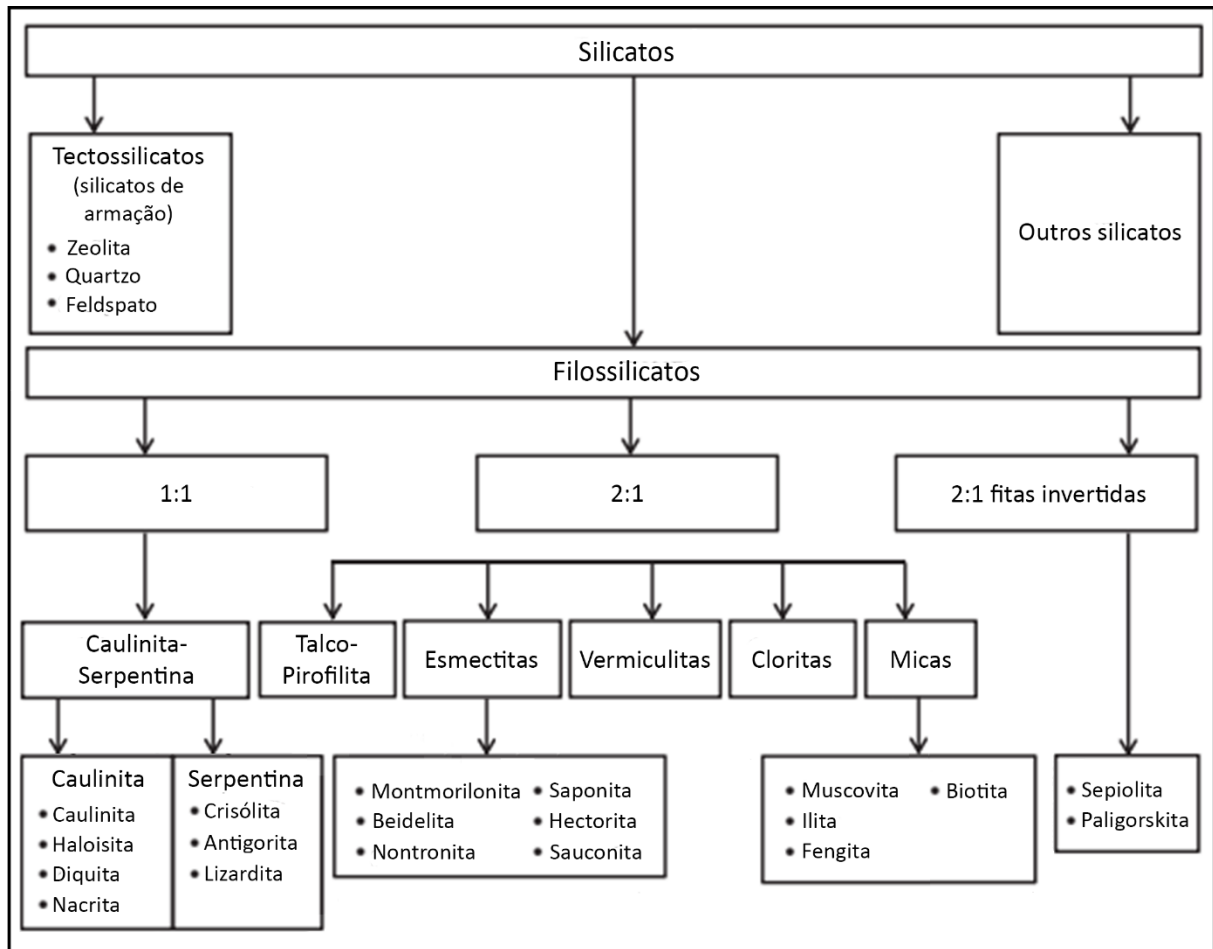
b – Camada octaédrica - Átomos de alumínio, ferro ou magnésio, em cinza, envoltos por grupos hidroxilas, em preto, em arranjos octaédricos



Fonte: Adaptado de Shaikh et al. (2017).

Os argilominerais estão presentes na maioria dos solos, sedimentos oceânicos e rochas argilosas, como o folhelho, sendo sintetizados hidrotermicamente na natureza e também são formados por meio da modificação induzida por intempérie em aluminossilicatos. Podem ser classificados baseado na sua estrutura cristalina, número de camadas tetraédricas e octaédricas que constituem a unidade estrutural, íons metálicos nas camadas octaédricas, os tipos de cátions intercambiáveis presentes, como o H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , e na presença de moléculas de água entre as camadas (SHAIKH et al., 2017). Na Figura 2, tem-se a classificação dos argilominerais baseado na razão de camadas tetraédricas:octaédricas.

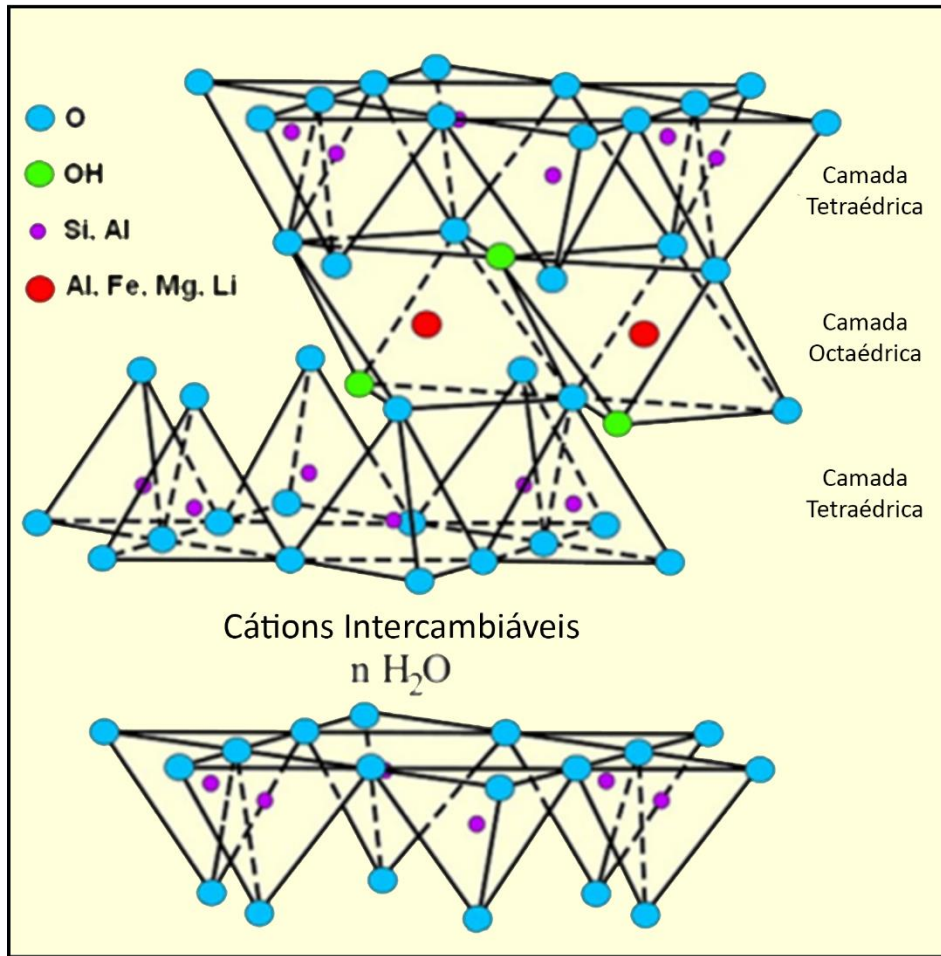
Figura 2 – Classificação dos argilominerais.



Fonte: Adaptado de Kotal e Bhowmick (2015) e Shaikh et al. (2017).

Na família dos filossilicatos com razão 2:1, encontra-se o grupo das esmectitas, argilomineiras com estrutura cristalina composta de lamelas feitas de duas camadas tetraédricas de sílica ligadas a uma camada octaédrica de alumina, além da presença da região interlamelar onde ficam localizados os cátions intercambiáveis (Figura 3). A montmorillonita, saponita e hectorita são argilas do grupo das esmectitas mais utilizadas, cuja diferença está basicamente no seu conteúdo químico. A fórmula mínima geral desse grupo é $(Ca, Na, H)(Al, Mg, Fe, Zn)_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_{2-x}H_2O$, onde x representa a quantidade variável de água e o Ca, Na e H são os possíveis cátions intercambiáveis. A espessura das camadas desses tipos de filossilicatos são da ordem de 1 nm e a sua dimensão pode variar de 300 Å até vários micrometros, dependendo do tipo de esmectita, resultando assim em uma razão de aspecto maior que 1000. Devido a esses fatores, os argilominerais desse grupo possuem alta capacidade de troca iônica, da ordem de 80-150 meq (miliequivalentes) 100 g⁻¹ de argila (KOTAL; BHOWMICK, 2015).

Figura 3 – Estrutura das esmectitas.



Fonte: Adaptado de Kotal e Bhowmick (2015).

A troca iônica é uma das propriedades características dos argilominerais, exibindo tendências de adsorção e retenção de alguns cátions e ânions de soluções aquosas e não aquosas, o que demonstra a habilidade de acomodar moléculas orgânicas entre suas lamelas. Partindo desse pressuposto, infere-se que esse material se apresenta como um eficiente adsorvente de muitos compostos, principalmente de íons metálicos tóxicos provenientes de soluções aquosas, o que faz as argilas e os argilominerais terem um papel importante no meio ambiente (SHAIKH et al., 2017; SHICHI; TAKAGI, 2000; UDDIN, 2017).

3.1.1. Adsorção em argilominerais

A grande área superficial específica, estabilidade química e mecânica, estrutura lamelar, alta capacidade de troca catiônica (CEC) e outras características fazem com que as argilas sejam excelentes materiais adsorventes. O uso deste material apresenta várias vantagens quando

comparado com muitos outros materiais disponíveis comercialmente, tendo em visto o custo, disponibilidade, propriedades de adsorção, não toxicidade, dentre outros (BHATTACHARYYA; GUPTA, 2008; UDDIN, 2017).

Devido à capacidade das bordas e faces das partículas de argila de adsorver ânions, cátions, contaminantes polares e não-iônicos a partir da água, além da presença de cátions intercambiáveis em sua estrutura, várias podem ser as formas e mecanismos de adsorção atuantes. Troca iônica, coordenação, interações íon-dipolo, ligações de hidrogênio, interações de van der Waals são apenas algumas das formas existentes de interações entre o adsorvente e o material a ser adsorvido (BHATTACHARYYA; GUPTA, 2008; UDDIN, 2017).

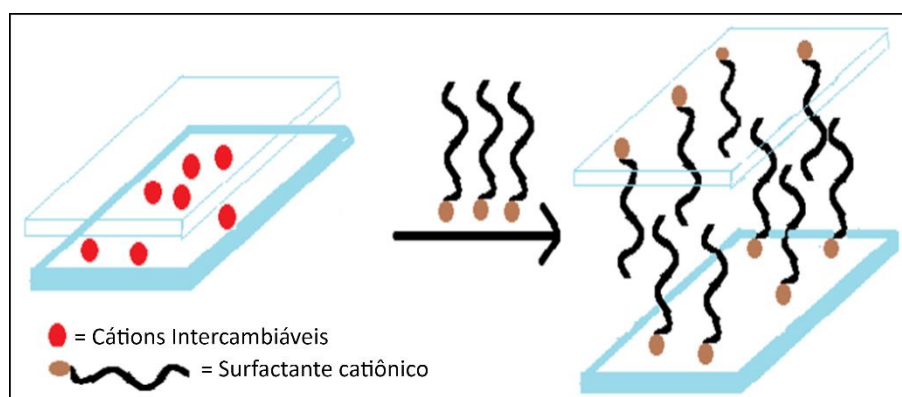
Apesar das excelentes propriedades adsorptivas dos argilominerais naturais, um pré-tratamento ou a sua modificação podem ser realizados para melhorá-las. Os tratamentos consistem basicamente em aumentar a sua área superficial e o volume de poros (UDDIN, 2017). Duas das mais comuns modificações realizadas nos argilominerais com o objetivo de melhorar a capacidade de adsorção são a pilarização e a intercalação (BHATTACHARYYA; GUPTA, 2008).

A pilarização consiste na formação, intercalação e subsequente fixação de cátions polinucleares entre as camadas da argila. Portanto, o espaço lamelar e a área superficial específica aumentam, fazendo esses materiais atrativos para adsorção e até como catalizadores para as mais diversas reações. As argilas pilarizadas são interessantes pois a sua estrutura e propriedades de textura podem ser controladas pela natureza e densidade do pilar utilizado (BARRER; MACLEOD, 1955; BERTELLA; PERGHER, 2015).

Intercalação é a introdução de compostos na região interlamelar do argilomineral com a preservação da estrutura lamelar (BHATTACHARYYA; GUPTA, 2008). Uma forma muito utilizada de intercalação é a organofilização do argilomineral, realizada com o objetivo de melhorar a adsorção ou desenvolver nanocompósitos poliméricos (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008).

A organofilização pode ser realizada através da substituição dos cátions intercambiáveis por surfactantes catiônicos (Figura 4), sendo os mais utilizados os sais de amônio, que podem ser primários, secundários, terciários ou quaternários e que podem possuir uma cauda de hidrocarbonetos para prover uma natureza anfifílica. Com essa substituição, esses modificadores orgânicos, como também são chamados, reduzem a energia de superfície, aumentando o tamanho da região interlamelar (MAJEED et al., 2013; MITTAL, 2009).

Figura 4 – Representação esquemática da organofilização da montmorilonita.



Fonte: Adaptado de Majeed et al. (2013).

Nos últimos anos, muito interesse e avanços têm sido realizados no uso de argilas organofilizadas como sorventes para remediar contaminação orgânica (KOH; DIXON, 2001; ANIRUDHAN; RAMACHANDRAN, 2015). Por exemplo, Anirudhan e Ramachandran (2015) estudaram a cinética e a isoterma de adsorção de corantes como azul de metileno, Violeta de genciana e rodamina B pelo argilomineral bentonita modificado por cloreto de hexadeciltrimetilamônio e verificaram que a adsorção para o argilomineral modificado foi superior à sua contraparte não modificada.

3.1.2. Montmorillonita Organofilizada

A montmorillonita, uma das mais conhecidas e utilizadas argilas, pode ser representada quimicamente como $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e é produto de alteração de cinzas vulcânicas. Algumas das suas principais aplicações são como matéria prima para produtos farmacêuticos (somente se houve modificações para atingir grau farmacêutico), melhorador de sistemas de liberação controlada e reforço para compósitos (SHAIKH et al., 2017).

Além disso, devido aos seus cátions intercambiáveis e ao seu espaçamento entre as lamelas, a montmorillonita é capaz de adsorver vários compostos orgânicos, iônicos ou neutros entre suas lamelas. Essa adsorção é facilmente alcançada através de agitação magnética de uma dispersão em solução aquosa de argila colocada em uma solução com o material a ser adsorvido (SHICHI; TAKAGI, 2000).

Muitos pesquisadores também utilizam a montmorillonita organofilizada para tratamento de água. Chitrakar et al. (2011) estudaram o uso de montmorillonita organofilizada

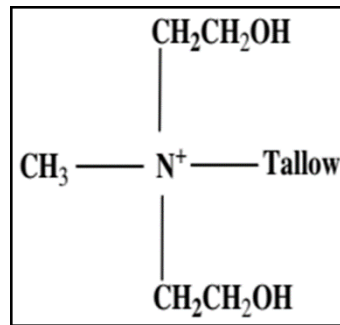
com cloreto de cetilpiridínio (CPC) para fins de adsorção de brometo em soluções aquosas e verificaram que a adsorção ocorria rapidamente e atingia níveis seguros de brometo em água potável em 2 horas. Camordy et al. (2007) estudaram e verificaram a efetividade da sintetização de montmorillonitas organofilizadas com brometo de octadeciltrimetilamônio (ODTMA), brometo de didodecildimetilamônio (DDDMA) e cloreto de di(tallow hidrogenado) dimetilamônio para adsorção de hidrocarbonetos.

Em aplicações de reforço em compósitos, para fins de adsorção ou não, a montmorillonita geralmente é incompatível com a maioria das matrizes poliméricas orgânicas hidrofóbicas devido as suas superfícies serem hidrofílicas, com alta energia superficial e as dos polímeros serem hidrofóbicas, com baixa energia superficial, resultando em propriedades mecânicas e térmicas indesejadas. Sendo assim, é necessário melhorar a interação entre os componentes orgânico e o inorgânico, geralmente alcançada através da modificação da superfície hidrofílica da montmorillonita para uma superfície hidrofóbica, ou seja, uma organofilização da montmorillonita (MITTAL, 2009; RAY; OKAMOTO, 2003; ZABIHI et al., 2018).

O uso de montmorillonita organofilizada em sistemas de liberação controlada, principalmente devido a capacidade de controle da taxa de dessorção das argilas modificadas, também tem sido de bastante interesse. Zait et al. (2015) estudaram o desenvolvimento de formulações para liberação controlada do herbicida pendimetalina utilizando montmorillonita pura e modificada com ODTMA e verificaram a ineficiência da argila pura em controlar a liberação do herbicida, enquanto a modificada se demonstrou eficiente. Mo et al. (2015) estudaram e verificaram a eficácia ao empregar bentonitas, mistura de argilas contendo no mínimo 60% de montmorillonita, organofilizadas com cloreto de dodeciltrimetilamônio (DTMA) e cloreto de hexadeciltrimetilamônio (HTMA) para a liberação controlada do herbicida pretilachlor.

Atualmente, existem muitos tipos de montmorillonita organofilizadas disponíveis comercialmente. Por exemplo, a Cloisite® 30B, é uma nanoargila comercial que utiliza como modificador orgânico o metil tallow bis-2-hidroxietil amônio quaternário (Figura 5), onde tallow é um grupo alquila com aproximadamente 65% C18, 30% C16 e 5% C14, com concentração de 90 meq 100 g⁻¹ de argila, e possui distância interlamelar de 18,5 Å, enquanto que a montmorillonita não organofilizada comercial (Cloisite® Na) possui 11,7 Å de distância interlamelar (MAJEED et al., 2013; VERMA; KAUSHIK; GHOSH, 2013).

Figura 5 – Estrutura do modificador orgânico da Cloisite® 30B.

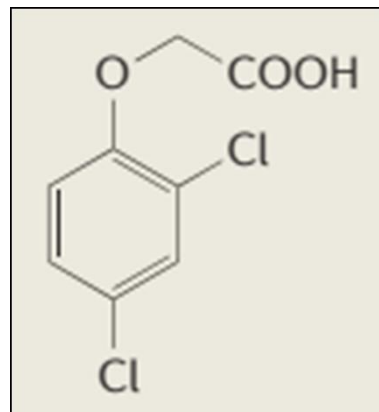


Fonte: Adaptado de Majeed et al. (2013).

3.2. Ácido 2,4-diclorofenoxiacético

No início da década de 1940, Pokorny (1941) descreveu a síntese química de um novo composto denominado ácido 2,4-diclorofenoxiacético, estrutura mostrada na Figura 6. Posteriormente, Zimmerman e Hitchcock (1942) descobriram a sua eficácia como regulador vegetal, em que verificaram que esse novo composto era 300 vezes mais potente que o usado naquela época, o ácido indol-3-butírico (IBA). Entretanto, devido a essa alta eficiência, pesquisadores verificaram que a sua melhor utilização seria como herbicida, sendo comercializado para tal a partir de 1947.

Figura 6 – Estrutura do ácido diclorofenoxiacético (2,4-D).



Fonte: Adaptado de Teale, Paponov e Palme (2006).

A sua alta eficácia e utilização como herbicida acabou atraindo a atenção do exército americano e inglês, que o incorporaram juntamente com o ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético, outro herbicida de alta eficácia, na formulação do controverso herbicida Agente Laranja, utilizado pelos EUA na guerra do Vietnã e pela Inglaterra na Malásia, para desfoliar as florestas

com o objetivo de encontrar inimigos. O grande perigo em volta do Agente Laranja era a presença de dioxinas, compostos altamente tóxicos, proveniente dos componentes utilizados (TU; HURD; RANDAL, 2001).

Atualmente, o ácido 2,4-diclorofenoxiacético, popularmente conhecido como 2,4-D, é fabricado em um processo que não produz dioxinas como contaminantes e é classificado como o primeiro herbicida seletivo desenvolvido. É um composto sintético auxínico que quando utilizado em altas concentrações atua como um herbicida seletivo de plantas dicotiledôneas sensíveis, como a erva daninha, dentes-de-leão e buva, através da indução do crescimento excessivo do câmbio vascular, levando a planta a morte (ISLAM et al., 2018; LI et al., 2017; LOZANO et al., 2018). Os principais usos na agricultura incluem pastagens e plantações de trigo, milho, soja, cevada, arroz, aveia e cana-de-açúcar (BHARDWAJ et al., 2014).

Em geral, herbicidas são comercializados contendo o composto ativo, 2,4-D por exemplo, adjuvantes, substâncias que facilitam a aplicação e/ou aumentam a eficácia do herbicida, e água. Entretanto, é necessário cuidado ao se manusear esses produtos, pois a utilização incorreta e o uso extensivo do 2,4-D na agricultura têm gerado problemas sérios de contaminação do solo e poluição das águas devido aos resíduos desses herbicidas. Além disso, existe a possibilidade de envenenamento de seres humanos, gerando efeitos como dores abdominais, vômitos, diarreia, hipotensão e danos neurológicos, e de ser possivelmente um produto carcinogênico, conforme classificado pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) (LI et al., 2017; LOZANO et al., 2018).

3.2.1. Atuação como fitohormônio

Conforme descrito por Zimmerman e Hitchcock (1942) e outros pesquisadores, o 2,4-D quando utilizado em baixas concentrações, também atua como um hormônio vegetal, simulando as ações das auxinas naturais. Hormônios de plantas, também conhecidos como fitohormônios ou reguladores vegetais, são pequenas moléculas orgânicas de ocorrência natural ou sintética, e são importantes, principalmente, para o processo de desenvolvimento das plantas, controlando e coordenando a divisão celular, crescimento e diferenciação. Além disso, pode afetar outros processos como germinação, induzindo-a ou inibindo-a (dormência de sementes), e o sistema imunológico das plantas, ou seja, sua resposta a estresses bióticos e abióticos (MIRANSARI; SMITH, 2014; PELEG; BLUMWALD, 2011; SHIGENAGA; ARGUESO, 2016). As plantas utilizam uma variedade de hormônios, esteroides, peptídeos e os reguladores vegetais, que

podem ser classificados em cinco fitohormônios clássicos: o ácido abscísico (ABA), o etileno (ETL), as citocininas (CKs), as giberelinas (GAs) e as auxinas. Além destes, com o avanço dos estudos sobre os fitohormônios, foram descobertos outros reguladores, como os jasmonatos (JAs), os brassinoesteróides (BRs), o ácido salicílico (SA), o óxido nítrico (NO), as estrigolactonas (SLs) (PELEG; BLUMWALD, 2011; TEALE; PAPONOV; PALME, 2006). Essas substâncias são produzidas principalmente pelas próprias plantas e também por microrganismos presentes no solo (MIRANSARI; SMITH, 2014).

A germinação de sementes é um processo, cujas alterações morfológicas e fisiológicas resultam na ativação do embrião. Antes da germinação, a semente absorve água, resultando na expansão e alongação do embrião da semente. Quando a radícula, raiz embrionária da planta, crescer para fora da cápsula da semente, o processo de germinação está completo. Muitos pesquisadores têm estudado os processos envolvidos na germinação e como eles são afetados pelos fitohormônios (MIRANSARI; SMITH, 2014).

As auxinas são consideradas um grupo importante de fitohormônios presentes na maioria dos processos ligados ao crescimento, desenvolvimento e reprodução das plantas. Esses compostos participam no processo de alongação, divisão e diferenciação celular, e são indispensáveis como mediadores das respostas a mudanças ambientais. Além disso, a partir da regulação da concentração do fitohormônio, é possível controlar a perda de folhas e a formação e crescimento de raízes, gomos, flores e frutas (FLASIŃSK; HAC-WYDRO, 2014; TEALE; PAPONOV; PALME, 2006).

As auxinas são predominantemente sintetizadas em folhas jovens, tendo assim sua maior capacidade de biossíntese, assim como nos cotilédones, brotos e raízes, sendo o ácido indolacético (IAA) a principal auxina natural. Entretanto, também é possível a sintetização de compostos projetados para imitar as propriedades dos fitohormônios. Dois exemplos desses compostos são o ácido 1-naftalenoacético (NAA) e o ácido diclorofenoxiacético (2,4-D), que exercem influências semelhantes às auxinas, incluindo a inibição do alongamento da raiz e promovem o crescimento da raiz lateralmente (FLASIŃSK; HAC-WYDRO, 2014; WOODWARD; BARTEL, 2005).

Apesar de ser mundialmente conhecido como herbicida, muitos estudos ainda indicam a aplicação e eficácia do 2,4-D como fitohormônio. Por exemplo, Enders e Strader (2015) verificaram que em plântulas do gênero *Arabidopsis*, a inibição da alongação das raízes das plântulas submetidas ao 2,4-D ocorre de maneira mais intensa do que na presença de IAA,

mesmo em concentrações similares. Das, Tanti e Borthakur (2017) estudaram e verificaram a eficácia do 2,4-D na indução do crescimento de explantes de *Brucea mollis* Wall. ex Kurz, uma planta em perigo de extinção do nordeste da Índia. Zhao et al. (2017) avaliaram a dissipação e o risco envolvido na utilização de 2,4-D sódio em bayberries e concluíram que o seu uso gera baixo risco para adultos e crianças.

3.3. Estudos de adsorção

Definida como o enriquecimento de um material ou aumento da densidade do fluido na vizinhança de uma interface, a adsorção ocorre quando uma superfície sólida é exposta a um gás ou líquido. Podendo resultada a partir de interações de van der Waals entre o adsorvente (material onde ocorre a adsorção) e o adsorvato (material a ser adsorvido), que são ligações fracas caracterizando assim uma adsorção física, denominada fisissorção, ou a partir de ligações químicas fortes, caracterizando assim uma adsorção química, denominada quimissorção (RUTHVEN, 1984; DABROWSKI, 2011; ROUQUEROL et al, 2014). De modo a entender e interpretar o mecanismo de adsorção existente entre um adsorvente e um adsorvato, estudos de isoterma e cinética de adsorção são necessários.

Geralmente descritos em concentração de equilíbrio na solução do adsorvato por capacidade de adsorção do adsorvente ($C_e \times q_e$), as isotermas de adsorção são realizadas para avaliar a capacidade de um determinado material em adsorver uma molécula em particular. É a primeira etapa experimental, no qual geralmente é utilizado como uma ferramenta para selecionar o material mais apropriado para determinada aplicação. Além disso, através do formato da isoterma e da aplicação de modelos matemáticos é possível ter um indicativo do mecanismo de adsorção (MORENO-CASTILLA, 2004; FOO; HAMEED, 2010).

Os modelos de isoterma de adsorção mais utilizados são os de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich e o de Partição. Inicialmente desenvolvido para descrever a adsorção da fase-gás-sólido em carbono ativado, o modelo de Langmuir (Eq. 1) atualmente tem sido muito utilizado para quantificar e evidenciar a performance de diversos adsorventes. O modelo assume que ocorre uma adsorção em monocamada, ou seja, a camada adsorvida é formada por apenas uma molécula em espessura, onde a adsorção só pode ocorrer em um número finito e fixo de locais definidos (LANGMUIR, 1918; FOO; HAMEED, 2010; HAMEED; TAN; AHMAD, 2008). O modelo de Freundlich (Eq. 2) é um dos primeiros modelos que descreve a adsorção não ideal e reversível, não restrita a formação de monocamada, sendo assim, podendo

ser aplicado em adsorção multicamadas. Além disso, o modelo considera uma distribuição de calor de adsorção não uniforme e afinidades sobre uma superfície heterogênea (FREUNDLICH, 1907; FOO; HAMEED, 2010; MA et al., 2017). O modelo de Dubinin-Radushkevich (Eq. 3), inicialmente elaborado para descrever a adsorção de vapores subcríticos em sólidos microporosos seguindo um mecanismo de preenchimento de poros, é um modelo mais geral e é aplicado a sistemas que possuem superfícies heterogêneas com uma distribuição gaussiana de energia (DUBININ; RADUSHKEVICH, 1947; FOO; HAMEED, 2010; BOUABIDI, 2018). Já o modelo de Partição (Eq. 4), um caso especial da equação do modelo de Freundlich, é um modelo linear, que usa uma aproximação de fácil uso, onde correlaciona a concentração do adsorvato restante na solução com a quantidade adsorvida em qualquer concentração (LIMOUSIN et al., 2007).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

$$q_e = q_D \exp\left(-\beta \left[RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)^2\right]\right) \quad (3)$$

$$q_e = K_p C_e \quad (4)$$

onde q_m (mg g^{-1}) é a quantidade de adsorção máxima de Langmuir, K_L (L mg^{-1}) é a constante de Langmuir associada a interação adsorvato-sítio, K_F (L g^{-1}) e n são constantes de Freundlich relacionadas a capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção, respectivamente, q_D (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção máxima de Dubinin-Radushkevich, β ($\text{mol}^{-2} \text{J}^{-2}$) é a coeficiente de atividade, R ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) é a constante universal dos gases, T (K) é a temperatura e K_p (L g^{-1}) é o coeficiente de partição.

Exceto pela capacidade de adsorção, a performance cinética de um determinado adsorvente também é de grande importância para uma aplicação piloto. A partir de uma análise cinética, é possível estabelecer a taxa de adsorção de um soluto, que determina o tempo de residência necessário para a conclusão de uma reação de adsorção. Além disso, pode-se conhecer a escala de uma operação de adsorção baseado na informação cinética (QIU et al., 2009). Diversos modelos matemáticos podem ser aplicados de modos a descrever os dados de adsorção e assim, auxiliar a interpretação.

Desenvolvido em 1898 por Lagergren, o modelo de pseudo-primeira-ordem (Eq. 5) assume que a sorção só ocorre em sítios localizados e que não há interação entre o adsorvato, que a energia de adsorção não é dependente da cobertura da superfície, que a máxima adsorção corresponde a uma monocamada saturada de adsorvato na superfície do adsorvente, que a concentração de adsorvato é constante e que a adsorção é governada por uma equação de primeira ordem (LAGERGREN, 1898; LARGITTE; PASQUIER, 2016). Já o modelo de pseudo-segundo-ordem (Eq. 6) se baseia nas mesmas suposições do modelo de pseudo-primeira-ordem, entretanto, ele considera que a adsorção é governada por uma equação de segunda ordem (HO; MCKAY, 1999; LARGITTE; PASQUIER, 2016). Os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda-ordem são denominados modelos de reação de adsorção, onde é considerado que a adsorção em si é a etapa limitante do processo (QIU et al., 2009; LARGITTE; PASQUIER, 2016). Outros tipos de modelos podem ser aplicados, como, por exemplo, o modelo de difusão intrapartícula (Eq. 7) desenvolvido por Weber e Morris, que considera que a difusão é a etapa limitante do processo. O modelo assume que a adsorção é proporcional a raiz quadrada do tempo ($t^{0.5}$) e que para ser válido é necessário que o ajuste do modelo passe pela origem do gráfico, significando que a etapa limitante é a difusão (WEBER; MORRIS, 1963; QIU et al., 2009).

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (5)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (6)$$

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + C \quad (7)$$

onde q_t (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção em qualquer tempo t , k_1 (min^{-1}), k_2 ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) e k_{id} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$) são as constantes da taxa de adsorção dos modelos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segundo-ordem e difusão intrapartícula, respectivamente, e C (mg g^{-1}) é o intercepto do ajuste do modelo.

REFERÊNCIAS

ANIRUDHAN, T. S.; RAMACHANDRAN, M. Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 95, p. 215–225, mai. 2015.

BARRER, R. M.; MACLEOD, D. M. Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetra-alkyl ammonium montmorillonites. **Transactions of the Faraday Society**, v. 51, p. 1290-1300, 1955.

BERTELLA, F.; PERGHER, S. B. C. Pillaring of bentonite clay with Al and Co. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 201, p. 116–123, jan. 2015.

BHARDWAJ, D.; SHARMA, P.; SHARMA, M.; TOMAR, R. Surfactant modified tectosilicates and phyllosilicates for 2,4-D removal and slow release formulation. **RSC Advances**, v. 4, n. 9, p. 4504–4514, 2014.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 140, n. 2, p. 114–131, ago. 2008.

BOUABIDI, Z. B.; EL-NAAS, M. H.; CORTES, D.; MCKAY, G. Steel-Making dust as a potential adsorbent for the removal of lead (II) from an aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 837–844, fev. 2018.

CAMORDY, O.; FROST, R.; XI, Y.; KOKOT, S. Adsorption of hydrocarbons on organo-clays—Implications for oil spill remediation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 305, n. 1, p. 17–24, jan. 2007.

CAO, L.; ZHOU, Z.; NIU, S.; CAO, C.; LI, X.; SHAN, Y.; HUANG, Q. Positive-Charge Functionalized Mesoporous Silica Nanoparticles as Nanocarriers for Controlled 2,4-Dichlorophenoxy Acetic Acid Sodium Salt Release. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 66, n. 26, p. 6594–6603, jul. 2018.

CELIS, R.; HERMOSÍN, M. C.; CARRIZOSA, M. J.; CORNEJO, J. Inorganic and Organic Clays as Carriers for Controlled Release of the Herbicide Hexazinone. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 8, p. 2324–2330, abr. 2002.

CHITRAKAR, R.; MAKITA, Y.; SONODA, A.; HIROTSU, T. Adsorption of trace levels of bromate from aqueous solution by organo-montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 51, n. 3, p. 375–379, fev. 2011.

DABROWSKI, A. Adsorption – from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93. n. 1–3, p. 135–224, oct. 2001.

DAS, P.; TANTI, B.; BORTHAKUR, S. K. Effect of 2,4-D on callus induction at nodal and internodal explants of *Brucea mollis* Wall. ex Kurz- an endangered plant of Northeast India. **Bioscience Discovery**, v. 8, n. 3, p. 369–374, jul. 2017.

DUBININ, M. M.; RADUSHKEVICH, L. V. Equation of the characteristic curve of the activated charcoal. **Proceedings of the USSR Academy of Sciences, Physical Chemistry Section**, v. 55, p. 331–333, 1947

ENDERS, T. A.; STRADER, L. C. Auxin activity: Past, present, and future. **American Journal of Botany**, v. 102, n. 2, p. 180–196, fev. 2015.

FLASIŃSK, M.; HAC-WYDRO, K. Natural vs synthetic auxin: Studies on the interactions between plant hormones and biological membrane lipids. **Environmental Research**, v. 133, p. 123–134, ago. 2014.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2–10, jan. 2010.

FREUNDLICH, H. Über die Adsorption in Lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57U, n. 1, p. 385–470, out. 1907.

HAMEED, B. H.; TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 144, n. 2, p. 235–244, out. 2008.

HERMOSÍN, M. C.; CELIS, R.; FACENDA, G.; CARRIZOSA, M. J.; ORTEGA-CALVO, J. J.; CORNEJO, J. Bioavailability of the herbicide 2,4-D formulated with organoclays. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 38, n. 8, p. 2117–2124, ago. 2006.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, jul. 1999.

- HOLTZ, R. D.; KOVACS, W. D. **An Introduction to Geotechnical Engineering**. New Jersey: Prentice-Hall, 1981.
- ISLAM, F.; WANG, J.; FAROOQ, M. A.; KHAN, M. S. S.; XU, L.; ZHU, J.; ZHAO, M.; MUÑOS, S.; LI Q. X. ZHOU, W. Potential impact of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on human and ecosystems. **Environment International**, v. 111, p. 332–351, fev. 2018.
- KOH, S.-M.; DIXON, J. B. Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene. **Applied Clay Science**, v. 18, n. 3-4, p. 111–122, mar. 2001.
- KOTAL, M.; BHOWMICK, A. K. Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges. **Progress in Polymer Science**, v. 51, p. 127–187, dez. 2015.
- LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar**, v. 24, p. 1–39, 1898.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, set. 1918.
- LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, p. 495–504, maio 2016.
- LI, K.; WU, J.-Q.; JIANG, L.-L.; SHEN, L.-Z.; LI, J.-Y.; HE, Z.-H.; WEI, P.; LV, Z.; HE, M.-F. Developmental toxicity of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in zebrafish embryos. **Chemosphere**, v. 171, p. 40–48, mar. 2017.
- LIMOUSIN, G.; GAUDET, J. P.; CHARLET, L.; SZENKNECT, S.; BARTHÈS, V.; KRIMISSA, M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, v. 22, n. 2, p. 249–275, fev. 2007.
- LOZANO, V. L.; VINO CUR, A.; SABIO Y GARCÍA, C. A.; ALLENDE, L.; CRISTOS, D. S.; ROJAS, D.; WOLANSKY, M.; PIZZARO, H. Effects of glyphosate and 2,4-D mixture on freshwater phytoplankton and periphyton communities: a microcosms approach. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 148, p. 1010–1019, fev. 2018.
- MA, Y.; LV, L.; GUO, Y.; FU, Y.; SHAO, Q.; WU, T.; GUO, S.; SUN, K.; GUO, X.; WUCJCIK, E. K.; GUO, Z. Porous lignin based poly (acrylic acid)/organo-montmorillonite nanocomposites: Swelling behaviors and rapid removal of Pb (II) ions. **Polymer**, v. 128, p. 12–23, out. 2017.

MAJEED, K.; JAWAID, M.; HASSAN, A.; BAKAR, A. A.; KHALIL, H. P. S. A.; SALEMA A. A. INUWA, I. Potential materials for food packaging from nanoclay/natural fibres filled hybrid composites. **Materials & Design**, v. 46, p. 391–410, abr. 2013.

MIRANSARI, M.; SMITH, D. L. Plant hormones and seed germination. **Environmental and Experimental Botany**, v. 99, p. 110–121, mar. 2014.

MITTAL, V. Polymer Layered Silicate Nanocomposites: A Review. **Materials**, v. 2, n. 3, p. 992–1057, set. 2009.

MO, J.; DAI, L.; CHEN, L.; WANG, Y.; HUANG, A.; WANG, L.; MA, L. Structural effects of organobentonites on controlled release of pretilachlor. **Applied Clay Science**, v. 115, p. 150–156, out. 2015.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solution on carbon materials. **Carbon**, v. 42, n. 1, p. 83–94, 2004.

PAIVA, L. B. de; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Organoclays: Properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 1-2, p. 8–24, dez. 2008.

PELEG, Z.; BLUMWALD, E. Hormone balance and abiotic stress tolerance in crop plants. **Current Opinion in Plant Biology**, v. 14, n. 3, p. 290–295, jun. 2011.

POKORNY, R. New Compounds. Some Chlorophenoxyacetic Acids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 63, n. 6, p. 1768, jun. 1941.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B.; ZHANG, Q.; ZHANG, W.; ZHANG, Q. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University – SCIE NCE A**, v. 10, n. 5, p. 716–724, maio 2009.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, n. 11, p. 1539–1641, nov. 2003.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G. **Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications**. 2 ed. Oxford: Academic press, 2014.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SHAIKH, S. M. R.; NASSER, M. S.; HUSSEIN, I.; BENAMOR, A.; ONAIZI, S. A.; QIBLAWEY, H. Influence of polyelectrolytes and other polymer complexes on the flocculation and rheological behaviors of clay minerals: A comprehensive review. **Separation and Purification Technology**, v. 187, p. 137–161, out. 2017.

SHICHI, T.; TAKAGI, K. Clay minerals as photochemical reaction fields. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 1, n. 2, p. 113–130, dez. 2000.

SHIGENAGA, A. M.; ARGUESO, C. T. No hormone to rule them all: Interactions of plant hormones during the responses of plants to pathogens. **Seminars in Cell & Developmental Biology**, v. 56, p. 174–189, ago. 2016.

TEALE, W. D.; PAPONOV, I. A.; PALME, K. Auxin in action: signalling, transport and the control of plant growth and development. **Nature Reviews Molecular Cell Biology**, v. 7, n. 11, p. 847–859, nov. 2006.

TEJADA, M.; MORILLO, E.; GÓMEZ, I.; MADRID, F.; UNDABEYTIA, T. Effect of controlled release formulations of diuron and alachlor herbicides on the biochemical activity of agricultural soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 322, B, p. 334–347, jan. 2017.

TU, M.; HURD, C.; RANDAL, J. M. **Weed Control Methods Handbook: Tools and Techniques for Use in Natural Areas**. The Nature Conservancy, 2001.

UDDIN, M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 438–462, jan. 2017.

VERMA, G.; KAUSHIK, A.; GHOSH, A. K. Comparative assessment of nano-morphology and properties of spray coated clear polyurethane coatings reinforced with different organoclays. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, n. 7-8, p. 1046–1056, jul.–ago. 2013.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, n. 2, p. 31–60, 1963.

WOODWARD, A. W.; BARTEL, B. Auxin: Regulation, Action, and Interaction. **Annals of Botany**, v. 95, n. 5, p. 707–735, abr. 2005.

ZABIHI, O.; AHMADI, M.; NIKAFSHAR, S.; PREYESWARY, K. C.; NAEBE, M. A technical review on epoxy-clay nanocomposites: Structure, properties, and their applications in fiber reinforced composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 135, p. 1–24, fev. 2018.

ZAIT, Y.; SEGEV, D.; SCHWEITZER, A.; GOLDWASSER, Y.; RUBIN, B.; MISHAEL, Y. G. Development and Employment of Slow-Release Pendimethalin Formulations for the Reduction of Root Penetration into Subsurface Drippers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 63, n. 3, p. 1682–1688, jan. 2015.

ZHAO, H.; YANG G. AND LIANG, S.; HUANG, Q; WANG, Q.; DAI, W.; ZHANG, Z.; WANG, W.; SONG, W.; CAI, Z. The dissipation and risk assessment of 2,4-D sodium, a preharvest anti-fruit-drop plant hormone in bayberries. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 31, p. 24327–24332, nov. 2017.

ZIMMERMAN, P. W.; HITCHCOCK, A. E. Substituted phenoxy and benzoic acid growth substances and the relation of structure to physiological activity. **Contributions from Boyce Thompson Institute**, v. 12, p. 321–344, 1942.

SEGUNDA PARTE

**ARTIGO – 2,4-DICHLOROPHENOXYACETIC ACID ADSORPTION ON
MONTMORILLONITE ORGANOCLAY FOR CONTROLLED RELEASE
APPLICATIONS**

2,4-Dichlorophenoxyacetic acid adsorption on montmorillonite organoclay for controlled release applications

Caio Vinicius Lima Natarelli^a, Pedro Ivo Cunha Claro^b, Kelvi Wilson Evaristo Miranda^a,
Guilherme Max Dias Ferreira^c, Juliano Elvis de Oliveira^{d,*}, José Manoel Marconcini^e

^aGraduate Program in Biomaterials Engineering, UFLA – Universidade Federal de Lavras,
Lavras, Minas Gerais, Brazil

^bGraduate Program in Materials Science and Engineering, UFSCar – Universidade Federal de
São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brazil

^cDepartment of Chemistry, UFLA – Universidade Federal de Lavras, Lavras, Minas Gerais,
Brazil

^dDepartment of Engineering, UFLA – Universidade Federal de Lavras, Lavras, Minas Gerais,
Brazil

^eNational Nanotechnology Laboratory for Agriculture (LNNA), EMBRAPA Instrumentation,
São Carlos, São Paulo, Brazil

*Corresponding author: juliano.oliveira@deg.ufla.br

Abstract

2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) is one of the most used herbicides for weed control. However, the use of large concentrations of 2,4-D is dangerous and have great carcinogenic potential. Thus, this work evaluated the 2,4-D sorption behavior by an organically modified montmorillonite nanoclay using kinetic and thermodynamic approaches. Adsorption isotherms and kinetic studies, conducted under controlled temperature and pH conditions, indicated a high capacity of the nanoclay to remove 2,4-D from aqueous medium, being that the adsorption mechanism probably involved physisorption. Besides, thermodynamic parameters obtained

showed that the adsorption was enthalpically driven for the physisorption step, with $\Delta H^\circ = -9.849 \text{ kJ mol}^{-1}$. The analyses showed that 2,4-D adsorption caused a partial exfoliation of the montmorillonite structure, probably due to the high herbicide concentration utilized. Release studies of 2,4-D from the nanoclay showed that the desorption process occurred in two steps, a burst release of the 2,4-D molecules followed by a slow release. The results demonstrated by this study indicates the feasibility of the proposed system for controlled release or even water treatment applications.

Keywords: Organically modified nanoclay; herbicide; adsorption studies; controlled release; agriculture applications

1. Introduction

Montmorillonite is a cheap, abundant and natural 2:1 phyllosilicate clay belonging to the smectites group. This clay has a crystal structure composed by two silica tetrahedral sheets with one alumina octahedral sheet between them, besides the presence of the interlayer region that contains interchangeable cations and water molecules [1–3]. The members of the smectite group possess important sorptive properties due to their large specific surface area and high structural charge [4]. To enhance the sorptive properties of these clays, the modification also known as organophilization can be realized with cationic surfactants, such quaternary ammonium salts, as modifiers [5, 6]. This enhancement widens the application range of the montmorillonite as an adsorbent material, increasing its efficiency in controlled release systems (CRS), water treatment, gas separation applications, and others process of environmental and purification purposes [6, 7].

The use of modified clays in CRS for agriculture applications is widely reported in the literature [8–10]. Rytwo and Moshe (2017) reported the use of montmorillonite modified with

quaternary ammonium salts, such octadecyltrimethylammonium (ODTMA) and berberine, and other modifiers for the controlled release of allyl isothiocyanate (AITC), mustard oil major component used in the agriculture as fumigant in the control of insects. The montmorillonite modification increased by at least 60% the time release of AITC. Tejada et al. (2017) studied the use of Na-montmorillonite modified with phosphatidylcholine (PC) for controlled release of the herbicides diuron and alachlor in soils. The dissipated amount of the herbicides in the soils using the PC-clay formulations was lower when compared with the direct herbicide application, mainly for alachlor in the first 16 days of incubation. In another study, Tchoumene et al. (2018) reported the controlled release of methyl viologen (MV), a herbicide commercially known as paraquat, from clay formulations utilizing kaolinite modified with N-methylformamide as precursor. The MV was freed from the kaolinite formulations in a slow behavior with approximately 85% of MV during 70 min.

One of the most utilized herbicides in the world is the 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D), which is used for weed control in terrestrial environments, such as cultivations of maize, soya, sugar cane, rice and wheat in the agriculture, and aquatic ones, via spraying of 2,4-D in water solution [11–13]. When utilized in low concentrations, 2,4-D can be used as a phytohormone, as it is considered a synthetic auxin [14]. However, despite 2,4-D wide utilization, it has been proven that 2,4-D is a toxic and potentially carcinogenic product with low effectiveness in reaching the target weeds, where most of the herbicide used end up in the water streams and soils [12, 14]. Whereas 2,4-D adsorption on pure montmorillonite has been widely studied in the past, Weber et al. (1965), Haque et al. (1968) and Ogram et al. (1985) did not note significant results in their studies. However, more recently, Bhardwaj et al. (2014) analyzed 2,4-D adsorption and release, but through leaching studies simulating direct soil application from various clays materials, they verified that the organophilization of most materials, including organically modified montmorillonite, improved the adsorption capacity

and enabled its use in controlled release systems. As it is a good alternative to prevent product losses, the use of CRS where the active ingredient is trapped in the system matrix and released over time, increases the product effectiveness [18].

Focusing on the development of a controlled release system intended to improve the spraying application effectiveness, i.e., a CRS on aqueous solution, the 2,4-D adsorption by an organically modified montmorillonite nanoclay and release studies were realized. Adsorption studies were conducted varying the temperature and pH conditions to evaluate and determine the best process conditions, with the auxilium of the most utilized isotherm and kinetic models. N₂ adsorption, DRX and FTIR analyses were realized to evaluate the interactions resultants from the 2,4-D adsorption. Furthermore, the herbicide release profile from the nanoclay was analyzed.

2. Experimental

2.1. Materials

Organically modified montmorillonite nanoclay of commercial grade (Cloisite 30B), which is modified with methyl tallow bis(2-hydroxyethyl) quaternary ammonium salt, was supplied by Southern Clay Products, Inc. (Texas, USA). 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid powder with a minimum purity of 98% was supplied by Aldrich Chemistry (USA).

2.2. Zeta potential characterization

Prior the adsorption studies, a zeta potential characterization was realized on the 2,4-D and on the montmorillonite nanoclay to measure the superficial charge of the materials on a pH range of 2 – 6 to proper select the studies conditions. As the zeta potential is a measure of the

electrical potential located at the solid-liquid interface of a dispersion, in response to the particles and the liquid movements, which makes it a good surface charge indicator of the material studied [19]. The measures were realized with a Malvern 3000 Zetasizer utilizing aqueous suspensions of 1 mg mL⁻¹ of 2,4-D and montmorillonite with adjusted pH. The pH adjustment was realized with HCl and KOH solutions.

2.3. Adsorption studies

Adsorption amount of 2,4-D on the nanoclay was determined by depletion method as follow described. The adsorption isotherm studies were performed in 50 mL conical tubes containing 80 mg of nanoclay dispersed in 40 mL of aqueous solution of ethanol (3% v/v), i.e., 2 mg mL⁻¹ of montmorillonite, and 4.40 – 35.50 mg of 2,4-D (500 – 4000 μmol L⁻¹). The montmorillonite and 2,4-D maximum concentration was defined based on the clay capacity to form a stable dispersion in water and on the 2,4-D solubility in water (approximately 31 mg 100 mL⁻¹), respectively. The pH of the aqueous solutions was previously adjusted to 2, as defined by the zeta potential characterization, utilizing HCl and KOH solutions. Additionally, the temperature influence was evaluated on the isotherm studies in different conditions (25, 35 and 45 ± 1 °C). The experiments were conducted in a water bath orbital shaker (Ethik Technology 501-DE) at 150 rpm. After the equilibrium time, set to 120 min by preliminary experiments, an aliquot of 4 mL was taken, centrifuged at 3600 rpm, and analyzed using UV-vis spectroscopy to measure the 2,4-D equilibrium concentration C_e (mg L⁻¹). The spectrophotometric measurement was realized using a calibration curve. The 2,4-D adsorption amount when the equilibrium was reached, q_e (mg g⁻¹), could be calculated by Eq. (1):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

in which C_0 (mg L^{-1}) is the 2,4-D initial concentration, V (L) is the solution volume, and m (g) is the nanoclay mass.

Four isotherm models were applied to describe the adsorption process of the herbicide on the nanoclay: Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, and Partition models. While the Langmuir model assumes a monolayer coverage of adsorbate on the surface of the adsorbent, in which there is a finite number of identical adsorption sites that can interact with the adsorbate, Freundlich model assumes that the adsorption process occurs on a heterogeneous surface [20–23]. The Dubinin-Radushkevich model is a more general model in which the assumption is not based on a homogeneous surface or a constant adsorption potential, but it is applicable to systems that have heterogeneous surfaces with a Gaussian energy distribution [24, 25]. The Langmuir, the Freundlich, and the Dubinin-Radushkevich are described by Eqs. (2), (3) and (4), respectively:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

$$q_e = q_D \exp\left(-\beta \left[RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)^2\right]\right) \quad (4)$$

in which q_m (mg g^{-1}) is the Langmuir maximum adsorption amount, K_L (L mg^{-1}) is the Langmuir constant associated to the adsorbate-site interaction, K_F (L g^{-1}) and n are Freundlich constants related to the adsorption capacity and intensity of the adsorption, respectively, q_D (mg g^{-1}) is the Dubinin-Radushkevich maximum adsorption capacity, β ($\text{mol}^{-2} \text{J}^{-2}$) is the activity coefficient, R ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) is the universal gas constant, and T (K) is the temperature.

The partition model, a special case of the Freundlich equation, is presented in Eq. 5, in which K_p (L g^{-1}) is the partition coefficient. It is a linear model, easy-to-use approximation,

where the ratio between the concentration of the compound remaining in solution and adsorbed on the solid is the same at any concentration [26].

$$q_e = K_p C_e \quad (5)$$

From the isotherms at different temperatures, the best adsorption condition (temperature and 2,4-D concentration) was selected, and the adsorption kinetic studies were performed in 250 mL Erlenmeyer flasks containing 200 mg of nanoclay dispersed in 100 mL of aqueous solution of ethanol (3% v/v), at 25 ± 1 °C, and pH adjusted to 2, 3 or 4, as defined by the zeta potential characterization. At preset time intervals, an aliquot of 4 mL was taken, centrifuged at 3600 rpm, and analyzed to measure the 2,4-D concentration, C_t (mg L⁻¹), using spectrophotometric method. The 2,4-D uptake at any time t , q_t (mg g⁻¹), was calculated by Eq. (6):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (6)$$

To better understand the mechanisms involved in the 2,4-D adsorption and to select the pH in which the maximum adsorption occurs, three kinetic models were used (pseudo-first-order, pseudo-second-order, and intraparticle diffusion model). The main difference between these models is based in the assumptions which one makes. The pseudo-first-order model assumes that the adsorption rate is directly proportional to the difference between the adsorbed amount of adsorbate in the time t and at the equilibrium time, being the process a physisorption. The pseudo-second-order model considers that the adsorption rate is proportional with the square of difference between the amount of adsorbate adsorbed with time and at equilibrium, being the process a chemisorption [27–29]. As for the intraparticle diffusion model, it is often used when the adsorbent is a porous material, assuming that the intraparticle diffusion rate is limiting step for the process [29, 30]. The pseudo-first-order, the pseudo-second-order, and the intraparticle diffusion models are described in Eqs. (7), (8) and (9):

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (7)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (8)$$

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + C \quad (9)$$

in which k_1 (min^{-1}), k_2 ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$), and k_{id} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$) are the adsorption rate constants of the pseudo-first-order, pseudo-second-order and intraparticle diffusion model, respectively, and C (mg g^{-1}) is the intercept of the plot obtained from the model. The intercept gives a notion about the thickness of the boundary layer, i.e., the larger the value of the intercept, the greater the boundary layer effect [31].

2.4. Characterization of the system

With the selection of the best conditions (pH and temperature) for the 2,4-D adsorption, the conditions were reproduced at 150 rpm with 2 mg mL⁻¹ of nanoclay and 4000 μmol L⁻¹ of 2,4-D. Then, when the equilibrium was reached (approximately 120 min, as defined by the adsorption studies), the sample with 2,4-D adsorbed was filtered by vacuum, oven dried at 60°C (FANEM 320-SE) and, then, characterized. Also, a nanoclay control sample was submitted to the same adsorption conditions without the 2,4-D presence and characterized along with a pristine montmorillonite sample to verify if the process and the obtaining method induces any changes to the montmorillonite.

2.4.1. Adsorption efficiency

After the vacuum filtration, the filtered solution was centrifuged, and the supernatant concentration was measured spectrophotometrically. The adsorption efficiency (AE) of the 2,4-D on the nanoclay, in percentage, was calculated in triplicate using the Eq. (10).

$$AE = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (10)$$

2.4.2. N₂ adsorption analysis

Specific surface area and porosity of the samples was measured using nitrogen adsorption at 77 K with a Micromeritics ASAP 2020. The Brunauer–Emmett–Teller (BET) specific surface area S_{BET} was obtained between 0.05 and 0.22 relative pressure (P/P_0), the porosity parameters were obtained in the adsorption branch of the hysteresis, where the total pore volume was estimated by total adsorption at $P/P_0 \approx 0.98$ and the average pore diameter was calculated through $4V/S_{BET}$.

2.4.3. Structural analysis

In order to study the 2,4-D adsorption effects on the structure of the montmorillonite, X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) were utilized. Powder X-ray diffraction patterns were recorded between 4 and 12° on a Shimadzu XRD-600 diffractometer with Cu K α radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) operating at 30 kV and 30 mA using a step size of 0.02°. From the XRD patterns, the basal spacing of the samples was calculated using Bragg's law ($n\lambda = 2d\sin\theta$) on the position of the 001 reflection. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) in transmittance mode was used to obtain the samples spectra, with a Bruker Vertex 50 spectrometer and utilizing the KBr method. The analysis was conducted in the range of 4000 – 400 cm⁻¹, using a resolution of 4 cm⁻¹, and 32 scans per spectra.

2.5. Release study

Experiments were conducted in 250 mL Erlenmeyer flasks containing approximately 550 mg of the 2,4-D/nanoclay sample dispersed in 100 mL of aqueous solution of ethanol (3% v/v) at $25 \pm 1^\circ\text{C}$, pH 6 (as described by the zeta potential characterization) and 150 rpm, in the water bath orbital shaker, following the method described in the literature with some modifications [32], as follow described. At preset time intervals, an aliquot of 4 mL was taken and centrifuged at 3600 rpm to measure, from the supernatant, the 2,4-D concentration released, CA_r (mg L^{-1}), by the nanoclay. The measure was realized spectrophotometrically at 283 nm, and then, the aliquot was homogenized with a vortex mixer (Bionex KMC-1300V) and returned to the medium. The 2,4-D cumulative release (CR), in percentage, was calculated using Eq. (11):

$$CR = \frac{CA_r}{CA_0} \times 100 \quad (11)$$

in which CA_0 (mg L^{-1}) is the 2,4-D initial concentration present on the nanoclay.

To better understand the 2,4-D release mechanism from the formulation, the model dependent approach was applied using the models of Weibull, Logistic and Makoid-Bakanar. These models are empiric ones that were adapted to the dissolution/release process and can be successfully applied to almost all kinds of release curves, but in return, these models were not deducted from any kinetic fundament [33–36]. The Weibull, Logistic and Makoid-Bakanar models are described by Eqs. (12), (13) and (14):

$$\frac{M}{M_0} = 1 - \exp\left(\frac{-(t-T_I)^b}{a}\right) \quad (12)$$

$$\frac{M}{M_0} = \frac{\exp((a+b)\log(t))}{1+\exp((a+b)\log(t))} \quad (13)$$

$$\frac{M}{M_0} = k_{MB} t^n \exp(-kt) \quad (14)$$

where M/M_0 is the fractional cumulative release at time t (min), T_l (min) is the time lag before the onset of the process, a is a scale parameter that describes the time dependence, b is a parameter that describes the release curve shape, k_{MB} , n , and k are empirical parameters in the Makoid–Banakar model.

2.6. Statistical analysis

The quality and the accuracy of the fitted models and its respective parameters were measured through the analysis and comparison of the coefficient of determination R^2 , the Chi-square χ^2 and the average relative error (ARE). Also, the Akaike information criterion (AIC) was utilized to verify the reliability of the applied models [37]. These comparison parameters were obtained by the Eqs. (15), (16), (17) and (18):

$$R^2 = \left(\frac{\sum_{i=1}^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{i,exp})^2 - \sum_{i=1}^n (q_{i,exp} - q_{i,model})^2}{\sum_{i=1}^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{i,exp})^2} \right) \quad (15)$$

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{i,exp} - q_{i,model})^2}{q_{i,model}} \quad (16)$$

$$ARE = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_{i,model} - q_{i,exp}}{q_{i,exp}} \right| \quad (17)$$

$$AIC = N \ln \left(\frac{SSE}{N} \right) + 2p + \frac{2p(p+1)}{N-p-1} \quad (18)$$

where $q_{i,exp}$ is each value of q obtained experimentally, $\bar{q}_{i,exp}$ is the average value of all $q_{i,exp}$ that were obtained, $q_{i,model}$ is each value of q predicted by the model used, N is the number of experimental points, p is the number of parameters of the model and SSE is sum of squared errors, that can be obtained by the Eq. (19).

$$SSE = \sum_{i=1}^n (q_{i,model} - q_{i,exp})^2 \quad (19)$$

3. Results and Discussion

3.1. Zeta potential

As can be seen in Fig. 1, the zeta potential of the nanoclay (MMT) has a continuous decrease with the increase of pH, with a shift between a positive potential to a negative one (point of zero charge pH_{pzc}) between pH 4 and 5.

So, pH of 2, 3 and 4 were selected as the best conditions for the adsorption studies, due to presence of positives surface charges on the nanoclay and negatives ones on the 2,4-D, that results in electrostatic attraction between the materials and possibly a better adsorption [38]. In an opposite way, if there is electrostatic repulsion between the materials, originated from same surface charges, the 2,4-D release can be possibly enhanced. So, pH of 6 was selected as the best condition for the release study, as there are the same negatives surface charges on both the nanoclay and the 2,4-D.

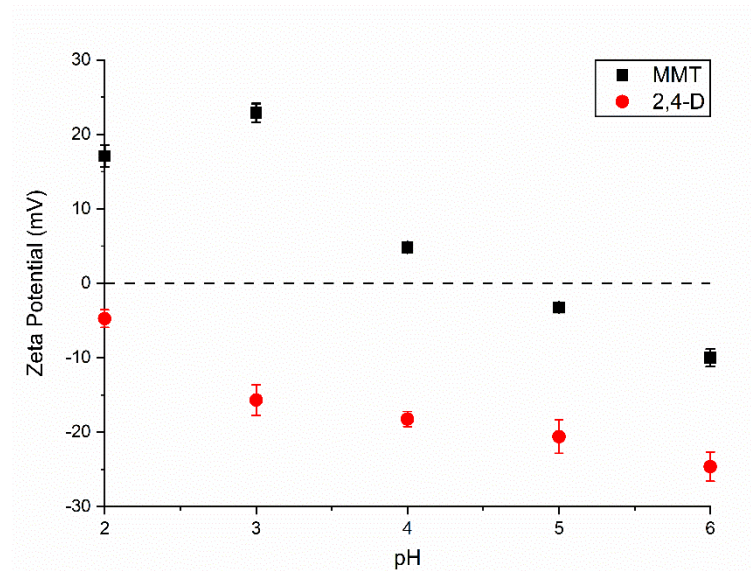


Fig. 1 Zeta potential in function of pH plot for the 2,4-D and the montmorillonite (MMT)

3.2. Adsorption studies

3.2.1. Isotherms

The interaction between the adsorbate and the adsorbent in the equilibrium condition was studied to define the highest initial concentration that results in the highest adsorption capacity before the adsorbent saturation. The adsorption isotherms obtained at pH 2 and temperature of 25, 35, and 45 °C are shown in Fig. 2.

Analyzing the isotherms shapes from the data points and comparing them to the Giles et al. (1974) classification [39], the isotherm at 25 °C (Fig. 2a) can be classified as a L-type, sub group 3, presenting an exponential shape when C_e values increased up to 280.707 mg L⁻¹. However, from this concentration, q_e value comes back to increase and no surface saturation is reached in the concentration range investigated, indicating a multilayer formation on the adsorbent [40]. With the increase in temperature, the shape of the isotherms changes and, at 45 °C (Fig. 2c), becoming a C-type curve, sub group 1, in which it has a linear shape and it occurs when the adsorbate has more affinity with the adsorbent than with the solvent [39]. As for the higher experimental adsorption capacity, observed when 2,4-D initial concentration was 35.50 mg (4000 μmol L⁻¹), it is not significantly affected by the temperature increase. This result indicates that despite the change in the isotherm shape to one with more affinity (C-type) when temperature increases, the adsorption capacity of the nanoclay is slightly affected.

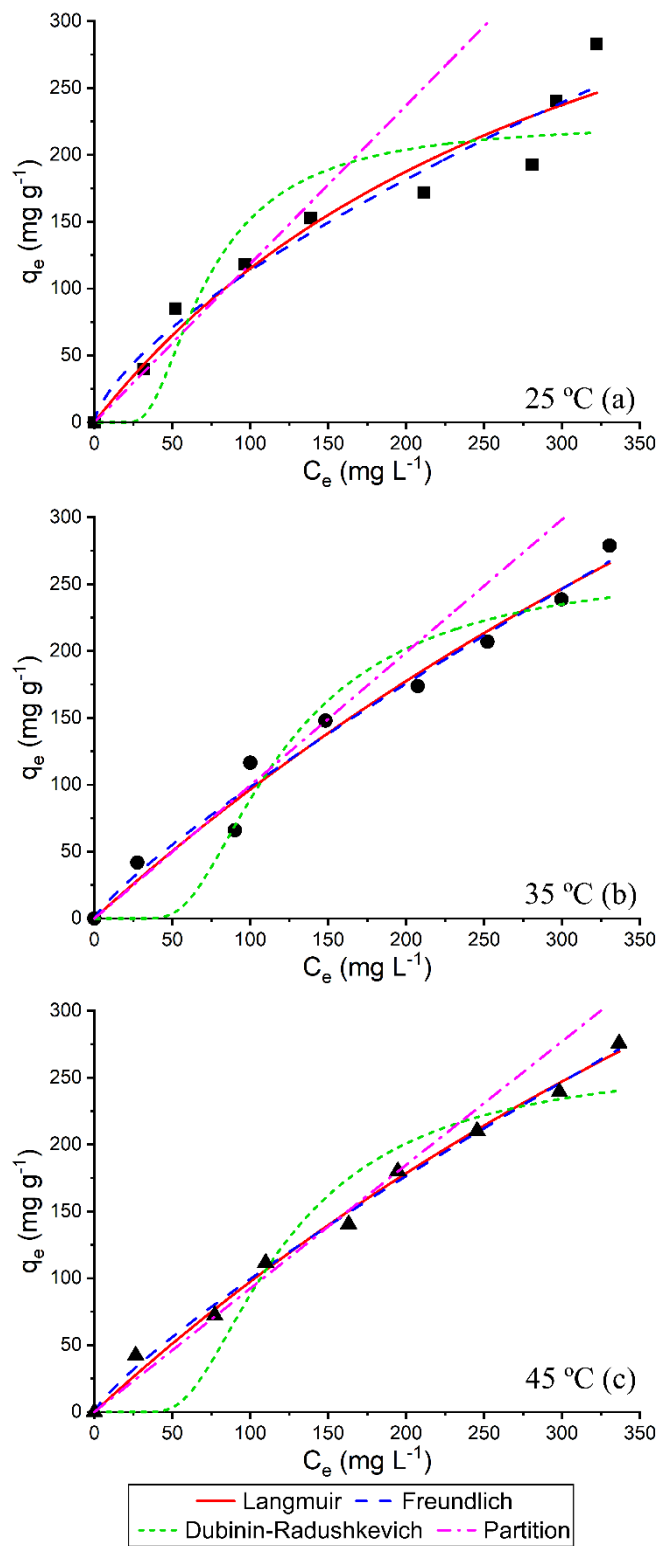


Fig. 2 Adsorption isotherms data of 2,4-D on the montmorillonite at pH 2 and temperatures of 25 (a), 35 (b) and 45 °C (c) fitted to the Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich and Partition models (the partition model was fitted only for the first five experimental points)

The fitted models for the experimental data are also plotted in Fig. 2, and the adjustment parameters obtained from each model are in Table 1. Through the statistical comparison parameters, the application of the Dubinin-Radushkevich model to the experimental data was not very successful as the coefficient of determination R^2 was the lowest. The Freundlich model was the best fitted, as it presented the higher values of coefficient of determination R^2 and the lowest values of Chi-square χ^2 , ARE and AIC , closely followed by the Langmuir model. The proximity of the statistical parameters probably means that both models simultaneously or a model mixture describes the experimental data. However, because the nanoclay is formed by distinct regions including hydrophobic parts associated to carbon tail of the ammonium salt, and hydrophilic parts associated to the montmorillonite mineral nature, we expected that the 2,4-D can access different sites on the nanoclay surface. Thus, Freundlich model was chosen to describe the adsorption process. The calculated equilibrium parameter n parameter from the Freundlich model ($n > 1$) for all temperatures indicates that the process is favorable, almost linear.

In order to better understand the 2,4-D adsorption process, we can calculate the thermodynamic parameters of herbicide adsorption, verifying the feasibility and the nature of adsorbate-adsorbent interactions [29, 41]. The enthalpy change (ΔH^o), entropy change (ΔS^o), and Gibbs free energy change (ΔG^o) of the adsorption process can be calculated from Eqs. (20) and (21):

$$\ln(K_p) = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{RT} \quad (20)$$

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \quad (21)$$

Table 1 Parameters of the Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich and Partition models applied to the 2,4-D adsorption on the montmorillonite at the temperatures of 25, 35 and 45 °C

Model	Parameter	Temperature (°C)		
		25	35	45
Langmuir	q_m (mg g ⁻¹)	506.21	1116.80	1067.51
	K_L (L mg ⁻¹)	0.003	0.001	0.001
	R^2	0.947	0.978	0.993
	χ^2	19.300	18.286	9.357
	ARE (%)	10.645	13.312	7.620
	AIC	55.194	48.517	39.012
	Freundlich	K_F (L g ⁻¹)	4.983	2.104
n		1.474	1.197	1.209
R^2		0.955	0.980	0.995
χ^2		17.452	13.960	4.470
ARE (%)		12.446	11.740	6.384
AIC		53.985	47.679	36.677
Dubinin-Radushkevich		q_D (mg g ⁻¹)	225.00	265.49
	β (mol ⁻² J ⁻²)	0.001	0.002	0.002
	R^2	0.842	0.922	0.919
	χ^2	308.949	22.189	37.150
	ARE (%)	29.344	22.467	25.207
	AIC	63.967	58.638	58.854
Partition*	K_p (L g ⁻¹)	1.185	0.995	0.924
	R^2	0.985	0.974	0.987
	χ^2	9.834	16.595	14.609
	ARE (%)	5.445	10.642	7.497
	AIC	42.128	45.490	39.860

* Partition model parameters were obtained from the first five experimental points.

As can be seen in Fig. 2, for low equilibrium concentrations (up to 150 mg L⁻¹), the adsorption isotherms are practically linear for all temperatures, suggesting that the adsorption

occurred by a partition process. In this case, the K_p constant associated to the adsorptive process can be obtain from Eq. (5), and the thermodynamic parameters associated with the 2,4-D adsorption occurring in low concentrations can be calculated.

The calculated thermodynamic parameters are shown in Table 2. The ΔG^o values are negative at 25 and 35 °C, indicating that the 2,4-D adsorption is favored in the equilibrium at these temperatures. However, the temperature increase from 35 to 45 °C makes ΔG^o change from negative to positive, indicating that higher temperatures make the adsorption process unfavorable [42]. The negative values of ΔH^o and ΔS^o indicate that the adsorption process is exothermic, with the randomness being decreased during the transfer of the 2,4-D from the solution to the interface, i.e., the degrees of freedom of the adsorbed molecules is reduced [43, 44]. Also, ΔH^o value is smaller than 40 kJ mol⁻¹, indicating that the adsorption mechanism is of physical nature (physisorption) [43]. Despite the equilibrium of the adsorption process is displaced to the adsorbed form of 2,4-D at 45 °C, the isotherm study clearly indicates the high adsorption capacity of the nanoclay at this temperature. Probably, as the temperature increases, the transference of 2,4-D to the nanoclay becomes unfavorable due to the reduction of the hydrophobic contribution associated to the adsorbate incorporation into the hydrophobic region formed by the carbonic chains.

Table 2 Thermodynamic parameters of the 2,4-D adsorption on the montmorillonite at the temperatures of 25, 35 and 45 °C

ΔH^o (kJ mol ⁻¹)	ΔS^o (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^o (kJ mol ⁻¹)		
		25 °C	35 °C	45 °C
-9.849	-0.032	-0.383	-0.066	0.252

Although it was not possible to establish a maximum adsorption value for the material evaluated in this study, the values obtained experimentally in the concentration range investigated were much higher than the maximum adsorbed amount reported in the literature using clay or similar materials for 2,4-D adsorption, as shown in Table 3. This comparison indicates the high potential of the material as a 2,4-D adsorbent material, in which low quantities of adsorbent are necessary to adsorb high quantities of adsorbate. This property widens the applicability of the proposed system to water treatment applications. However, to extend this system applications to processes involving 2,4-D controlled release, kinetic studies are necessary.

Table 3 Comparison of 2,4-D adsorption capacities with the literature

Adsorbent	Modifier	q (mg g ⁻¹)*	pH	Reference
Montmorillonite	Quaternary ammonium salt	282.87	2	This study
Zeolite HY	--	175.44	3	[45]
	HDTMA	82.64		
	SSD	120.48		
Montmorillonite	--	78.13	7	[12]
	HDTMA	158.73		
	DODAB	161.29		
Bentonite	--	121.95	7	[12]
	HDTMA	129.87		
	DODAB	133.33		
Palygorskite	ODTMA	42.02	Non-adjusted	[46]
	DODAB	25.77		

* In this study, the reported value refers to the highest experimental adsorption capacity obtained. Other values correspond to maximum adsorption capacity obtained from Langmuir model.

3.2.2. Kinetic

Since saturation was not observed from the 2,4-D adsorption studies, the concentration of $4000 \mu\text{mol L}^{-1}$ and temperature of $25 \text{ }^\circ\text{C}$ were selected for the kinetic studies. These studies were performed at pH 2, 3, and 4 at $25 \text{ }^\circ\text{C}$, and the plots are shown in Fig. 3.

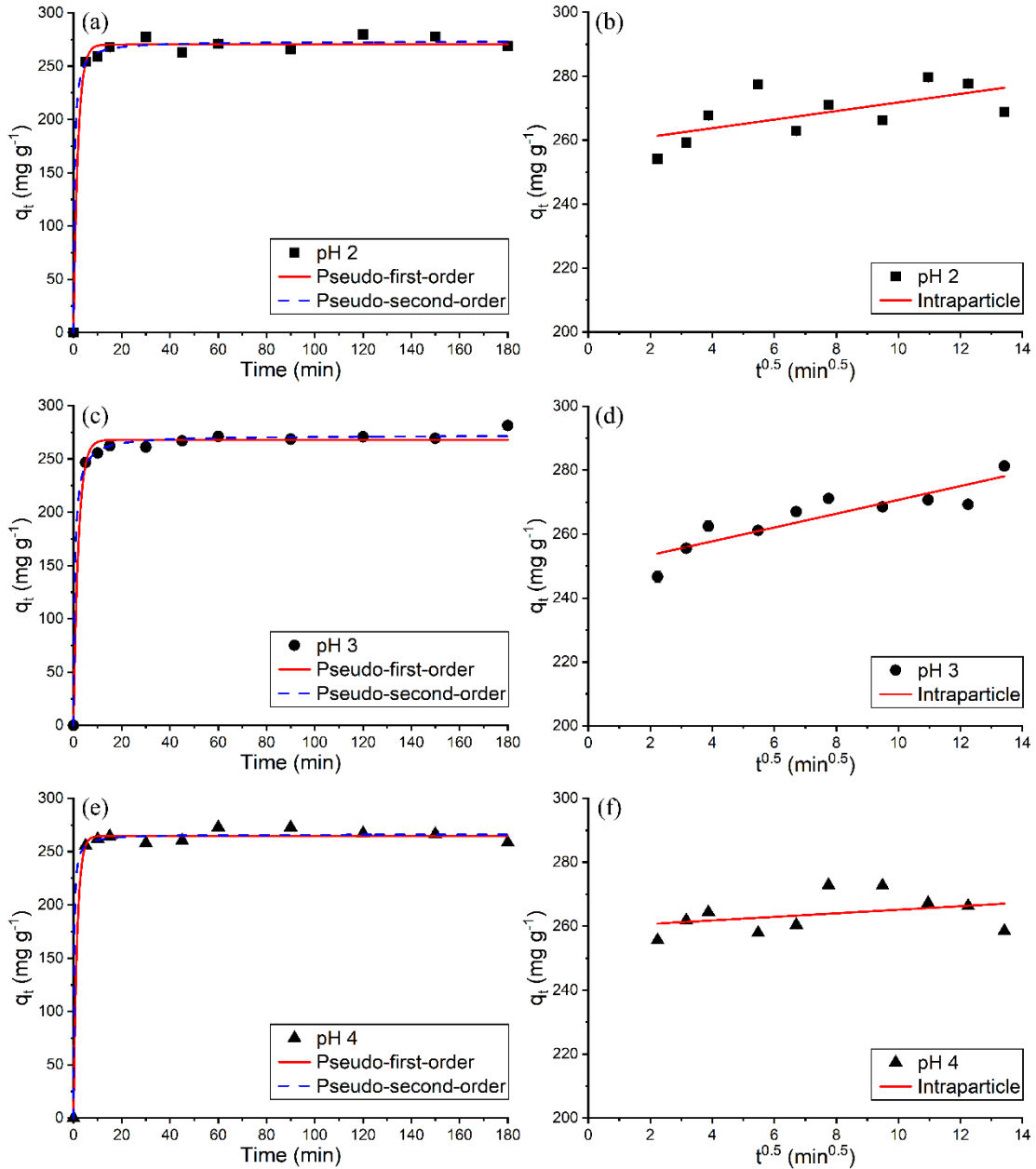


Fig. 3 Kinetic data for the 2,4-D adsorption on the montmorillonite at pH 2 (a), 3 (c) and 4 (e) in $25 \text{ }^\circ\text{C}$ fitted to the pseudo-first and pseudo-second-order models and to the intraparticle model at pH 2 (b), 3 (d) and 4 (f)

The analysis of the kinetic curves shows that the 2,4-D adsorption is very fast, with most of it occurring in the first 5 min and reaching the equilibrium within 30 min of contact. Additionally, the change in pH does not change the kinetic profile neither the adsorption capacity at the equilibrium. As seen in the zeta potential analysis (Fig. 1), at pH 2 the montmorillonite is positively charged (pH_{pzc} between pH 4 and 5), while the most of 2,4-D species are neutral ($pK_a \approx 2.7$). However, as the pH increases to 4, 2,4-D molecules are deprotonated, and the montmorillonite positive charge is decreased. Thus, our result suggests that, in the range of pH evaluated, there should be a compensatory effect on the charge of the species interacting that promotes a non-important change in the magnitude of the electrostatic interactions as the pH increases and that 2,4-D adsorption should be maximized in $pHs \leq 4$.

The parameters of the kinetic models utilized for the pH of 2, 3, and 4 are shown in Table 4, and the fitted models are shown in Fig. 3. From the models utilized to describe the 2,4-D adsorption over time, the pseudo-first-order and the pseudo-second-order models were the best ones with coefficient of determination R^2 higher than 0.99, in which both describe the high initial adsorption. The pseudo-first-order was selected as the model that represents the 2,4-D adsorption by the montmorillonite due to its interpretation that the process is physically rate-controlled, i.e., the process is of physical nature (physisorption) [27, 29]. This result corroborates the isotherm studies.

Table 4 Parameters of the pseudo-first-order, pseudo-second-order and intraparticle models applied to the 2,4-D adsorption on the montmorillonite at pH 2, 3 and 4

Model	Parameter	pH		
		2	3	4
Pseudo-first-order	q_e (mg g ⁻¹)	270.37	267.88	264.74
	K_1 (min ⁻¹)	0.547	0.490	0.670
	R^2	0.994	0.994	0.996
	χ^2	1.391	1.445	0.941
	ARE (%)	1.913	1.750	1.535
	AIC	41.971	42.242	37.872
	Pseudo-second-order	q_e (mg g ⁻¹)	273.43	272.17
K_2 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)		0.009	0.006	0.019
R^2		0.996	0.998	0.996
χ^2		0.994	0.586	0.874
ARE (%)		1.649	1.033	1.431
AIC		38.648	33.285	37.153
Intraparticle		k_{id} (mg g ⁻¹ min ^{-0.5})	1.337	2.151
	C (mg g ⁻¹)	257.265	248.013	258.470
	R^2	0.397	0.789	0.131
	χ^2	1.408	0.654	1.079
	ARE (%)	2.054	1.295	1.631
	AIC	42.021	34.193	39.226

As for the intraparticle model, it did not show good applicability due the poor fit of the experimental data with the lowest value of coefficient of determination R^2 and as the fitted model did not pass through the origin, contradicting the model assumption [32]. Thus, the prediction that the rate-limiting step is an intraparticle diffusion is not applicable.

3.3. Characterization

3.3.1. Adsorption efficiency and N₂ adsorption analysis

As shown by the adsorption studies, the temperature of 25 °C and pH 2 were selected as the best conditions to obtain the highest amount possible of 2,4-D adsorbed on the nanoclay. Also, as there is no saturation on the range of concentration studied, the herbicide concentration and nanoclay utilized was 4000 μmol L⁻¹ and 2 mg mL⁻¹, respectively. The percentage of 2,4-D adsorbed on the nanoclay, AE , was $64.42 \pm 2.66\%$. This percentage means that from the 4000 μmol L⁻¹ initially available in the adsorption medium, approximately 2500 μmol L⁻¹ were adsorbed on the nanoclay with an adsorption capacity of approximately 286.02 mg g⁻¹ (644.18 μmol g⁻¹), i.e., approximately 24.45% of the final mass correspond to 2,4-D.

The specific surface area S_{BET} , the total pore volume and the average pore diameter $4V/S_{BET}$ of the pristine montmorillonite (MMT), the control sample and the nanoclay with 2,4-D adsorbed (MMT + 2,4-D) are shown in Table 5. As seen from the results, the processing conditions of the nanoclay does not induce any significant changes in its structure, since none significant change was observed in the S_{BET} value. However, the treatment of the sample causes the elimination of some mesopores, reducing the total pore volume and the average pore diameter, which suggests a possible change in the hydrocarbonic conformation of the ammonium salt. On the other hand, the 2,4-D adsorption causes a reduction of S_{BET} , which probably means that the 2,4-D molecules begin to occupy the materials pores, making them inaccessible to the nitrogen molecules during the N₂ adsorption analysis. This is corroborated by the amount of total pore volume and average pore diameter that are reduced with the adsorption, meaning that almost all pores were filled and that only microporous not accessed by 2,4-D are left.

Table 5 Structure characteristics of the samples obtained from N₂ adsorption

Sample	Specific surface area S_{BET} (m ² g ⁻¹)	Total pore volume (cm ³ g ⁻¹)	Average pore diameter $4V/S_{BET}$ (nm)
Pristine MMT	1.2282	0.0114	37.0782
Control MMT	1.2331	0.0066	21.3241
MMT + 2,4-D	0.6894	0.0003	1.6681

3.3.2. Structural analysis

The XRD patterns of the pristine montmorillonite, control sample and nanoclay with 2,4-D adsorbed are shown in Fig. 4. As seen from the XRD patterns, the position of the (001) diffraction plane shifts from 5.12 to 5.22°, when the montmorillonite is submitted to the process conditions and to the obtaining method, that is related to a small decrease in the basal spacing of the nanoclay (from 17.25 to 16.92 Å). This decrease is probably related to a change in the quaternary ammonium salt conformation on the interlayer space. As for the sample with 2,4-D adsorbed, the position of the (001) diffraction plane shifted from 5.12 to 5.60°, which means that the basal spacing of the nanoclay is reduced from 17.25 to 15.77 Å. This shift and the noticeable decrease in the peak intensity is related to a partial exfoliation of the clay structure probably due to the high concentration of 2,4-D adsorbed [47, 48].

The FTIR spectra of the pristine montmorillonite, control sample, nanoclay with 2,4-D adsorbed and pure 2,4-D are shown in Fig. 5a and 5b. The montmorillonite spectrum presents the characteristics bands at 1047 cm⁻¹ (Si–O stretching), 625 cm⁻¹ (Coupled Al–O and Si–O out of plane vibrations), 522 cm⁻¹ (Al–O–Si deformation) and 465 cm⁻¹ (Si–O–Fe deformation) [49]. The organically modification (introduction of the quaternary ammonium salt) of the montmorillonite is also visible on the FTIR spectrum (Fig. 5a) with the vibration bands at 2926

cm^{-1} (asymmetric CH_3 stretching) and 2855 cm^{-1} (symmetric CH_2 stretching) [50]. From the comparison between pristine and control montmorillonite samples, no significant change is observed in the spectra, proving that the process conditions and the obtaining method did not induce any significant changes in the material structure.

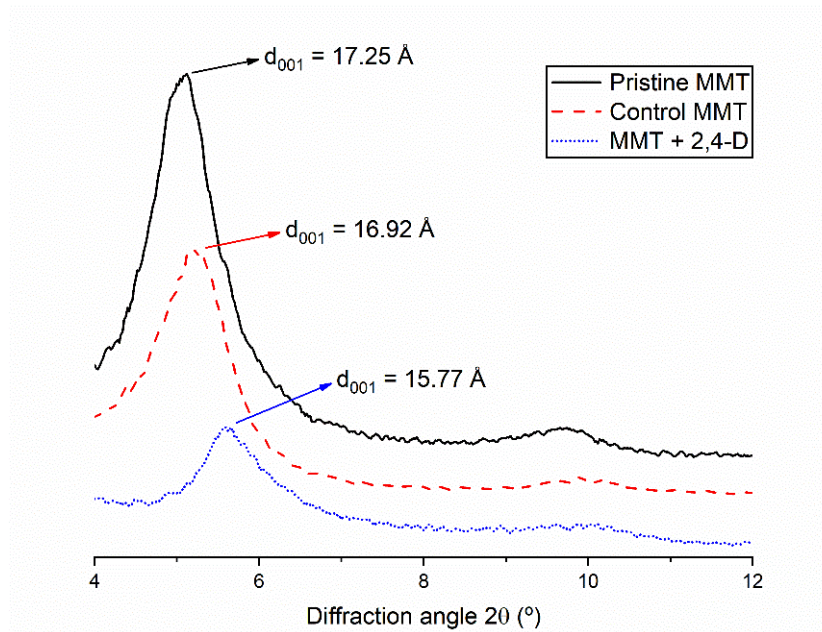


Fig. 4 XRD patterns of the samples

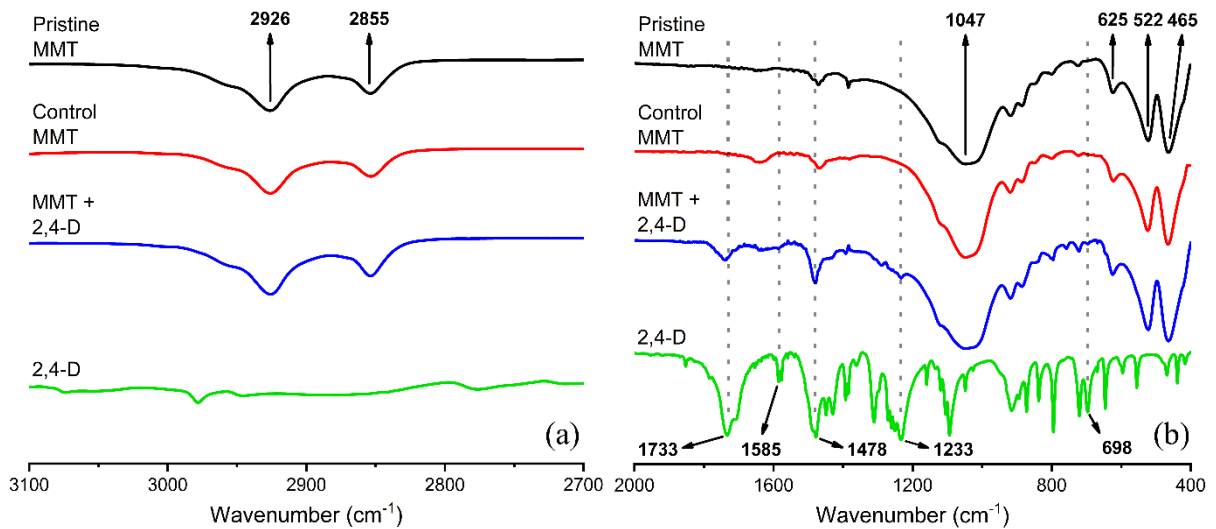


Fig. 5 FTIR spectra of the samples

For the nanoclay with 2,4-D adsorbed, the FTIR spectra shows that the adsorption process did not modify the characteristics bands of the montmorillonite. The adsorption process is proven with the appearance of new vibration bands or strengthen of already existed ones, that are characteristics to the 2,4-D sample. The characteristics bands of the herbicide are 1733 cm^{-1} (C=O stretching), 1585 cm^{-1} and 1478 cm^{-1} (C=C vibrations of the aromatic ring), 1233 cm^{-1} (coupled C–O and O–H stretching) and 698 cm^{-1} (C–Cl stretching) [11, 51, 52]. As there was not displacement in the position of the 2,4-D characteristic bands on the 2,4-D + MMT spectra, it is suggested that there was not formation of covalent bonds between the 2,4-D and the nanoclay surface, corroborating the adsorption isotherms and kinetics studies that a physisorption occurs.

3.4. Release study

To evaluate the release mechanism of 2,4-D adsorbed on the nanoclay, approximately 550 mg of sample, that contains approximately 135.75 mg of 2,4-D, was dispersed in 100 mL of aqueous solution of ethanol (3% v/v), i.e., the herbicide concentration to be released was approximately $600\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$. To stimulate the release, the solution pH was adjusted to 6 with KOH solution. As it was seen from the zeta potential characterization, in pH 6 the superficial charges of the montmorillonite and the 2,4-D are negative, and repulsion between the materials is expected, favoring the release. The 2,4-D release profile in pH 6 is shown in Fig. 6.

From the release profile data, it is possible to visualize a 2,4-D high burst release on the medium, with $63.57 \pm 1.46\%$ of the herbicide being released in first 5 min of contact, following by a slow release with $77.87 \pm 1.79\%$ after 2 days (2880 min) of experiment. The high burst release is probably due to the pH adjustment, that provides opposite charges to the nanoclay and 2,4-D, combined to the high adsorption capacity of the nanoclay, making the 2,4-D to have

a more favorable interaction with the solvent than that with the montmorillonite, releasing the high quantity of weaker bonded 2,4-D molecules from the hydrophobic region.

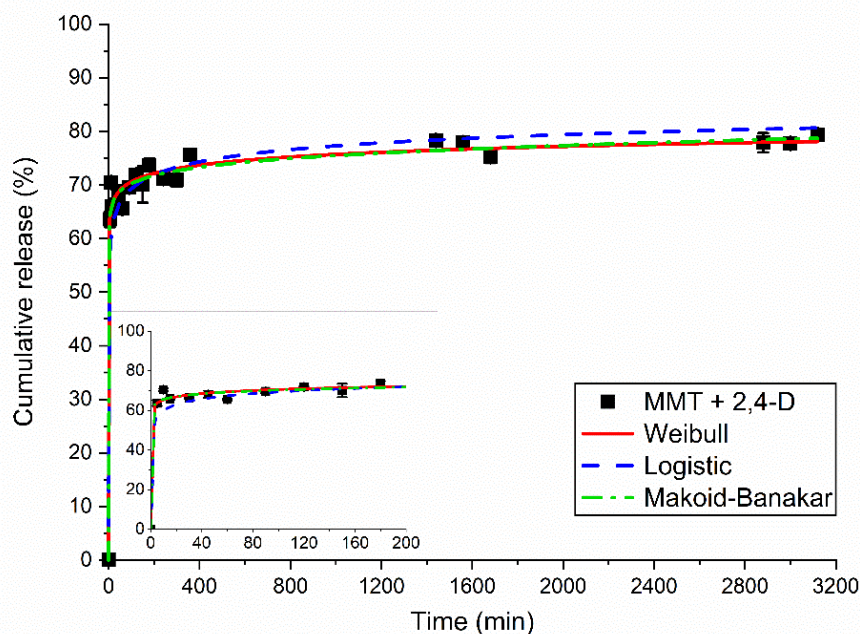


Fig. 6 Release profile data of 2,4-D adsorbed on the montmorillonite at pH 2 and 25 °C fitted to the Weibull, Logistic and Makoid-Banakar models. Inset: Magnification of the curve for smaller time intervals

The release profile obtained in this study, i.e., a high burst followed by a slow release, is similar to those previously reported in the literature that used 2,4-D as adsorbate and clay materials as adsorbents (layered double hydroxides (LDH), also called anionic clays, and others organically modified clay, for instance [53–55]), that were aimed to be applied as herbicide controlled release formulations. Despite the similarity, the release studies performed by Ragavan et al. (2006), Bashi et al. (2016), and Hermosín et al. (2006) reached equilibrium in approximately 100 to 1440 min (1 day), while in this work the equilibrium was not reached in the time range studied. According to the release models applied to our data (Weibull, Logistic and Makoid-Banakar), shown in Fig. 6, the equilibrium is still far to be reached.

The parameters of the release models utilized are shown in Table 6, and the fitted models are plotted in Fig. 6. The Makoid-Banakar model best described the release profile with higher coefficient of determination R^2 (> 0.98) and lower values of Chi-square χ^2 , ARE and AIC . The models of Zero-order, First-order, Higuchi, Hixson-Crowell and Korsmeyer-Peppas were also applied to the release profile but did not fit the data properly ($R^2 < 0.70$).

Table 6 Parameters of the Weibull, Logistic and Makoid-Banakar models applied to the 2,4-D release profile

Model	Parameter	2,4-D release
Weibull	a	1.091
	b	0.063
	T_l (min)	3.369×10^{-9}
	R^2	0.987
	χ^2	1.019
	ARE (%)	2.088
	AIC	32.542
Logistic	a	-0.013
	b	0.190
	R^2	0.958
	χ^2	3.591
	ARE (%)	3.600
	AIC	51.733
Makoid-Banakar	k_{MB}	0.614
	n	0.029
	k	-4.146×10^{-6}
	R^2	0.988
	χ^2	0.957
	ARE (%)	2.117
	AIC	31.402

4. Conclusions

The results showed the high 2,4-D adsorption capacity of the organically modified montmorillonite. The adsorption studies showed that in the concentration range utilized, the equilibrium was reached in 30 min, being that, in the concentration range evaluated (500 – 4000 $\mu\text{mol L}^{-1}$), no adsorption saturation was observed. The best fitted models were the Freundlich and the pseudo-first-order for the isotherm and kinetic studies, respectively. The determination of the thermodynamic parameters of adsorption and the kinetic studies indicated that the adsorption mechanism probably involved physisorption. The characterizations analyses showed that the high concentration of 2,4-D adsorbed caused a partial exfoliation of the montmorillonite structure. The release profile of the 2,4-D adsorbed showed a high initial burst release followed by a slow one. These results indicated the usability of the organically modified montmorillonite nanoclays as 2,4-D adsorbents, expanding its range of applications in controlled release systems to be applied as herbicide or phytohormone, or even in water treatment systems.

Acknowledgement

The authors are grateful to the Universidade Federal de Lavras (UFLA), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), MCTI-SisNano, FINEP, Nanotechnology National Laboratory for Agriculture, EMBRAPA Instrumentação, and the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) for the financial support.

Funding

This study was funded by Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG – Grant Number: APQ-01505-15, APQ-00906-17) and Conselho Nacional de

Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq – Grant Number: 402287/2013-4, 302044/2015-9, 403357/2016-0, 302469/2018-4).

Conflict of Interest

The authors declare that they have no conflict of interest.

References

1. Huang W, Chen J, He F, Tang J, Li D, Zhu Y, Zhang Y (2015) Effective phosphate adsorption by Zr/Al-pillared montmorillonite: insight into equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Appl Clay Sci* 104:252–260 . doi: 10.1016/j.clay.2014.12.002
2. Magaña SM, Quintana P, Aguilar DH, Toledo JA, Ángeles-Chávez C, Cortés MA, León L, Freile-Pelegrín Y, López T, Sánchez RMT (2008) Antibacterial activity of montmorillonites modified with silver. *J Mol Catal A Chem* 281:192–199 . doi: 10.1016/j.molcata.2007.10.024
3. Kotal M, Bhowmick AK (2015) Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges. *Prog Polym Sci* 51:127–187 . doi: sh
4. Dähn R, Scheidegger AM, Manceau A, Schlegel ML, Baeyens B, Bradbury MH, Chateigner D (2003) Structural evidence for the sorption of Ni(II) atoms on the edges of montmorillonite clay minerals: a polarized X-ray absorption fine structure study. *Geochim Cosmochim Acta* 67:1–15 . doi: 10.1016/S0016-7037(02)01005-0
5. de Paiva LB, Morales AR, Valenzuela Díaz FR (2008) Organoclays: Properties, preparation and applications. *Appl Clay Sci* 42:8–24 . doi: 10.1016/j.clay.2008.02.006
6. Wang L, Wang A (2008) Adsorption properties of Congo Red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite. *J Hazard Mater* 160:173–180 . doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.02.104

7. Aguzzi C, Cerezo P, Viseras C, Caramella C (2007) Use of clays as drug delivery systems: Possibilities and limitations. *Appl Clay Sci* 36:22–36 . doi: 10.1016/j.clay.2006.06.015
8. Rytwo G, Ben Moshe S (2017) Evaporation of allyl isothiocyanate from clay minerals and organoclays. *Appl Clay Sci* 137:30–32 . doi: 10.1016/j.clay.2016.12.007
9. Tejada M, Morillo E, Gómez I, Madrid F, Undabeytia T (2017) Effect of controlled release formulations of diuron and alachlor herbicides on the biochemical activity of agricultural soils. *J Hazard Mater* 322:334–347 . doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.10.002
10. Tchoumene R, Kenne Dedzo G, Ngameni E (2018) Preparation of Methyl Viologen-Kaolinite Intercalation Compound: Controlled Release and Electrochemical Applications. *ACS Appl Mater Interfaces* 10:34534–34542 . doi: 10.1021/acsami.8b13953
11. Bartczak P, Żółtowska S, Norman M, Kłapiszewski Ł, Zdarta J, Komosa A, Kitowski I, Ciesielczyk F, Jesionowski T (2016) Saw-sedge *Cladium mariscus* as a functional low-cost adsorbent for effective removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous systems. *Adsorption* 22:517–529 . doi: 10.1007/s10450-015-9708-2
12. Bhardwaj D, Sharma P, Sharma M, Tomar R (2014) Surfactant modified tectosilicates and phyllosilicates for 2,4-D removal and slow release formulation. *RSC Adv* 4:4504–4514 . doi: 10.1039/C3RA44121K
13. Grover R, Maybank J, Yoshida K (1972) Droplet and vapor drift from butyl butyl ester and dimethylamine salt of 2,4-D. *Weed Sci* 20:320–324
14. Islam F, Wang J, Farooq MA, Khan MSS, Xu L, Zhu J, Zhao M, Muños S, Li QX, Zhou W (2018) Potential impact of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on

- human and ecosystems. *Environ Int* 111:332–351 . doi: 10.1016/j.envint.2017.10.020
15. Weber JB, Perry PW, Upchurch RP (1965) The Influence of Temperature and Time on the Adsorption of Paraquat, Diquat, 2,4-D and Prometone by Clays, Charcoal, and an Anion-Exchange Resin¹. *Soil Sci Soc Am J* 29:678 . doi: 10.2136/sssaj1965.03615995002900060026x
 16. Haque R, Lindstrom FT, Freed VH, Sexton R (1968) Kinetic study of the sorption of 2,4-D on some clays. *Environ Sci Technol* 2:207–211 . doi: 10.1021/es60015a002
 17. Ogram A V., Jessup RE, Ou LT, Rao PSC (1985) Effects of sorption on biological degradation rates of (2,4-dichlorophenoxy)acetic acid in soils. *Appl Environ Microbiol* 49:582–587
 18. Celis R, Hermosín MC, Carrizosa MJ, Cornejo J (2002) Inorganic and Organic Clays as Carriers for Controlled Release of the Herbicide Hexazinone. *J Agric Food Chem* 50:2324–2330 . doi: 10.1021/jf011360o
 19. Yukselen Y, Kaya A (2003) Zeta potential of kaolinite in the presence of alkali, alkaline earth and hydrolyzable metal ions. *Water Air Soil Pollut* 145:155–168 . doi: 10.1023/A:1023684213383
 20. Langmuir I (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J Am Chem Soc* 40:1361–1403 . doi: 10.1021/ja02242a004
 21. Hameed BH, Tan IAW, Ahmad AL (2008) Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. *Chem Eng J* 144:235–244 . doi: 10.1016/j.cej.2008.01.028
 22. Freundlich H (1907) Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift für Phys Chemie* 57U:385–470 . doi: 10.1515/zpch-1907-5723

23. Ma Y, Lv L, Guo Y, Fu Y, Shao Q, Wu T, Guo S, Sun K, Guo X, Wujcik EK, Guo Z (2017) Porous lignin based poly (acrylic acid)/organo-montmorillonite nanocomposites: Swelling behaviors and rapid removal of Pb (II) ions. *Polymer (Guildf)* 128:12–23 . doi: 10.1016/j.polymer.2017.09.009
24. Bouabidi ZB, El-Naas MH, Cortes D, McKay G (2018) Steel-Making dust as a potential adsorbent for the removal of lead (II) from an aqueous solution. *Chem Eng J* 334:837–844 . doi: 10.1016/j.cej.2017.10.073
25. Dubinin MM, Radushkevich LV (1947) Equation of the characteristic curve of the activated charcoal. *Proc Natl Acad Sci USSR, Phys Chem Sect* 55:331–333
26. Limousin G, Gaudet JP, Charlet L, Szenknect S, Barthès V, Krimissa M (2007) Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Appl Geochemistry* 22:249–275 . doi: 10.1016/j.apgeochem.2006.09.010
27. Lagergren S (1898) Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. *K Sven vetenskapsakademiens Handl* 24:1–39
28. Ho YS, McKay G (1999) Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem* 34:451–465 . doi: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5
29. Maneerung T, Liew J, Dai Y, Kawi S, Chong C, Wang C-H (2016) Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies. *Bioresour Technol* 200:350–359 . doi: 10.1016/j.biortech.2015.10.047
30. Weber WJ, Morris JC (1963) Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *J Sanit Eng Div* 89:31–60
31. Kavitha D, Namasivayam C (2007) Experimental and kinetic studies on methylene

- blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresour Technol* 98:14–21 . doi:
10.1016/j.biortech.2005.12.008
32. Djebbi MA, Boubakri S, Bouaziz Z, Elayachi MS, Namour P, Jaffrezic-Renault N, Ben Haj Amara A (2018) Extended-release of chlorpromazine intercalated into montmorillonite clays. *Microporous Mesoporous Mater* 267:43–52 . doi:
10.1016/j.micromeso.2018.03.017
33. Dash S, Murthy PN, Nath L, Chowdhury P (2010) Kinetic modeling on drug release from controlled drug delivery systems. *Acta Pol Pharm* 67:217–223
34. Langenbucher F (1972) Linearization of dissolution rate curves by the Weibull distribution. *J Pharm Pharmacol* 24:979–981 . doi: 10.1111/j.2042-7158.1972.tb08930.x
35. Sathe PM, Tsong Y, Shah VP (1996) In-vitro dissolution profile comparison: Statistics and analysis, model dependent approach. *Pharm Res* 13:1799–1803 . doi:
10.1023/A:1016020822093
36. Karami Z, Sadighian S, Rostamizadeh K, Parsa M, Rezaee S (2016) Naproxen conjugated mPEG–PCL micelles for dual triggered drug delivery. *Mater Sci Eng C* 61:665–673 . doi: 10.1016/j.msec.2015.12.067
37. Dotto GL, Costa JAV, Pinto LAA (2013) Kinetic studies on the biosorption of phenol by nanoparticles from *Spirulina* sp. LEB 18. *J Environ Chem Eng* 1:1137–1143 . doi:
10.1016/j.jece.2013.08.029
38. Zhou Q, Deng S, Yu Q, Zhang Q, Yu G, Huang J, He H (2010) Sorption of perfluorooctane sulfonate on organo-montmorillonites. *Chemosphere* 78:688–694 . doi:
10.1016/j.chemosphere.2009.12.005

39. Giles CH, Smith D, Huitson A (1974) A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *J Colloid Interface Sci* 47:755–765 . doi: 10.1016/0021-9797(74)90252-5
40. Acevedo S, Ranaudo MA, Escobar G, Gutiérrez L, Ortega P (1995) Adsorption of asphaltenes and resins on organic and inorganic substrates and their correlation with precipitation problems in production well tubing. *Fuel* 74:595–598 . doi: 10.1016/0016-2361(95)98363-J
41. Inyinbor AA, Adekola FA, Olatunji GA (2016) Kinetics, isotherms and thermodynamic modeling of liquid phase adsorption of Rhodamine B dye onto *Raphia hookeri* fruit epicarp. *Water Resour Ind* 15:14–27 . doi: 10.1016/j.wri.2016.06.001
42. Aktas D, Dizge N, Cengiz Yatmaz H, Caliskan Y, Ozay Y, Caputcu A (2017) The adsorption and Fenton behavior of iron rich Terra Rosa soil for removal of aqueous anthraquinone dye solutions: kinetic and thermodynamic studies. *Water Sci Technol* 76:3114–3125 . doi: 10.2166/wst.2017.468
43. Bekçi Z, Seki Y, Yurdakoç MK (2006) Equilibrium studies for trimethoprim adsorption on montmorillonite KSF. *J Hazard Mater* 133:233–242 . doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.10.029
44. Hu C, Zhu P, Cai M, Hu H, Fu Q (2017) Comparative adsorption of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) on chitosan saturated montmorillonite: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *Appl Clay Sci* 143:320–326 . doi: 10.1016/j.clay.2017.04.005
45. Pukcothanung Y, Siritanon T, Rangriwatananon K (2018) The efficiency of zeolite Y and surfactant-modified zeolite Y for removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 1,1"-dimethyl-4,4"-bipyridinium ion. *Microporous Mesoporous Mater* 258:131–140 . doi: 10.1016/j.micromeso.2017.08.035

46. Xi Y, Mallavarapu M, Naidu R (2010) Adsorption of the herbicide 2,4-D on organo-palygorskite. *Appl Clay Sci* 49:255–261 . doi: 10.1016/j.clay.2010.05.015
47. Kaur M, Datta M (2014) Diclofenac Sodium Adsorption onto Montmorillonite: Adsorption Equilibrium Studies and Drug Release Kinetics. *Adsorpt Sci Technol* 32:365–387 . doi: 10.1260/0263-6174.32.5.365
48. Kaşgöz H, Durmuş A, Kaşgöz A (2008) Enhanced swelling and adsorption properties of AAm-AMPSNa/clay hydrogel nanocomposites for heavy metal ion removal. *Polym Adv Technol* 19:213–220 . doi: 10.1002/pat.999
49. Li S-Z, Wu P-X (2010) Characterization of sodium dodecyl sulfate modified iron pillared montmorillonite and its application for the removal of aqueous Cu(II) and Co(II). *J Hazard Mater* 173:62–70 . doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.08.047
50. Belver C, Aranda P, Martín-Luengo MA, Ruiz-Hitzky E (2012) New silica/alumina–clay heterostructures: Properties as acid catalysts. *Microporous Mesoporous Mater* 147:157–166 . doi: 10.1016/j.micromeso.2011.05.037
51. Trivedi NS, Kharkar RA, Mandavgane SA (2016) 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid adsorption on adsorbent prepared from groundnut shell: Effect of preparation conditions on equilibrium adsorption capacity. *Arab J Chem*. doi: 10.1016/j.arabjc.2016.07.022
52. Pérez-Martínez JI, Ginés JM, Morillo E, Rodríguez MLG, Moyano JR (2000) 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid/ Partially Methylated- β -Cyclodextrin Inclusion Complexes. *Environ Technol* 21:209–216 . doi: 10.1080/09593330.2000.9618902
53. Ragavan A, Khan AI, O'Hare D (2006) Intercalation and controlled release of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using rhombohedral $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot x\text{H}_2\text{O}$. *J Phys Chem*

Solids 67:983–986 . doi: 10.1016/j.jpics.2006.01.076

54. Bashi AM, Hussein MZ, Zainal Z, Rahmani M, Tichit D (2016) Simultaneous intercalation and release of 2,4-dichloro- and 4-chloro-phenoxy acetates into Zn/Al layered double hydroxide. Arab J Chem 9:S1457–S1463 . doi: 10.1016/j.arabjc.2012.03.015
55. Hermosín MC, Celis R, Facenda G, Carrizosa MJ, Ortega-Calvo JJ, Cornejo J (2006) Bioavailability of the herbicide 2,4-D formulated with organoclays. Soil Biol Biochem 38:2117–2124 . doi: 10.1016/j.soilbio.2006.01.032