

# Obținerea și caracterizarea de noi materiale hibride de tip hidroxizi dubli lamelari intercalați cu 4,6-dinitro-o-crezol

MIHAELA FRUNZĂ\*, GABRIELA LISA, MARCEL IONEL POPA

Universitatea Tehnică Iași, Facultatea Inginerie Chimică, B-dul Mangeron, Nr. 71, 700050, Iași România

*The paper presents the tailoring synthesis and physico-chemical characterization of layered double hydroxides (LDH) intercalated with 4,6-dinitro-o-cresol (DNOC) by coprecipitation method. The X-ray diffraction (DRX), Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric (TG-DTG) analysis point out the presence of the organic compound in the network structure of the synthesized materials. Considering together the pesticide activity of 4,6-dinitro-o-cresol and the biocompatibility of the layered double hydroxides the new synthesized materials could open interesting perspectives for obtaining more environmentally friendly insecticides.*

**Keywords:** layered double hydroxides, 4,6-dinitro-o-cresol, hybrid materials, friendly insecticides

Utilizarea pesticidelor a cunoscut în ultima perioadă de timp o creștere însemnată, efectele lor asupra mediului înconjurător și asupra sănătății populației devenind o problemă majoră. Reducerea cantității de pesticid administrată se poate efectua prin realizarea de sisteme matrice anorganică/organică și principiul bioactiv. Aceste sisteme pot măări stabilitatea la degradarea fotochimică a pesticidului și implicit la reducerea cantității de substanță activă necesară atingerii scopului urmărit [1-2].

Capacitatea de adsorbție sau de reacție a hidroxizilor dubli lamelari (LDH) cu substanțele organice, urîndu-se cu care sunt modificate proprietățile coloidale specifice le fac cele mai potrivite materiale pentru obținerea unor noi sisteme ce conțin pesticide în compoziție.

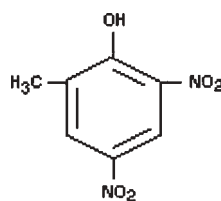
Prin metode diferite de sinteză se pot obține o gamă diversă de hidroxizi dubli lamelari, compuși anorganici cu structură ordonată, caracterizați prin interesante proprietăți mesoporoase și suprafețe specifice mari de ordinul sutelor de metri pătrați pe gram [3].

Structura stratificată a hidroxizilor dubli lamelari face de asemenea posibilă introducerea între straturi de anioni organici sau anorganici de dimensiuni mari de tip medicament, polimer, enzime, pesticide, etc [4-8]. În acest mod straturile lor pot fi distanțate dînd naștere la nanostructuri hibride anorganice – organice de tip nanocomposite.

Intercalarea pesticidelor în LDH conduce la scăderea vitezei reacției de fotodegradare și a capacității de volatilizare a substanței active. În acest mod se reduce doza necesară obținerii efectelor dorite, cu implicații asupra acumulării de substanțe dăunătoare în sol sau în apele de suprafață [9]. Intercalarea pesticidelor în LDH este un prim pas în obținerea unor pesticide mai puțin agresive pentru mediul înconjurător. În literatură este raportată obținerea unor materiale hibride, hidroxizi dubli lamelari-pesticide [10-13].

În lucrare prezentăm intercalarea 4,6-dinitro-o-cresol (DNOC) prin metoda coprecipitării în structuri dubli lamelare.

DNOC (schema 1) este un erbicid selectiv utilizat în protecția culturilor de grâu, fructe (are și acțiune insectică, acarică cu efect secundar fungicidic); fiind singurul produs sintetic comercial întîlnit, care se



Schema 1. Structura chimică a DNOC

administrează împreună cu săruri alcaline, amoniac sau amine [14].

## Partea experimentală

### Materiale și metode

Reactivii, incluzând  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}$  și 4,6-dinitro-o-cresol au fost achiziționate de la firma Aldrich și folosite fără purificări ulterioare. Difracția de raze X (XRD) s-a realizat cu ajutorul difractometrului Brunker AXS D8 utilizând radiații  $\alpha$  de  $\text{CuK}$  ( $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ ) la 40 KV și 35 mA între  $4^\circ$  și  $70^\circ\text{C}$  ( $2\theta$ ) cu monocromator secundar de grafit. Spectrele FTIR s-au trasat cu spectrofotometrul Bomem MB 104, probele au fost pastilate în bromura de potasiu (KBr). Analiza termică s-a efectuat la un derivatograf de tip Netzsch TG 209C, în atmosferă de aer, cu o viteză de încălzire de  $10\text{K/min}$  și masa probei  $4 \div 6 \text{ mg}$ . S-au păstrat parametrii operaționali constanți pentru toate probele în vederea obținerii unor date comparabile.

### Obținerea precursorului $\text{MgAlLDH}$

100 mL soluție apoasă obținută din 0,03 mol  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  și 0,01 mol  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  împreună cu o soluție apoasă de hidroxid de sodiu ( $\text{NaOH}$ ) 1M, au fost adăugate la debit constant. pH-ul soluției a fost menținut constant la valoarea de 9,5, prin controlul debitului soluției de  $\text{NaOH}$  cu ajutorul titrimetrului automat TitraLab 870. Sinteza se realizează în atmosferă inertă de azot și amestecul de reacție este agitat puternic. Rezultă un precipitat alb care este lăsat la maturat la 338 K timp de 24 h sub agitare. După maturare, precipitatul obținut este separat prin centrifugare și spălat cu apă decarbonată apoi uscat sub vacuum la  $40^\circ\text{C}$ .

### Obținerea compusului $\text{MgAlLDH\_DNOC}$

100 mL soluție apoasă ce conține 0,03 mol  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  și 0,01 mol  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  a fost adăugată împreună cu o soluție apoasă din 0,01 mol de 4,6-dinitro-

\* Tel.: (+40) 0232 27868

**Tabelul 1**  
VALORILE PARAMETRILOR CELULARI <sup>a</sup> I AI DISTANTELOR INTERLAMELARE

| Compus       | d <sub>003</sub> (Å) | c=3 d <sub>003</sub> (Å) | a= 2 d <sub>110</sub> (Å) | Dimensiunea stratului interlamelar (Å) |
|--------------|----------------------|--------------------------|---------------------------|----------------------------------------|
| MgAILDH      | 7,60                 | 22,80                    | 3,04                      | 2,80                                   |
| MgAILDH_DNOC | 12,99                | 38,97                    | 3,03                      | 8,19                                   |

o-cresol, prin picurare, iar pH-ul este menținut la valoarea 10, prin adăugarea continuă de NaOH 1M, utilizând titrimetrul automat TitrLab 870. Proba a fost lăsată la maturat pentru 24 h. Precipitatul obținut este separat prin centrifugare și spălat cu apă decarbonată apoi uscat sub vacuum la 30°C.

## Rezultate și discuții

### Difracția de raze X

Analiza DRX este o metoda de bază în investigarea structurii solidelor cristaline, evidențiind formarea de structuri ordonate. Analiza difractogramelor arată faptul că după fiecare sinteză s-au obținut structuri specifice hidroxizilor dubli lamelari cu faze cristaline. Reflecțiile de bază corespund ordonării succesive a straturilor și pot fi utilizate în determinarea distanței de bază c' care reprezintă grosimea unui strat de brucit și a unui strat interlamelar. Parametrul c este un multiplu de c' și depinde de secvența de aranjare a straturilor.

Valoarea picului de reflecție a planului (003) înregistrat la valori mici ale unghiului de difracție 2θ este de 7,60Å pentru MgAILDH (fig. 1a) iar spectrul este similar cu cele raportate în literatură pentru astfel de materiale [13]. Spectrul rezultat din difracția de raze X pentru compusul intercalat (fig. 1b) arată o deplasare a liniei de bază la 12,9 Å datorită prezenței moleculelor de pesticid între straturile acestuia.

Pentru compuși obținuți, reflecțiile pot fi indexate ca aparținând unei unități structurale hexagonale, cu o simetrie romboedrică *R3m*, simetrie folosită în mod frecvent pentru descrierea structurii hidroxizilor dubli lamelari. Valorile parametrilor celulei și ai distanțelor interlamelare sunt prezentate în tabelul 1.

Valoarea spațiului bazal este dată de suma dintre grosimea stratului, care este de 4,80Å și spațiul interlamelar ocupat de anionii de DNOC.

### Analiza FTIR

Intercalarea anionilor de DNOC în structura hidroxizilor dubli lamelari este confirmată și prin spectroscopia FTIR (fig. 2). Spectrele FTIR ale precursorului și ale produsului intercalat conțin benzi caracteristice hidroxizilor dubli lamelari și DNOC.

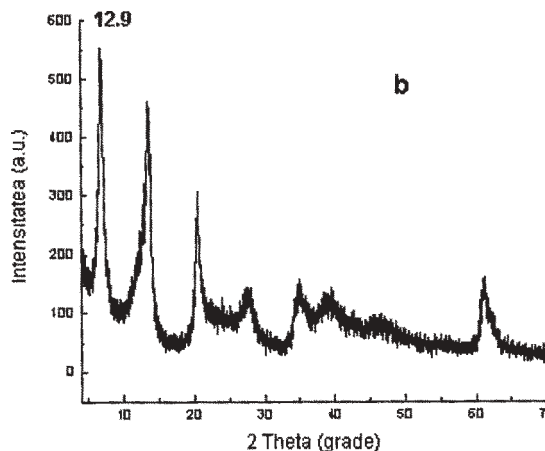
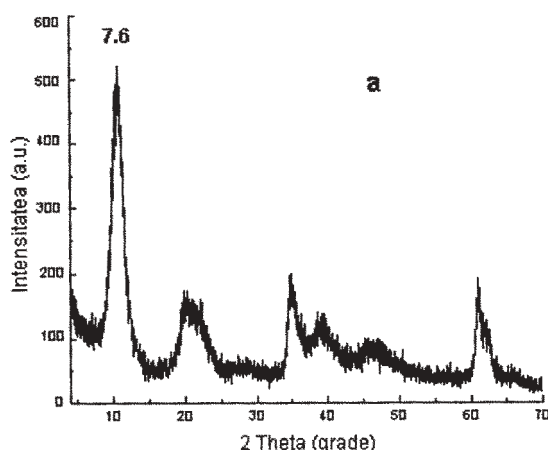


Fig.1. Spectrul DRX pentru a) MgAILDH, b) MgAILDH\_DNOC

Spectrul FTIR pentru MgAILDH este prezentat în figura 2a, o banda de absorbție puternică în regiunea 3600-3200 cm<sup>-1</sup>, centrată la 3400 cm<sup>-1</sup> corespunde vibrațiilor de valență a grupelor OH din moleculele de apă prezente în structura LDH sau adsorbite fizic. Banda de absorbție prezentă la 1626 cm<sup>-1</sup> este datorată vibrației ν(H-O-H). Benzile înregistrate în regiunea frecvențelor joase ale spectrelor sunt atribuite vibrațiilor legăturilor M-O, pentru domeniu 850-600 cm<sup>-1</sup> și legăturilor O-M-O în jurul frecvenței de 400 cm<sup>-1</sup>. Apariția unei benzi puternice la 1381 cm<sup>-1</sup> este data de vibrația ν<sub>3</sub> a anionului nitrat din MgAILDH.

Benzile specifice ionului de DNOC sunt prezentate în figura 2b. Vibrațiile legăturii C = C din nucleul aromatic apar la 1450 cm<sup>-1</sup>. Benzile observate la 1338 cm<sup>-1</sup> corespund vibrațiilor simetrice ale legăturii N-O din gruparea NO<sub>2</sub> și la 1546 cm<sup>-1</sup> vibrațiilor asimetrice ale legăturii N-O din gruparea NO<sub>2</sub>. Benzile care apar la frecvențe de 798 și 830 cm<sup>-1</sup> pot fi atribuite vibrațiilor C-H ale nucleului benzenic. Spectrul FTIR al probei cu DNOC intercalat, este prezentat în figura 2c și în comparație cu compuși simpli, conține benzi comune specifice hidroxizilor dubli lamelari și DNOC.

### Analiza termogravimetrică

Termogramele înregistrate în condițiile menționate în partea experimentală pentru probele MgAILDH și MgAILDH\_DNOC (fig. 3), redau curbele TG și DTG și indică existența uneia sau a mai multor etape de degradare, funcție de structura chimică. Caracteristicile termogravimetrice sunt prezentate în tabelul 2.

Din curbele TG și DTG (fig. 3a) și caracteristicile termogravimetrice prezentate în tabelul 1 pentru MgAILDH, se observă că are loc o reducere inițială de masă (14,69%) între temperatura camerei și 200°C datorită pierderii apei adsorbite fizic și a apei existente între straturile lamelare.

A doua etapa de pierdere de masă (32,93%) are loc între 200 și 400°C și este datorată dehidroxilării straturilor anorganice, concomitent cu reducerea nitraților și nitriților. Peste temperaturi mai mari de 600 °C are loc distrugerea structurii lamelare și apariția de faze noi în sistem (oxizi mici).

Dacă analizăm rezultatele obținute pentru MgAILDH cu cele corespunzătoare probei intercalate cu DNOC se constată o modificare a mecanismului de degradare.

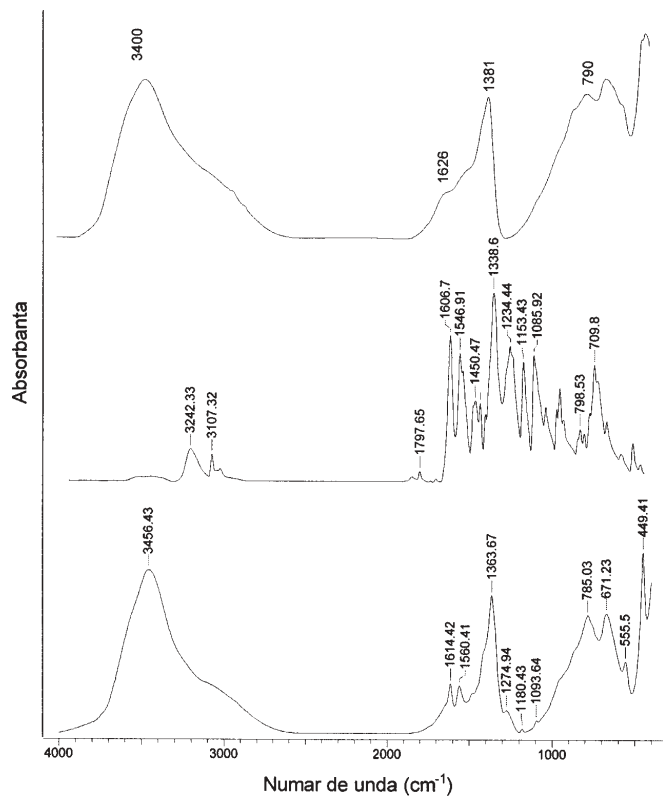


Fig.2. Spectrul FTIR pentru: a) MgAILDH, b) DNOC, c) MgAILDH\_DNOC

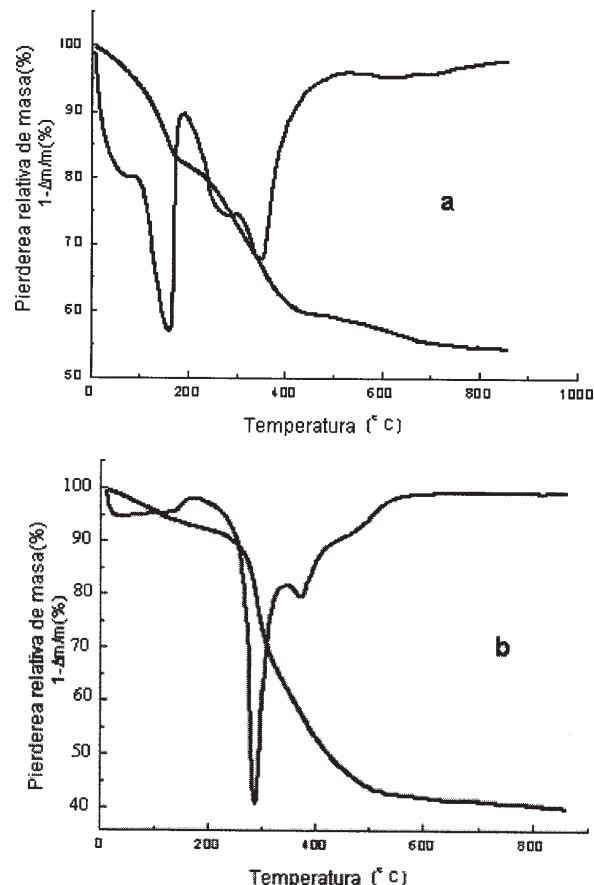


Fig. 3. Curbele TG și DTG pentru: a) MgAILDH, b) MgAILDH\_DNOC

| Proba        | Etapă | T <sub>i</sub> (°C) | T <sub>M</sub> (°C) | T <sub>f</sub> (°C) | W(%)  | Reziduu |
|--------------|-------|---------------------|---------------------|---------------------|-------|---------|
| MgAILDH      | I     | 50                  | 196                 | 261                 | 14.69 | 52.38   |
|              | II    | 261                 | 383                 | 542                 | 32.93 |         |
| MgAILDH_DNOC | I     | 50                  | 96                  | 160                 | 10.59 | 44.00   |
|              | II    | 160                 | 218                 | 228                 | 9.45  |         |
|              | III   | 228                 | 399                 | 600                 | 35.96 |         |

(T<sub>i</sub> – temperatura inițială la care începe degradarea; T<sub>M</sub> – temperatura corespunzătoare vitezei maxime de degradare; T<sub>f</sub> – temperatura finală și W – pierdere procentuală de masă)

Intercalarea DNOC reduce procentul de apă adsorbită fizic și cea existentă în straturile lamelare. Procesul de degradare termică a MgAILDH\_DNOC se realizează în trei etape, cea mai însemnată pierdere de masă la temperaturi mai mari de 220°C.

Cantitatea de probă degradată ce rămâne ca reziduu în cazul probei ce conține DNOC este mai mică cu aproximativ 10% decât în cazul precursorului MgAILDH, datorată prezenței pesticidului în structura lamelară a hidroxizilor dubli lamelari.

## Concluzii

S-a sintetizat un nou compus ce conține pesticidul DNOC intercalat în hidroxizi dubli lamelari prin metoda coprecipitării, cu scopul obținerii de pesticide mai puțin poluante pentru mediu înconjurător. Compușii obținuți au fost caracterizați prin metode fizico-chimice: difracția de raze X (DRX), spectroscopia FTIR și analiza termogravimetrică (TG-DTG). Rezultatele analizelor confirmă structura chimică a ioului produs precum și intercalarea pesticidului DNOC în structura lamelară a hidrotalcipilor. Studiile în domeniu continuă, în vederea testării noilor compuși obținuți.

Mulțumiri: Studiul a fost finanțat din proiectul CNCSIS 64/2006

**Tabelul 2**  
CARACTERISTICI  
TERMOGRAVIMETRICE

## Bibliografie

- PASĂRE, L., MĂRUȚĂ, C., RAȚĂ, D., VIEZURE, I., ZYBACZYNSKI, I., ALBU, B.G., RADU, M., Rev. Chim. (București), **54**, nr. 9, 2003, p. 763
- RAGSDALE N.N., KUHR R. J., Pesticides. Minimizing the Risks, American Chemical Society, Washington, 1987
- LAGALY, G., Appl. Clay. Sci. **18**, 2001, p 205
- INACIO, J., FORANO, C., Appl. Clay. Sci. **18**, 2001, p 255
- HERMOSIN, M.C., CORNEJO, J., J. Environ. Qual. **22**, nr. 2, 1993, p 325
- HERMOSIN, M.C., CORNEJO, J., ULIBARRI, M.A., J. Environ. Sci. Health, Part A **28** (9), 1993, p 1875
- PREVOT, L.M., FORANO, C., BESSE, J.B., Appl. Clay. Sci., **18**, 2001, p 3
- LAKRAIMI, M., LEGROURI, A., J. Mater. Chem. **10**, 2000, p 1007
- KLUMPE, C., CONTRERAS-ORTEGA, P., KLAHRE, F.J., TINO, S., Coll. and Surf. A: Phy. Chem. Eng. Asp., **230**, 2004, p 111
- LAKRAIMI, M., LEGROURI, A., J. Mater. Chem., **10**, 2000, p 1007
- CARJA, G., FRUNZA, M., POPA, M.I., POPESCU, C., Pol. Inst. Bull., Iași, Tomul LI (LV), Fasc. 1, 2005
- COMĂNÎȚĂ, E., OLDEA, C., DUMITRESCU, E., Chimia și tehnologia pesticidelor, Editura Tehnică, București, 1986;
- CAVANI, F., TRIFIRB, F., VACCARI, A., Catalysis Today, **11**, 1991, p 173

Intrat în redacție: 28.05.2007