

ISSN - 2175.8395



Anais do VIII Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio

2014

Editores:
Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Caue Ribeiro de Oliveira
Humberto de Mello Brandão
Marlene de Barros Coelho
Daniel Souza Corrêa
Maria Alice Martins

Embrapa

ESTUDO DA LIBERAÇÃO CONTROLADA DO HERBICIDA AMETRINA EM COMPÓSITOS À BASE DE PVA – CARVÃO ATIVADO

*Ricardo Bortoletto-Santos¹, Caue Ribeiro²

¹Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP. ²Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP.

*ricbortolettosantos@hotmail.com

Classificação: Novos Materiais e Processos em Nanotecnologia e suas Aplicações no Agronegócio.

Resumo

Herbicidas têm grande importância na produtividade agrícola, já que são necessários para o controle de ervas daninhas, devido a sua competição com as culturas. No entanto, uma aplicação inadequada pode conduzir a problemas ambientais, de modo a ser minimizados por meio da liberação controlada de compostos ativos. Isto pode ser feito por proteção do herbicida em uma estrutura com porosidade adequada, onde o comportamento de difusão determina a liberação. Assim, esse estudo teve a finalidade de avaliar uma nova estrutura de compósito baseado em carvão ativado ligado por álcool polivinílico (PVA) na forma de pastilhas, a fim de liberar controladamente herbicidas triazínicos. O trabalho dividiu-se em três etapas: (i) obtenção de um compósito/herbicida, observando a quantidade máxima adsorvida pelo material; (ii) preparação de pastilhas com o auxílio de PVA, variando a força de compactação (2,9 MPa; 4,2 MPa e 5,8 MPa) e a porcentagem de PVA (2%, 5% e 10%); e (iii) execução dos ensaios de liberação em água, ácido cítrico e HCl. A análise de adsorção revelou que a quantidade máxima adsorvida pelo carvão ativado é em torno de 8,76 g de ametrina/g de material, devido à elevada área superficial. Os ensaios de liberação em água revelaram que a força de compactação utilizada não influencia significativamente na taxa de desorção. E ao comparar os resultados nos diferentes meios, observou-se que a acidificação acelera a liberação do herbicida e aumenta a quantidade total em solução.

Palavras-chave: Adsorção, Carvão ativado; Liberação controlada.

STUDY OF THE CONTROLLED RELEASE OF AMETRYN HERBICIDE USING PVA – ACTIVATED CARBON COMPOSITES

Abstract

Herbicides have great importance in agricultural productivity since the control of weeds is necessary, due its competition with crops. However, inadequate application of herbicides may lead to environmental problems, with can be minimized through the controlled releasing of the active compounds. This may be done by protecting the herbicide in a structure with adequate porosity, where the diffusional behavior determine the releasing. Then in this study we evaluated a novel structure, a composite based on activated carbon bonded by poly(vinil alcohol) (PVA) as pellets, in order to deliver a triazine herbicide. The study was divided into three steps: (i) to obtain a nanocomposite/herbicide, observing the maximum quantity adsorbed by the material, (ii) prepare tablets with aid of PVA studied the relationship between the pressing force (2,9 MPa; 4,2 MPa e 5,8 MPa) and percentage of PVA (2%, 5% and 10%); and (iii) perform release tests of the herbicide in water, citric acid and HCl. Analysis of the adsorption of commercial ametryne revealed that the maximum quantity adsorbed by the activated charcoal is around 8.8 g/g of material due to high surface area of the activated carbon. The water release tests showed that the compaction force not have significantly influence in the rate of desorption. In addition, when comparing results in different medium it was observed that acidification accelerates the release rate of herbicide and increases the total amount in solution.

Keywords: Adsorption; Activated carbon; Controlled release.

Publicações relacionadas: Aceito para publicação, Química Nova (2014).

1 INTRODUÇÃO

O crescimento da população mundial implica na busca cada vez maior de uma agricultura altamente produtiva, de modo que há proporcionalidade com o uso de defensivos agrícolas. Nesse contexto, é importante o desenvolvimento de tecnologias de controle destas substâncias no ambiente, visando um aumento de sua eficiência, redução de custos na aplicação e minimização de impactos ambientais.

O processo de adsorção do carvão ativado tem sido utilizado como um eficaz método para remover pesticidas residuais em tratamento de água e de efluentes industriais, devido à alta porosidade do carvão (HERNÁNDEZ et al., 2008). Assim, estudos como o de Coelho, Vazzoler e Leal (2012) demonstraram que o uso de carvão ativado é uma alternativa eficiente para remoção de pesticidas, principalmente, triazínicos, nos quais se inclui a ametrina.

Considerando-se a presença de grupos facilmente ionizáveis ligados ao anel carbônico, em geral pesticidas triazínicos são mais solúveis em meios ácidos (MANGRICH et al., 2011). Este fator é particularmente importante nas características de solos brasileiros, geralmente ácidos, facilitando assim a migração destes compostos (quando em excesso) para zonas de acúmulo, como lençóis freáticos.

No entanto, apesar do carvão ativado ser conhecido nos processos de adsorção, não há grandes estudos na literatura sobre seu uso como meio de controle da liberação de defensivos. Visto que sua estrutura permite que uma grande quantidade de defensivo seja carregada por interação com a superfície, assim, um sistema de liberação lenta de defensivos poderia ser projetado a partir da dessorção de um princípio ativo previamente carregado no carvão ativado, trocando lentamente com o meio por difusão e equilíbrio químico. Porém, é necessário estabelecer condições de processamento que permitam administrar o material final em formatos aceitáveis, como por exemplo, grânulos – visto que a disposição do carvão ativado (em pó) é pouco aceita pela dificuldade de aplicação nos sistemas agrícolas disponíveis.

Assim, este trabalho descreve a produção de um compósito baseado em carvão ativado ligado por álcool polivinílico (PVA), previamente carregado com o herbicida ametrina, de modo que o PVA permitisse que o material fosse processado por prensagem, obtendo-se grânulos densos que facilitam a administração do herbicida.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram obtidos compósitos previamente carregados com herbicida, a fim de observar a quantidade máxima adsorvida pelo carvão ativado. Assim, fez-se, primeiramente, a adsorção de 250 mL de uma solução de 10.000 $\mu\text{g g}^{-1}$ (10.000 ppm) de ametrina (Sipcam UPL, 500 g L⁻¹) em um béquer contendo 250 mg de carvão ativado (Synth), deixando esse sistema em agitação branda por 24 horas. Após atingir o equilíbrio, filtrou-se o material e fez-se a leitura do sobrenadante em espectrofotômetro UV-VIS, para obter a concentração adsorvida. Em seguida, secou-se o compósito em estufa a 30°C e prepararam-se pastilhas com o auxílio de PVA (J.T Baker, 87,0-89,0% parcialmente hidrolisado), variando: a força de compactação (2,9 MPa, 4,2 MPa e 5,8 MPa) e a porcentagem de PVA (2%, 5% e 10%).

Os materiais obtidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), para verificação da homogeneidade dos compósitos obtidos e de aspectos morfológicos. E os ensaios de liberação foram conduzidos em béquer de 250 mL, sendo o sistema mantido sob agitação constante e temperatura ambiente. Os experimentos foram conduzidos em água, solução de ácido cítrico (0,1 mol L⁻¹), ácido clorídrico (0,5 mol L⁻¹) e solução de água/metanol 50% v/v. Os resultados foram analisados por meio de Espectrometria UV-vis, entre 400-200 nm (Shimadzu UV-1601 PC).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta imagens de MEV (JSM-6510 – JEOL) do carvão ativado utilizado como base para a formação do compósito de liberação. Observa-se que esse material apresenta partículas finas, que se aglomeram formando poros, além de possuir superfície rugosa. Essa característica é desejável para aumentar a quantidade do herbicida a ser carregado na amostra, e esse resultado é confirmado pela medida de área superficial, obtida por fisissorção de N₂, seguindo a metodologia BET. Assim, obteve-se um valor de área de 720,88 m²g⁻¹, resultado muito elevado quando comparado a outros materiais (permitindo alta área de interação com o defensivo agrícola). Para determinação da quantidade máxima de herbicida a ser carregada no compósito por adsorção, determinou-se a concentração do sobrenadante na solução de ametrina, através de espectroscopia UV-visível (400 a 200 nm). Deve-se ressaltar que a presença de adjuvantes na ametrina comercial pode influenciar na adsorção do herbicida pelo carvão ativado.

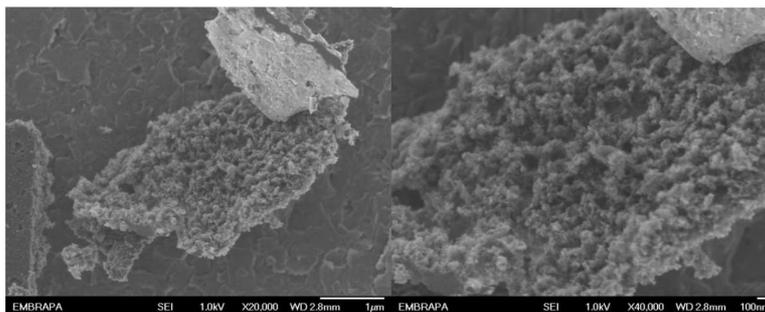


Figura 1. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do carvão ativado utilizado nos experimentos.

A partir da análise da adsorção da ametrina comercial, nota-se que a concentração máxima adsorvida pelo carvão ativado é em torno de 8,76 g de ametrina por g de carvão ativado, sendo esse valor reflexo da elevada área superficial, que aumenta a área de contato favorecendo tal processo.

Para obter o compósito de liberação controlada, utilizou-se PVA como aglomerante para o processo de prensagem, visto que esse polímero é conhecido por sua capacidade de hidratação e intumescimento. Portanto, pretendeu-se que o PVA fosse uma barreira à rápida liberação do herbicida, controlando a penetração da água, e consequentemente, a velocidade de liberação.

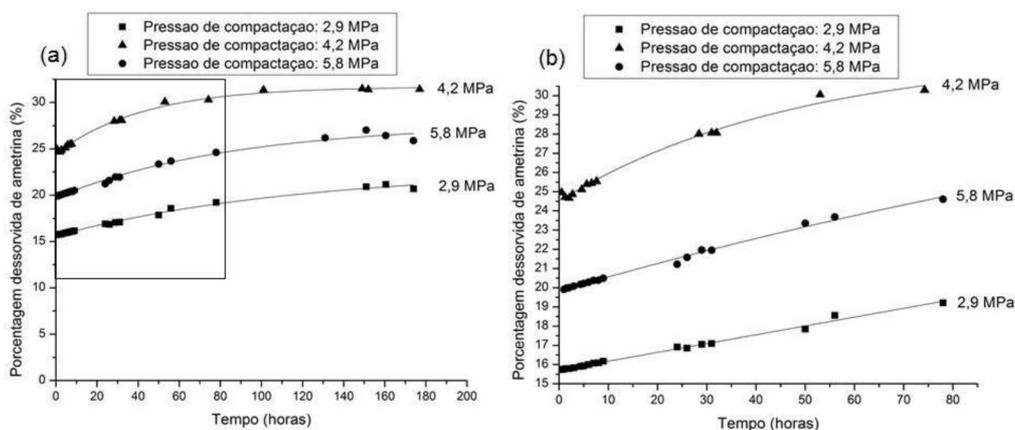


Figura 2. Estudo da liberação em água em relação à força de prensagem – (a) liberação total e (b) da liberação inicial.

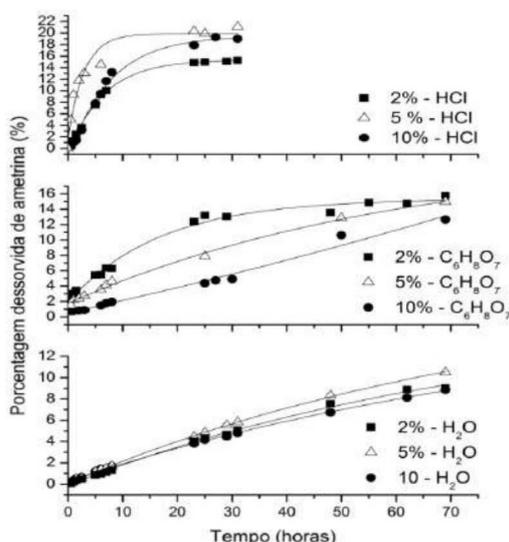


Figura 3. Estudo da liberação em água, ácido cítrico e ácido clorídrico variando-se a quantidade de PVA.

Os experimentos de liberação foram novamente conduzidos em água, em solução de ácido cítrico ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), a fim de mimetizar os ácidos orgânicos do solo, e em ácido clorídrico ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), de modo a promover uma condição drástica, como representado na Figura 3.

Comparando-se os resultados, observou-se que a acidificação do meio acelerou a liberação do herbicida e aumentou a quantidade total em solução. Também, a liberação em solução de ácido forte foi significativamente rápida em comparação aos demais experimentos. No entanto, observou-se que a liberação em condições intermediárias de PVA adicionado ao material (5%) foi máxima, sendo que em 10% de polímero houve, para ambos os ácidos, redução na cinética de liberação e no teor total liberado. Possivelmente, considerando-se que o PVA é um polímero hidrolisável em condições ácidas,

em menores teores a sua presença pode alterar o equilíbrio da solução através de uma reação de esterificação frente ao ácido. De fato, Shi et al. (2008), observaram esta reação em filmes de amido compósitos com PVA, sendo inclusive este mecanismo utilizado como forma de obter ligações cruzadas na estrutura do PVA. Assim, é compreensível que, nas maiores concentrações de polímero, o material tenha ligeira redução da sua liberação pela formação de ligações cruzadas, sendo que nas menores quantidades a alteração do equilíbrio seria mais significativa. Para garantir a completa solubilização da ametrina no experimento de liberação e, conseqüentemente, avaliar corretamente o comportamento dos compósitos, utilizou-se solução de água/metanol 50% v/v, devido a solubilidade da ametrina em metanol ser maior que em água (aproximadamente 510 g L^{-1}).

Observa-se na Figura 4 que a variação do teor de PVA tem, nesse caso, correlação direta com o perfil de liberação, principalmente nas primeiras horas. Nota-se que a quantidade total liberada é inferior de acordo com o aumento do PVA na composição, o que indica que o polímero impede a saída imediata do herbicida.

Deve-se também notar que, para todos os compósitos, a liberação do princípio ativo foi acima de 80% do valor total carregado, e o comportamento somente estabilizou acima de 100 horas em todos os casos, caracterizando um comportamento de liberação controlada.

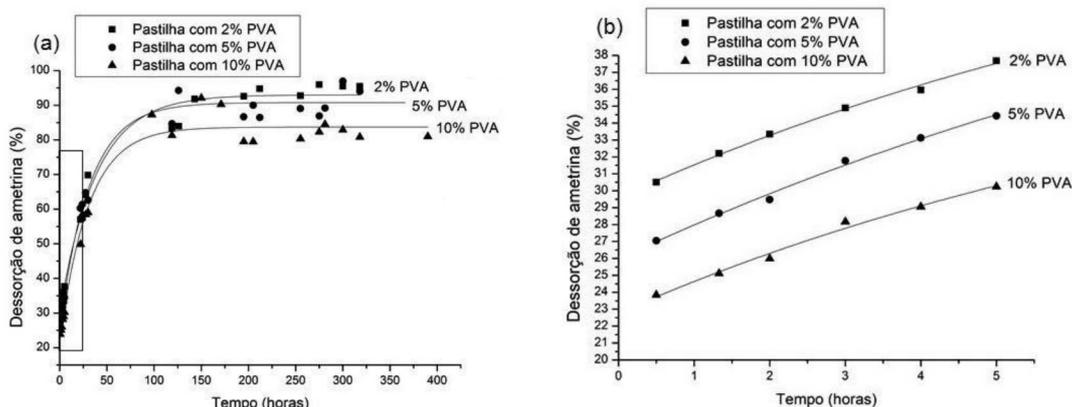


Figura 4. Estudo da liberação em relação à porcentagem de PVA – (a) liberação total e (b) liberação inicial.

4 CONCLUSÃO

Os ensaios revelaram que a utilização do PVA altera o comportamento de liberação do carvão ativado, de modo que o aumento do PVA reduz a liberação inicial, devido à barreira difusional para saída do herbicida. No entanto, a alta capacidade de hidratação e o intumescimento do polímero fazem com que esta barreira se dissolva ou se torne permeável, facilitando o processo de troca. Também, pode-se verificar que a pressão de compactação não segue um padrão definido para a taxa de liberação, sendo possível a ocorrência de segregação do PVA, tornando o material pouco homogêneo.

Já nos ensaios empregando o meio ácido observou-se que a acidificação acelera a liberação, além de aumentar a quantidade total em solução. E, também, quanto maior a acidificação do meio (liberação em solução de ácido forte) mais rápida é a liberação.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Rede Agronano, ao CNPq, e à FINEP pelo apoio concedido.

REFERÊNCIAS

- COELHO, E. R. C.; VAZZOLER, H.; LEAL, W. P. Emprego do carvão ativado para remoção de atrazina em água de abastecimento público. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 17, n. 4, p. 421-428, 2012.
- HERNÁNDEZ, M.; MORGANTE, V.; VILLALOBOS, P.; MIRALLES, P.; GONZÁLEZ, M.; SEEGER, M. Novel s-triazine-degrading bacteria isolated from agricultural soils of central Chile for herbicide bioremediation. *Electronic Journal of Biotechnology*, v.11, n. 5, p. 1-6, 2008.
- MANGRICH, A. S.; TESSARO, L.C.; ANJOS, A. D.; WYPYCH, F.; SOARES, J. F. A slow-release K⁺ fertilizer from residues of the Brazilian oil-shale industry: synthesis of kalsilite-type structures. *Environmental Geology*, v. 40, p. 1030–1036, 2001.
- SHI, R.; BI, J.; ZHANG, Z.; CHEN, D.; ZHOU, X.; ZHANG, L.; TIAN, W. The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature. *Carbohydrate Polymers*, v. 74, n. 4, p. 763-770, 2008.

MODELOS CINÉTICOS DE ABSORÇÃO DE ÁGUA EM ESPUMAS DE PVA OBTIDAS POR FREEZE DRYING

Isabela Cristina Barros Pereira¹, Milena Gomes Barbosa da Silva¹, Luiz Henrique Capparelli Mattoso², Eliton Souto Medeiros³, *Juliano Elvis Oliveira³

¹Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Engenharia Química. ²Embrapa Instrumentação, Laboratório Nacional de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio, São Carlos, SP. ³Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Engenharia de Materiais.
*juliano.materiais@gmail.com

Classificação: Novos Materiais e Processos em Nanotecnologia e suas Aplicações no Agronegócio.

Resumo

Em razão do aumento das preocupações ambientais e buscando diminuir a degradação ambiental, muitos especialistas passaram a demonstrar considerável interesse sobre o álcool polivinílico (PVA), devido ao seu ótimo desempenho ambiental e preço baixo em relação a outros materiais biodegradáveis [1,2]. Espumas de PVA também são fortes candidatas para uso ao invés de espumas não biodegradáveis comumente utilizadas para aplicações com vida curta, devido a suas potentes características, especialmente na liberação controlada e nos campos agrícolas [3]. Nessa pesquisa, buscou-se utilizar uma técnica eficaz para fabricação de espuma biodegradável livre do contato com solventes tóxicos. Os objetos utilizados na pesquisa foram complexo de inclusão (2-heptanona/ β -ciclodextrina (β -CD)). O método é baseado na preparação em estado sólido, através da liofilização, obtendo assim complexos de inclusão de elevado rendimento. Todas as amostras foram caracterizadas por absorção de água.

Palavras-chave: Complexo de inclusão; Espumas de PVA; 2-heptanona; absorção de água.

KINETIC MODELS OF WATER ABSORPTION OF PVA FOAMS OBTAINED BY FREEZE DRYING

Abstract

Considering the increasing of environmental concerns and searching to decrease environmental degradation, many experts began demonstrating considerable interest on the polyvinyl alcohol (PVA), owing to its excellent environmental performance and low cost compared to other biodegradable materials [1,2]. PVA foam's are also strong candidates for use instead of non-biodegradable foams commonly utilized for applications with short life, due to its strong technical features, especially in controlled release and agricultural fields [3]. In this study, we attempted to use an effective technique for making biodegradable foam free from contact with toxic solvents. The objects used in the research were the inclusion complex (2-heptanone/ β -cyclodextrin (β -CD)). The preparation method is based on solid state, by lyophilization, thus obtaining inclusion complexes in high yield. All samples were characterized by water absorption.

Keywords: Inclusion Complex, PVA foam, 2-heptanone, water absorption.