

#### 4 CONCLUSÃO

Os resultados apresentados e discutidos no presente trabalho indicam que o método de síntese aqui empregado foi eficiente na obtenção da fase monoclinica do  $\text{BiVO}_4$  e de heteroestruturas entre as fases monoclinica e tetragonal do  $\text{BiVO}_4$ . Os materiais obtidos apresentaram excelente desempenho fotocatalítico na degradação do azul de metileno sob radiação visível. Portanto, foi demonstrado o potencial de aplicação do  $\text{BiVO}_4$  sob radiação solar.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao órgãos de fomento, Fapesp (nº de projeto 2013/13888-0), CNPq, CAPES e FINEP pelo suporte financeiro.

#### REFERÊNCIAS

PARK, Y.; MCDONALD, K. J.; CHOI, K. S.; Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation. Chemical Society Reviews, v. 42, p. 2321-2337, 2013.

---

## DESENVOLVIMENTO DE MATRIZ BIODEGRADÁVEL PARA O ENCAPSULAMENTO DE HERBICIDA.

\*Adriana de Campos<sup>1</sup>, Camila M. Zequine<sup>2</sup>, Amanda S. Giroto<sup>2</sup>, Caue Ribeiro<sup>1</sup>, José M. Marconcini<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP. <sup>2</sup> Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.  
\*dridecampos@yahoo.com.br

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

#### Resumo

O objetivo deste trabalho foi descrever um método de preparação de um compósito baseado em amido e PVA com o agroquímico ametrina incorporado, para a liberação controlada deste herbicida. Filmes de amido, PVA e ametrina, obtidos por casting, foram caracterizados em relação à morfologia (MEV), propriedades térmicas (DSC) e de biodegradação. Os resultados mostraram que ametrina apresentou interação com PVA e com gel de amido. O compósito apresentou menor evolução de  $\text{CO}_2$  que as demais amostras, porém não inibiu na evolução de  $\text{CO}_2$  do solo, indicando que o agroquímico encapsulado não apresentou efeito de toxicidade no período avaliado.

**Palavras-chave:** Amido; Poli(álcool vinílico); Ametrina; Liberação controlada; Encapsulamento.

#### DEVELOPMENT OF BIODEGRADABLE MATRIX FOR THE HERBICIDE ENCAPSULATION.

##### Abstract

The aim of this study was to describe a method of preparing a composite based on starch and PVA and encapsulated ametryne for the release control of this herbicide. Films of starch and PVA and ametryne obtained by casting, were characterized by morphology (SEM), thermal properties (DSC) and biodegradation. The results showed that ametryne showed interaction with PVA and starch gel. The composite presented lower  $\text{CO}_2$  evolution than the other samples, but did not inhibit the  $\text{CO}_2$  evolution of the soil, indicating that the encapsulated agrochemical no presented toxicity effect during the time of the experiment.

**Keywords:** Starch; Poly(vinyl alcohol); Ametryne, Control release, encapsulated.

#### 1 INTRODUÇÃO

A utilização de defensivos agrícolas é uma prática indispensável na proteção dos cultivos contra as pragas, doenças e plantas daninhas (Ghini et al., 1997). No entanto, frações são perdidas

no ambiente, tornando um dos poluentes orgânicos mais encontrados nas águas e no solo. Neste cenário, a liberação controlada de defensivos agrícolas é uma estratégia fundamental para reduzir a quantidade aplicada destes produtos, reduzindo o seu impacto sobre o meio ambiente e à saúde humana, além de diminuir os custos agrícolas (Fernández-Pérez et al., 2008; Sopenã et al., 2007).

O encapsulamento de pesticidas em amido tem recebido grande atenção, pois o amido é uma matéria-prima de baixo custo, não tóxica, e de fácil manipulação e biodegradável (Wienhold & Gish, 1994; Carr et al., 1992; El Bahri & Taverdet, 2005). Quando se utiliza destes sistemas, a liberação é regulada essencialmente por processos de difusão: quando os grânulos de amido são aplicados ao solo, absorvem água e incham, e o composto encapsulado difunde para fora da matriz de amido (Wienhold & Gish, 1994). Outro aspecto importante que deve ser considerado é a afinidade entre a matriz polimérica e o seu intercalante, como é o caso entre o amido e muitos pesticidas. O amido hidrofílico e o pesticida pouco solúvel em água não se interagem quimicamente tornando a encapsulação de pesticidas nesta matriz uma estratégia um pouco inadequada. Uma tentativa para minimizar estas questões seria a modificação da matriz preparando um compósito, por exemplo, de amido com PVA, onde PVA é inserida na matriz por ligações de van der Waals. É um dos poucos polímeros semicristalinos solúveis em água com boas características interfaciais e mecânicas.

Desta forma, o objetivo principal deste trabalho foi descrever um método de preparação de um compósito baseado em amido e PVA com o agroquímico ametrina incorporado, para a liberação controlada deste herbicida.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

O amido de milho utilizado foi o Amidex® 3001 (70% amilopectina e 30% amilose) gentilmente cedido pela Corn Products. O poli(álcool vinílico) utilizado foi da Sigma-Aldrich, 98% hidrolisado. A ametrina empregada foi Metrimex 500 SC, da Nufarm.

### 2.2 Métodos

Preparação dos homopolímeros, blendas e compósitos: Os filmes de amido com glicerol foram obtidos misturando 5% em massa de amido e 20% em massa de glicerol, em 30 mL de água. A gelatinização ocorreu a 90°C, durante 30 minutos. Após, o amido gelatinizado foi adicionado em placa de polipropileno (PP) e secos em estufa com circulação de ar a 40°C. Os filmes de PVA foram obtidos por casting, dissolvendo 5% em massa de PVA (98% hidrolisado) em 30 mL de água. A solubilização ocorreu a 90°C, durante 30 minutos, com agitação mecânica. A blenda de PVA/amido (1:1) foi obtida por casting, misturando PVA, amido e glicerol (20% em massa) em água, com agitação mecânica, a 90°C, durante 30 minutos, para a gelatinização do amido e solubilização do PVA. Após, diminuiu a temperatura para 70°C, para o acréscimo da ametrina. A agitação foi mantida por 10 minutos, para a completa homogeneização da ametrina. Todos os filmes foram adicionados em placas de PP e secos em estufa com circulação de ar a 40°C.

#### 2.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As morfologias das superfícies dos polímeros e compósitos foram investigadas utilizando-se um microscópio JEOL microscope, modelo JSM 6510, à 5 kV. Os filmes foram acoplados nos porta-amstras (“stubs”) e recobertos com uma fina camada de ouro ( $\pm 15$  nm), em uma camera BALTEC Med. 020.

#### 2.2.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os polímeros e compósitos foram analisados por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), em equipamento DSC Q100 (TA Instruments), nas seguintes condições: massa  $6,00 \pm 1$  mg, nitrogênio, fluxo  $60 \text{ mL min}^{-1}$ , em duas etapas consecutivas: 1) Isotherma de 3 min a  $-80^\circ\text{C}$ ; 2) Aquecimento: razão de aquecimento  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ , de  $-80^\circ\text{C}$  a  $250^\circ\text{C}$ ;

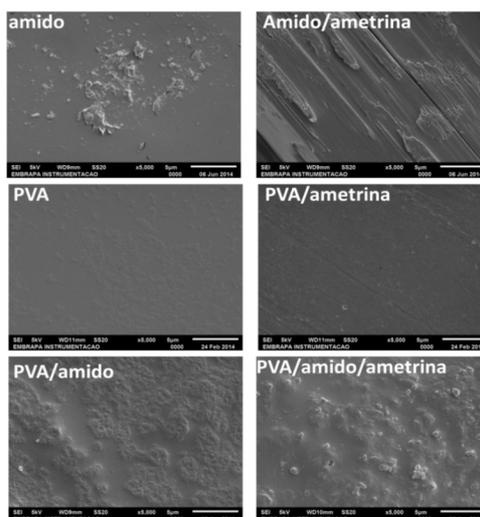
### 2.2.3 Biodegradação

As amostras foram recortadas 3x3 cm. Cerca de 0,5 g de cada amostra foi misturada com 50 g de solo compostado sob condições adequadas em uma câmara de reação 500 mL (respirômetro de Bartha e Pramer) a 28°C durante aproximadamente 23 dias. O acúmulo de CO<sub>2</sub> foi monitorado, seguindo a norma técnica brasileira (ABNT-NBR-14283 (1999)). Cada amostra foi analisada em triplicata, comparadas com amostras contendo somente solo compostado (controle). O dióxido de carbono produzido durante a atividade microbiana foi capturado por uma solução 0,20 M de KOH (10 mL), localizada ao lado dos respirômetro. Periodicamente, a solução de KOH foi removida e 1ml de solução 0,5 M de cloreto de bário foi adicionado. O KOH residual foi titulado com solução de HCl 0,1 M padronizada.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As micrografias de filmes de amido, PVA e blenda de PVA/amido (1:1) com e sem ametrina são apresentadas na Figura 1. Observa-se que o filme de gel de amido apresentou grânulos de amido não desestruturados. Verifica-se no filme de amido com ametrina que o agroquímico encontra-se uniformemente recoberto pela matriz de amido. A microscopia do filme de PVA apresentou-se com certa rugosidade, devido bolhas que se formaram na obtenção do filme. O filme de PVA com ametrina apresentou-se uniforme, indicando boa dispersão do agroquímico na matriz polimérica.

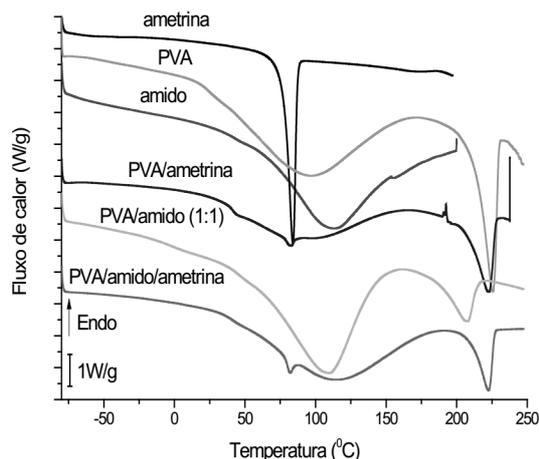
Verifica-se que a blenda de PVA/amido (1:1) apresentou separação de fases, indicando certa imiscibilidade entre os componentes da blenda. A ametrina na blenda apresentou dispersão uniforme, porém, é possível verificar cristais da ametrina na blenda. Alguns poros são observados, indicando que a ametrina pode estar encapsulada, ocupando esses poros.



**Figura 1.** Micrografias de MEV de filmes de amido, PVA, PVA/amido (1:1) com e sem ametrina.

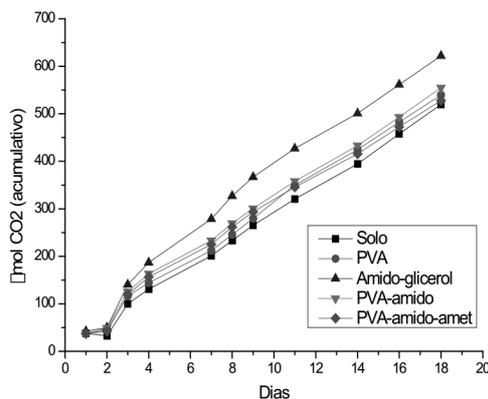
As curvas de DSC das amostras estudadas são apresentadas na Figura 2. A ametrina apresentou entalpia de fusão à 84°C e alta cristalinidade. O filme de gel de amido apresenta entalpia de fusão à 110°C, indicando a fusão da água. O PVA apresentou dois picos de entalpia de fusão. O primeiro pico é referente à fusão da água e o segundo pico (226°C), é referente à fusão do PVA. A mistura de PVA/ametrina apresentou 3 picos de fusão: 81°C, referente à fusão da ametrina, 100°C, referente à fusão da água e 222°C, fusão do PVA. Verificou-se o deslocamento da ametrina e do PVA para temperaturas inferiores das amostras puras, indicando interação entre PVA e ametrina.

O pico de PVA na blenda de PVA/amido apresentou deslocamento de 226°C para 206°C, indicando interação de van der Waals entre ambos. O composto de PVA/amido/ametrina apresentou o pico de fusão da ametrina deslocado para 81°C e o pico de fusão do PVA para 222°C. A diminuição de temperatura na entalpia de fusão sugere interação com a matriz polimérica.



**Figura 2.** Curvas de DSC da ametrina, PVA, amido, PVA/amido (1:1), PVA/amido/ametrina.

A evolução de  $\text{CO}_2$  dos materiais estudados é apresentada na Figura 6. Todas as amostras apresentaram evolução de  $\text{CO}_2$  semelhante ou superior ao solo compostado, indicando que as amostras não interferiram negativamente na microbiota do solo. Os filmes de amido foram os que apresentaram maior evolução de  $\text{CO}_2$ , indicando a preferência dos micro-organismos na biodegradação deste material. A blenda de PVA/amido apresentou biodegradação superior ao PVA. O amido neste caso atua como modulador na biodegradação. O composto de PVA/amido/ametrina apresentou evolução semelhante ao solo, indicando uma biodegradação mais lenta quando comparado com as demais amostras, no período de análise observado. Porém, o composto não interferiu na microbiota do solo, indicando que o agrotóxico ametrina não apresentou toxicidade aos micro-organismos do solo.



**Figura 3.** Evolução de  $\text{CO}_2$  em solo compostado para os filmes de PVA, amido, blenda de PVA/amido (1:1) e PVA/amido/ametrina.

#### 4 CONCLUSÃO

A ametrina apresentou interação com PVA e com gel de amido, influenciando na liberação do agrotóxico em água. Porém, quando a ametrina foi incorporada na blenda, a taxa de liberação do agrotóxico foi maior que apenas com um dos polímeros, resultantes da maior interação entre os polímeros em relação à ametrina.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Embrapa, Fapesp, CNPq e Capes, pelo suporte financeiro.

#### REFERÊNCIAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas; Resíduos em solos - Determinação da biodegradação pelo método respirométrico; NBR 14283, 1999.

CARR, M. E., WING, R. E., & DOANE, W. M. Encapsulation of Atrazine Within a Starch Matrix by Extrusion Processing. *Cereal Chemistry*, 68, 262-266, 1992.

EL BAHRI, Z. & TAVERDET, J. L. (2005). Optimization of an herbicide release from ethylcellulose microspheres. *Polymer Bulletin*, 54, 353-363.

FERNÁNDEZ-PÉREZ, M.; FLORES-CÉSPEDES, F.; GONZÁLEZ-PRADAS, E.; VILLAFRANCA-SÁNCHEZ, M.; PÉREZ-GARCÍA, S.; GARRIDO-HERRERA, F.J. Use of Activated Bentonites in Controlled-Release Formulations of Atrazine. *J. Agric. Food Chem.*, v.52, p.3888-3893, 2004.

GHINI, R. ; LIGO, M. A. V. ; HERMES, L. C. . Efeito de herbicidas na biomassa microbiana de solos de arroz irrigado. *Ecosistema (FAZMCG)*, v. 22, p. 99-103, 1997.

SOPENÃ, F.; CABRERA, A.; C. MAQUEDA, MORILLO, E. Ethylcellulose formulations for controlled release of the herbicide alachlor in a sandy soil. *J. Agric. Food Chem.*, v. 55, p.8200-8205, 2007.

WIENHOLD, B. J., & GISH, T. J. Chemical Properties Influencing Rate Of Release Of Starch Encapsulated Herbicides: Implications For Modifying Environmental Fate. *Chemosphere*, 28, 1035-1046, 1994.

---

## SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS UTILIZADOS PARA LIBERAÇÃO LENTA DE FOSFATOS MINERAIS

\*Amanda S. Giroto<sup>1</sup>, Caue Ribeiro<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Química, São Carlos, SP. <sup>2</sup>Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP.  
\*asgiroto@gmail.com

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

### Resumo

Dentre os três principais macronutrientes primários o fósforo é o menos necessário pelas plantas. No entanto, é o nutriente que mais limita a produção e mais utilizado em adubos no Brasil. As principais fontes industriais de P utilizadas na agricultura são obtidos pelo tratamento de rochas fosfáticas (fosfato de rocha). Assim, a hidroxiapatita (HPT) foi escolhida como modelo de fosfatos minerais, devido às suas características físicas, estruturais, morfológicas e ainda devido a maior solubilidade em comparação com outras fases existentes. Uma estratégia estabelecida para aumentar a solubilidade de fosfatos foi utilizando a síntese de um nanocompósito, que se baseou no isolamento de nanopartículas HPT em uma matriz solúvel, impedindo sua aglomeração e melhorando assim sua solubilidade. A matriz escolhida para a dispersão de HPT foi a uréia, principal fertilizante utilizado como fonte de nitrogênio no Brasil. Deste modo, o presente trabalho, descreve a preparação e caracterização de nanocompósitos bifuncionais de liberação lenta com base no isolamento de HPT numa matriz de ureia por um processo simples de extrusão em temperatura razoáveis. Este processo pode produzir grânulos contendo altos níveis de nanopartículas HPT com valores de tamanho de partículas de interesse para o processo de solubilização. **Palavras-chave:** Liberação Lenta; Fosfatos; Dispersão; Ureia.

### SYNTHESIS OF NANOCOMPOSITES USED TO SLOW RELEASE OF MINERAL PHOSPHATES

#### Abstract

Among the top three primary macronutrients phosphorus is least necessary by plants. However, it is the nutrient that limits the production more and more used in fertilizers in Brazil. The main industrial sources of P used in agriculture are obtained by treating phosphate rock. Thus, hydroxyapatite (HPT) was chosen as a model phosphate minerals due to their physical, structural, morphological and still greater solubility compared with other existing phase characteristics. To develop a strategy to increase the solubility of phosphate was established a strategy of synthesizing a nanocomposite that would rely on the isolation of nanoparticles HPT soluble matrix, preventing their agglomeration and thus improving