

MALAVOLTA, E. "Manual de nutrição mineral de plantas". São Paulo: Editora Agronômica Ceres 2 : 231, 2006.

## NANOCOMPÓSITOS A BASE DE AMIDO-ARGILA APLICADOS A LIBERAÇÃO CONTROLADA DE HERBICIDA

\*Camila C. T. Cruz<sup>1</sup>, Amanda S. Giroto<sup>1</sup>, Adriana de Campos<sup>2</sup>, Elaine I. Pereira<sup>1</sup>, José M. Marconcini<sup>2</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.

\*camila\_cctc@yahoo.com.br

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

### Resumo

Neste trabalho desenvolveu-se nanocompósitos á base gel de amido de milho e o argilomineral montmorillonita(MMT), como sistema carregador para a liberação controlada de um herbicida hidrofóbico presente em altas concentrações (50% no peso total). A estrutura dos nanocompósitos gera barreiras de difusão para o composto ativo possibilitando uma liberação lenta. As taxas de liberação de herbicida na água mostraram que os nanocompósitos apresentaram retenções mais elevadas do que as amostras de puras (amido herbicida-carregado ou MMT), revelando um efeito sinérgico ou cooperativo entre os constituintes.

**Palavras-chave:** Amido; Argilomineral; Herbicida; Liberação; Nanocompósitos.

### NANOCOMPOSITES BASED ON STARCH-CLAY APPLIED TO CONTROLLED RELEASE HERBICIDE

#### Abstract

In this work Nanocomposites based on corn starch gel and the argilomineral montmorillonite (MMT), as the charger for the controlled release of a hydrophobic herbicide present in high concentrations (50% in total weight). The structure of the Nanocomposites raises barriers to diffusion of the active compound allowing a slow release. The rates of release of herbicide in water showed that the Nanocomposites exhibited higher retentions than pure samples (starch-laden herbicide or MMT), revealing a synergistic effect or cooperative among the constituents.

**Keywords:** Starch; Argilomineral; Herbicide; Release; Nanocomposites.

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente uma boa produtividade agrícola esta ligada à utilização de pesticidas. Cerca de 60 a 70% dos pesticidas utilizados em áreas agrícolas não atingem a superfície do alvo e esta fração é perdida no ambiente (ARIAS-ESTEVEZ *et.al.*, 2008). No entanto, a liberação controlada de agroquímicos é uma estratégia-chave para reduzir a quantidade aplicada destes produtos, diminuindo seu impacto no meio ambiente e vida humana e reduzindo o custo agrícola (FERNÁNDEZ-PÉREZ *et.al.*, 2004). O encapsulamento de pesticidas em amido tem recebido crescente atenção. Porém pesticidas com baixa solubilidade em água podem ser inadequados para esta estratégia (EL BAHRI, Z *et.al.*, 2005) Este é o caso da ametrina, que é um amplamente utilizado na produção de cana-de-açúcar, arroz, milho e soja. Uma vez que a liberação é principalmente governada por processo de difusão uma forma de adequar essa matriz para uma ampla gama de compostos de interesse seria promover uma modificação deste processo. Nanocompósitos onde argila esfoliada é usada para impor barreiras de difusão no movimento molecular já foram estudados (PEREIRA, E. I. *et.al.*, 2012). O presente trabalho estudou nanocompósitos á base de argila esfoliada em uma matriz de amido com a incorporação de uma quantidade significativa de ametrina, para o controle de liberação deste herbicida. Os resultados mostraram um interessante efeito sinérgico, onde a matriz de amido atua controlando a liberação de curto período de tempo e a argila modifica esse comportamento em tempos mais longos.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

As matérias-primas utilizadas na formulação dos nanocompósitos foram ametrina (Metrimex 500 SC, NUFARM), argila Montmorilonita (MMT) sem purificação (Bentonita, Drescon S/A, produtos de perfuração) e o amido de milho (Amidex 3001 - amilopectina 70% e 30% de amilose).

### 2.2 Preparação dos Nanocompósitos:

Os nanocompósitos foram obtidos pela gelatinização do amido (5% em peso), por meio de dispersão em água destilada em um béquer e agitador mecânico durante 15 min. O processo de gelatinização foi feito, mantendo o amido disperso em cerca de 90 ° C por 30 min, sob agitação, até que formou-se uma pasta de amido. Em seguida, diminuiu-se a temperatura até 70 ° C e adicionou-se MMT e/ou ametrina. O gel misto foi mantido a 30 ° C, sob circulação de ar pelo menos 72 h para se obter um gel sólido. Posteriormente, os materiais foram obtidos como um pó por moagem moimho inball durante 24 h (242 SERVITECH, CT). Preparou-se diferentes grupos de nanocompósitos utilizando o mesmo procedimento, variando as proporções (base de w.w-1) de gel de amido e MMT. O encapsulamento do herbicida, na quantidade desejada foi adicionado ao mesmo tempo que a MMT, adicionou-se de 50% em massa de ametrina. O teor de água final nos nanocompósitos foi de 4%.

### 2.3 Caracterizações

#### 2.3.1 Difração de raios-X (DRX)

Na difração de raios-x usou-se um difratômetro Shimadzu XRD 6000. A intensidade relativa foi gravada em uma escala de difração ( $2\theta$ ) ° 3–40, usando um feixe incidente de Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0.1546$  nm). A velocidade de digitalização foi 1° min<sup>-1</sup>, e a tensão e a corrente do tubo de raios-x foram 30 kV e 30 mA, respectivamente. O correspondente “d” interplanar espaçamento basal do MMT foi computado da equação de difração de Bragg,  $2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$ , “n” (= 1) sendo a ordem de reflexão e “ $\theta$ ” a ângulo de refração.

#### 2.3.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

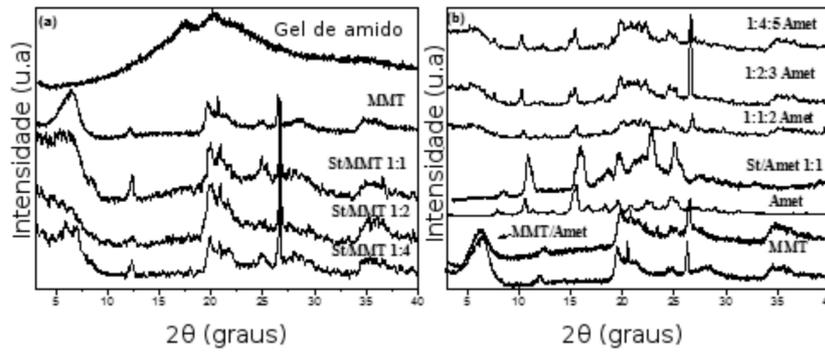
As análises espectroscópicas na região do infravermelho de polímeros e compósitos foram realizadas em pastilha de KBr (5/200 mg) na faixa de 4000-500 cm<sup>-1</sup>. Os dados de espectros FT-IR foi obtidos usando aparelho Shimadzu FTIR-8300.

### 2.4 Taxa de liberação de components ativos em água:

A taxa de liberação dos componentes ativos em água foi realizada com um teste adaptado.(PE-REIRA *et.al.*,2012) Cada amostra foi colocada com uma massa conhecida em um béquer imergido em meio aquoso, com agitação externa do conteúdo do copo. Alíquotas foram coletadas em intervalos de tempo diferentes, durante 6 dias. Para comparação,realizou-se um teste com ametrina pura como um experimento de controle. A determinação da concentração de ametrina em solução foi feita por espectrofotometria de UV-vis (Shimadzu-1601PC) com base em uma curva de calibração previamente construída em um determinado comprimento de onda ( $\lambda = 223$ nm).

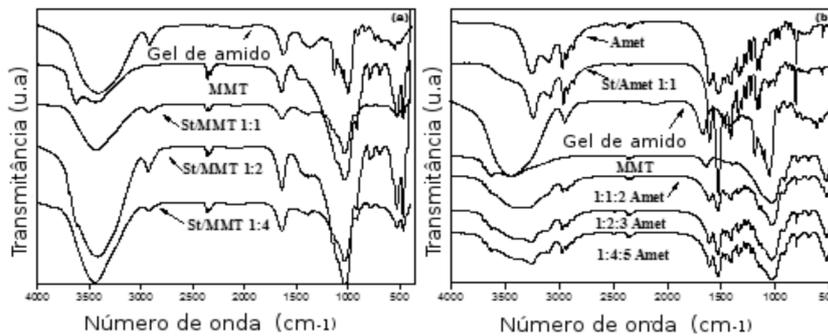
## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 mostra uma diminuição na intensidade do pico d001 para todos os nanocompósitos, significando que uma parte da montmorilonita passou por esfoliação após a mistura com o amido. No entanto o compósito (MMT/Amet) não se apresentou nenhuma redução ou deslocamento nos picos de difração, evidenciando que o herbicida não influenciou a esfoliação de argila.



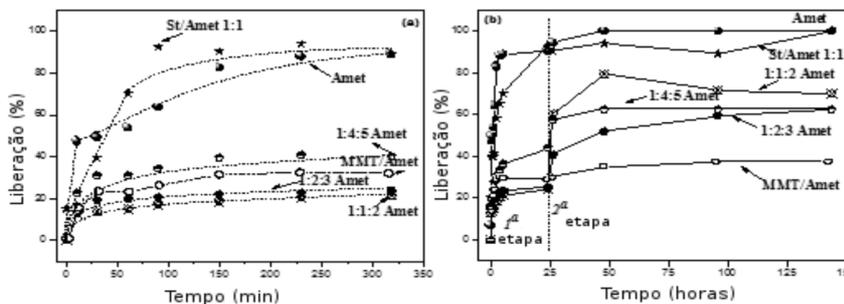
**Figura 1.** DRX dos nanocompósitos , MMT e gel de amido .(a) deslocamento do ângulo de difração nas amostras,(b)

Na figura 2 observa-se no espectro de St/MMT que os grupos hidroxila de amido estão interagindo com as hidroxilas ativas da MMT devido o deslocamento da banda em 3400 cm<sup>-1</sup>, atribuída ao grupo O-H do amido. Também foi observado que o pico em 1640 cm<sup>-1</sup> de amido, atribuído ao estiramento de O-H, foi suprimido. A incorporação da ametrina nos nanocompósitos St/MMT deslocada a banda no 2969 cm<sup>-1</sup> 2975 cm<sup>-1</sup>, que é atribuída aos grupos C-H de ametrina devido a interação com amido. A banda em 1640 cm<sup>-1</sup> corresponde a vibração dos grupos –OH da água do amido. Esta banda foi deslocada para 1600 cm<sup>-1</sup> nos nanocompósitos St/MMT/Amet. Estes deslocamentos indicam possíveis interações iônicas e de hidrogénio entre os dois componentes presentes nanocompósitos, devido as cargas negativas de ametrina com cargas positivas da MMT no gel de amido.



**Figura 2.** Espectroscopia no infravermelho para o gel de amido puro, MMT e nanocompósitos

A figura 3 mostra a primeira fase de liberação para todas as amostras produzidas, em comparação com a ametrina . A amostra St/Amet 1:1 apresentou comportamento mais perto de ametrina pura. Em apenas 20 minutos, os grânulos de amido absorvem água suficiente para começar a libertar a ametrina. Por outro lado, quando usando o material preparado a partir de adsorção de Amet no MMT tem uma elevada retenção deste ametrina, liberando apenas 40% do total após 27 horas de imersão. Isso indica que o uso apenas do amido ou MMT não controla o lançamento de ametrina, uma vez o intermediário de comportamento ideal é entre os dois extremos mencionados.



**Figura 3.** Liberação da ametrina em água , comportamento dos nanocompósitos o composto puro.

#### 4 CONCLUSÃO

Foi possível obter nanocompósitos amido/montmorillonita/amestrina capazes de incorporar uma quantidade elevada de herbicida. As boas interações entre os dois componentes amido (matriz) e montmorillonita (carga) mostraram um comportamento sinérgico. Os resultados obtidos de liberação de componentes ativos em água evidenciaram um comportamento de liberação lenta dos nanocompósitos comparado ao amido/amestrina. A análise estrutural de nanocompósitos deu provas de que o comportamento de liberação é governado pela interação entre os constituintes.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro da FAPESP, CNPq, CAPES e EMBRAPA do Brasil.

#### REFERÊNCIAS

ARIAS-ESTÉVEZ, M., LÓPEZ-PERIAGO, E., MARTÍNEZ-CARBALLO, E., SIMAL-GÁNDARA, J., MEJUTO, J., GARCÍA-RÍO, L. *Agric. Ecosyst. Environ.* 2008, 123, 247-260.

FERNÁNDEZ-PÉREZ, M., FLORES-CÉSPEDES, F., GONZÁLEZ-PRADAS, E., VILLAFRANCA-SÁNCHEZ, M., PÉREZ-GARCÍA, S. AND GARRIDO-HERRERA, F. J. *J. Agric. Food Chem* 2004, 52, 3888-3893.

EL BAHRI, Z. AND TAVERDET, J. L. *Polym. Bull.* 2005, 54, 353-363.

PEREIRA, E. I., MINUSSI, F. B., CRUZ, C. C. T., BERNARDI, A. C. C. AND RIBEIRO, C. J. *Agric. Food Chem.* 2012, 60, 5267-5272.

---

### AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA DE NANOFIBRAS DE PLA OBTIDAS POR FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO UTILIZANDO O SOLVENTE DIMETILCARBONATO

**Delne Domingos da Silva Parize<sup>1,3</sup>, Juliano Elvis de Oliveira<sup>2</sup>, José Manoel Marconcini<sup>3</sup>, \*Luiz Henrique Capparelli Mattoso<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). <sup>2</sup>Universidade Federal da Paraíba (UFPB). <sup>3</sup>Embrapa Instrumentação.

\*luiz.mattoso@embrapa.br

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

#### Resumo

Nanofibras de poli(ácido láctico) (PLA) tem sido obtidas por eletrofiação e fiação por sopro em solução utilizando-se solventes tais como clorofórmio e acetona, os quais são classificados como tóxicos e compostos orgânicos voláteis (VOCs). O objetivo deste trabalho foi avaliar o uso do solvente dimetilcarbonato (DMC), que não é tóxico e não pertence à classificação dos VOCs, na produção de nanofibras de PLA por fiação por sopro em solução. Para isso, foi delineado um planejamento fatorial para avaliar a influência de três variáveis de processamento (concentração de polímero, taxa de injeção e pressão do ar) de sistemas PLA/DMC no diâmetro médio das nanofibras. A morfologia e os diâmetros das nanofibras de PLA foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Apenas metade das condições propostas no planejamento produziu nanofibras em quantidade satisfatória para análise morfológica, impossibilitando uma análise estatística completa. Entretanto, os resultados obtidos foram bastante relevantes e indicaram que menores concentrações de polímero e maiores taxas de injeção favorecem a formação de fibras de menor diâmetro (~260 nm) com distribuição normal mais estreita. Desta maneira, é possível obter nanofibras de PLA por fiação por sopro em solução utilizando o DMC como solvente, porém para determinação das condições ótimas de processamento e das variáveis mais significativas em sistemas PLA/DMC é necessário uma análise estatística completa.