



## BIODEGRADAÇÃO DE COMPÓSITOS DE PVA/AMIDO ENCAPSULADO COM O HERBICIDA AMETRINA

A.C. Pastre<sup>1</sup>, A.S. Giroto<sup>1,2</sup>, C.M. Zequine<sup>2</sup>, C.C.T. Cruz<sup>1,2</sup>, N.S. Almeida<sup>1,3</sup>, C. Ribeiro<sup>1</sup>, J.M. Marconcini<sup>1</sup>

- (1) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, dridecampos@yahoo.com.br, asgiroto@gmail.com, caue.ribeiro@embrapa.br, jose.marconcini@embrapa.br  
(2) Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Rodovia Washington Luiz, Km 235, 13565-905, São Carlos, SP, camilazequine@hotmail.com, camila\_cctc@yahoo.com.br  
(3) Universidade de São Paulo, USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-590, São Carlos, SP, nicoly.almeida@usp.br

**Resumo:** A liberação controlada de defensivos agrícolas é de grande importância na redução da quantidade aplicada destes produtos, visando reduzir o seu impacto sobre o meio ambiente e à saúde humana, além de diminuir os custos agrícolas. O encapsulamento de pesticidas em amido tem recebido grande atenção, pois o amido é uma matéria-prima de baixo custo, não tóxica, de fácil manipulação e biodegradável, porém, tendem a apresentar limitações no comportamento mecânico e na degradação hidrofílica. Uma tentativa para minimizar ou até mesmo anular estas questões seria a modificação da matriz preparando um composto de amido com PVA. Dessa maneira, este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de misturas de PVA, amido, ametrina e plastificante glicerol para o estudo de biodegradação e liberação controlada. Os resultados mostraram que os homopolímeros com ametrina apresentaram menor liberação que o composto, indicando interação entre esses materiais. A evolução de CO<sub>2</sub> do composto de PVA/amido/ametrina foi menor que as demais amostras, porém maior que o solo, indicando que biodegradação mais lenta, porém, não influenciando na microbiota do solo.

**Palavras-chave:** biodegradação, liberação controlada, amido, PVA, ametrina.

### BIODEGRADATION OF PVA/STARCH COMPOSITES ENCAPSULATED WITH AMETRYNE HERBICIDE

**Abstract:** The pesticides control release is of great importance in reducing the amount applied these products to reduce their impact on the environment and human health, and reduce agricultural costs. Pesticides encapsulation in starch has received great attention, because the starch is a raw material of low cost, non-toxic, easy to use, biodegradable, however, tend to have limitations on mechanical behavior and the hydrophilic degradation. An attempt to minimize these issues would be the change of preparing a composite matrix of PVA/starch/ametryne. Thus, this study aimed to develop mixtures of PVA, starch and plasticizer glycerol ametryne for the study of biodegradation and controlled release. The results showed that the composite with PVA/starch/ametryne presented lower ametryne release than the homopolymers with ametryne, indicating interaction between these materials. The CO<sub>2</sub> evolution of the PVA/starch/ametryne composite was lower than the other samples, but higher than the soil, indicating slower biodegradation, however, not influencing the soil microbiota.

**Keywords:** biodegradation, release control, starch, PVA, ametryne.

### 1. Introdução

O crescimento da população mundial implica na busca de uma agricultura altamente produtiva (Rabello, 2011). Os altos valores alcançados na produção agrícola estão ligados ao uso de agrotóxicos, juntamente com fatores como condições climáticas favoráveis e aplicação de fertilizantes. Nesse sentido, a utilização de defensivos agrícolas é uma prática indispensável na proteção dos cultivos contra as pragas, doenças e plantas daninhas (Ghini et al., 1997).

Segundo Arias-Estevéz et al. (2008), 60 a 70% dos pesticidas usados em campos agrícolas não alcançam a superfície alvo e estas frações são perdidas no ambiente. Os pesticidas se tornaram, desta forma, um dos poluentes orgânicos mais encontrados nas águas e no solo, gerando preocupações em relação aos seus efeitos sobre o meio ambiente e a vida humana (Canle et al., 2001). 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; Mills & Thurman, 1994; 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). No entanto, o processo de liberação fica mais difícil de ser controlado uma vez que, a difusão do composto ativo é governada pelas propriedades da matriz, de suas interações com o composto ativo e das condições do meio. Além disso, materiais produzidos utilizando amido como biopolímero possuem características atraentes, porém, tendem a apresentar limitações no comportamento mecânico e na degradação hidrofílica. Neste último caso, as moléculas de água podem atacar as ligações de hidrogênio da estrutura do amido enfraquecendo a resistência adesiva, diminuindo assim as propriedades funcionais do material. Uma tentativa para minimizar ou até mesmo anular estas questões seria a modificação da matriz preparando um compósito, por exemplo, de amido com PVA. O PVA tem sido utilizado em um grande número de aplicações industriais. Este polímero é um excelente adesivo, possui boa resistência a solventes, óleos e graxas e sua resistência a passagem de oxigênio é superior a de qualquer polímero conhecido. É um dos poucos polímeros semicristalinos solúveis em água com boas características interfaciais e mecânicas.

Dessa maneira, este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de misturas de PVA, amido, ametrina e plastificante glicerol para o estudo de biodegradação e liberação controlada.

## 2. Materiais e Métodos

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.

### 2.1. 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.

**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 respirômetros. 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.

**Teste de liberação do agroquímico em água:** Os testes foram feitos em meio aquoso, de acordo com Tomaszewska & Jarosiewicz (2002) e Pereira et al. (2012), em que a taxa de liberação da ametrina em função do tempo, à temperatura ambiente, foi comparada para cada um dos compostos. Um aparato montado, no qual uma massa conhecida do material foi colocada em membrana de diálise de 15 cm imerso em um béquer de 250 mL contendo água destilada. Os béqueres foram selados com filme plástico para reduzir as possíveis perdas por evaporação e mantidos a 25°C. Alíquotas foram coletadas em diferentes intervalos de tempo, ao longo de nove dias. Para efeitos de comparação, um teste com ametrina puro foi também realizado como experimento controle. A determinação da concentração de ametrina em solução foi feita por espectrofotometria de UV-Vis (Shimadzu-1601PC) com base numa curva de calibração previamente construída em um comprimento de onda específico ( $\lambda=223\text{nm}$ ). Curvas de concentração ametrina versus tempo de liberação foram obtidas. Cada experimento foi feito em duplicata com medições simultâneas sob as mesmas condições para todas as amostras.

## 3. Resultados e Discussão

As curvas de liberação foram analisadas para obter informação sobre possíveis mecanismos que governam o processo de liberação, de acordo com Grillo et al. (2011). Na figura 1, o estágio de liberação para todos as amostras foram comparadas com a solubilização da ametrina pura em água, após 8 dias. A blenda de PVA/amido com ametrina foi a que apresentou maior liberação da ametrina neste período, seguido dos filmes de PVA/ametrina e amido/ametrina.

Quando os polímeros de PVA ou amido está misturado com ametrina, a liberação é menor que a blenda de PVA/amido com ametrina. Estes resultados sugerem que os polímeros PVA e amido apresentam interação de van der Waals com a ametrina, referentes aos grupos OH do PVA ou amido com os grupos NH da ametrina. Porém,

a interação da blenda de PVA/amido com ametrina é desfavorecida, sugerindo forte interação entre os polímeros fortemente ligados e parte da ametrina apresenta-se livre, liberando mais facilmente.

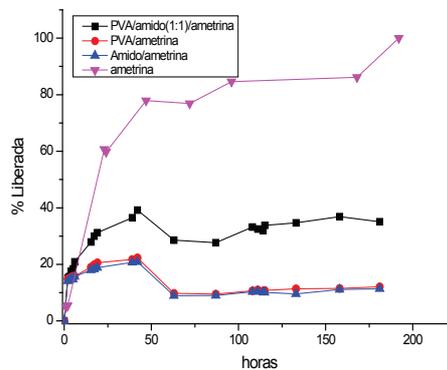


Figura 1. Liberação do agroquímico ametrina encapsulado em matriz de PVA, amido e PVA/amido (1:1) em água, em temperatura ambiente.

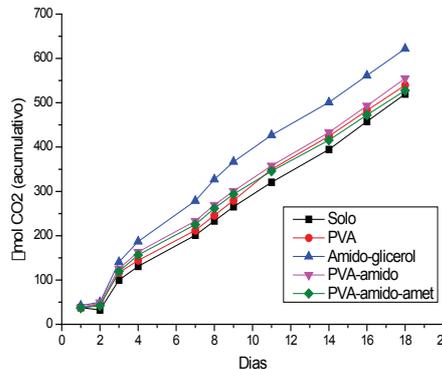


Figura 2. Evolução de CO<sub>2</sub> em solo compostado para os filmes de PVA, amido, blenda de PVA/amido (1:1) e PVA/amido/ametrina.

A evolução de CO<sub>2</sub> do PVA, amido, blenda de PVA/amido e composto de PVA/amido/ametrina é apresentada na Figura 2. Todas as amostras apresentaram evolução de CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 agroquímico ametrina não apresentou toxicidade aos micro-organismos do solo.

#### 4. Conclusões

Verificou-se que a ametrina presente no amido ou no PVA apresentou menor liberação que a ametrina pura e que no composto de PVA/amido (1:1)/ametrina, indicando interação entre a ametrina e amido ou ametrina e PVA, influenciando na liberação do agroquímico em água. Porém, quando a ametrina foi incorporada na blenda, a taxa de liberação do agroquímico foi maior que apenas com um dos polímeros, resultantes da maior interação entre os polímeros em relação a ametrina. O composto de PVA/amido (1:1)/ametrina apresentou menor evolução de CO<sub>2</sub> que as demais amostras, porém não inibiu na evolução de CO<sub>2</sub> do solo, indicando que o agroquímico encapsulado não interferiu na microbiota do solo, no período avaliado.

#### 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.
- Arias-Estévez, M.; López-Periago, E.; Martínez-Carballo, E.; Simal-Gándara, J.; Mejuto, J.; García-Río, L. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, v. 123, p. 247–260, 2008.
- 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. Optimization of an herbicide release from ethylcellulose microspheres. *Polymer Bulletin*, 54, 353–363, 2005.
- 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. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 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.
- Grillo, R.; Pereira, A.E.; de Melo, N.F.; Porto, R.M.; Feitosa, L.O.; Tonello, P.S.; Dias Filho, N.L.; Rosa, A.H.; Lima, R.; Fraceto, L.F. Controlled release system for ametryn using polymer microspheres: Preparation, characterization and release kinetics in water. *Journal Hazardous Materials*, 186(2-3):1645-1651, 2011.
- Mills, M. S.; Thurman, E. M. Preferential dealkylation reactions of s-triazine herbicides in the unsaturated zone. *Environmental Science & Technology*, 28, 600-605, 1994.
- Pereira, E.I.; Minussi, F.B.; Cruz, C.C.T.; Bernardi, A.C.C.; Ribeiro, C. Urea-montmorillonite-extruded nanocomposites: A Novel slow-release material. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 60(21):5267-5272, 2012.
- Rabello, W. S. Sorção e lixiviação de herbicidas. 2011. 27p. Monografia (Graduação em Ciências Agrárias)- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ.
- Sopenã, F.; Cabrera, A.; C. Maqueda, Morillo, E. Ethylcellulose formulations for controlled release of the herbicide alachlor in a sandy soil. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, v. 55, p.8200–8205, 2007.
- Tomaszewska, M; Jarosiewicz A. Use of polysulfone in controlled-release NPK fertilizer formulations. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 50(16):4634-4639, 2002.
- 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.