

**Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
Embrapa Instrumentação Agropecuária  
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**

**Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio  
Anais do V Workshop 2009**

Odílio Benedito Garrido de Assis  
Wilson Tadeu Lopes da Silva  
Luiz Henrique Capparelli Mattoso  
Editores

Embrapa Instrumentação Agropecuária  
São Carlos, SP  
2009

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

**Embrapa Instrumentação Agropecuária**

Rua XV de Novembro, 1452  
Caixa Postal 741  
CEP 13560-970 - São Carlos-SP  
Fone: (16) 2107 2800  
Fax: (16) 2107 2902  
<http://www.cnpdia.embrapa.br>  
E-mail: [sac@cnpdia.embrapa.br](mailto:sac@cnpdia.embrapa.br)

**Comitê de Publicações da Unidade**

Presidente: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso  
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori,  
Dr. João de Mendonça Naime,  
Dr. Washington Luiz de Barros Melo  
Valéria de Fátima Cardoso  
Membro Suplente: Dr. Paulo Sérgio de Paula Herrmann Junior

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto  
Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso  
Capa: Manoela Campos e Valentim Monzane  
Imagem da Capa: Imagem de AFM de nanofibra de celulose - Rubens Bernardes Filho  
Editoração eletrônica: Manoela Campos e Valentim Monzane

**1ª edição**

1ª impressão (2009): tiragem 200

**Todos os direitos reservados.**

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,  
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

**CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.**  
**Embrapa Instrumentação Agropecuária**

---

Anais do V Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao  
agronegócio 2009 - São Carlos: Embrapa Instrumentação  
Agropecuária, 2009.

Irregular  
ISSN: 2175-8395

I. Nanotecnologia - Evento. I. Assis, Odílio Benedito Garrido de.  
II. Silva, Wilson Tadeu Lopes da. III. Mattoso, Luiz Henrique  
Capparelli. IV. Embrapa Instrumentação Agropecuária

---

© Embrapa 2009



---

## APLICAÇÃO DE HIDROGÉIS EM SISTEMAS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA DE PESTICIDA

---

Fauze Ahmad Aouada<sup>1,4</sup>, Zhongli Pan<sup>2</sup>, Bor-Sen Chiou<sup>3</sup>, William J. Orts<sup>3</sup>, Luiz Henrique Capparelli Mattoso<sup>4\*</sup>

<sup>1</sup>Depto. de Química - UFSCar, 13560-905, São Carlos, SP

<sup>2</sup>Processed Foods Research Unit, USDA-ARS-WRRC, Albany, CA, United States

<sup>3</sup>Bioproduct Chemistry & Engineering Research Unit, USDA-ARS-WRRC, Albany, CA, United States

<sup>4</sup>Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, Embrapa Instrumentação Agropecuária, 13560-970, São Carlos, SP \*mattoso@cnpdia.embrapa.br

Projeto Componente: PC4

Plano de Ação: 01.05.1.01.04.04

---

### Resumo

Neste trabalho, a potenciabilidade de aplicação de hidrogéis de poliacrilamida (PAAm) e metilcelulose (MC) como carreador em sistemas de liberação controlada do pesticida paraquat foi investigada por medidas espectroscópicas UV-Visível. Os resultados indicaram que a taxa de liberação pode ser controlada pela relação entre AAm/MC e que sua liberação torna-se mais prolongada à medida que se aumentam os grupamentos hidroxilas provenientes do polissacarídeo MC. A cinética de liberação pode ser otimizada (até 45 dias) pelo controle da hidrofiliidade através da variação entre a relação acrilamida / metilcelulose na solução formadora dos hidrogéis. Por tudo apresentado e pela alta absorção de água dos hidrogéis, estes materiais podem ser considerados como promissores para serem aplicados em diferentes campos na agricultura, destacando a liberação controlada de insumos agrícolas.

**Palavras-chave:** hidrogéis, poliacrilamida, metilcelulose, pesticida, liberação controlada, agronegócio.

---

### Introdução

Pesticidas podem ser definidos como substâncias utilizadas para matar, controlar ou inibir (ART, 1998) todas as formas de vidas, vegetais ou animais presentes em culturas agrícolas, pecuária, nas casas e jardins, saúde pública, no combate de vetores de doenças transmissíveis, etc. São utilizados na agricultura com três principais objetivos: aumentar a produtividade das culturas, produzir culturas de alta qualidade e reduzir o custo de mão-de-obra. O polissacarídeo metilcelulose (MC) trata-se de um polímero polihidroxilado hidrofílico solúvel em meio aquoso, podendo ser transformado em gel através de reticulação química

utilizando di-aldeídos na presença de ácido forte (TOMIHATA e IKADA, 1997; PARK et al., 2001). No entanto, hidrogéis de metilcelulose apresentam pobre resistência mecânica limitando à sua aplicação tecnológica. Já hidrogéis sintetizados a partir de monômeros sintéticos apresentam excelentes propriedades mecânicas e hidrofílicas. Assim, a síntese de hidrogéis de metilcelulose suportadas mecanicamente em redes poliméricas constituídas por poliacrilamida (PAAm) reticuladas torna-se uma perspectiva para possibilitar à sua aplicação. Dentre as diferentes aplicações, as relacionadas com o agronegócio, principalmente a liberação controlada de pesticidas, têm se tornado uma interessante vertente (SIKLAN, 2007). Sendo que as principais propriedades que credenciam os hidrogéis são:

atoxicidade; biodegradabilidade; variação de propriedades em função de estímulos externos (intensidade iônica e pH); alta hidratação em um curto intervalo de tempo; capacidade de liberação prolongada/controlada de água e insumos agrícolas. O objetivo principal desse sistema é aumentar a eficiência funcional do insumo, reduzindo os riscos de toxicidade para o homem e contaminação ambiental.

Este trabalho teve como objetivo principal desenvolver hidrogéis de poliacrilamida contendo o polissacarídeo metilcelulose buscando hidrogéis para aplicação em sistemas carreadores para liberação controlada do pesticida paraquat.

## Materiais e métodos

Os hidrogéis constituídos por PAAm e polissacarídeo biodegradável MC foram obtidos por meio de polimerização química do monômero acrilamida (AAM) em solução aquosa contendo MC, agente de reticulação N'-N metileno-bisacrilamida (MBAAm) e catalisador N,N,N',N'- tetrametil- etilenodiamina (TEMED). Persulfato de sódio foi utilizado como iniciador da reação de polimerização via radical livre.

Inicialmente foi quantificada a adsorção de paraquat nos hidrogéis através da inserção de um hidrogel previamente seco em uma dada solução de paraquat com concentração conhecida ( $C_0$ ). As concentrações do paraquat foram determinadas utilizando-se um espectrofotômetro UV-Visível baseando-se em uma curva de calibração, previamente construída em um específico comprimento de onda ( $\lambda = 258 \text{ nm}$ ),  $R^2 = 0.9991$ . Posteriormente, foi realizado o estudo de liberação do pesticida paraquat em meio aquoso. Para isso, o hidrogel foi retirado da solução de estudo  $C_0$  e adicionado em um recipiente contendo volume conhecido de água, sendo que alíquotas foram retiradas e quantificadas utilizando o mesmo procedimento descrito acima. Após as medidas em cada tempo, as alíquotas foram recolocadas na solução de origem, para que o volume do sistema não sofresse alteração. Os resultados de liberação foram quantificados em termos de liberação cumulativa (LC) em função do tempo utilizando a Eq. 1:

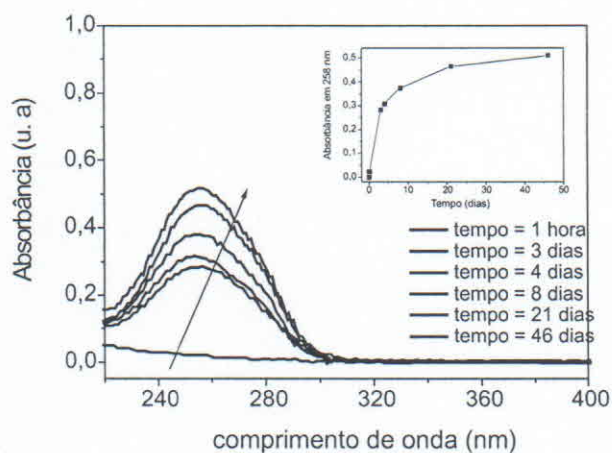
$$LC(\%) = \frac{M_t}{M_\infty} \times 100 \quad (1)$$

onde  $M_t$  é a quantidade de pesticida liberada pelo hidrogel no tempo  $t$  e  $M_\infty$  é a quantidade total de pesticida carregada no hidrogel.

## Resultados e discussão

A potencialidade de liberação controlada do pesticida paraquat a partir de hidrogéis de PAAm e MC foi investigada utilizando a técnica

espectroscópica UV-Visível. Na Figura 1 são mostrados a variação espectral de absorção do pesticida paraquat em toda a região ultravioleta e o processo cinético de liberação do paraquat no comprimento de onda de absorção máxima ( $\lambda = 258 \text{ nm}$ ) (Inset) do hidrogel constituído por 6,0 % de AAm e 1,0 % de MC.



**Fig. 1.** Cinética de liberação do pesticida paraquat através do hidrogel de PAAm-MC:  $[AAM] = 6,0 \%$  (m/v),  $[MC] = 1,0 \%$  (m/v),  $[C_0] = 37,5 \text{ mg L}^{-1}$ , e  $T = 25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Na Figura 2 são mostradas as percentagens de liberação cumulativa em função do tempo para hidrogéis com 6,0 % de AAm e diferentes teores de MC. Pode-se observar que a menor quantidade de paraquat liberada foi obtida para os hidrogéis constituídos apenas por PAAm. Esse hidrogel libera praticamente todo o paraquat adsorvido em apenas 1 dia, devido a pequena interação que sua matriz possui com o pesticida. Nessas condições o processo de adsorção ocorre via interação hidrofóbica entre grupamentos amidas (via PAAm) e regiões catiônicas do pesticida. À medida que a concentração de MC é aumentada observa-se aumento na quantidade de paraquat liberada, o que é desejável. Os valores de liberação cumulativa para hidrogéis contendo MC foram 41; 73; 60 e 24 % para 0,25; 0,5; 0,75 e 1,0 % de MC, respectivamente. O hidrogel com 0,5 % de MC apresentou o máximo de liberação de paraquat. Ainda é observada que a cinética atinge o estado de equilíbrio em torno de 15-20 dias.

Foi investigada também a influência da concentração de acrilamida no processo de liberação controlada do pesticida paraquat e seus resultados estão mostrados na Figura 3.

O aumento da concentração de AAm, e consequentemente aumento da rigidez da matriz polimérica (PAAm + MC), provoca diminuição considerável na percentagem de pesticida liberada. Isto indica que a interação pesticida-matriz é mais forte nessas condições. Também, outro fator que contribui para esse efeito é o menor grau de

intumescimento. Observa-se ainda a extensão do processo de liberação para 45 dias.

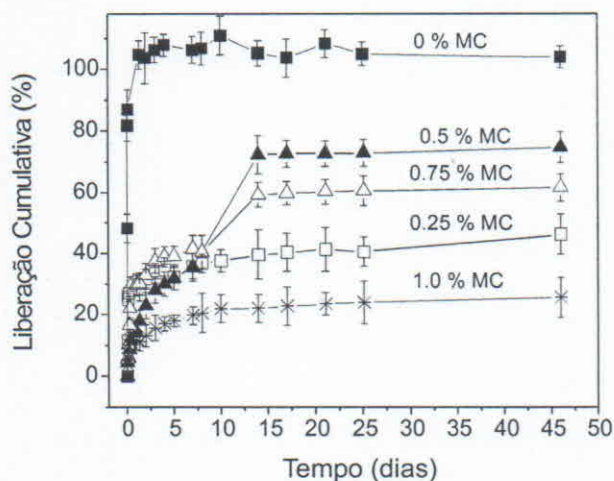


Fig. 2. Dependência da liberação cumulativa em função do tempo para hidrogéis de PAAm-MC: [AAm] = 6,0 % (m/v),  $[C_0] = 37,5 \text{ mg L}^{-1}$ , e  $T = 25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

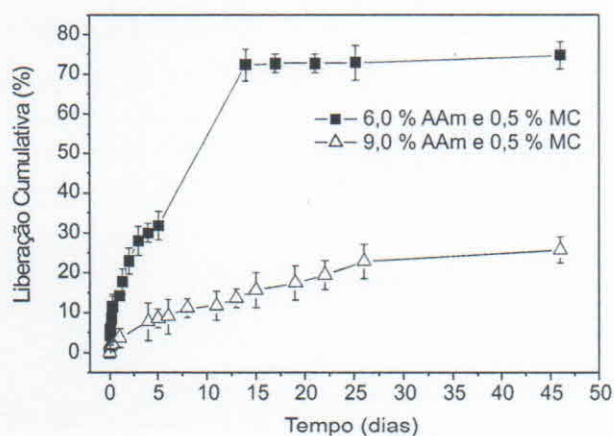


Fig. 3. Dependência da liberação cumulativa em função do tempo para hidrogéis de PAAm-MC: [MC] = 0,5 % (m/v),  $[C_0] = 37,5 \text{ mg L}^{-1}$ , e  $T = 25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## Conclusões

O estudo destes materiais possibilitou a otimização do controle da cinética de liberação do paraquat (até 45 dias) por meio do controle da hidrofilicidade dos mesmos através da variação entre a relação acrilamida / metilcelulose na solução formadora dos hidrogéis. O processo de liberação foi fortemente dependente das concentrações de metilcelulose e acrilamida. Sendo que sua liberação torna-se mais prolongada à medida que se aumentam os grupamentos hidroxilas.

Por tudo apresentado e pela alta absorção de água dos hidrogéis, estes materiais podem ser

considerados como promissores para serem aplicados em diferentes campos na agricultura, destacando a liberação controlada de insumos agrícolas.

## Agradecimentos

CNPq, FAPESP, FIPAI, FINEP/MCT, EMBRAPA, USDA.

## Referências

- ART, H. W. **Dicionário de ecologia e Ciências ambientais**. São Paulo: Melhoramentos, 1998.
- ISIKLAN, N. J. **Appl. Polym. Sci.**, New York, v. 105, n. 2, p. 718-725, 2007.
- PARK, J. -S.; PARK, J. -W.; RUCKENSTEIN, E. **Polymer**, [S. l.], v. 42, n. 9, p. 4271-4280, 2001.
- TOMIHATA, K.; IKADA, Y. **J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.**, Easton, v. 35, n. 16, p. 3553-3559, 1997.