

ISSN 2175-8395

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

**ANAIS DO VII WORKSHOP DA REDE DE  
NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO**

Maria Alice Martins  
Odílio Benedito Garrido de Assis  
Caue Ribeiro  
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

**Editores**

Embrapa Instrumentação  
São Carlos, SP  
2013

**Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:**

**Embrapa Instrumentação**

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

**Comitê de Publicações da Unidade**

Presidente: João de Mendonça Naime  
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori  
Dr. Washington Luiz de Barros Melo  
Sandra Protter Gouvea  
Valéria de Fátima Cardoso  
Membro Suplente: Dra. Lucimara Aparecida Forato

Revisor editorial: Valéria de Fátima Cardoso  
Capa - Desenvolvimento: NCO; criação: Ângela Beatriz De Grandi  
Imagem da capa: Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus  
Loures Mourão, Viviane Soares

**1a edição**

1a impressão (2013): tiragem 50

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

---

Anais do VII Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio –  
2012 - São Carlos: Embrapa, 2012.

Irregular  
ISSN 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Assis, Odílio Benedito Garrido de.  
III. Ribeiro, Caue. IV. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. V. Embrapa Instrumentação.

---

© Embrapa 2013

---

## PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS PARA LIBERAÇÃO CONTROLADA DE HERBICIDAS

---

Amanda S. Giroto<sup>a,b,\*</sup>, Adriana Campos<sup>b</sup>, José Manoel Marconcini<sup>b</sup>, Caue Ribeiro<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brazil

<sup>b</sup> LNNA, Embrapa - CNPDIA, São Carlos, SP, Brazil, 13560-970

Amanda Soares Giroto: asgiroto@gmail.com

---

**Projeto Componente:** PC4    **Plano de Ação:** PA5

---

### Resumo

Este trabalho descreve a preparação de um nanocompósito à base de amido para liberação controlada de herbicidas por meio de um método simples. Pelas análises de difração de raios X foi possível confirmar a esfoliação da argila na matriz de amido, enquanto que as análises térmicas e espectroscopia de infravermelho indicaram possíveis interações entre os componentes. Os resultados dos testes liberação do herbicida em água mostraram que os nanocompósitos apresentam retenções mais elevadas do que as amostras de referência produzida apenas com um material (amido ou MMT). Um comportamento liberação em duas etapas também foi observado, onde o amido desempenhou um papel importante em períodos curtos de liberação enquanto a MMT foi responsável pela liberação em tempos mais longos.

**Palavras-chave:** liberação controlada, ametrina, montmorilonita e amido.

### Publicações relacionadas

Giroto, A. S.; Campos, A.; Marconcini, J. M.; Ribeiro, C.; Preparation and Characterization of a Biodegradable Nanocomposite for the Controlled release of the herbicide ametryn. Trabalho apresentado no "2013 MRS Spring Meeting." San Francisco-CA/EUA, de 01 a 05 abril de 2013.

---

### Introdução

O crescimento da população mundial implica na busca cada vez mais de uma agricultura altamente produtiva. Estima-se que a população mundial até o ano de 2050 ultrapasse os nove milhões de habitantes, desta forma a demanda de alimentos será 70% maior, desta forma, será necessário um investimento anual US\$ 44 bilhões na agricultura. Os altos valores já 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, uma vez que competem com as culturas em relação à água, luz, nutrientes e espaço, podendo servir como hospedeiras de pragas e doenças, reduzindo a produção agrícola em todo o mundo. É sabido que 60 a 70% dos pesticidas usados em campos agrícolas não alcançam a superfície alvo e estas frações são

perdidas no ambiente. Portanto, os pesticidas se tornaram 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. Neste cenário, a liberação controlada de defensivos agrícolas através de seu encapsulamento em amido tem recebido grande atenção. Neste caso, 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. Além disso, a sua biodegradabilidade interfere na versão final, uma vez que durante este processo, a estrutura da cápsula irá modificar e, em consequência, o composto será rapidamente liberado. No entanto, na presente estratégia, o processo de liberação fica mais difícil de controlar uma vez que, a difusão do composto ativo é apenas governada pelas propriedades da matriz e de suas interações com o composto ativo. Uma maneira atraente de ajustar os parâmetros para

uma matriz mais adequada para uma ampla gama de compostos de interesse seria a modificação do processo de difusão, preparando um nanocompósito com argila onde esta seria esfoliada e utilizada para impor as barreiras de difusão para o movimento molecular retardando assim o tempo de liberação desse composto no solo. Portanto, o objetivo principal deste artigo é descrever um método simples de preparação de um nanocompósito baseado em argila esfoliada em uma matriz de amido e incorporando uma quantidade significativa de ametrina, para o controle de liberação do herbicida.

### Materiais e métodos

As matérias primas utilizadas como base para as formulações dos nanocompósitos foram: Ametrina (Metrimex 500 SC, NUFARM), Montmorilonita (MMT) sem purificação (bentonita, Drescon S / A, os produtos de perfuração), e amido de milho (Amidex 3001 - 70% de amilose e 30% de amilopectina), gentilmente fornecido pela Corn Products Brasil. O material de argila (tamanho médio de partícula de 230 nm). Os nanocompósitos foram obtidos pela gelatinização do amido (5% em peso), por meio de dispersão em água destilada em um becker e agitação mecânica, durante 15 minutos. O processo de gelatinização foram feitos mantendo o amido disperso em cerca de 90° C durante 30 minutos, sob agitação, até que uma pasta de amido viscoso fosse formado. Em seguida, a temperatura foi reduzida a 70° C e o MMT foi misturado cuidadosamente com o gel de amido gelatinizado. Surfactantes e dispersantes não foram necessários para a esfoliação completa, uma vez que a argila MMT é hidrofílica e se interage bem com a matriz. O gel da mistura foi mantida a temperatura de 30° C em uma estufa com circulação de ar durante pelo menos 72 h para se obter um gel sólido. Finalmente, as partículas de nanocompósitos foram obtidas pela moagem em um moinho de bolas, durante 24 h (SERVITECH, CT 242). Todos os demais compósitos foram preparados utilizando o mesmo procedimento, porém em diferentes proporções (ww-1 base) de gel de amido e MMT, isto é, 1:1 (50% de MMT), 1:2 (66% de MMT), e 1: 4 (80% MMT). Os compósitos foram nominados como St /MMT/1:1, St /MMT/1:2, e St /MMT/1:4.

### Resultados e discussão

**DRX:** Esta análise (Fig. 1) foi útil para avaliar a esfoliação e intercalação de ametrina na matriz de amido interagida com a argila montmorilonita. De acordo com a Figura 1a, observou-se um

decréscimo na intensidade do pico referente à  $d_{001}$  para todos os nanocompósitos, o que significa que uma parte significativa da montmorillonita sofreu esfoliação depois misturado com o amido. No entanto, é importante notar que a esfoliação pode ser atribuída à presença de amido, uma vez que ao testar apenas a interação entre a argila e o herbicida uma redução ou deslocamento não foi observado nos picos de difração, ou seja, o herbicida não influencia na esfoliação da argila. Fig 1b mostra que ametrina se mantém cristalina mesmo nos nanocompósitos, identificados pelos picos em 10,30 e 15,30°.

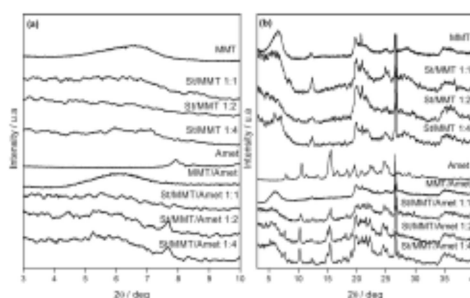


Fig. 1: (a) Expansão da região de baixo ângulo para identificação de  $d_{001}$  (b) difração de raios X dos padrões da MMT, ametrina, St e dos nanocompósitos St/MMT 1:1, St/MMT 1:2, St/MMT 1:4, St/MMT/Amet 1:1, St/MMT/Amet 1:2 e St/MMT/Amet 1:4.

MEV: As micrografias foram feitas a fim de analisar os aspectos morfológicos do gel de amido puro, MMT, ametrina e nanocompósitos (Fig. 2).

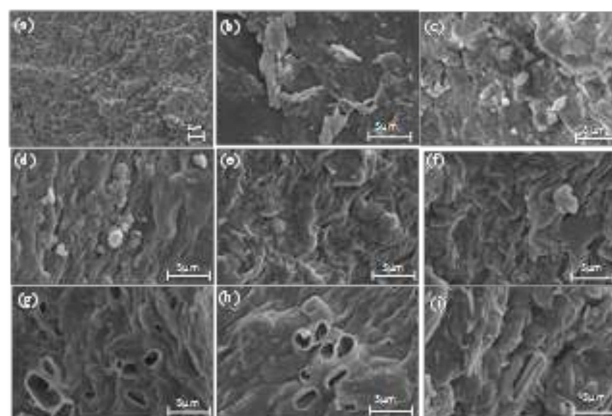


Fig. 2: Micrografias dos materiais (a) Ametrina, (b) St, (c) MMT, (d) St/MMT 1:1, (e) St/MMT 1:2, (f) St/MMT 1:4, (g) St/MMT/Amet 1:1, (h) St/MMT/Amet 1:2 e (i) St/MMT/Amet 1:4.

De acordo com a fig. 2a, a ametrina apresenta uma morfologia cristalina formada por corpúsculos de forma não definidas, também é possível ver que o gel de amido, fig. 2b, exibiu uma superfície relativamente homogênea, que mostra uma estrutura quase amorfa, de acordo com os padrões de XRD. Fig. 2d, e, f mostram os nanocompósitos de MMT e gel de amido nas proporções de 1:1, 1:2 e 1:4, respectivamente.

Besün et al. (1997) estudaram a estrutura de géis de amido e MMT, observando a existência de uma alta afinidade entre o amido e a superfície de MMT. Esta afinidade é devido à dessorção da água de hidratação do MMT e a amilose. A formação da rede de amilose favorece a delaminação das partículas mais finas de MMT em lamelas. Quando a argila e herbicida são incorporados no gel de amido (Fig. 2 g-i), alguns poros são observados com a presença de alguns cristais. Estes são, provavelmente, cristais ametrina encapsulados por amido e a matriz de MMT, como mostrado na fig. 2a. Conforme observado por Gerstln et al. (1998), estes poros não formam uma rede contínua, e não é evidente que elas estão relacionadas com a argila. Nas figuras a respeito amostras sem ametrina, estes poros não são observados, o que é indicativo de que o herbicida pode ser encapsulado dentro da estrutura, ocupando os espaços vazios.

*Taxa de liberação dos componentes ativos em água:*

Testes de liberação de ametrina para o meio aquoso foram realizados utilizando a ametrina pura como controle e os nanocompósitos produzidos cujos resultados são apresentados na Fig. 3.

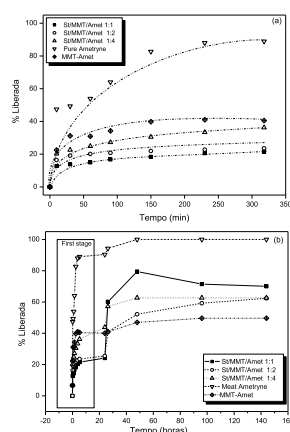


Fig. 3: Teste de liberação de ametrina em meio aquoso para ametrina pura e cada um dos compósitos, primeira fase (a), e numa segunda fase (b). As curvas de liberação foram analisados

de forma a obter informação sobre os possíveis mecanismos que regulam o processo de liberação, de acordo com Grillo et al. (2012). A Fig. 3a mostra a primeira fase de liberação para todas as amostras produzidas, em comparação com a solubilização de ametrina em água, 90% concluída após 3 horas. Como pode ser observado, os nanocompósitos (St/MMT/Amet) apresentaram uma retenção maior na mesma condição que o composto puro, indicando que o amido auxilia no processo de liberação uma vez que é necessário inchar o seu grânulo para que o composto ativo presente comece a ser liberados de suas unidades. Este comportamento é consistente com a quantidade de amido em cada nanocompósito, ou seja, quanto maior o teor de amido, maior é a retenção na primeira fase. No entanto, é de salientar que os nanocompósitos mostraram um processo em duas etapas, isto é, após 22 horas, um segundo mecanismo de liberação foi mostrado. Ela pode estar relacionada com a hidratação das cadeias de amido, uma vez que este biopolímero é altamente hidrofílico, que conduz à sua dissolução. Então, neste caso, o herbicida retido por encapsulamento estaria livre para solubilizar em meio aquoso, e a retenção final observada estaria relacionada somente ao efeito MMT.

### Conclusões

Os resultados mostram que é possível a utilização de amido (matriz) e montmorilonita (carga) de uma forma sinérgica, a obtenção de um sistema simples e rápido, com uma carga adequada do herbicida (50% em peso de massa), onde ambos os componentes em o nanocompósito desempenhar um papel na liberação controlada.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, Finep, Capes e Projeto MP1 Rede Agronano – Embrapa.

### Referências

- GERSTLN, Z., Nasser, A., & Mingelgrin, U. Controlled Release of Pesticides into Water from Clay-Polymer Formulations. *J. Agric. Food Chem.*, *46*, 3803-3809, 1998.
- BESÜN, N., Peker, S., Köktürk, U., & Yılmaz, H. Structure of starch-bentonite gels. *Colloid Polym. Sci.*, *275*, 378-389, 1997.
- GRILLO, R., Pereira, A. E. S., Melo, N. F. S., Porto, R. M., Feitosa, L. O., Tonello, P. S., Filho, N. L. D., Rosa, A. H., Lima, R. F., & FracetO, L. F. Controlled release system for ametryn using polymer microspheres: Preparation, characterization and release kinetics in water. *J. Hazard. Mater.*, *186*, 1645-1651, 2012.