

DESENVOLVIMENTO DE MICROPARTÍCULAS POLIMÉRICAS PARA A LIBERAÇÃO CONTROLADA DE HERBICIDA

ANDRESSA BAPTISTA NÖRNBERG¹; HENRIQUE PERES DA MOTA²; ANDRÉ
RICARDO FAJARDO³

¹ Universidade Federal de Pelotas – andressanornberg@outlook.com.br

² Universidade Federal de Pelotas – henriquecomprs@gmail.com

³ Universidade Federal de Pelotas – drefajardo@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

Um dos grandes desafios para o setor agrícola é a produção de alimentos sem o uso excessivo de defensivos agrícolas. A procura por esses alimentos cresce exponencialmente, ocasionando o desafio deste setor para atender a atual demanda, visto que, o uso de grandes quantidades de defensivos agrícolas tem como justificativa o aumento da produtividade e da qualidade dos produtos de forma geral. Apesar de possuírem um papel importante na produção agrícola, alguns defensivos podem gerar sérios impactos ambientais, como a contaminação dos corpos hídricos (superficiais e subterrâneos) e dos solos.

Dentre os defensivos mais utilizados, os herbicidas, pertencentes a uma classe de defensivos agrícolas, utilizados na agricultura para o controle de ervas classificadas como daninhas. Por consequência do seu uso exagerado e inadequado, esses são responsáveis pela maior quantidade de resíduos em recursos hídricos (superficiais ou subterrâneos) e nos solos (BROWN, 2011). Além de estar vinculado com diversos problemas relacionados à estabilidade química (solubilidade, fotodegradação e a sorção quando estão presentes no solo) (LAINI, 2012).

Nesse contexto, existe a necessidade do desenvolvimento de sistemas que permitem a alteração de propriedades físico-químicas e a liberação controlada de herbicidas, permitindo assim a diminuição das excessivas aplicações dos mesmos. Os derivados de polímeros naturais obtidos através de modificações apropriadas podem ser usados como veículos de transporte para a liberação controlada de herbicidas. A principal vantagem deste tipo de sistema reside no fato de que este irá manter o nível efetivo de ingredientes ativos durante um período prolongado e, com um consumo muito menor de herbicida, reduzindo a contaminação dos recursos hídricos (FACETO, 2014).

Na literatura são encontrados trabalhos que relatam processos de preparação de micropartículas a fim de realizar a liberação controlada, a partir de polímeros naturais, como os polissacarídeos. Devido à sua biodegradabilidade, biocompatibilidade, baixa toxicidade e renovabilidade os polímeros são considerados materiais de partida promissores para a produção de compósitos. O alginato sódio (AS) é um polímero natural extraído a partir de alga marrons, além disso, bastante utilizado em sistemas de liberação controlada de herbicidas (SLCH) devido a sua atoxicidade, biocompatibilidade, etc. Todavia, as taxas de liberação dos herbicidas ainda precisam ser investigadas, visto que, a liberação tende a ser mais lenta quando são incorporados materiais insolúveis na matriz de alginato (Alg) (GUILHERME, 2010). Para aumentar a eficiência do SLCH se fez necessário interligar ao alginato a celulose (CL) que é um polímero natural muito abundante na natureza, derivado da madeira extraída de árvores, casca de arroz e aveia (SIRVIÖ, 2014).

Nesse trabalho, o objetivo é o preparo de micropartículas de Alg e Alg/CL para serem empregadas como SLC do herbicida Imazetapir (IMZ). O IMZ,

composto químico do grupo das imidazolinás, é um herbicida seletivo, recomendado para o controle de plantas daninhas de folhas largas, gramíneas infestantes na cultura do arroz e da soja.

2. METODOLOGIA

Preparo das micropartículas de Alg e Alg/CL: As micropartículas de Alg foram preparadas a partir da dissolução de 600 mg de AS em água destilada (30 mL), mantendo-se sob agitação à temperatura ambiente, até a completa homogeneização da solução. Em seguida, a solução resultante foi transferida para uma seringa de plástico com uma agulha (diâmetro interno de 1,0 mm) e depois, cuidadosamente, gotejada em uma solução de CaCl_2 (5% m/v, 100 mL) sob agitação magnética lenta a temperatura ambiente, para a formação das micropartículas. Logo após as micropartículas foram recuperadas por filtração simples, lavadas com água destilada para remoção do excesso de cálcio e secas em estufa a 37°C durante 24 h.

Para o preparo das micropartículas de alginato contendo CL (denotadas Alg/CL) foram preparadas de forma semelhante as micropartículas Alg, porém com pequenas modificações. Aproximadamente 30 mg de CL foram adicionados à solução de AS (600 mg em 30 mL de água destilada) sob agitação vigorosa, antes do gotejamento na solução reticulante (CaCl_2).

Preparo das micropartículas com IMZ: A fim de realizar a encapsulação do IMZ na matriz polimérica, diferentes concentrações do herbicida (5, 10, 15 e 20% p/p em relação à massa total de polissacarídeos) foram adicionadas em soluções de Alg e Alg/CL, antes do processo de gotejamento. Posteriormente, as micropartículas obtidas foram recolhidas, enquanto que as soluções restantes de CaCl_2 foram analisadas por HPLC – MS/MS afim de determinar as quantidades residuais de IMZ.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através da solução restante de CaCl_2 , foi possível determinar a eficiência de encapsulação (EE-%) para cada condição testada. As micropartículas de Alg/IMZ obtiveram uma alta eficiência para os materiais preparados com uma concentração de 10 % (w/w) do IMZ. Já para as micropartículas Alg/CL/IMZ, foi possível observar uma alta EE-% para os materiais preparados com 15 % (w/w) de concentração do IMZ. Portanto, essas amostras foram selecionadas para realizar os demais experimentos de caracterização (Tabela 1).

Tabela 1. Valores da eficiência de encapsulação (EE-%) para as micropartículas obtidos por HPLC-MS/MS.

Amostras	Concentrações de IMZ (m/m-%)	
		EE-%
Alg/IMZ	5	66
	10	74
	15	68
	20	70
Alg/CL/IMZ	5	70
	10	83
	15	85
	20	84

As micropartículas obtidas foram caracterizadas por meio de técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Essas análises foram realizadas para a verificação das propriedades estruturais das micropartículas obtidas e para avaliar a morfologia das mesmas. Nas Figuras 1 (a) e (b) são as imagens de MEV obtidas para as micropartículas de Alg e das micropartículas carregadas com IMZ (Alg/IMZ). Já nas Figuras 2c e 2d são imagens de MEV obtidas para micropartículas de Alg/CL e de micropartículas carregadas com IMZ (Alg/CL/IMZ). De maneira geral, a incorporação do IMZ, tanto na matriz Alg e altera a morfologia da superfície das micropartículas. Nota-se que a superfície das micropartículas na matriz de Alg apresenta maior rugosidade em comparação com as micropartículas com o IMZ (Fig. 1).

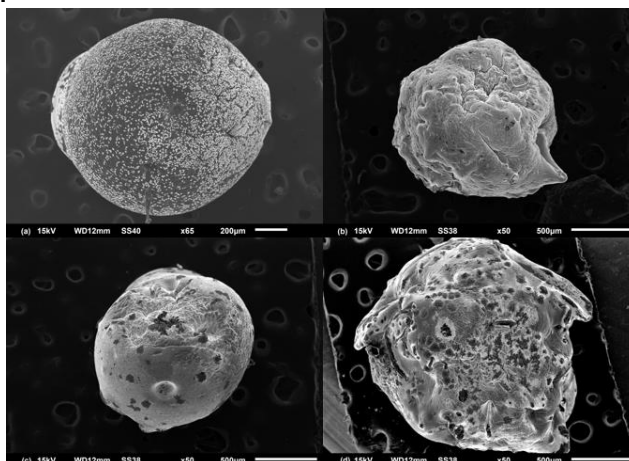


Figura 1. Imagens obtidas por MEV para as micropartículas (a) Alg; (b) Alg/CL; (c) Alg/IMZ; e (d) Alg/CL/IMZ.

A técnica de espectroscopia de infravermelho foi utilizada para a identificação da natureza química dos materiais preparados e dos seus materiais precursores, como pode ser observado na Fig. 2. Os espectros referentes ao AS e Alg, observa-se um deslocamento para regiões de menor intensidade, como as bandas em 1630 e 1427 cm^{-1} referente ao estiramento do grupo carboxílico do Alg, que comprovam a reticulação do alginato com o Ca^{2+} através da interação por meio de forças eletrostáticas, resultando numa estrutura tridimensional conhecida como “caixa de ovo” (Fig. 2a) (KUMAR, 2017). Ao dispersar a CL na matriz de Alg é possível notar um deslocamento da banda de 1630 para 1643 cm^{-1} , indicando a interação entre as hidroxilas presentes na estrutura da CL e as carboxilas do alginato, através de ligações de hidrogênio, porém por haver a formação do quelato envolver os grupos carboxila do alginato e os íons divalente Ca^{2+} , pode haver a inibição da interação direta entre o alginato e a celulose e, consequentemente, é possível observar uma diminuição da intensidade desta banda (Fig. 2b) [7].

Já para os espectros das micropartículas contendo o IMZ, além de não haver a alterações das bandas características dos materiais precursores, há o surgimento de uma nova banda em 1745 cm^{-1} característico do estiramento C=O do herbicida, confirmando a eficiência da encapsulação do IMZ em ambas as micropartículas (Alg/IMZ e Alg/CL/IMZ) (Fig. 2a e 2b) [8].

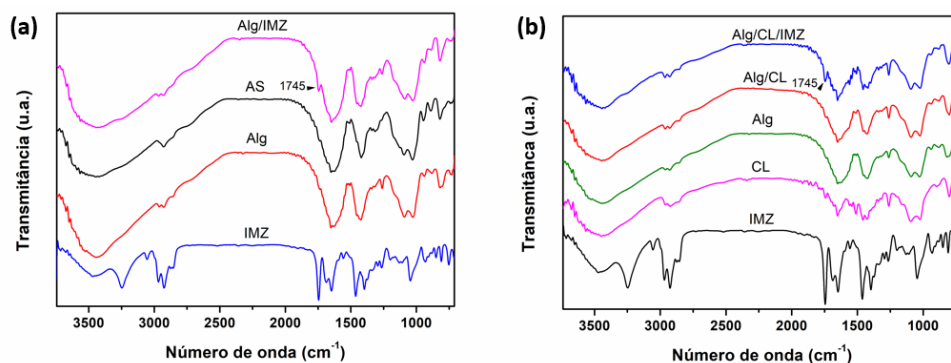


Figura 2. Espectros de FTIR obtidos para as (a) micropartículas de Alg/IMZ; (b) Alg/CL/IMZ e dos materiais precursores (AS, Alg, CL e IMZ).

4. CONCLUSÕES

No presente trabalho foram preparadas micropartículas de Alg e CL reticuladas ionicamente com íons Ca^{2+} . Essas matrizes poliméricas foram utilizadas para encapsulação do herbicida IMZ em diferentes concentrações. Análises preliminares confirmam a presença do herbicida na matriz polimérica. Estudos adicionais que tem por objetivo caracterizar melhor o sistema formado, estão em andamento. Ainda, a fim de testar a utilização das micropartículas preparadas como alternativa de eliminação ou controle das ervas daninhas em plantações, testes de liberação controlada estão em andamento.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BROWN, J.; BACH L.; ALDOUS, A.; WYERS A.; DEGAGNÉ J. Groundwater-dependent ecosystems in Oregon: an assessment of their distribution and associated threats. **Frontiers in Ecology and the Environment**, v. 9, p. 97-102, 2011.
- FACETO, L.; OLIVEIRA, J.; CAMPOS, E. Applications of Controlled Release Systems for Fungicides, Herbicides, Acaricides, Nutrient and Plant Growth Hormones: A Review. **Advanced Science, Engineering and Medicine**, v. 6, p. 373-387, 2014.
- GUILHERME, M. R.; FAJARDO, A. R.; MOIA, T. A.; KUNITA, M. H.; RUBIRA, A. F.; TAMBOURGI, E. B. Porous Nanocomposite Hydrogel of Vinyled Montmorillonite crosslinked Maltodextrin-co-dimethylacrylamide as a Highly Stable Polymer Carrier for Controlled Release Systems. **European Polymer Journal**, v.46, p.1465-1474, 2010.
- KUMAR, V.; SINGH A.; DAS T. K.; SARKAR, D. J.; SINGH, S. B.; DHAKA, R.; KUMAR A. Release Behavior and Bioefficacy of Imazethapyr Formulations Based on Biopolymeric Hydrogels. **Journal of Environmental Science and Health, Part B.**, v. 52, n. 6, p. 402-409, 2017.
- LAINI, A.; BARTOLI, M.; LAMASTRA, L.; CAPRI, E.; BALDERACCHI, M.; TREVISAN, M. Herbicide Contamination and Dispersion Pattern in Lowland Springs. **Science of the Total Environment**, v. 438, p. 312-318, 2012.
- SIRVIÖ, J. A.; KOLEHMAINEN, A.; LIIMATAINEN, H.; NIINIMÄKI, J.; HORMI, O. E. O. Biocomposite Cellulose-alginate films: promising packaging materials. **Food Chemistry**, v. 151, p. 343-351, 2014.
- VOO, W.-P.; LEE, B.-B.; IDRIS, A.; ISLAM, A.; TEY, B.-T.; CHAN, E.-S. Production of Ultra-High Concentration Calcium Alginate Beads with Prolonged Dissolution Profile. **Royal Society of Chemistry**, v. 5, p. 36687-36695, 2015.
- YANG, G.; ZHANG, L.; PENG, T.; ZHONG, W. Effects of Ca^{2+} Bridge Cross-linking on Structure and Pervaporation of Cellulose/Alginate Blend Membranes. **Journal of Membrane Science**, v.175, p.53-60, 2000.