



## MICROPARTÍCULAS POLIMÉRICAS PARA A LIBERAÇÃO CONTROLADA E EFICIENTE DE HERBICIDA

MILENA NUNES CASTRO<sup>1</sup>; ANDRESSA BAPTISTA NÖRNBERG<sup>2</sup>; VINÍCIOS  
RAFAEL GEHRKE<sup>3</sup>; EDINALVO RADAOLI CAMARGO<sup>4</sup>; ANDRÉ RICARDO  
FAJARDO<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – milenacastro1204@gmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – andressanonrberg@outlook.com.br

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas – viniciosraffael@hotmail.com

<sup>4</sup>Universidade Federal de Pelotas – edinalvo\_camargo@yahoo.com.br

<sup>5</sup>Universidade Federal de Pelotas – drefajardo@hotmail.com

### 1. INTRODUÇÃO

O setor agrícola tem um papel importante na sociedade, pois é através dele que a sociedade consegue fazer o consumo de diferentes tipos de alimentos. No entanto, há alguns anos a sociedade vem exigindo, cada vez mais, a diminuição do uso de defensivos agrícolas durante a produção dos alimentos, por trazerem grandes problemas para a saúde humana e ambiental. Entre os defensivos mais utilizados encontram-se os herbicidas.

Os herbicidas pertencem a uma classe de defensivos agrícolas utilizados no controle de plantas indesejadas, como as ervas daninhas. Por serem utilizados em uma quantidade muito elevada no meio de cultivo é possível encontrar resíduos desse defensivo em recursos hídricos, tanto superficiais como em subsolos. Um herbicida amplamente utilizado no controle de plantas indesejáveis no meio de cultivo é o Imazetapir (IMZ). Esse herbicida seletivo e sistêmico de ação pré-emergência e pós-emergência é usado no controle de plantas daninhas e gramíneas de folhagem larga, que infestam a cultura da soja e arroz irrigado.

Encontra-se na literatura, trabalhos utilizando micropartículas que realizam a liberação controlada de herbicidas, utilizando polímeros naturais, como os polissacarídeos. Por possuir uma 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, é bastante utilizado em sistemas de liberação controlada por ser atóxico, biocompatível, etc. Como a liberação deve ser controlada, a utilização de materiais insolúveis junto a matriz de alginato (ALG) poderá tornar o processo de liberação mais lento (GUILHERME, 2010). Um material insolúvel que pode ser utilizado para esta finalidade é a celulose (CEL), que assim como o AS também é um polissacarídeo muito abundante na natureza e é o principal componente estrutural das plantas. De modo geral, a CEL pode ser extraída da madeira de árvores e da biomassa vegetal (casca de cereais, por exemplo). Interações inter e intramoleculares (via ligações de hidrogênio) entre as cadeias de CEL fazem com que a mesma seja insolúvel em meio aquoso. A interação física desses polímeros pode ser eficiente para ser usado em sistemas de liberação controlada de herbicidas (SLCH) (NÖRNBERG *et al.* 2019).

Tendo em vista o que foi abordado, o objetivo deste trabalho é preparar micropartículas de ALG e ALG/CEL para serem empregadas como SLCH do herbicida IMZ em solo.



## 2. METODOLOGIA

*A Preparo das micropartículas de ALG e ALG/CEL:* As micropartículas de ALG são preparadas na dissolução de AS em água destilada, 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, gotejada em uma solução de  $\text{CaCl}_2$  (5% m/v) 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 CEL (denotadas ALG/CEL) foram preparadas de forma semelhante às micropartículas ALG, porém com algumas modificações. Certa quantidade de CEL foi adicionada à solução de AS, no qual permaneceu sob agitação até sua total solubilização. Posteriormente, a solução é então gotejada na solução reticulante ( $\text{CaCl}_2$ ).

*Preparo das micropartículas com IMZ:* A fim de realizar a encapsulação do IMZ na matriz polimérica, diferentes concentrações do herbicida (20% p/p em relação à massa total de polissacarídeos) foram adicionadas em soluções de ALG e ALG/CEL, antes do processo de gotejamento. Posteriormente, as micropartículas obtidas foram recolhidas, enquanto, que as soluções restantes de  $\text{CaCl}_2$  foram analisadas por HPLC – MS/MS a fim de determinar as quantidades residuais de IMZ.

*Teste de liberação do IMZ em resposta ao pH em meio aquoso:* Para a avaliação do perfil de liberação, foram testados os pH 4,0; 5,0 e 6,0 em temperatura ambiente. Amostras de micropartículas de ALG e ALG/CEL foram pesadas a fim de equivaler 20 mg de IMZ. As amostras, então, foram dispostas em um Erlenmeyer contendo 250 mL de meio aquoso (com pH de 4,0; 5,0 e 6,0). Após intervalos de tempo pré-determinados, alíquotas de 1 mL, foram coletadas, a fim de, determinar a quantidade de IMZ liberada. A determinação do herbicida foi feita por HPLC – MS/MS. Durante esse processo, as alíquotas retiradas das amostras foram substituídas por 1 mL de meio aquoso.

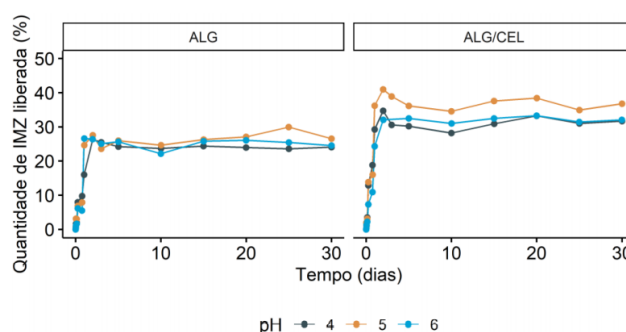
*Teste de liberação do IMZ em solo:* foram utilizadas seringas de bico tipo cateter, com um papel filtro alocado na parte interna para evitar o transporte de solo. A parte inferior foi acoplada com um tubo Falcon® para coletar o lixiviado.

Pesou-se 20 g de solo seco, acondicionou nas seringas e logo após foi restabelecida a umidade para 80% da capacidade de campo, sendo mantida por 15 dias até a aplicação dos tratamentos a fim de restabelecer a atividade biológica. As micropartículas de ALG e ALG/CEL foram pesadas para obter 0,3 mg de IMZ e distribuídas em cada seringa. Além disso, foi utilizado um herbicida comercial formulado como concentrado solúvel (SL) (106 g i.a.  $\text{L}^{-1}$ , Vezir 100, ADAMA Brasil S/A) para fins de comparação dos perfis de liberação, sendo aplicado no solo com o auxílio de uma micropipeta. Após, um período de um dia foram adicionados 2 mL de água, que posteriormente, foram coletados através da sua lixiviação. Após isso, as amostras foram filtradas e mantidas sob refrigeração de 4°C para posteriormente ser realizada a quantificação do herbicida por HPLC – MS/MS.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As micropartículas obtidas foram caracterizadas e descritas por NÖRNBERG *et al.* (2019). A fim de verificar a eficiência micropartículas quanto aos SLCH foram realizados testes de liberação do IMZ em meio aquoso, com diferentes pHs; além disso, foram realizados testes de liberação do herbicida no solo.

Na **FIGURA 1** são demonstrados os perfis de liberação *in vitro* do IMZ encapsulado nas micropartículas de ALG e ALG/CEL, usando diferentes pHs. A quantidade de IMZ liberada foi quantificada pela **EQUAÇÃO 1**.

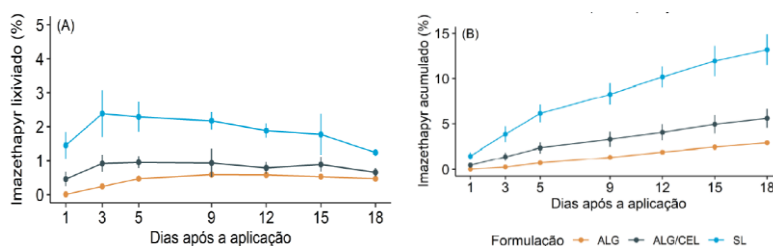


**FIGURA 1:** Perfis de liberação *in vitro* do IMZ presente nas micropartículas de ALG e ALG/CEL.

$$IMZ \text{ liberado} = \left[ \frac{\text{Quantidade de IMZ na solução}}{\text{Quantidade de IMZ encapsulado}} \right] \times 100\% \quad (1)$$

Através dos dados obtidos, foi possível descrever o processo de liberação do herbicida da matriz polimérica, usando o modelo semi empírico de Korsmeyer-Peppas. No qual, foi possível observar que as micropartículas que se encontravam em pH 4, 5 e 6 apresentaram um mecanismo de liberação anômalo, ou seja, o herbicida está sendo transportado do meio interno para o meio externo através de pequenos poros encontrado na superfície no material. A resposta ao pH possivelmente dá-se devido à ionização de grupos funcionais, de modo que as cargas destes grupamentos repeliram-se afastando as cadeias poliméricas. Visto que houve aumento na taxa de liberação em pH 6, este pode ser justificado em função do relaxamento da matriz polimérica, a qual se repeliu permitindo a liberação do herbicida da micropartícula.

Na **FIGURA 2** é demonstrado o teste de liberação de solo do IMZ. Através desse teste foi possível determinar a quantidade de IMZ lixiviado, na **FIGURA 2 (A)** e o total de herbicida acumulado nos tempos de coleta na **FIGURA 2 (B)**.



**FIGURA 2:** (A) Quantidade de IMZ determinado na solução lixiviada e (B) quantidade de IMZ acumulada 1, 3, 5, 9 12, 15 e 18 dias após a aplicação de IMZ



formulado em micropartículas (ALG e ALG/CEL) e em concentrado solúvel. Barras representam o intervalo de confiança de 95% de probabilidade.

As concentrações lixiviadas de IMZ em relação para o SL foram maiores em relação às duas formulações microparticuladas. No terceiro dia após a aplicação dos tratamentos, é possível observar pela linha de tendência do gráfico que após este período houve redução gradual das concentrações até o final do experimento. Para as micropartículas de ALG e ALG/CEL nota-se que a distribuição mais homogênea de herbicida no lixiviado durante o tempo. Este comportamento indica uma disponibilização gradual do herbicida no solo, proporcionando concentrações ideais para o controle das plantas daninhas (NERI-BADANG, 2019).

#### 4. CONCLUSÕES

Com os testes realizados neste trabalho foi possível observar que as micropartículas de ALG e ALG/CEL utilizadas como veículos de transporte do herbicida IMZ, mostrou-se eficiente na diminuição dos impactos ambientais, bem como, o aumento da eficiência agrônômica. Os testes confirmaram a eficiência da liberação gradual do herbicida, é melhor que às formulações convencionais.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- F.; TAMBOURGI, E. B. Porous Nanocomposite Hydrogel of Vinyled Montmorillonite crosslinked Maltodextrin-co-dimethylacrylamide as a Highly Stable
- GUILHERME, M. R.; FAJARDO, A. R.; MOIA, T. A.; KUNITA, M. H.; RUBIRA, A. LI, J.; YAO, J.; LI, Y.; SHOA, Y. Controlled release and retarded leaching of pesticides by encapsulating in carboxymethyl chitosan /bentonite composite gel. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**. v.47, p. 795, 2012.
- NERI-BADANG, M. C.; CHAKRABORTY, S. Carbohydrate polymers as controlled release devices for pesticides. **Journal of Carbohydrate Chemistry**. v. 38, p. 67, 2019.
- NÖRNBERG, A. B.; GEHRKE, V. R.; MOTA, H. P. et al. Alginate-cellulose biopolymeric beads as efficient vehicles for encapsulation and slow-release of herbicide. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v.583, p. 123970, 2019.
- PEREIRA, A. E. S.; GRILLO, R.; MELLO, N. F. S.; ROSA, A. H.; FRACETO, R. F. Application of poly(epsilon-caprolactone) nanoparticles containing atrazine herbicide as an alternative technique to control weeds and reduce damage to the environment. **Journal of Hazardous Materials**. v.268, p. 207, 2014.
- Polymer Carrier for Controlled Release Systems. **European Polymer Journal**. v.46, p.1465, 2010.
- XIANG, Y. B.; LU, X.; YUE, J.; ZANHG, Y.; SUN, X.; ZANHG, G.; CAI, D.; WU, Z. Stimuli-responsive hydrogel as carrier for controlling the release and leaching behavior of hydrophilic pesticide. **Science of the Total Environment**. v.722, p.137811, 2020.