



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**FACULDADE DE CIÊNCIAS INTEGRADAS DO PONTAL**  
**CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Rua Vinte, 1600. Bairro Tupã. CEP 38304-402, Ituiutaba / MG



**MAYARA MAGDA MONTEIRO**

**“Preparação e caracterização de filmes poliméricos a partir de Álcool Polivinílico (PVA)/Metilcelulose (MC) para a liberação controlada do agroquímico Terbutilazina.”**

**ITUIUTABA**  
**2017**

**MAYARA MAGDA MONTEIRO**

**“Preparação e caracterização de filmes poliméricos de Álcool Polivinílico (PVA)/Metilcelulose (MC) para a liberação controlada do agroquímico Terbutilazina.”**

Monografia de Conclusão de Curso apresentada à Comissão Avaliadora como parte das exigências do Curso de Graduação em Química: Bacharelado Integral da Faculdade de Ciências Integradas do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia.

Orientadora: Profa. Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção

**ITUIUTABA  
2017**

**MAYARA MAGDA MONTEIRO**

**“Preparação e caracterização de filmes poliméricos a partir de Álcool Polivinílico (PVA)/Metilcelulose (MC) para a liberação controlada do agroquímico Terbutilazina.”**

Monografia de Conclusão de Curso apresentada à Comissão Avaliadora como parte das exigências do Curso de Graduação em Química: Bacharelado Integral da Faculdade de Ciências Integradas do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia.

**21 de Dezembro de 2017**

**COMISSÃO AVALIADORA:**

---

Esp. Andressa Tironi Vieira

---

Prof. Dr. Antônio Carlos Ferreira Batista

---

Profª. Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção (orientadora)

## **AGRADECIMENTOS**

*Agradeço primeiramente a Jeová Deus e seu filho Jesus Cristo, pela vida e pela oportunidade de estar realizando este trabalho e pelas palavras de conforto encontradas em Salmos 94:19, Isaías 41:10 e Filipenses 4:6.*

*A Profa. Rosana por toda a orientação e por ter paciência comigo durante essa jornada, e por me ajudar a crescer em conhecimentos e técnicas durante todo esse trabalho e também durante a graduação.*

*Aos membros da banca examinadora, Prof. Antônio (Flash) e Andressa pela participação e colaboração com este trabalho.*

*A todos os professores com que tive a oportunidade de ter aula: Alexandre Yoshida, André Bogado, André Santos, Anízio, Antônio (Flash), Cibele, César, Débora, Elaine Kikuti, Elisângela, Fábio, Franciella, Hugo, Leonardo, Luciana, Luis Dinelli, Milena, Moises, Patrícia, Regina, Renata, Roberto Candeiro, Rodrigo e Rosana, ao corpo técnico do curso de química: Ana Rúbia, Carolina, Diesley, João, Júlia, Magayver e Nilson pela ajuda, conselho e ensinamentos.*

*Ao Allyson, pela ajuda com as análises cromatográficas, e por todos os conhecimentos compartilhados a mim e as risadas.*

*Ao Marcos, pela ajuda com as análises do FTIR e seus conhecimentos de liberação controlada compartilhados comigo.*

*A todos que utilizam as instalações do bloco A2/UEMG pela ajuda: Adelaine, Andressa, Allyson, Carlos, Diele, Marcos, Verônica.*

*Ao pessoal que utiliza as instalações do CT-INFRA I (FINEP), pela ajuda no começo do trabalho, principalmente ao Mateus e Rebecca.*

*Ao grupo de pesquisa LAMEP e todos os seus integrantes (Andressa T., Andressa V., Profa. Elaine, Guilherme, Laila, Lorena, Luísa, Marcos, Mateus e Thais) pelo acolhimento e orientação que com certeza contribuíram para esse trabalho.*

*Ao grupo de pesquisa CroMat e ao prof. Anízio por ter disponibilizado o uso do cromatografo e do herbicida.*

*A PIBIC/FAPEMIG/UFU pelo apoio financeiro durante o período de Iniciação Científica.*

*Agradeço aos amigos que fiz durante a graduação: Adelaine, Andressa, Aldo, Allyson, Carlos, Lorena, Marcela, Marcos, Maria Angélica, Mateus, Paulo, Rebecca, Sidney, Sthefanie, Thayna, Verônica.*

*Agradecimento especial aos meus pais, Jair e Magda, pelo apoio, aconselhamento, suporte e por acreditar em mim quando nem eu mesma acreditava. Agradeço também aos meus irmãos, Ana Maria, Patrícia, Ricardo e aos meus sobrinhos, Ananda, Luis Felipe, Helena, Clarissa, Paulo e a pequena Maria Luísa por me apoiarem.*

**Muito Obrigada!**

## **EPIÍGRAFE**

*“Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações”.*

Artigo 255, Capítulo VI, Constituição da República Federativa do Brasil, 1988.

## RESUMO

Nas últimas décadas, o desenvolvimento de matrizes para incorporação de espécies bioativas empregando polímeros como carreadores vem ganhando terreno especialmente como dispositivo potencial para a liberação controlada destas espécies, devido à biodisponibilidade, boa capacidade de associação da matriz com as espécies bioativas e menor toxicidade dos polímeros. Na área agroquímica, processos de fotodegradação, lixiviação e migração superficial reduzem a eficiência dos agroquímicos. A agricultura industrial praticada no Brasil se baseia no uso intensivo de pesticidas e herbicidas. Uma abordagem para minimizar as perdas de transporte de herbicidas, prolongar o tempo de ação e reduzir toxicidade, após a aplicação do solo é o uso de formulações de liberação controlada, em que o herbicida é entregue gradualmente ao longo do tempo, limitando assim a quantidade imediatamente disponível para os processos de transporte. Neste trabalho, estudou-se a liberação controlada do herbicida Terbutilazina (TBA) usando a blenda polimérica PVA/MC. Os espectros de infravermelho mostram que houve a mistura de polímeros e que a MC foi mais pronunciada nos filmes. A liberação foi rápida nos primeiros 10 minutos de ensaio, mostrando assim que a blenda PVA/MC é uma potencial matriz polimérica para liberações controladas de agroquímicos em solo.

Palavras-chave: Agroquímicos, Liberação Controlada, Metilcelulose, Álcool Polivinílico, Terbutilazina.

## **ABSTRACT**

In the last decades, the development of matrices for incorporation of bioactive species employing polymers as carriers has been gaining ground particularly as a potential device for the controlled release of these species due to the bioavailability, good matrix association with bioactive species and lower toxicity of the polymers . In the agrochemical area, processes of photodegradation, leaching and surface migration reduce the efficiency of agrochemicals. The industrial agriculture practiced in Brazil is based on the intensive use of pesticides and herbicides. One approach to minimizing herbicide transport losses, prolonging the time of action, and reducing toxicity, after soil application is the use of controlled release formulations, whereby the herbicide is delivered gradually over time, thus limiting the amount immediately available for transport processes. In this work, the controlled release of the herbicide Terbutylazine (TBA) was studied using the PVA / MC polymer blend. Infrared spectra show that there was a mixture of polymers and that MC was more pronounced in the films. The release was rapid in the first 10 minutes of assay, thus showing that the PVA / MC blende is a potential polymeric matrix for controlled releases of agrochemicals in soil.

**Keywords:** Agrochemicals, Controlled Release, Methylcellulose, Polyvinyl Alcohol, Terbutylazine.

## **LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS**

|        |                                                           |
|--------|-----------------------------------------------------------|
| AME    | ametrina                                                  |
| ATZ    | atrazina                                                  |
| CLAE   | cromatografia líquida de alta eficiência                  |
| CG-DCE | cromatografia gasosa com detector por captura de elétrons |
| FLU    | flutriafol                                                |
| GS     | grau de substituição                                      |
| HEX    | hexazinona                                                |
| MET    | metribuzina                                               |
| MC     | metilcelulose                                             |
| PRO    | prometrina                                                |
| PVA    | álcool polivinílico                                       |
| TER    | terbutilazina                                             |
| TBA    | terbutilazina                                             |

## SUMÁRIO

|                                                                                      |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1 INTRODUÇÃO .....</b>                                                            | <b>9</b>  |
| 1.1 Matrizes poliméricas para a liberação controlada de agroquímicos .....           | 9         |
| 1.2 Processos de incorporação dos princípios ativos .....                            | 11        |
| 1.3 Agroquímicos - Terbutilazina .....                                               | 13        |
| 1.3.1 Terbutilazina .....                                                            | 16        |
| 1.4 Liberação controlada de agroquímicos .....                                       | 20        |
| 1.5 Determinação da terbutilazina por cromatografia líquida de alta eficiência. .... | 22        |
| <b>2 OBJETIVOS .....</b>                                                             | <b>23</b> |
| <b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>                                                   | <b>24</b> |
| 3.1 Produção dos filmes de PVA e MC .....                                            | 24        |
| 3.2 Caracterização dos filmes produzidos .....                                       | 24        |
| 3.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho .....                                | 24        |
| 3.2.2 Medidas de grau de inchamento .....                                            | 25        |
| 3.2.3 Ensaios de liberação controlada da terbutilazina.....                          | 25        |
| <b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>                                               | <b>26</b> |
| 4.1 Produção dos filmes contendo o herbicida terbutilazina .....                     | 26        |
| 4.2 Caracterização das micropartículas produzidas .....                              | 27        |
| 4.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho .....                                | 27        |
| 4.2.2 Medidas de grau de inchamento .....                                            | 29        |
| 4.2.3 Ensaios de liberação controlada da terbutilazina.....                          | 31        |
| <b>5 CONCLUSÕES.....</b>                                                             | <b>34</b> |
| <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>                                              | <b>35</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 Matrizes poliméricas para a liberação controlada de agroquímicos

Nas últimas décadas, o desenvolvimento de matrizes para incorporação de espécies bioativas ou fotocatalíticas empregando polímeros como carreadores vem ganhando terreno especialmente como dispositivo potencial para a liberação controlada destas espécies, devido à biodisponibilidade, boa capacidade de associação da matriz com as espécies bioativas e menor toxicidade dos polímeros. Fenômenos físicos como a dissolução e a difusão das espécies assim como a biodegradação da matriz são aspectos fundamentais para o controle cinético do processo. A associação de espécies bioativas a matrizes poliméricas é uma prática empregada para proteger a espécie bioativa do meio externo e prolongar o tempo de liberação quando usado água como solvente.

O uso de formulações baseadas no processamento conjunto com matrizes poliméricas fornece uma forma de controle do processo de liberação com redução das quantidades de agroquímicos empregados. Várias destas formulações empregam polímeros naturais como alginatos, metil/etilcelulose, lignina e amido. O uso de hidrogéis na incorporação e liberação de espécies bioativas é comum devido sua capacidade de formar redes tridimensionais hidrofílicas que podem absorver água de forma significativa, expandido o seu volume. Esta habilidade de inchamento significativo e colapso em resposta a presença ou ausência de água é um aspecto fundamental nos processos para liberação dos princípios ativos. (AOUADA 2011; GHORMADE 2011).

O poli (álcool vinílico) (PVA) é amplamente utilizado em estudos de liberação controlada devido à sua natureza hidrofílica e semicristalina. Um polímero semicristalino quando fisicamente reticulado forma cristalitos, que ancoram as cadeias da parte amorfa e se tornam os pontos de reticulação, deixando o material insolúvel em água. A cadeia do PVA pode ser linear ou ramificada, sendo majoritariamente linear e a disposição dos grupos OH pode ser de forma atática, onde não há uma regularidade nesta disposição; sindiotático, onde os grupos laterais são dispostos de maneira alternada, ora para cima, ora para baixo com relação ao plano da cadeia principal; ou isotática, onde todos os grupos laterais são dispostos de um mesmo lado do plano definido pelos átomos da cadeia principal. O PVA de qualidade comercial está disponível em classes altamente hidrolisadas (geralmente com um grau de hidrólise >98,5%) e parcialmente hidrolisadas (com graus de hidrólise variando de 80 a

98,5%). O grau de hidrólise de PVA afeta suas propriedades químicas, solubilidade e cristalização. (ANITA, 2010; CANEVAROLO JR., 2002; RODRIGUES, 2012).

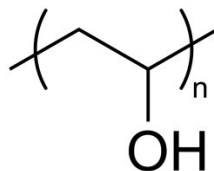


Figura 1: Estrutura molecular do álcool polivinílico.

As propriedades básicas do álcool polivinílico dependem do grau de polimerização e do grau de hidrólise. Por suas excelentes propriedades, 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. O PVA tem sido usado em processamento de papel e fibras e como estabilizante de emulsão, além de ser importante como matéria-prima para filmes. Estudos de obtenção de PVA vêm sendo desenvolvidos para controle da cristalinidade e, pela introdução de grupos funcionais, para melhorar ou conferir propriedades específicas. (CRUZ, 2008).

A solubilidade em água depende do grau de hidrólise, do grau de polimerização e da temperatura da solução. Para o PVA completamente hidrolisado, o elevado número de hidroxilas (grupos hidrofílicos) conduz a formação de ligações de hidrogênio fortes entre os grupos de hidroxilas inter e intramoleculares, impedindo sua solubilidade em água fria. Por outro lado, os grupos acetato residuais no PVA parcialmente hidrolisado são essencialmente hidrófobos enfraquecendo as ligações inter e intramoleculares dos grupos hidroxila vizinhos, favorecendo a entrada de água nos novelos poliméricos, e dessa forma aumentando a solubilidade em água, a frio. A solubilização do PVA 100% hidrolisado em água requer temperaturas elevadas devido à alta energia associada à dissolução da fase cristalina. O efeito da temperatura na solubilidade está vinculado à quebra das ligações de hidrogênio inter e intramoleculares. Assim, com o aumento da temperatura, as ligações são rompidas, diminuindo as forças inter e intramoleculares, aumentando dessa forma a solubilidade. Por outro lado, ao se aumentar a temperatura, pode ocorrer a quebra das pontes de hidrogênio com

a água, levando a uma diminuição na solubilidade. Após a dissolução, o PVA mantém-se estável em solução aquosa, mesmo em temperatura ambiente. (CRUZ, 2008).

A metilcelulose (MC) é um polímero natural solúvel em água que pode formar géis físicos reversíveis devido a interações hidrofóbicas quando é aquecida acima da temperatura ambiente. A MC de grau comercial é produzida por uma reação química na qual a celulose é exposta a NaOH aquoso e cloreto de metila sob mistura mecânica, com a metilação ocorrendo mais rapidamente em regiões de alta temperatura de NaOH. A MC pode ser reticulada quimicamente com dialdeído na presença de um ácido forte para gerar um hidrogel. (ANITA, 2010).

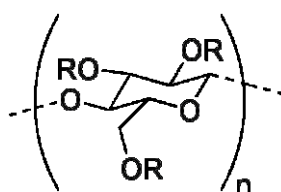


Figura 2: Estrutura molecular da metilcelulose.

A metilcelulose é um derivado celulósico empregado na indústria farmacêutica, alimentícia e da construção civil devido a excelente reologia das soluções, a capacidade de formação de filmes e da possibilidade de incorporar espécies bioativas hidrossolúveis nas micropartículas processadas a partir de soluções aquosas. A preparação da metilcelulose a partir das fibras do caroço de manga e do bagaço de cana de açúcar vem sendo estudada, com a produção de dois tipos de derivados: i) um com elevado grau de substituição (GS superior a 2), pouco solúvel em água e ii) outro com grau de substituição intermediário (GS entre 0,5 a 1,9) apresentando com boa solubilidade em água. As propriedades da metilcelulose, como a elevada viscosidade das soluções com pequenas concentrações do polímero, capacidade de formação de gel e de filmes e a boa solubilidade em água são adequadas à produção de micropartículas. (RODRIGUES FILHO, 2007; VIEIRA, 2007).

## **1.2 Processos de incorporação dos princípios ativos**

A associação de fármacos e outras espécies bioativas a matrizes poliméricas é uma prática empregada pela indústria farmacêutica com várias finalidades, entre elas proteger a espécie bioativa que deve navegar por todo um complexo sistema biológico até encontrar o sítio de interesse, de forma mais seletiva e com isto atingir um aumento do índice terapêutico.

Este controle mais seletivo possibilita a diminuição da dosagem e redução da toxicidade da espécie em questão.

Os éteres de celulose são polímeros que apresentam em sua grande maioria (dependendo do grau de substituição) elevada capacidade de formar gel. Estes polímeros absorvem grande quantidade de água, expandindo o seu volume até uma quantidade limite que leva a um colapso da rede. Estas matrizes possuem elevado potencial para processos de liberação controlada de espécies bioativas, especialmente agroquímicos.

A ampla possibilidade de aplicação dos ésteres de celulose vem renovando o interesse nestes sistemas, particularmente na produção de matrizes para liberação controlada de espécies bioativas. Neste sentido, ésteres de celulose têm assumido um papel vital devido a propriedades essenciais como: baixa toxicidade, boa estabilidade, elevada permeação a água, elevada temperatura de transição vítrea, produção de filmes resistentes, compatibilidade com uma série de agentes ativos e habilidade para a formação de micro e nano partículas. Processamentos como a dispersão da espécie bioativa em uma matriz homogênea (filme ou membrana) ou a produção de nano partículas ou micropartículas, são adequados ao aprisionamento e posterior liberação controlada das espécies. Micropartículas poliméricas são sistemas carreadores de fármacos que apresentam diâmetro entre 200 a 1  $\mu\text{m}$  enquanto as nano partículas apresentam dimensões inferiores a 1  $\mu\text{m}$ . A avaliação da forma de incorporação da espécie em estudo apresenta grande relevância, uma vez que este pode estar disperso molecularmente na fase volumétrica na membrana ou micropartícula, adsorvido superficialmente ou encapsulado no interior de um sistema vesicular na forma de uma cápsula formada pelo polímero. O tipo de interação, espécie bioativa/polímero, é fundamental na previsão do perfil de liberação, além de ser um parâmetro na discussão do tipo de sistema desenvolvido. (EDGAR, 2007; SCHAFFAZICK, 2003).

Na área agroquímica, processos de fotodegradação, lixiviação e migração superficial reduzem a eficiência dos agroquímicos. Esta eficiência é compensada por aumento na frequência e dose de sua aplicação. Entretanto, este aumento de aplicação além de gerar um problema econômico considerando o custo destas substâncias bioativas, gera um grande problema ambiental. O uso indiscriminado de pesticidas e fertilizantes causa poluição ambiental, o aparecimento de pestes e a perda da biodiversidade. A nanotecnologia tem potencial para aplicações no setor agroindustrial no controle do processo de liberação controlada de espécies bioativas para nutrição e proteção contra ervas daninhas e patógenos.

A metilcelulose, um polímero hidrossolúvel, é empregada na incorporação de fármacos hidrossolúveis. Vários métodos vêm sendo empregados para produção de micropartículas a partir de sistemas que forma gel em solução aquosa. Estes têm como base a indução de geleificação a partir de fenômenos físicos e químicos. No primeiro caso mudanças de temperatura podem levar a transição sol – gel do sistema polímero fármaco conduzindo ao encapsulamento da espécie bioativa, já no segundo caso, mudanças no pH do sistema pela adição de ácidos ou bases assim como a adição de agentes de intercruzamento promovem a formação de partículas com a incorporação da espécie bioativa seja por adsorção ou por encapsulamento. O álcool polivinílico, outra matriz que foi empregada neste trabalho, é um polímero sintético, que apresenta capacidade de formação de gel devido as interações dos grupos hidroxilas (polares) através das ligações de hidrogênio e as interação da cadeia principal mais hidrofóbica. A incorporação de espécies bioativas por este polímero também ocorre por intercruzamento em presença de ácido sulfúrico, ácido acético ou metanol, pontes acetais são formadas entre o grupo hidroxila do PVA e o glutaraldeído. (AOUADA, 2011; GHORMADE, 2011; HASSAN, 2000).

### **1.3 Agroquímicos – Terbutilazina**

De acordo com a Food and Agricultural Organization (FAO), os agroquímicos podem ser definidos como substâncias ou misturas químicas utilizadas para prevenir, destruir, repelir ou atenuar qualquer praga, incluindo insetos, roedores e ervas daninhas, ou seja, formas de vida vegetal ou animal não desejáveis nas várias culturas e criações. (TORRES, 2007).

Já a legislação brasileira, no decreto 4.074, de 04 de janeiro de 2002, que dispõe sobre a regulamentação da lei N° 7.802, de 11 de julho de 1989, define agroquímicos e afins como:

“os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos; bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento”. (TORRES, 2007).

Esta definição inclui substâncias empregadas em diversas atividades, e várias denominações são empregadas para designar a ação de tais substâncias: defensivos agrícolas, agroquímicos, biocidas, pesticidas, praguicidas e agrotóxicos. Os agroquímicos são classificados, quanto à natureza da praga a que se destinam, nas seguintes categorias principais: inseticidas usados para eliminar insetos; fungicidas para fungos; herbicidas para

ervas daninhas; assim como o alvo específico dos demais tais como: desfolhantes, fumigantes, raticidas, moluscocidas, nematicidas e acaricidas. Cada uma destas classes subdivide-se em categorias de produtos de acordo com o grupo químico a que pertencem, como mostrado na Tabela 1. O herbicida usado neste trabalho está destacado em vermelho. (TORRES, 2007).

É incontestável que o uso de fungicidas, inseticidas, herbicidas e outros insumos químicos tem uma participação importante na agricultura mundial mantendo a viabilidade econômica e a produtividade agrícola. A eficácia dos agroquímicos na erradicação de pragas agrícolas tem relação direta com a produtividade, consequentemente, com a diminuição do preço dos alimentos na mesa do consumidor. Dentre os fatores que contribuem para a redução da colheita agrícola, as ervas daninhas dão uma contribuição expressiva provocando um impacto negativo na produção, pois elas competem com a cultura por espaço, água, luz e principalmente nutrientes, sendo muitas vezes hospedeiras de pragas (insetos) que acabam atacando a cultura. Porém, o uso indiscriminado dos pesticidas pode acarretar danos ao meio ambiente e consequentemente, a qualidade de vida dos seres humanos fica comprometida. (TORRES, 2007).

Tabela 1 – Principais categorias de pesticidas quanto à natureza da praga combatida e ao grupo químico a que pertencem.

| Classificação quando à natureza da praga controlada  | Classificação quanto ao grupo químico | Exemplos (produtos, substâncias, agentes)      |
|------------------------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------------|
| <b>Inseticidas (controle de insetos)</b>             | Inorgânicos                           | Fosfato de alumínio, arsenato de cálcio        |
|                                                      | Extratos vegetais                     | Óleos vegetais                                 |
|                                                      | Organoclorados                        | Aldrin, DDT, BHC                               |
|                                                      | Organofosforados                      | Fenitrorion, Paration, Malation, Metilparation |
|                                                      | Carbamatos                            | Carbofuran, Aldicarb, Carbaril                 |
|                                                      | Piretróides sintéticos                | Demaltrina, Permetrina                         |
|                                                      | Microbiais                            | <i>Bacillus thuringiensis</i>                  |
|                                                      | Inorgânicos                           | Calda bordalesa, Enxofre                       |
|                                                      | Ditiocarbamatos                       | Mancozeb, Tiran, Metiram                       |
|                                                      | Dinitrofenóis                         | Binapacril                                     |
|                                                      | Organomercuriais                      | Acetato de fenilmercúrio                       |
|                                                      | Antibióticos                          | Estreptomicina, cicloheximida                  |
| <b>Fungicidas (combate os fungos)</b>                | Trifenil estânico                     | Duter, Brestam                                 |
|                                                      | Formilamina                           | Triforina, Cloraniformetam                     |
|                                                      | Fentalaminas                          | Captafol, Captam                               |
|                                                      | Inorgânicos                           | Arsenito de Sódio                              |
|                                                      | Dinitrofenóis                         | Bromofenoxin, Dinoseb, DNOC                    |
|                                                      | Fenoxiacéticos                        | 2,4-D, 2,4,5-T, CMPP                           |
|                                                      | Carbamatos                            | Profam, Cloroprofam, Bendiocarb                |
|                                                      | Aminopiridínicos                      | Picloram, Fluroxypir                           |
|                                                      | Dipiridilos                           | Paraquat, Diquat, Difenzoquat                  |
|                                                      | Dinitroanilinas                       | Nitralin, Profluralin                          |
|                                                      | Uréicos                               | Diuron, Linuron, Fenuron, Monuron              |
|                                                      | Benzonitrilas                         | Bromoxinil, Diclobenil                         |
| <b>Herbicidas (combate às ervas daninhas)</b>        | Glifosato                             | Round-up                                       |
|                                                      | Triazinas                             | Tyllanex, Terbutilazina, Topzina               |
|                                                      | Dipiridilos                           | Paraquat, Diquat                               |
|                                                      | Dinitrofenóis                         | Dinoseb, DNOC                                  |
| <b>Desfoliantes (combate às folhas indesejadas)</b>  | Hidrocarbonetos halogenados           | Brometo de metila, Cloropicrina                |
|                                                      | Geradores de metilisocianato          | Danzomet, Metam                                |
|                                                      | -                                     | Formaldeídos                                   |
|                                                      | -                                     | -                                              |
| <b>Fumigantes (combate às bactérias do solo)</b>     | -                                     | -                                              |
|                                                      | -                                     | -                                              |
| <b>Rodenticidas/Raticidas (combate aos roedores)</b> | Cumarínicos                           | Cumatetralil, Difenacum                        |
|                                                      | Indênicos                             | Pindona, fenilmetil-pirozolona                 |
| <b>Moluscocidas (combate aos moluscos)</b>           | Inorgânicos (aquáticos)               | Sulfato de cobre                               |
|                                                      | Carbamatos (terrestres)               | Amonocarb, Metiocarb, Mexacarbamato            |
| <b>Nematicidas (combate aos nematoides)</b>          | Hidrocarbonetos halogenados           | Dicloropropeno, DD                             |
|                                                      | Organofosforados                      | Diclofention, Fensulfotion                     |
|                                                      | Organoclorados                        | Dicofol, Fensulfotion                          |
| <b>Acaricidas (combate aos ácaros)</b>               | Dinitrofenóis                         | Dinocap, Quinometionato                        |
|                                                      | -                                     | -                                              |

Fonte: (TORRES, 2007).

O mercado global de herbicidas foi responsável por US\$ 27,45 bilhões em 2016. A Argentina e o Brasil consomem 21% do agrotóxico de todo o mundo. (GOTTEMS, 2017).

A agricultura industrial praticada no Brasil se baseia no uso intensivo de pesticidas e herbicidas. Desde 2008, o país é o maior consumidor mundial de agrotóxicos. Em 2009, um bilhão de litros foram pulverizados sobre os cultivos brasileiros. O volume total de agrotóxicos utilizados no país equivale a 5,2 litros por habitante por ano. O herbicida mais empregado, no Brasil e em outros países, é o glifosato, fabricado pela Monsanto. Todo ano o país aplica 180.000 toneladas do veneno. Só na cultura da soja, são cerca de trinta milhões de hectares pulverizados com o herbicida. (RUSSAU, 2017).

A Figura 3 mostra quais e a quantidade de ingredientes ativos mais comercializada no Brasil em 2009.

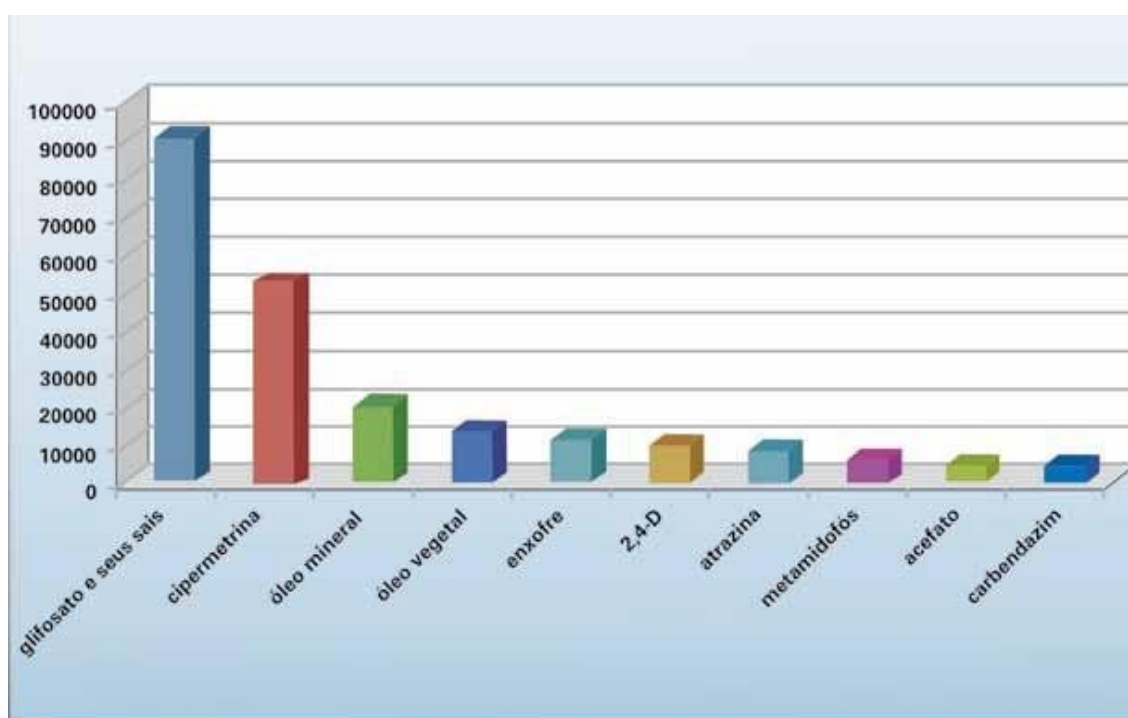


Figura 3: Dez ingredientes ativos mais comercializados no Brasil em 2009 (em toneladas). (BRASIL, 2011).

### 1.3.1 Terbutilazina

Os herbicidas da família s-triazinas são mundialmente utilizados na agricultura. Esta classe foi desenvolvida em 1950 para o controle de plantas infestantes de diversas culturas, como o milho, sorgo, cana-de-açúcar, assim como para propósitos não agrícolas, como a esterilização de solos e em manutenção de estradas. Esta família atua ao nível do fotossistema II através da interação direta com a proteína cloroplástica D1, no local de ligação da

plastoquinona B, inibindo a transferência de elétrons e assim a fotossíntese, levando a clorose (amarelecimento das folhas) e consequente necrose dos tecidos das plantas sensíveis. Fazem parte desta família os herbicidas, atrazina, terbutilazina, simazina, propazina, entre outros. (GONÇALVES, 2013).

A Figura 4 mostra o mecanismo de ação do herbicida terbutilazina.

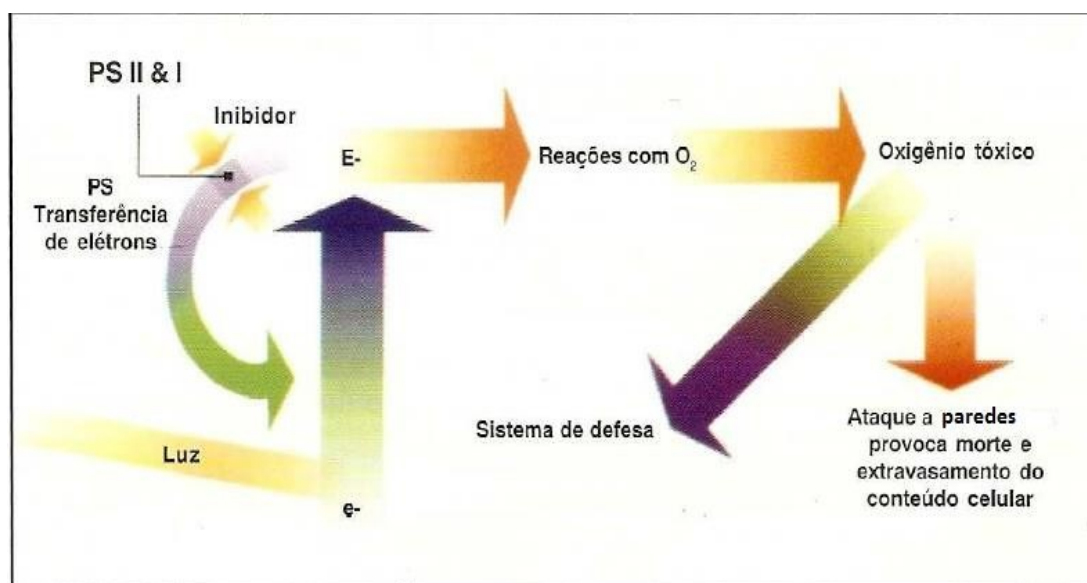


Figura 4: Mecanismo de ação do herbicida. Fonte: (MOURA, 2008).

Apesar de sua utilização ter aumentado a produção agrícola, teve também um grande impacto a nível ambiental, na contaminação de sistemas aquáticos e terrestres, assim como no nível da saúde pública no que diz respeito à poluição de água para consumo humano. (GONÇALVES, 2013).

Apesar dos compostos s-triazinas serem vistos apenas como produtos químicos industriais, estes estão relacionados com as diazinas (ex: as pirimidinas). As pirimidinas encontram-se em material genético (DNA e RNA), no nível de energia da célula (ATP) e transportadores redox (NADH). (GONÇALVES, 2013).

Os herbicidas s-triazinas são caracterizados por apresentarem um anel aromático constituído por três átomos de carbono e três de nitrogênio em posições alternadas, dividindo-se em três grupos: clorotriazinas, metiltiotriazinas e metoxitriazinas. Esses herbicidas são classificados como classe III na classificação toxicológica. Na molécula da atrazina o grupo substituinte é um Cloro, o que leva à inclusão deste herbicida no grupo das clorotriazinas. A atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-striazina) é um dos principais herbicidas

utilizados em todo o mundo, tendo sido substituído pela terbutilazina em diversos países da Europa, apesar de ainda ser usada nos EUA, Canadá e Austrália. (GONÇALVES, 2013).

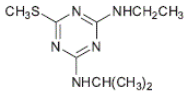
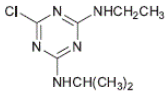
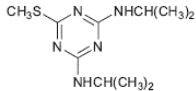
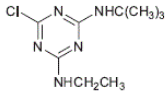
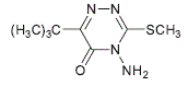
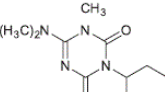
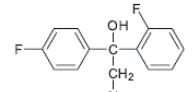
| AME                                                                                      | ATZ                                                                                       | PRO                                                                                  | TER                                                                                   |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
|         |          |    |    |
| Classe: Triazina<br>Grupo químico: Herbicida<br>log Kow: 2,63<br>SA: 200<br>pKa = 10,0   | Classe: Triazina<br>Grupo químico: Herbicida<br>log Kow: 2,70<br>SA: 35<br>pKa = 1,7      | Classe: Triazina<br>Grupo químico: Herbicida<br>log Kow: 3,34<br>SA: 33<br>pKa = 2,3 | Classe: Triazina<br>Grupo químico: Herbicida<br>log Kow: 3,40<br>SA: 6,6<br>pKa = 2,2 |
| MET                                                                                      | HEX                                                                                       | FLU                                                                                  |                                                                                       |
|         |          |    |                                                                                       |
| Classe: Triazinona<br>Grupo químico: Herbicida<br>log Kow: 1,65<br>SA: 1165<br>pKa = 1,0 | Classe: Triazinona<br>Grupo químico: Herbicida<br>log Kow: 1,17<br>SA: 33000<br>pKa = 4,1 | Classe: Triazol<br>Grupo químico: Fungicida<br>log Kow: 2,30<br>SA: 95<br>pKa = 1,9  |                                                                                       |

Figura 5: Fórmulas estruturais, classe, grupo químico, coeficiente de partição octanol/água (log Kow), solubilidade em água (SA) em mg L<sup>-1</sup> a 20 °C e cologaritmo da constante de acidez (pKa) dos agroquímicos da classe das triazinas, triazinonas e triazol. Fonte: (DUARTE, 2016).

Para efeito de classificação quanto ao potencial de periculosidade ambiental de um agroquímico, seus componentes e afins, obedecem à seguinte graduação:

Classe I – Produto altamente perigoso

Classe II – Produto muito perigoso

Classe III – Produto perigoso

Classe IV – Produto pouco perigoso

Dessa forma, todos os agroquímicos registrados no Brasil dispõem de uma dessas quatro classificações que têm a principal função de prevenir e/ou proteger o meio ambiente de possíveis danos causados por agentes químicos. Quanto menor a classe, maior será o perigo de dano ambiental da sua utilização. A classificação ambiental é informada na coluna central do rótulo e na bula dos agroquímico. (BRASIL, 2011).

Como mostrado nos gráficos das Figuras 6 e 7, os herbicidas da classe III, onde se encontra os herbicidas do grupo químico das s-triazinas, são os mais utilizados no Brasil.

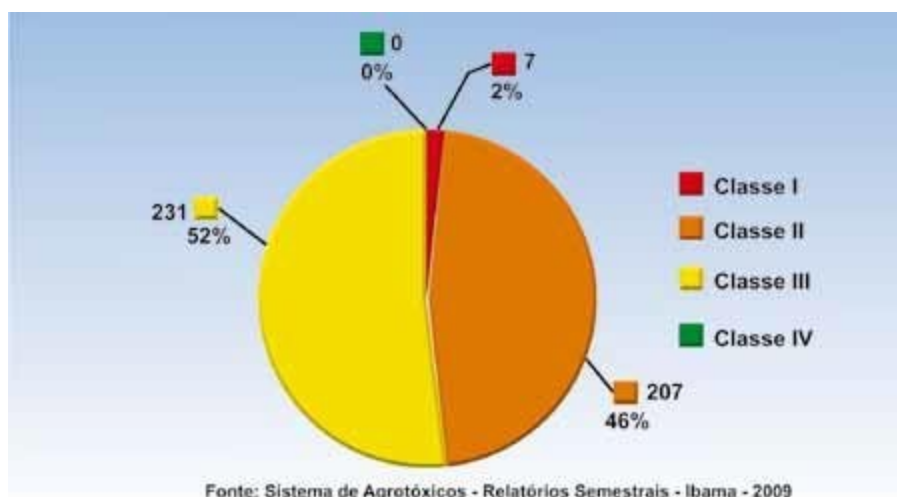


Figura 6: Distribuição das marcas comerciais de herbicidas por classe ambiental. (BRASIL, 2011).

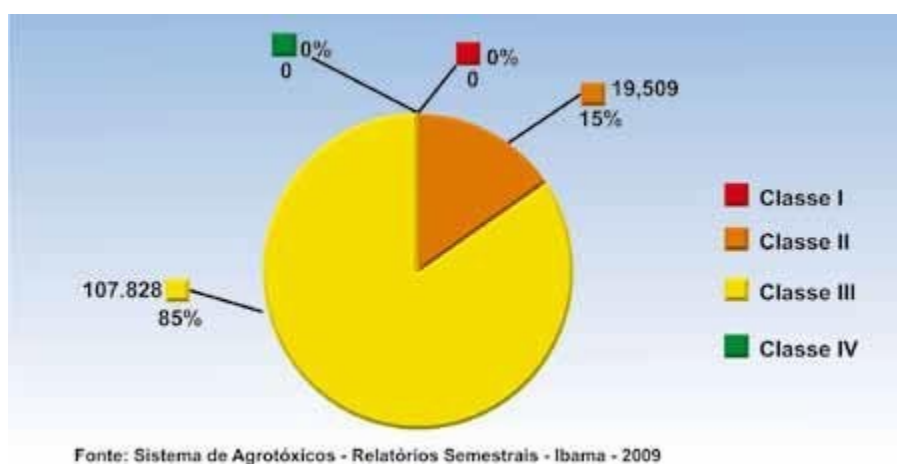
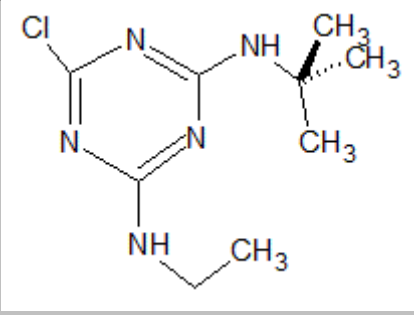


Figura 7: Distribuição dos herbicidas entre as classes ambientais por quantidade comercializada (valores em tonelada). (BRASIL, 2011).

O herbicida terbutilazina do grupo clorotriazinas ( $N_2$ -terbutila-6-cloro- $N_4$ -etila-1,3,5-triazina-2,4-diamina) pertence à família das s-triazinas assim como a atrazina, simazina entre outros. É um herbicida não seletivo desenvolvido pela empresa CIBA-GEIGY, tendo sido introduzido no mercado na Malásia em 1980 com o nome de Gardporin. Recentemente a terbutilazina é utilizada como ingrediente ativo de diversos produtos agrícolas como Gardo Gold, Calaris, Primextra Gold TZ entre outros. (GONÇALVES, 2013).

Tabela 2 - Características do herbicida terbutilazina (TBA).

| Características                      | Terbutilazina                                                                      |
|--------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Estrutura molecular                  |  |
| Fórmula                              | C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>5</sub>                                    |
| Massa molar                          | 229,712 g mol <sup>-1</sup>                                                        |
| Solubilidade                         | 5,0 mg L <sup>-1</sup> à 20 °C<br>9,0 mg L <sup>-1</sup> à 25°C, pH 7,4            |
| Índice GUS (potencial de lixiviação) | 3,07 (elevada lixiviação)                                                          |

Fonte: (GONÇALVES, 2013).

A terbutilazina é um herbicida de largo espectro utilizado para o controle da maioria das plantas infestantes em terrenos agrícolas e não agrícolas, em especial para aplicação em pré-emergência das plantas infestantes na cultura do milho. Nos países onde a atrazina foi erradicada, tem sido gradualmente substituída pela terbutilazina, pois apresenta uma menor capacidade de contaminação de compartimentos aquáticos uma vez que o seu coeficiente de adsorção ao solo é superior ao da atrazina, ficando adsorvida às partículas do solo, apresentando, assim, um menor impacto na poluição das águas subterrâneas, apesar dos metabolitos provenientes da sua degradação apresentarem uma grande mobilidade e consequentemente contaminarem as águas subterrâneas. (GONÇALVES, 2013).

#### 1.4 Liberação controlada de agroquímicos

O aumento dos níveis de resíduos de agroquímicos nos solos e nas águas subterrâneas é um problema ambiental atual. A fim de compensar as perdas causadas pelos processos de transporte e degradação, os herbicidas são aplicados em solos agrícolas em quantidades que excedem amplamente as exigidas para o controle dos organismos alvo e as quantidades excessivas adicionadas aumentam o impacto ambiental desses compostos. Uma abordagem para minimizar as perdas de transporte de herbicidas, prolongar o tempo de ação e reduzir toxicidade, após a aplicação do solo é o uso de formulações de liberação controlada, em que o

herbicida é entregue gradualmente ao longo do tempo, limitando assim a quantidade imediatamente disponível para os processos de transporte.

A liberação controlada é definida como um método em que os materiais bioativos se fazem disponíveis para um alvo específico, a uma taxa e duração pré-determinadas, para cumprir os efeitos necessários. Através da diminuição do processo de lixiviação e da proteção do ingrediente ativo contra degradações, os dispositivos de liberação controlada visam amenizar os problemas apresentados pelas formulações convencionais, obtendo assim formulações menos tóxicas e mais eficazes. Os efeitos benéficos relacionados ao uso de formulações de liberação controlada incluem redução de perdas rápidas de herbicidas por volatilização, escoamento e lixiviação, economia de mão de obra e energia ao reduzir o número das aplicações necessárias em comparação com formulações convencionais, maior segurança para o aplicador de herbicidas e uma diminuição geral dos efeitos não alvo. (TORRES, 2007).

Atualmente, definem-se como sistemas de liberação controlada aqueles nos quais o agente ativo é liberado independentemente de fatores externos e com uma cinética bem estabelecida. Esses sistemas de liberação controlada oferecem inúmeras vantagens: (TORRES, 2007).

- i) Maior eficácia, com a liberação progressiva e controlada do herbicida;
- ii) Diminuição significativa da toxicidade e maior tempo de permanência no solo;
- iii) Administração segura para o aplicador e conveniente (menor quantidade utilizada com menor número de doses);
- iv) Grande variedade da natureza e composição dos suportes utilizados;
- v) Diminuição da toxicidade para organismos não alvos;
- vi) Diminuição dos riscos potenciais de lixiviação ou escoamento (intemperismos);
- vii) Redução da quantidade de pesticida lançado no meio ambiente;
- viii) Redução de impactos ambientais;
- ix) Oferta de alimentos com maior qualidade nutritiva e mais segura.

O sistema de liberação controlada necessita de uma barreira química ou física para que a liberação do agroquímico seja proporcionada de forma lenta em solvente aquoso. Diversas técnicas têm sido estudadas de forma a obter uma barreira eficaz para a liberação controlada do agroquímico: utilização de revestimentos; manter o agroquímico retido numa matriz polimérica ou compósita; microencapsulação são algumas dessas técnicas. (RODRIGUES, 2012).

A utilização de sistemas matriciais constituídos por diversos tipos de polímeros é uma das técnicas de liberação controlada mais utilizadas devido às suas vantagens, tais como, versatilidade; eficácia; baixo custo; produção que utiliza equipamentos e técnicas convencionais. (RODRIGUES, 2012).

Nos sistemas matriciais o fármaco pode estar homogeneamente disperso na matriz polimérica, adsorvido em sua superfície ou dentro de um reservatório. A liberação do agroquímico envolve processos físicos e químicos, tais como: penetração de água na matriz, difusão do agroquímico pelos poros da matriz, degradação do polímero ou por combinação dos últimos dois mecanismos. (RODRIGUES, 2012).

### **1.5 Determinação da Terbutilazina por cromatografia líquida de alta eficiência**

Análises por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) podem ser uma excelente alternativa, sempre que possível, em substituição às análises por cromatografia gasosa com detector por captura de elétrons (CG-DCE), pois a aquisição desse equipamento por laboratórios de monitoramento de resíduos tem se tornado inviável, uma vez que estão sendo exigidas adequações dos laboratórios para trabalharem com material radioativo ( $Ni^{64}$  do detector por captura de elétrons), elevando consideravelmente os custos das análises. A CLAE acaba sendo utilizada com sucesso para separação de misturas de herbicidas de triazinas. Mais comumente, os detectores de escolha são o espectrofotômetro ou o espectrômetro de massa. A maioria dos métodos utiliza o modo de separação de fase reversa, usando metanol-água ou acetonitrila-água como fase móvel. (SILVÉRIO, 2012).

## **2 OBJETIVOS**

Este trabalho teve como objetivo a preparação e caracterização por espectroscopia na região do infravermelho de filmes produzidos a partir da mistura do álcool polivinílico (PVA) e da metilcelulose (MC) para liberação controlada do agroquímico terbutilazina.

Os objetivos específicos foram:

- ✓ Preparar filmes dos polímeros puros e das blendas PVA/MC sem terbutilazina e com terbutilazina.
- ✓ Caracterizar os polímeros puros e as blendas originais e com incorporação da terbutilazina.
- ✓ Avaliar a presença da terbutilazina por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com a finalidade de fazer uma previsão do perfil de liberação controlada.

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

Nesta proposta será empregado o método de coalescência para formação dos filmes. Foram escolhidos dois polímeros hidrossolúveis (PVA e MC) que foram dissolvidos em fase aquosa junto com o princípio ativo.

#### **3.1 Produção dos filmes de PVA e MC.**

Os filmes foram preparados a partir de soluções aquosas dos polímeros PVA e MC. A solução aquosa de PVA foi produzida pela dissolução de 2,001 g de PVA em uma pequena quantidade de água destilada, e depois transferido para um balão volumétrico de 100 mL, e completado com água até atingir o menisco. O polímero foi inicialmente disperso na água que foi aquecida até 80 °C, temperatura na qual o PVA é dissolvido em água formando uma solução transparente e límpida de concentração 2,001% (m/v).

Para a preparação da solução aquosa de metilcelulose, 1,853 g de MC foi dispersa em uma pequena quantidade de água destilada, e transferido para um balão volumétrico de 250 mL que foi completado com água até atingir o menisco. A dispersão de MC em água foi aquecida à 80 °C para melhor a dispersão da MC, facilitando sua dissolução em geladeira, a baixa temperatura (~4 °C). A solução produzida tem concentração de 0,745% (m/v).

A blenda (mistura polimérica) foi produzida pela adição das soluções homogêneas preparadas de cada polímero individual, 70 mL da solução aquosa de PVA e 140 mL de uma solução aquosa de MC para a produção de uma blenda com 57% de PVA e 43% de MC.

A mesma mistura polimérica foi preparada para a adição do agroquímico terbutilazina (TBA). Neste caso, adicionou-se 0,0099 g do herbicida TBA. Agitou-se até completa dissolução. Foi transferido 100 mL da solução PVA/MC/TBA para uma placa de Petri e levada a estufa à 50 °C por 4 horas.

#### **3.2 Caracterização dos filmes produzidos**

##### **3.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho.**

Os espectros de infravermelho foram realizados visando avaliar a composição das blendas. Para isso o filme foi colocado no suporte para análise no infravermelho e se aplicou uma pequena quantidade de tensão para diminuir a espessura. Após isso, foram obtidos os

espectros com resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$ , com acumulação de 32 varreduras, em um espectrofotômetro Jasco FT/RI 4200.

### **3.2.2 Medidas de grau de inchamento**

Para a análise do grau de inchamento foram retirados seis corpos de prova de  $2 \times 2\text{ cm}$  (comprimento  $\times$  largura) do filme polimérico com e sem terbutilazina e em seguida, imersos em béqueres com 25 mL de água destilada e iniciou-se a contagem do tempo. De tempos em tempos as amostras foram retiradas do solvente, secas em papel toalha para a retirada do excesso de água, pesadas e retornadas ao solvente, até que atingissem o equilíbrio.

### **3.2.3 Ensaios de liberação controlada da terbutilazina**

Foram realizados ensaios de liberação da terbutilazina em água. Foi adicionado a um volume de 50 mL de água destilada, 0,2034 g de filme da matriz polimérica/terbutilazina. Alíquotas desta solução foram retiradas periodicamente e avaliadas através da cromatografia líquida de alta eficiência.

As condições analíticas foram: coluna C18 (Varian), mistura de eluentes 70:30 metanol/água (v/v) com vazão de  $1,0\text{ mL min}^{-1}$ , volume de injeção de  $20\text{ }\mu\text{L}$  e detecção de UV no comprimento de onda de 254 nm.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Produção dos filmes de PVA e MC

Os filmes PVA/MC e PVA/MC/TBA depois de secos foram pesados e se determinou suas respectivas massas, 0,2131 g e 0,4443 g. As Figuras 8 e 9 mostram os filmes depois de secos.



Figura 8: Filme pronto de PVA/MC.



Figura 9: Filme pronto de PVA/MC/TBA.

Os filmes são aparentemente homogêneos e transparentes. Estas características indicam matérias possivelmente amorfos. Os processos que envolvem o transporte de massa de penetrantes moleculares como a água e a terbutilazina ocorrem de forma mais rápida e efetiva na fase amorfa, levando ao inchamento significativo da matriz se estas substâncias interagirem fortemente com os polímeros como ocorre com os forem solventes como a água neste caso.

## 4.2 Caracterização dos filmes produzidos

### 4.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho dos filmes puros de PVA e MC e das blends de PVA/MC (branco) e PVA/MC/TBA estão indicados nas Figuras 10, 11, 12 e 13 respectivamente.

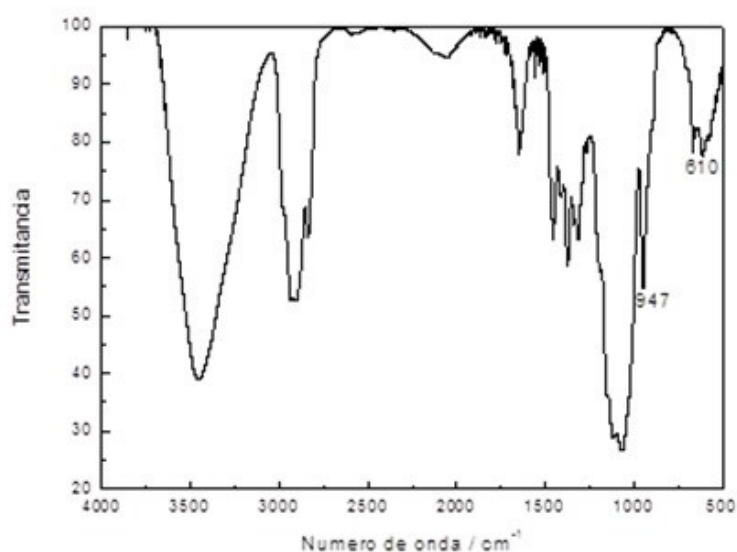


Figura 10: Espectro de infravermelho do filme de PVA puro.

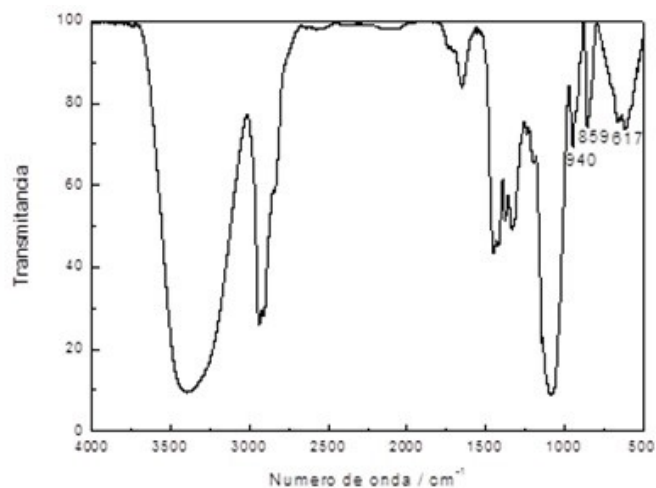


Figura 11: Espectro de infravermelho do filme de MC puro.

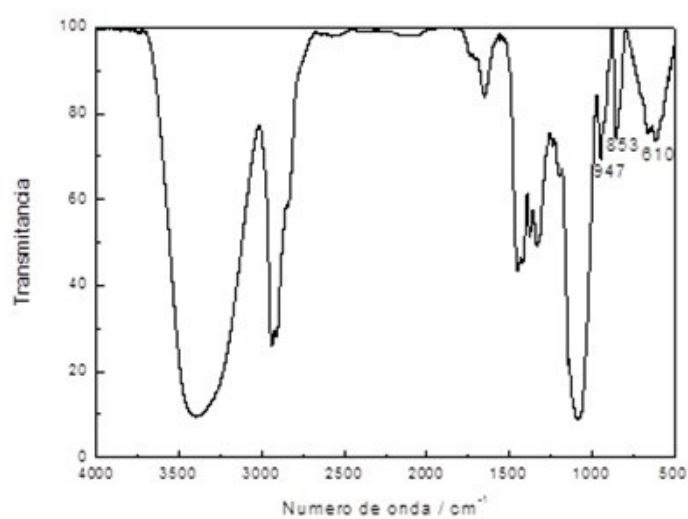


Figura 12: Espectro de infravermelho do filme PVA/MC (branco).

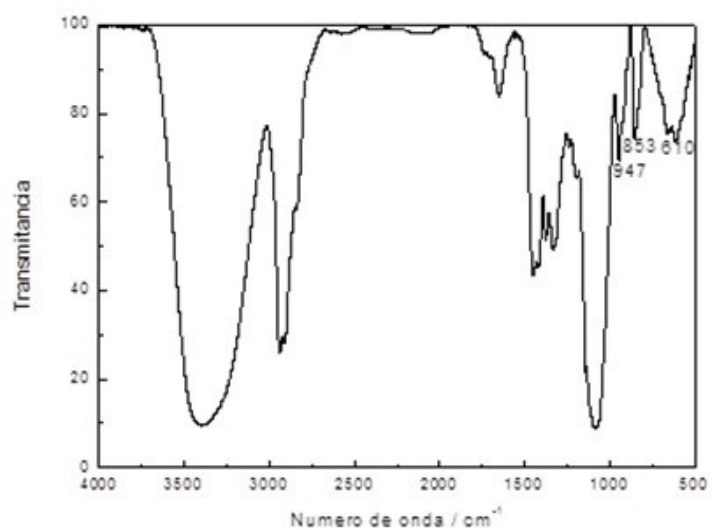


Figura 13: Espectro de infravermelho do filme PVA/MC/TBA.

Nas Figuras 12 e 13, observa-se que na região de  $853\text{ cm}^{-1}$  um pico estreito de baixa intensidade característica da metilcelulose, que pode ser confirmado na Figura 11. Já as bandas nas regiões de  $947\text{ cm}^{-1}$  e  $610\text{ cm}^{-1}$  são características do álcool polivinílico, como pode ser confirmado pela Figura 10. As blendas apresentadas nas Figuras 12 e 13 mostra uma mistura dos padrões de infravermelho que indica um bom processo de mistura. Como os dois polímeros apresenta grupos químicos semelhantes tais como as hidroxilas responsáveis pelas ligações de hidrogênio que estabilizam a blenda formada.

Na Figura 13, a blenda PVA/MC tem a adição do herbicida TBA, devido as baixas concentrações iniciais de TBA (0,0099 g) no filme, não se observa os picos citados por BRUNA, et al (2008) nas regiões de 1400, 1545, 1612 e  $3283\text{ cm}^{-1}$ .

#### **4.2.2 Medidas de Grau de Inchamento**

O Grau de Inchamento é um dos parâmetros de grande importância no estudo dos filmes para aplicação em sistemas que apresentem perfil de liberação controlada ou prolongada de espécies bioativas. Uma vez que o filme apresente este perfil de liberação, ele provavelmente possuirá menor afinidade pelo solvente e apresentará um menor grau de inchamento, dificultando o acesso do solvente ao fármaco ou agroquímico e, conseqüentemente, diminuindo a sua velocidade de dissolução e de liberação do fármaco ou agroquímico no seio da solução. (FERREIRA, 2016). Uma vez que as preparações para aplicação na lavoura são aquosas, foi empregado como solvente a água destilada.

Os dados apresentados na Tabela 3 mostram a massa inicial dos filmes que é acompanhada após imersão em água depois de iniciado a contagem do tempo. Os filmes PVA/MC (1) e PVA/MC/TBA (1) foram medidos em intervalos de tempo de 5 em 5 minutos, os filmes PVA/MC (2) e PVA/MC/TBA (2) em intervalos de tempo de 15 em 15 minutos e os filmes PVA/MC (3) e PVA/MC/TBA (3) em intervalos de tempo de hora em hora.

Tabela 3 - Dados do grau de inchamento em função do tempo de exposição.

| <b>Tempo/min</b>      | <b>0</b>       | <b>5</b> | <b>10</b> | <b>15</b> | <b>30</b> | <b>45</b> | <b>60</b> | <b>75</b> |
|-----------------------|----------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|                       | <b>Massa/g</b> |          |           |           |           |           |           |           |
| <b>PVA/MC (1)</b>     | 0,0208         | 0,0355   | Dissolveu | -----     | -----     | -----     | -----     | -----     |
| <b>PVA/MC (2)</b>     | 0,0430         | -----    | -----     | 0,3818    | 0,2519    | 0,2038    | 0,1842    | Dissolveu |
| <b>PVA/MC (3)</b>     | 0,0494         | -----    | -----     | -----     | -----     | -----     | 0,4055    | Dissolveu |
| <b>PVA/MC TBA (1)</b> | 0,0145         | 0,2162   | Dissolveu | -----     | -----     | -----     | -----     | -----     |
| <b>PVA/MC TBA (2)</b> | 0,0175         | -----    | Dissolveu | -----     | -----     | -----     | -----     | -----     |
| <b>PVA/MC TBA (3)</b> | 0,0153         | -----    | -----     | Dissolveu | -----     | -----     | -----     | -----     |

Os dados apresentados na Tabela 3 mostram que as blendas PVA/MC apresentam inchamento significativo em água chegando a dissolução completa. A água é solvente para os polímeros que fazem parte da blenda sendo este aspecto importante uma vez que o inchamento favorece a liberação do herbicida. O inchamento excessivo e rápido leva a um processo de liberação de rápida no qual existe pequeno controle pela matriz não sendo atrativo do ponto de vista comercial. É importante ressaltar que nos ensaios de campo, os filmes pulverizados não estarão contato direto com a água, neste sentido, isto amplia o tempo de liberação e o controle pela matriz. Dependendo da homogeneidade da matriz, o inchamento se prolonga sem dissolução dos filmes e com liberação controlada do TBA. Isso nos mostra que os filmes PVA/MC/TBA incham rapidamente e não liberam o herbicida de forma controlada nesta condição de ensaio. Espera-se este comportamento devido à natureza hidrofílica do PVA e da metilcelulose, na primeira a interação com as moléculas se dá pelas que enfraquece as ligações inter e intramoleculares dos grupos hidroxila vizinhos, o que favorece a entrada da água, favorecendo sua solubilidade.

As características da matriz polimérica em relação ao transporte de espécies moleculares como fármacos, fertilizantes e agroquímicos podem ser modificadas pela adição

de agentes inter cruzantes que fazem a ligação entre as cadeias do polímero diminuindo a solubilidade da blenda em água. Neste trabalho, escolhemos conhecer o comportamento dos polímero puros na blenda e avaliar o tempo para liberação máxima da TBA.

#### 4.2.3 Ensaios de liberação controlada da terbutilazina

A Figura 14 mostra o perfil cromatográfico de uma solução padrão 50 ppm de terbutilazina (TBA). Como observado no cromatograma, a solução de TBA elui com tempo de retenção de 7,5 minutos. Esse tempo foi usado como padrão para as análises da liberação da terbutilazina.

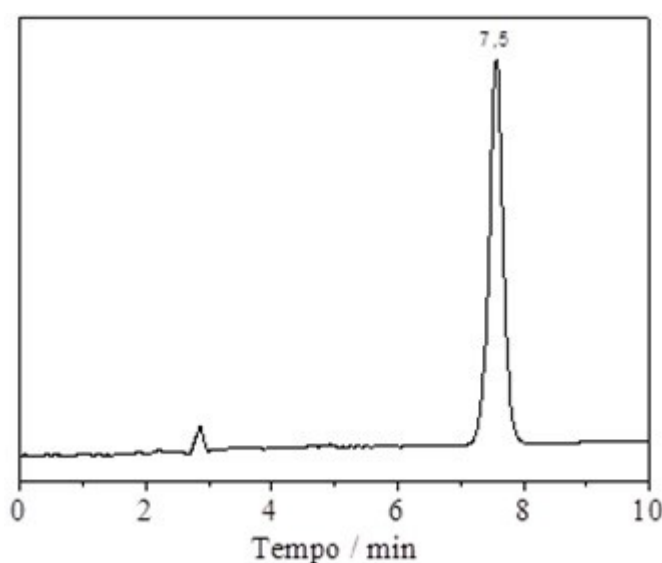


Figura 14: Cromatograma da solução padrão 50 ppm de TBA.

A Figura 15 apresenta o perfil da curva cinética de liberação do herbicida TBA. Para avaliar a evolução do processo foram realizadas medidas periódicas para detecção da TBA conforme o perfil cromatográfico apresentado na Figura 14, onde a área do pico foi determinada e os valores estão apresentados na Figura 15 para os tempos 3, 4, 6, 9, 12, 14, 22, 26, 30 e 40 minutos que se encontram na Tabela 4, para plotar a curva.

Tabela 4 – Dados da área do pico e do tempo de retirada das alíquotas para o ensaio de liberação controlada.

| Tempo de retirada das alíquotas/ Minutos | Área do pico |
|------------------------------------------|--------------|
| 3                                        | 0,1          |
| 4                                        | 0,2          |
| 5                                        | 0,2          |
| 6                                        | 0,4          |
| 7                                        | 0,5          |
| 8                                        | 0,5          |
| 9                                        | 0,6          |
| 10                                       | 0,6          |
| 12                                       | 1,0          |
| 14                                       | 1,4          |
| 16                                       | 1,4          |
| 18                                       | 1,1          |
| 22                                       | 1,6          |
| 26                                       | 1,4          |
| 30                                       | 0,9          |
| 40                                       | 0,9          |

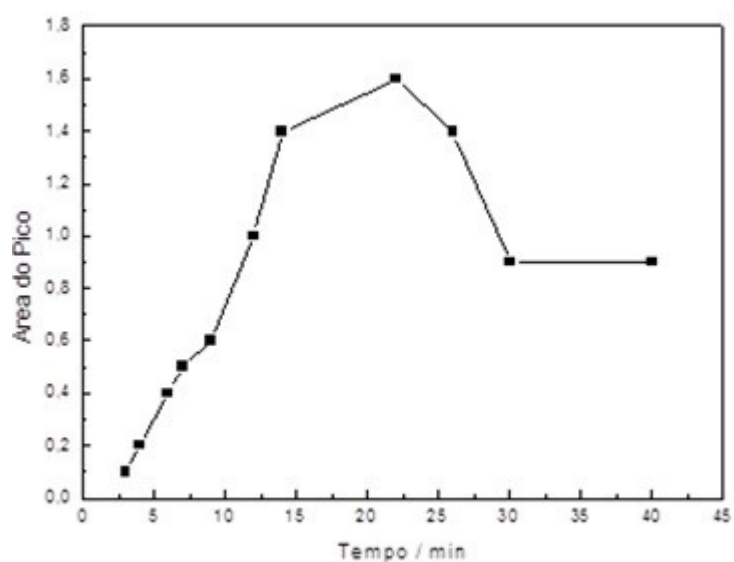


Figura 15: Curva da área do pico em função do tempo de retirada das alíquotas.

Como observado na Figura 15, há uma liberação muito rápida em água nos primeiros 10 minutos de análise. Este resultado está de acordo com os dados do grau de inchamento apresentados na Tabela 3, onde neste observa-se que no tempo médio de 10 minutos os filmes acabam se desintegrando, pois há um rápido inchamento do filme e consequentemente uma rápida liberação do herbicida da matriz polimérica.

Ainda observando a Figura 15, nota-se que depois de atingir o máximo de inchamento em 22 minutos, o filme começa a se desestabilizar e desintegrar e com isso aumentar a viscosidade da solução, explicando assim o decaimento da área em 26 e 30 minutos e tornando-se constante em 40 minutos.

Essa análise mostrou ser possível o uso da blenda PVA/MC/TBA em liberação controlada em solos, levando-se em conta que o herbicida terbutilazina é comumente utilizado como herbicida pré-emergente, ou seja, é aplicado diretamente ao solo para o controle de plantas daninhas antes que essas possam competir com a cultura e provocar redução do rendimento. Quando esses herbicidas são aplicados e incorporados ao solo, não necessitam de chuva para sua ativação e nem de tanta umidade para proporcionar controle eficiente de plantas daninhas quanto àqueles produtos que não são incorporados, pois a incorporação distribui o produto na camada superficial do solo. (EMBRAPA, 2006).

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho conclui-se que é possível produzir matrizes poliméricas para liberação controlada através da blenda PVA/MC. Esta blenda tem propriedades interessantes como solubilidade em água elevada que pode ser controlada por inserção de agentes intercruzantes (não feito neste trabalho). Neste sentido, pode-se concluir que o método proposto para liberação controlada do agroquímico deve ser usado no solo, já que em água o herbicida é liberado muito rapidamente. O ensaio realizado em solo certamente o processo seria mais controlado.

Os herbicidas são compostos que, apesar dos benefícios trazidos ao agronegócio, podem produzir efeitos tóxicos potencialmente perigosos para o meio ambiente. O uso da terbutilazina, uma das variantes no grupo químico das triazinas, serviu como um padrão para as medidas das matrizes poliméricas mostrando que as blends de PVA/MC são boas matrizes para liberação controlada de agroquímicos.

As formulações de liberação controlada de herbicidas vão ao encontro com o que a Química Verde propõe, reduzir o impacto ambiental causado ao planeta propondo uma nova alternativa tecnológica e científica que visa à conservação dos recursos naturais sem esquecer a saúde humana. E essa associação entre a Química Verde e a agricultura traz vantagens na produção, qualidade, conservação e recuperação dos recursos naturais, além de melhorar as atuações dos agroquímicos na proteção das safras e a diminuição da agressividade ao homem e ao meio ambiente.

O futuro dos sistemas de liberação controlada na agricultura é muito promissor, e ainda há muito o que se fazer e pesquisar sobre o comportamento e ação dos agroquímicos na liberação controlada.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AOUADA, F. A.; MOURA, M.R.; MATTOSO, L.H.C. **Biodegradable Hydrogel as Delivery for the Controlled Release of Pesticide**. *Pesticides – Formulations, Effects, Fate*. InTech, p. 81-98, 2011.
- ANITA, G. S.; LATA, S. M.; TEJRAJ, M. A. **Controlled Release of Theophylline from Interpenetrating Blend Microspheres of Poly(vinyl alcohol) and Methyl Cellulose**. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 116, p. 1226-1235, 2010.
- BRASIL, Ministério do Meio Ambiente, IBAMA, **Produtos agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil, uma abordagem ambiental**. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis-IBAMA. Relatório, Brasília, p. 34-51, 2011.
- BRUNA, F.; PAVLOVIC, R.; CELIS, R.; BARRIGA, C.; CORNEJO, J.; ULIBARRI, M.A. **Organohydrotalcites as novel supports for the slow release of the herbicide terbuthylazine**. *Applied Clay Science*, Vol. 42, p. 194-200, 2008.
- CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 1ª ed. São Paulo: Artliber, p. 57, 2002.
- CRUZ, T. A.; CAMPOS, T. M. B.; THIM, G. P. **Estudo do comportamento do PVA com aditivos inorgânicos**. Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, Brasil, 2008.
- DUARTE, J. da S.; DORES, E. F. G. de C.; VILLA, R. D. **Microextração líquido-líquido dispersiva assistida por vortex e ultrassom aplicada à determinação de agrotóxicos triazinas, triazinonas e o triazol flutriafol em água**. *Química Nova*, Vol. 39, p. 925-931, 2016.
- EDGAR, K.J. **Cellulose esters in drug delivery**. *Cellulose*, Vol.14, p. 49-64, 2007.
- EMBRAPA, **Época de aplicação dos herbicidas**. *Embrapa Trigo*, Passo Fundo, 2006. Disponível em: < [http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p\\_do62\\_11.htm](http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p_do62_11.htm) >. Acesso em: 19 dez. 2017.
- FERREIRA, M. V. **Estudo de viabilidade das nanofibras de celulose com e sem modificação química como matrizes para formação de filmes e nanocompositos para liberação de fármacos**. Monografia (Bacharelado em Química) – Faculdade de Ciências Integradas do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia, Ituiutaba, 2016.
- GHORMADE, V.; DESHPANDE, M.V.; PAKNIKAR, K.M. **Perspectives for nano-biotechnology enabled protection and nutrition of plants**. *Biotechnology Advances*, Vol. 29, p. 792 – 803, 2011.
- GONÇALVES, J. S., **Estratégias de biorremediação para solos contaminados com o herbicida terbutilazina com base na bioadição de *Pseudomonas* sp., ADP**. Dissertação

(Mestrado em Microbiologia Aplicada) – Departamento de Biologia Vegetal da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa, 2013.

GOTTEMS, L. **Mercado de herbicidas deve atingir US\$ 44,56 bilhões em 2023**, 2017. Disponível em: <[https://www.agrolink.com.br/noticias/mercado-de-herbicidas-deve-atingir-us--44-56-bilhoes-em-2023\\_397998.html](https://www.agrolink.com.br/noticias/mercado-de-herbicidas-deve-atingir-us--44-56-bilhoes-em-2023_397998.html)>. Acesso em: 29 nov. 2017.

HASSAN, C.M.; PEPPAS, N.A. **Structure and Applications of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Produced by Conventional Crosslinking or by Freezing/Thawing Methods**. *Advanced in Polymer Science*, Vol. 153, p. 37-65, 2000.

MOURA, M. A. M.; FRANCO, D. A. S.; MATALLO, M. B. **Impacto de herbicidas sobre os recursos hídricos**. *Revista Tecnologia & Inovação Agropecuária*. p. 142-151, 2008.

RODRIGUES FILHO, G.; ASSUNÇÃO, R.M.N.; VIEIRA, J.G.; MEIRELES, C.S.; CERQUEIRA, D.A.; BARUD, H.S.; RIBEIRO, S.J.L; MESSADDEQ, Y. **Characterization of Methylcellulose produced from sugar cane bagasse: Crystallinity and thermal properties**. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 92, p. 205 –210, 2007.

RODRIGUES, N. O. L. **Estudo da liberação controlada de fármacos por hidrogeis de PVA/ATAPULGITA**. Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

RUSSAU, C. **Lavoura para o mercado mundial**, 2017. Disponível em: <<http://www.empresasalemasnobrasil.com.br/2017/09/14/lavoura-para-o-mercado-mundial/>>. Acesso em: 29 nov. 2017.

SCHAFFAZICK, S.R.; GUTERRES, S.S.; FREITAS, L.L; POHLMANN, A.R. **Physicochemical characterization and stability of the polymeric nanoparticles systems for drug administration**. *Química Nova*, Vol. 26, p. 726 – 737, 2003.

SILVÉRIO, F. O.; SILVA, J. G. S.; AGUIAR, M. C. S.; CACIQUE, A. P.; PINHO, G. P. **Análise de agrotóxicos em água usando extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura por cromatografia líquida de alta eficiência**. *Química Nova*, Vol.35, p. 2052-2056, 2012.

TORRES, J. D., **Nanosílica modificada com ácido carboxílico para liberação controlada de herbicidas**. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química da Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

VIEIRA, R. G. P., RODRIGUES FILHO, G., ASSUNÇÃO, R. M. N., MEIRELES, C. S., VIEIRA, J. G., & OLIVEIRA, G. S. **Synthesis and characterization of methylcellulose from sugarcane bagasse cellulose**. *Carbohydrate Polymers*, Vol.67, p. 182–189, 2007.