

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“NANOCOMPÓSITOS PARA A LIBERAÇÃO CONTROLADA
DE COMPOSTOS TRIAZÍNICOS APLICADOS COMO
DEFENSIVOS AGRÍCOLAS”**

Amanda Soares Giroto

**São Carlos
2013**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“NANOCOMPÓSITOS PARA A LIBERAÇÃO CONTROLADA
DE COMPOSTOS TRIAZÍNICOS APLICADOS COMO
DEFENSIVOS AGRÍCOLAS”**

Amanda Soares Giroto*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador: Caue Ribeiro de Oliveira

*** bolsista CAPES**

**São Carlos - SP
2013**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

G527nL

Giroto, Amanda Soares.

Nanocompósitos para a liberação controlada de compostos triazínicos aplicados como defensivos agrícolas / Amanda Soares Giroto. -- São Carlos : UFSCar, 2013. 73 f.

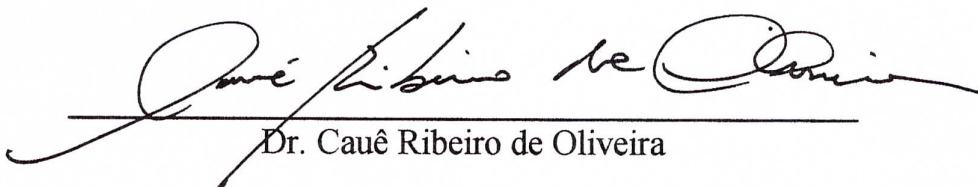
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

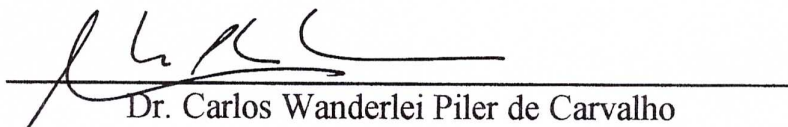
1. Físico-química. 2. Liberação controlada de pesticida. 3. Nanocompósitos. 4. Argila. 5. Amido. 6. Fotodegradação. I. Título.

CDD: 541.3 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado Acadêmico

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de Mestrado Acadêmico da candidata Amanda Soares Giroto, realizada em 02 de agosto de 2013:


Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira


Dr. Carlos Wanderlei Piler de Carvalho


Prof. Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva

Aos meus pais Jairo e Lena com amor.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus pela minha vida e por me dar forças para enfrentar os problemas e os momentos difíceis.

Ao Dr. Caue Ribeiro, pela orientação, pela amizade, pela compreensão, além do apoio e contribuição para meu crescimento pessoal e profissional.

Ao Dra. Adriana Campos pela ajuda e orientação neste trabalho, além da amizade e auxílio nos momentos mais difíceis. Dri, você é muito importante pra mim.

Aos funcionários da Embrapa Instrumentação (Edilson, Suzane, Adriana, Alice, Luiz Mattêo, Silviane, Viviane), pela ajuda e excelente convívio nesses anos.

Aos colegas e amigos de laboratório (Camila Cruz, Cinthia, Porps, Tati, Fábio, Gabi, Francys, Prof. Henrique, Rodrigo, Isabela, Maria Célia, Prof. Waldir) pela amizade e auxílio nesses anos.

Em especial a Elaine e ao Vagner, que sempre tinham algo de bom a me acrescentar. Meu obrigada a vocês pela amizade e dedicação.

Aos meus amigos Fernando, Baiano pelos momentos de descontração e amizade. Vocês foram meus irmãos, psicólogos, meus ouvidos, fizeram com que as dificuldades se tornassem pequenas.

Aos meus novos companheiros de sala (Carol, Kel, Alfredo, Vitor e Luiza), obrigada por terem me aceitado no momento mais difícil, vocês trouxeram grandes alegrias para mim. Lembrei-me de vocês, agora estou aceita de verdade?Rs.

Aos amigos do LIEC (Renata, Andressa, Lilian, Julio, Pablo e Ivo) que sempre estiveram presente em momentos muito especiais a mim.

Á minha companheira de casa, Amanda, que sempre me apoio e me escutou nos momentos difíceis.

Aos meus pais que ralaram muito para que meus sonhos fossem realizados.

Ao meu irmão, pelo carinho e o apoio.

Ao meu namorado André pela grande paciência, amor, apoio e dedicação.

A Embrapa Instrumentação pela infraestrutura concedida e a CAPES pela bolsa concedida.

Lista de Tabelas

TABELA 1.1 - Propriedades físico-químicas do herbicida ametrina.	15
TABELA 3.1- Composição química da argila montmorilonita.	23
TABELA 3.2 - Quantidade em massa dos materiais utilizados nas sínteses dos nanocompósitos.	25
TABELA 4.1 - Deslocamentos químicos de ^{13}C ($\delta_{13\text{C}}$) do amido puro e intercalado com argila.	48
TABELA 4.2 - Deslocamentos químicos de ^{13}C ($\delta_{13\text{C}}$) da Ametrina pura e complexada.	48
TABELA 4.3 - Constantes de liberação (k), coeficiente de correlação e expoente de difusional obtidos pela (eq 1).	52

Lista de Figuras

FIGURA 1.1- Estrutura de amilose e amilopectina adaptado de TESTER et al. (2004).	4
FIGURA 1.2 - Estrutura da argila filossilicatos. Os círculos cheios menores representam Si (IV) e os maiores representam Al(III) ou Mg(II); os círculos abertos são átomos de oxigênio.	7
FIGURA 1.3 - Estrutura tridimensional da montmorilonita adaptado de SANTOS (1989).	8
FIGURA 1.4 - Ilustração dos três formas de nanocompósitos termodinamicamente aceitáveis.	11
FIGURA 1.5 - Fórmula molecular do herbicida ametrina.	14
FIGURA 1.6 – Comparação entre os perfis de liberação de pesticidas dependendo do método de aplicação.	19
FIGURA 3.1- Esquema da síntese dos materiais contendo amido e MMT.	24
FIGURA 3.2 - Esquema da síntese dos materiais contendo amido, MMT e ametrina.	25
FIGURA 3.3 - Esquema representativo do aparato montado para os testes de liberação da ametrina presente nos nanocompósitos.	28
FIGURA 3.4 - Esquema montado para o experimento do grau de intumescimento dos nanocompósitos.	29
FIGURA 3.5 - Esquema montado para os testes de fotodegradação dos nanocompósitos contendo ametrina.	30
FIGURA 4.1 - Difractogramas de raios-X (a) amido, MMT e os nanocompósitos St/MMT e (b) MMT, ametrina e os nanocompósitos St/Amet.	32
FIGURA 4.2 - Micrografias de varredura (a) gel de amido, (ai) amido puro, (b) montmorilonita e (c) ametrina.	34
FIGURA 4.3 - Micrografias dos nanocompósitos de amido (St) e montmorilonita (MMT) (a) St/MMT 1:1, (b) St/MMT 1:2 e (c) St/MMT 1:4.	34
FIGURA 4.4 - Micrografias dos nanocompósitos (a) 1:1 Amet, (b) 1:2 Amet, (c) 1:4 Amet e (d) St/Amet 1:1.	35

FIGURA 4.5 - Análise dispersiva de raios-X (EDX) dos nanocompósitos (a) St/Amet 1:1, (b) 1:4 Amet.	36
FIGURA 4.6 - Espectro na região do infravermelho do amido puro e do gel de amido.	37
FIGURA 4.7 - Espectros na região do infravermelho para o amido, montmorilonita e os nanocompósitos St/MMT e suas variações (a), ametrina, nanocompósitos St/Amet. 1:1 e nanocompósitos (1:1, 1:2 e 1:4) Amet.	38
FIGURA 4.8 - (a) Análise termogravimétrica do amido, MMT e dos nanocompósitos St/MMT (b) curvas de DTG.	41
FIGURA 4.9 - (a) Análise termogravimétrica do amido, MMT, ametrina e dos nanocompósitos (1:1, 1:2 e 1:4) Amet (b) curvas de DTG.	43
FIGURA 4.10 – Espectro de RMN para o gel de amido.	44
FIGURA 4.11 – Espectro de RMN para a ametrina.	44
FIGURA 4.12 – Espectro de RMN do nanocompósito St/Amet 1:1.	45
FIGURA 4.13 – Espectro de RMN do nanocompósito 1:1 Amet.	45
FIGURA 4.14 – Espectro de RMN do nanocompósito 1:2 Amet.	46
FIGURA 4.15 – Espectro de RMN do nanocompósito 1:4 Amet.	46
FIGURA 4.16 - Taxa de liberação de ametrina em função do tempo para ametrina puro e cada um dos compósitos em pH 7 e à temperatura ambiente: (a) ampliação da primeira fase e (b) curva completa de liberação.	49
FIGURA 4.17 - Gráfico obtido do modelo matemático de RIGTER e PEPPAS (1987) para os nanocompósitos contendo ametrina.	51
FIGURA 4.18 - Dados de percentual de perda de massas das amostras em relação à massa inicial de 1 até 8 dias.	54
FIGURA 4.19 - Difrátogramas de raios-X (a) amido puro, amido em gel e amido (i), (b) MMT, ametrina, ametrina (i), St/Amet 1:1 e St/Amet 1:1 (i).	55
FIGURA 4.20 - Difrátogramas de raios-X dos nanocompósitos contendo ametrina após a fotodegradação.	56

- FIGURA 4.21 - Micrografias dos materiais após a fotodegradação (a) gel de amido, gel de amido irradiado; (ai), (b) ametrina, ametrina irradiada (bi) e (c) MMT, MMT irradiada (ci).57
- FIGURA 4.22 - Micrografias dos nanocompósitos após a fotodegradação (a) 1:1 Amet, (b) 1:2 Amet, (c) 1:4 Amet.58
- FIGURA 4.23 - Espectro de Infravermelho para o gel de amido irradiado de 6 a 8 dias.59
- FIGURA 4.24 - Espectro na região do Infravermelho para a MMT e a ametrina após a irradiação de 6 a 8 dias.60
- FIGURA 4.25 - Espectro na região do Infravermelho para o compósito (a) St/Amet 1:1 e (b) o nanocompósito 1:1 Amet após a irradiação de 6 a 8 dias.61
- FIGURA 4.26 - Espectro na região do Infravermelho para os nanocompósito (a) 1:2 Amet e (b) o nanocompósito 1:4 Amet após a irradiação de 6 a 8 dias.62
- FIGURA 4.27 - (a)Análise termogravimétrica do amido, MMT e ametrina (b) curva de DTG.63
- FIGURA 4.28 - (a) comparação da análise termogravimétrica dos nanocompósitos antes e após a irradiação e (b) curvas de DTG.64

Resumo

NANOCOMPÓSITOS PARA A LIBERAÇÃO CONTROLADA DE COMPOSTOS TRIAZÍNICOS APLICADOS COMO DEFENSIVOS AGRÍCOLAS. Este trabalho propôs um método de preparo de um nanocompósito capaz de controlar a liberação de altas quantidades de um composto ativo presente em sua matriz, com a finalidade de prospectar uma aplicação para a liberação controlada de herbicidas. Para tanto, foi proposto um sistema nanocompósito à base de um argilomineral esfoliado em uma matriz de amido, incorporando cerca de 50% em massa de um herbicida modelo, a ametrina. Foram preparados sistemas com teores de 50 a 80% de um argilomineral, a montmorilonita, disperso através da gelificação a 90° C do amido em água, sendo o herbicida adicionado durante o processo de resfriamento, a 70° C. Os materiais foram caracterizados por difração de raios X e análises térmicas, comprovando-se a intercalação do biopolímero com as lamelas do argilomineral. A avaliação da liberação do herbicida demonstrou que o padrão de liberação segue um comportamento governado pela quantidade de amido, em tempos curtos, e pelo argilomineral, em tempos longos. Observou-se ainda um efeito sinérgico entre os componentes, visto que materiais de referência produzidos apenas com amido: ametrina ou argilomineral: ametrina não apresentaram bons comportamentos de liberação. No entanto, observou-se que a liberação é governada principalmente por barreiras físicas para a difusão da ametrina, visto que as interações entre ametrina e amido foram fracas, como avaliado por ressonância magnética nuclear no estado sólido. Por outro lado, as interações do amido com o argilomineral foram confirmadas pela mesma técnica, reforçando o caráter sinérgico de controle da liberação observado. Por fim, o sistema nanocompósito apresentou-se como uma alternativa para reduzir o ataque da luz ultravioleta no herbicida, reduzindo sua volatilização. Esse efeito pôde ser avaliado por experimentos de perda de massa após irradiação, em diferentes tempos, comparados a espectroscopias no infravermelho.

Abstract

NANOCOMPOSITES FOR CONTROLLED DELIVERY OF TRIAZINC COMPOUNDS APPLIED AS AGRICULTURAL PESTICIDES. This research proposed a preparation method for a nanocomposite, able to control the delivery of high quantities of an active compound, inserted on its matrix, in order to prospect an application for the controlled delivery of herbicides. To that, a nanocomposite system was prepared based on the exfoliation of a clay mineral in a continuous starch phase, loading around 50% weight of a model herbicide – ametryne. The starch was loaded with 50 to 80% of montmorillonite, dispersed through the starch gelification at 90° C in water. The herbicide was added during the cooling process, at 70° C. The materials were characterized by X-ray diffraction and thermal analyses, where the intercalation of the biopolymer in the clay lamellar structure was observed. The herbicide release showed that the releasing behavior was governed by the starch amount in the nanocomposite, for short periods, and by the clay, in longer periods. It was observed also a synergic effect between the nanocomposite constituents, since the reference materials (produced with starch: ametryne or clay: ametryne) did not showed adequate release behaviors. However, this behavior was shown as governed by physical barriers for the ametryne diffusion, since nuclear magnetic resonance in solid state experiments showed that the starch: ametryne interactions were weak. On the other hand, the starch: clay interactions were shown by the same technique, supporting the synergic behavior of the release. Finally, the nanocomposite system improved the resistance to the UV light attack, reducing the herbicide volatilization under irradiation. This effect was evaluated by mass loss experiments after different irradiation times, compared to infrared spectroscopy measurements.

Sumário

1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 - Considerações Gerais	1
1.2 - Amido	3
1.2.1 - Propriedades de materiais à base de amido	5
1.3 – Argilas.....	6
1.3.1 - Argilomineral Montmorilonita.....	8
1.4 - Compósitos	9
1.5 - Nanocompósitos de Amido e Argilas	11
1.6 – Agrotóxicos.....	12
1.6.1 – Herbicidas	12
1.6.2 - Ametrina	14
1.6.3 - Degradação de Herbicidas	15
1.6.3.1 - Fotodegradação de Herbicidas.....	16
1.7 - Sistemas de Liberação Controlada.....	17
1.7.1 - Liberação Controlada/Prolongada de Insumos Agrícolas	18
2 – OBJETIVOS	22
3 – MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1 – Materiais.....	23
3.2 - Preparações dos Nanocompósitos.....	23
3.3- Caracterizações dos Materiais	26
3.3.1- Difração de raios-X (DRX).....	26
3.3.2- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	26
3.3.3- Análises Termogravimétrica (TG)	26
3.3.4- Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)	27
3.3.5- Ressonância magnética nuclear no estado sólido (RMN)	27

3.3.6- Taxa de liberação de componentes ativos em Água.....	27
3.3.7- Parâmetros cinéticos de intumescimento.....	29
3.3.8- Fotodegradação	30
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	32
4.1 – Caracterizações dos Materiais.....	32
4.1.1 – Difratomia de raios-X	32
4.1.2 – Microscopia eletrônica de varredura	33
4.1.3 – Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	36
4.1.4 – Análises Térmicas	40
4.1.5 – Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido.....	43
4.1.6 – Taxa de liberação de componentes ativos em Água	48
4.1.7 – Parâmetros cinéticos de intumescimento	50
4.2 – Análises da fotodegradação dos materiais.....	53
4.2.1 - Perdas relativas de massa	53
4.2.2 - Difratomia de raios-X.....	54
4.2.3 – Microscopia eletrônica de Varredura.....	56
4.2.4 – Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	58
4.2.5 – Análises Térmicas	62
5 – CONCLUSÕES	65
6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67

1 – Introdução

1.1 - Considerações Gerais

O crescimento da população mundial implica na busca cada vez maior de uma agricultura altamente produtiva. Os altos valores econômicos alcançados na produção agrícola estão ligados ao uso de agrotóxicos, juntamente com fatores como condições climáticas 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. Estas tendem a competir com as culturas em relação à água, luz, nutrientes e espaço, podendo servir como hospedeiras de pragas e doenças, reduzindo assim a produção agrícola (GHINI et al., 1997).

Segundo ARIAS-ESTÉVEZ et al. (2008), 60 a 70% dos pesticidas usados em campos agrícolas não alcançam a superfície alvo, folhas, e estas frações são perdidas no ambiente por processos de lixiviação ou por fotodegradação. Portanto, os pesticidas se tornaram um dos poluentes orgânicos mais encontrados nas águas e nos solos, gerando preocupações em relação aos seus efeitos sobre o meio ambiente e a vida humana (CANLE et al., 2001). Neste cenário, a liberação controlada de defensivos agrícolas é uma estratégia fundamental para reduzir a quantidade aplicada destes produtos, reduzindo o seu impacto sobre o meio ambiente e a saúde humana, além de diminuir os custos agrícolas (FERNÁNDEZ-PÉREZ et al., 2008; MILLS e THURMAN, 1994; SOPENÃ et al., 2007).

O encapsulamento de pesticidas em amido tem recebido grande atenção, pois o amido é uma matéria-prima de baixo custo, não tóxica, e de fácil manipulação e biodegradável (WIENHOLD e GISH, 1994; CARR et al., 1992; El BAHRI e TAVERDET, 2005).

Quando se utiliza destes sistemas, a liberação é regulada essencialmente por processos de difusão: os grânulos de amido são aplicados ao solo, que absorvem água e incham, e o composto encapsulado difunde para fora da matriz de amido (WIENHOLD e GISH, 1994). Porém, neste tipo de processo a liberação é mais difícil de ser controlada, uma vez que, a difusão do composto ativo é governada pelas propriedades da matriz, de suas interações com o composto ativo e das condições do meio. Além disso, materiais produzidos utilizando amido como polímero possuem características atraentes, no entanto, tendem a apresentar limitações em determinados desempenhos, tais como comportamento mecânico e degradação hidrofílica. Neste último caso, o enfraquecimento da estrutura do amido acaba diminuindo sua resistência adesiva além das propriedades funcionais do material para futuras aplicações na agricultura (MATSUDA et al., 2013). Outro aspecto importante que deve ser considerado é a afinidade entre a matriz polimérica e o composto a ser encapsulado, como é o caso entre o amido e muitos pesticidas. O amido hidrofílico e o pesticida pouco solúvel em água não se interagem quimicamente tornando a encapsulação de pesticidas nesta matriz uma estratégia um pouco inadequada. Uma tentativa para minimizar ou até mesmo anular estas questões seria a modificação da matriz polimérica através da preparação de um compósito, por exemplo, de amido com argila, onde a argila é adicionada à matriz através do seu processamento mecânico. A argila tendo uma atração pela matriz polimérica pode-se ligar aos sítios hidrofílicos da molécula de amido aumentando seu caráter hidrofóbico fazendo com que o herbicida crie afinidade para com o amido. Com isso, os aluminossilicatos (argilas) tornaram-se um dos materiais mais populares utilizados em pesquisas sobre materiais biodegradáveis por que além de modificar as propriedades mecânicas dos polímeros, são materiais de alta disponibilidade, baixo custo e capacidade de processamento relativamente simples (GAO et al., 2012).

Desta forma, o objetivo principal deste trabalho foi descrever um método simples de preparação de um nanocompósito baseado em argila esfoliada em amido, incorporando a uma quantidade significativa de ametrina, para o controle de liberação do herbicida. Os resultados mostraram um efeito sinérgico no qual a matriz de amido atua controlando a liberação a curto tempo e o argilomineral controla esse comportamento para tempos mais longos.

1.2 - Amido

O amido é um polissacarídeo produzido pelas plantas de ordem superior na sua maior parte, como um meio de armazenamento de energia. Ele é armazenado intracelularmente na forma de grânulos esféricos, com estrutura altamente organizada, apresentando tamanhos que varia de 2-100 μm de diâmetro. Amidos comercialmente disponíveis são isolados a partir de grãos, tais como milho, arroz e trigo, e de tubérculos, tais como batata e mandioca. Quimicamente, o amido é um material macromolecular constituído de dois polissacarídeos estruturalmente diferentes, amilose e amilopectina. A FIGURA 1.1 mostra a estrutura química da amilose e da amilopectina (LIU et al., 2009). A amilopectina é o componente ramificado do amido. Ela é formada por cadeias de resíduos de α -d-glicopirranose (entre 17 e 25 unidades) unidos em α -(1,4), sendo fortemente ramificada, com 4% a 6% das ligações em α -(1,6). A massa molecular da amilopectina varia entre 50 e 500 x 10⁶ u.a. A amilose é um polímero essencialmente linear, formado por unidades de α -d-glicopirranose ligadas em α -(1,4), com poucas ligações α -(1,6) (entre 0,1% e 2,2%). A massa molecular é da ordem de 250.000 u.a (1500 unidades de glicose), mas varia muito entre as espécies de plantas e dentro da mesma espécie, dependendo do grau de maturação (JACKSON, 2003).

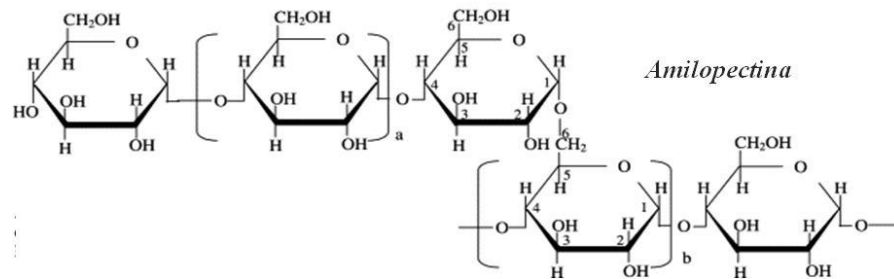
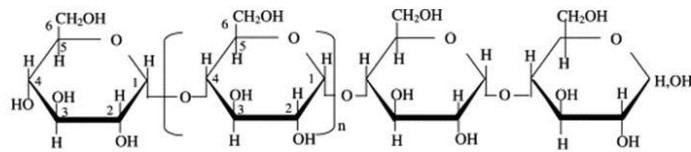
Amilose*Amylopectina*

FIGURA 1.1- Estrutura de amilose e amilopectina adaptado de TESTER et al. (2004).

O amido é o segundo polímero mais abundante na natureza, depois da celulose. Por causa do seu baixo custo e sua biodegradabilidade ele tem sido considerado durante muitos anos como um polímero com um elevado potencial para produção de materiais descartáveis em substituição aos derivados do petróleo (DUANMU et al., 2010). Quando levado a aquecimento em solução aquosa o amido sofre um processo de transição, durante o qual seus grânulos se decompõem em uma mistura de polímeros em solução, conhecida como gelatinização. A gelatinização é descrito como uma transição de grânulos de amido a partir de um estado ordenado para um estado desordenado. (RATNAYAKE e JACKSON, 2009). O amido tem sido considerado um recurso natural muito promissor para utilização como biocompósitos, uma vez que após o processamento adequado, o amido pode ser utilizado em várias aplicações, tais como: produção de cola de papel, resina, espumas, filmes e também área biomédica e têxtil (MBEY et al., 2012).

1.2.1 - Propriedades de materiais à base de amido

As pesquisas sobre materiais poliméricos biodegradáveis são de crescente interesse. Muitos estudos têm sido realizados na área de polímeros naturais, tais como o glúten, zeína, lignina, celulose, quitina e amido (CHIVRAC et al., 2010). Dentre estes, o amido é de particular interesse, uma vez que é um material de fácil processamento, possui custo relativamente baixo e é amplamente distribuído em diversas espécies vegetais como um carboidrato de reserva, sendo abundante em grãos de cereais (40% a 90% do peso seco), leguminosas (30% a 50% do peso seco), tubérculos (65% a 85% do peso seco) e frutas (40% a 70% do peso seco) (MBEY et al., 2012).

Materiais produzidos utilizando amido como biopolímero possuem muitas características atraentes, no entanto, tendem a apresentar limitações em determinados desempenhos, tais como baixa resistência mecânica e degradação hidrofílica (MATSUDA et al., 2013). As propriedades mecânicas e de barreira do polímero de amido também podem ser significativamente melhoradas, na presença de agentes de reforços naturais como fibras e argilas (GAO et al., 2012), ou até mesmo a outros polímeros, tais como poli ϵ -caprolactona (PCL), polietileno (PE), polipropileno (PP), entre outros (TEACĂ et al., 2013).

Além do uso de reforços é muito comum nas indústrias de polímeros o uso de aditivos, que são uma classe importante de compostos não voláteis e de baixa massa molecular utilizados para melhorar as propriedades térmicas dos compósitos (VIEIRA et al., 2011). A principal função de tais substâncias é a melhoria da capacidade de processamento de polímeros. Hoje em dia, existe um interesse crescente na utilização de plastificantes de base natural, com baixa toxicidade, feitos a partir de recursos renováveis e até mesmo biodegradáveis. É interesse da indústria

reduzir a utilização de produtos plásticos convencionais derivados do petróleo. Além do que é razoável supor que plastificantes para biopolímeros devem ser de preferência biodegradáveis (ALBOOFETILEH et al., 2013).

Um material natural que vem sendo usado como modificantes são os argilominerais. As argilas são partículas hidrofílicas que podem ser dispersas para dentro da matriz hidrofílica do polímero, especialmente quando uma quantidade suficiente de energia é utilizada. Sua utilização dependendo do caso pode melhorar as propriedades mecânicas e de barreira contra a umidade, vapor de água e gases (CYRAS et al., 2008).

1.3 – Argilas

Argilas são essencialmente silicatos hidratados de alumínio, geralmente cristalinos, denominados argilominerais, podendo conter ferro e magnésio. Podem conter ainda outros minerais, matéria orgânica e sais solúveis. Sob o ponto de vista físico-químico, as argilas podem ser consideradas como sistemas dispersos de minerais, nos quais predominam partículas de diâmetro abaixo de 2 μm (SANTOS et al., 2002).

A maioria dos argilominerais é subdividida em função de suas propriedades estruturais e são essas propriedades que fornecem o desempenho desses materiais para as mais diversas aplicações. As argilas são empregadas numa série de produtos acabados, por possuir propriedades adequadas, pela abundância e por ser de fácil manuseio (MORAES, 2009).

Uma classe interessante de minerais argilosos são os chamados filossilicatos. A estrutura cristalina destes minerais se baseia na presença de tetraedros de SiO_4 , unidades estruturais extremamente estáveis, que encontram-se polimerizados, formando folhas bidimensionais (LUNA e SCHUCHARDT, 1999). Apresentam a estrutura lamelar, formada pelo

compartilhamento de três dos quatro oxigênios do tetraedro de SiO_4 . De forma semelhante, octaedros contendo um átomo de metal (Al, Mg, ou Fe) no centro e seis átomos de oxigênio nos vértices também formam estruturas bidimensionais através do compartilhamento de átomos de oxigênio (MOTT, 1988), como mostrado na FIGURA 1.2.

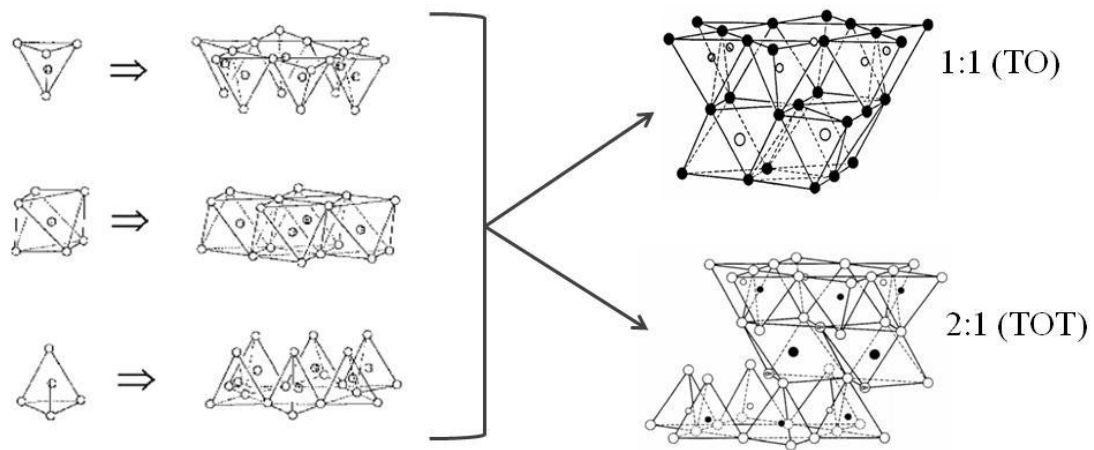


FIGURA 1.2 - Estrutura da argila filossilicatos. Os círculos cheios menores representam Si (IV) e os maiores representam Al(III) ou Mg(II); os círculos abertos são átomos de oxigênio.

As lamelas das argilas denominadas TO ou 1:1 são formadas por uma monocamada de tetraedros de silício (T) condensada com uma monocamada de octaedros (O); e as das argilas 2:1, ou TOT, são formadas por um “sanduíche” de duas camadas de tetraedros contendo uma camada de octaedros como “recheio” (LUNA e SCHUCHARDT, 1998).

1.3.1 - Argilomineral Montmorilonita

A montmorilonita, fórmula molecular $M_x(A_{14-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$, é um dos minerais argilosos mais abundantes e investigados (SILVA e FERREIRA, 2008). Possui partículas de tamanhos que podem variar de 2 μm a tamanhos bastante pequenos como 0,1 μm em diâmetro.

Esse argilomineral pertence ao grupo estrutural dos filossilicatos 2:1, composta por duas folhas tetraédricas de sílica e uma folha central octaédrica de alumina, com formato de placas ou lâminas, que se mantêm unidas por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas (PAIVA et al., 2006; SANTOS, 1989) como apresentado na FIGURA 1.3.

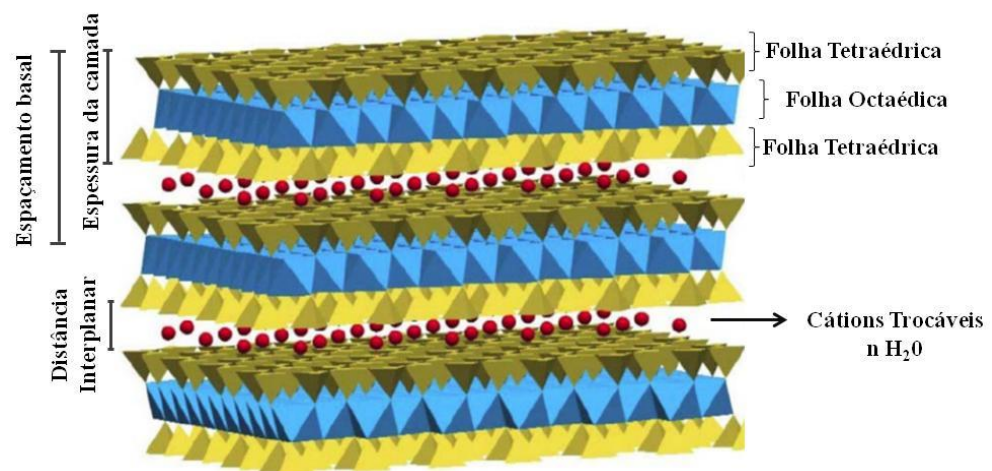


FIGURA 1.3 - Estrutura tridimensional da montmorilonita adaptado de SANTOS (1989).

Observa-se que a distância interlamelar leva em consideração a espessura da camada, as dimensões dos cátions trocáveis intercalados e as moléculas de água de hidratação dos mesmos (MORAES, 2009). A montmorilonita em seu estado natural tem caráter hidrofílico (PAIVA et al., 2006; SANTOS, 1989). As placas desse argilomineral são muito finas e

apresentam perfil irregular, com tendências a se agregar no processo de secagem, apresentando boa capacidade de delaminação, separação de lamelas, quando colocadas em contato com água (SILVA e FERREIRA, 2008).

Quando as lamelas individuais de montmorilonita são expostas à água, as moléculas de água são adsorvidas na superfície das folhas de sílica, que separam-se umas das outras. Este comportamento é chamado de inchamento interlamelar e é controlado pela presença tanto dos átomos de oxigênio e hidroxilas quanto dos átomos de alumínio, magnésio e de ferro. A espessura da camada de água interlamelar varia com a natureza do cátion adsorvido (Ca^{2+} ou Na^+) e com a quantidade de água disponível (BRINDLEY, 1955 citado por MORAES, 2009). Se o cátion é o sódio, o inchamento pode progredir desde 9,8 Å, em seu estado natural, quando a argila é exposta ao ar, a um máximo de 40,0 Å, quando a argila é totalmente dispersa em meio líquido (LUMMUS e AZAR, 1986, citado por SILVA e FERREIRA, 2008). As principais razões da popularização deste argilomineral para a preparação de nanocompósitos estão associadas à sua origem natural, elevada relação de aspecto (comprimento x largura) e boa capacidade de delaminação (separação das camadas de argila) (WEISS et al., 2006). Além disso, sua alta capacidade de troca catiônica (CTC) entre 0,6 e 1,7 meq/g, faz com o que ela apresente uma alta capacidade de inchamento em água, de até 20 vezes seu volume inicial, estes são os fatores que faz com que este argilomineral seja tão utilizado.

1.4 - Compósitos

De um modo geral, um material diz-se compósito quando é constituído por dois ou mais constituintes (fases) diferentes. Segundo GUIMARÃES et al. (2010), nos compósitos, a fase contínua é chamada de matriz e a outra fase distribuída é chamada de reforço ou carga. Deste modo, a

propriedade do compósito é a soma das propriedades de ambos, matriz e reforço, e em muitos casos, efeitos sinérgicos são observados (CALLISTER, 2003). Três fatores determinam as características de um compósito: o reforço, a matriz e a interface entre eles. Eles exibem propriedades mecânicas únicas que dependem da quantidade e da maneira com que seus constituintes estão arranjados (CALLISTER, 2003).

Nanocompósitos são materiais híbridos, onde pelo menos um de seus componentes tem dimensões nanométricas de 1 a 100 nm (MORAES, 2009). Dependendo da geometria e da natureza dos materiais, a utilização da escala “nano” para produção de compósitos pode resultar em novas ou melhores propriedades funcionais, tais como: barreira a gases, estabilidade térmica, propriedades mecânicas, transparência, etc. A principal razão para as diferenças no comportamento entre compósitos e nanocompósitos está relacionada com a elevada área superficial destes últimos, resultando em intensa interação entre a matriz e as nanopartículas presentes (CHIVRAC et al., 20010).

Em relação à nanocompósitos formados por um determinado polímero e um tipo de argilomineral, três tipos diferentes podem ser termodinamicamente aceitáveis e formados (FIGURA 1.4). A formação destes dependerá das forças das interações interfaciais entre a matriz polimérica e o silicato (modificado ou não). Desta forma os três formas de nanocompósitos formados são:

- i. Nanocompósitos intercalados: a inserção da matriz polimérica na estrutura do silicato ocorre de forma regular cristalograficamente, alternando camadas entre argila e polímero, cuja distância entre elas varia de 1 a 4 nm, distância da ordem do comprimento da cadeia polimérica;
- ii. Nanocompósitos floculados: conceitualmente seria o mesmo que os nanocompósitos intercalados, porém, as camadas de silicato estão, algumas vezes, floculadas devido à interação entre os grupos hidroxilas do silicato;

- iii. Nanocompósitos esfoliados (delaminados): as camadas individuais da argila são randomicamente separadas em uma matriz polimérica contínua em uma distância média que depende da carga da argila.

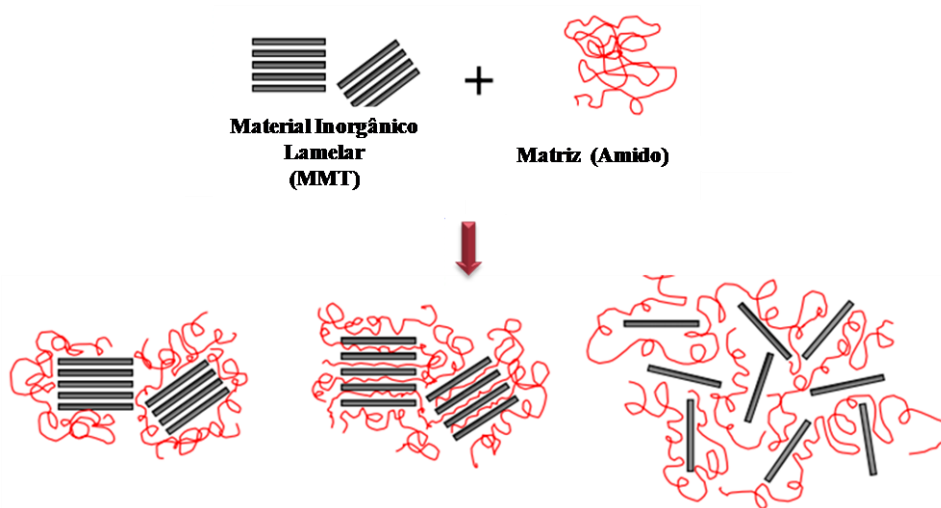


FIGURA 1.4 - Ilustração dos três formas de nanocompósitos termodynamicamente aceitáveis.

1.5 - Nanocompósitos de Amido e Argilas

Sabe-se que a utilização de materiais à base de amido sem a utilização de agentes de reforços possuem algumas desvantagens (MBEY et al., 2012). Uma delas é a fraca resistência à água e conseqüentemente perdas nas propriedades mecânicas, o que pode ser melhorado (ou corrigido) com a adição de outros polímeros durante o processamento (ALBOOFETILEH et al., 2013). A incorporação de argilas a filmes de amido tem sido proposta na literatura como uma alternativa de melhoria das propriedades mecânicas e de barreira desses filmes (OJIJO e RAY, 2013; AOUADA et al., 2011; CHIVRAC et al., 2010; CYRAS et al., 2008).

Dentre as nanoargilas mais comumente utilizadas para melhorar as propriedades de polímeros pode-se citar a montmorilonita, um filossilicato 2:1. Esta classe de minerais tem alta disponibilidade, alta versatilidade e baixo custo, seu uso também é incentivado, uma vez que não há consequências negativas para o meio ambiente ou a saúde humana (SANTOS, 1989). A melhoria nas propriedades está relacionada a dispersão das argilas nas matrizes poliméricas. Desta forma, as moléculas de água necessitam seguir um caminho mais tortuoso através do compósito de argila-polímero, levando a baixas taxas de transmissão de vapor de água e consequentemente a alto níveis de barreira.

PARK et al. (2003) mostraram que a incorporação de apenas 5% em massa de nanoargila em fécula de batata reduziu pela metade as taxas de transmissão de vapor de água.

1.6 – Agrotóxicos

O termo agrotóxico, usado no seu sentido amplo, é qualquer composto que seja manufaturado para ser utilizado na agricultura, visando prevenir ou reduzir efeitos adversos de pragas (SITTIG, 1980, citado por AOUADA, 2009). Os pesticidas são classificados em grupos e a denominação destes está relacionada ao organismo alvo de ataque. Cada grupo é subdividido quanto à natureza da praga a que se destinam, nas seguintes categoriais principais: inseticidas usados para eliminar insetos, fungicidas para fungos e herbicidas para ervas daninhas (TORRES, 2007).

1.6.1 – Herbicidas

Dos pesticidas utilizados na agricultura, aproximadamente 50% do total se referem ao uso de herbicidas, sendo esta a classe dos agrotóxicos de

maior utilização em nível mundial (ABHILASH e SINGH, 2009). Os herbicidas apresentam uma grande importância na produtividade agrícola, por eliminar pragas nas lavouras 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. Porém grandes partes dos pesticidas utilizados podem apresentar atividade carcinogênica, mutagênica e teratogênica quando em contato com humanos.

No Brasil, o consumo desses insumos é bastante elevado, em especial nas regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste, com destaque para as culturas de soja, milho, cana-de-açúcar e arroz (REZENDE et al., 2011). Os herbicidas ametrina, atrazina, simazina, alacloro, metolacoloro e diuron são classificados pelo Ministério da Saúde como medianamente tóxicos (classificação III), aos organismos vivos, e estão entre os herbicidas mais comercializados no Brasil (INOUE et al., 2003). De acordo com o (Conselho Nacional do Meio Ambiente) CONAMA nº 357 de 2005, dispõem sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Assim, somente para o primeiro agroquímico não há legislação vigente, para os demais, a concentração máxima na água potável é de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ para a atrazina e simazina, $10 \mu\text{g L}^{-1}$ para o metolacoloro, $20 \mu\text{g L}^{-1}$ para o alacloro e $4 \mu\text{g L}^{-1}$ para o 2,4-D.

A aplicação desses herbicidas pode ser feita basicamente de duas formas: diretamente ao solo, antes da emergência das plantas daninhas, ou sobre elas, após sua emergência (SHIRATSUCHI e CHRISTOFFOLETI, 2002).

1.6.2 - Ametrina

A ametrina é um herbicida utilizado mundialmente, apresenta fórmula química: 2-etilamina-4-isopropilamina-6-metiltio-s-2, 4,6-triazina, pertencente ao grupo das s-triazinas, como é mostrado na FIGURA 1.5 (PRATA et al., 2001). Ela é usada como um herbicida seletivo para o controle de infestantes de folhas e gramíneas, como as ervas daninhas. É frequentemente usado como uma suspensão aquosa para aplicações em pré-emergência ou pós-dirigida nas culturas. O mecanismo de ação ocorre devido a inibição da fotossíntese através do bloqueio de fluxo de elétrons no foto sistema II (FSII) entre quinona "a" (Qa) e quinona "b" (Qb). Quando absorvido pelas raízes, e possui translocação baixa, quando absorvido pelas folhas, atuando sobre as plantas como produto de contato. Os sintomas, que surgem primeiro e de forma mais evidente nos tecidos mais velhos, são clorose internerval seguida de amarelecimento das bordas das folhas que progride para necrose generalizada. A TABELA 1.1 descreve os valores físico-químicos das propriedades físico-químicas da ametrina (PLESE et al., 2009). Como podemos observar a ametrina é uma base fraca, ou seja, pode ser dissociado quase que completamente nos pHs do ambientes onde são aplicados, e pode acabar sendo ligeiramente adsorvido no solo (DUARTE et al., 2009).

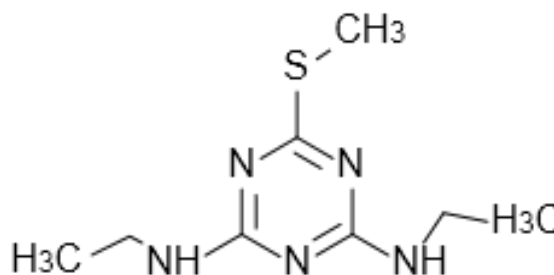


FIGURA 1.5 - Fórmula molecular do herbicida ametrina.

TABELA 1.1 - Propriedades físico-químicas do herbicida ametrina.

Herbicida	PM (g. mol ⁻¹)	Pv (mPa)	S (mol.L ⁻¹)	K _{oc}	logK _{ow}	H (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	pka/pkb
Ametrina	227,3	0,365	200	300	2,63	4,1x10 ⁻⁴	4,1

* constante de dissociação ácida (pKa) ou básica (pKb), a pressão de vapor (Pv), a solubilidade aquosa (S), o coeficiente de partição entre octanol e a água (K_{ow}), o coeficiente de partição entre o carbono orgânico e a água (K_{oc}).

Esta molécula apresenta propriedades físico-químicas que lhe confere uma elevada persistência no ambiente (COSTA, 1992). É pouco móvel no solo, por ser muito adsorvido por colóides orgânicos e minerais deste. A sua adsorção é altamente influenciada pelo pH do solo. Também pode apresentar adsorção negativa (dessorção), ocorrendo liberação para as plantas daninhas de moléculas anteriormente inativadas pelos colóides do solo. É medianamente lixiviável em solo arenoso. Sua degradação no solo é essencialmente microbiana, mas também química, por processos de oxidação e hidrólise. Apresenta persistência média nas doses indicadas de quatro a seis meses nas condições tropicais e subtropicais, podendo ser maior que nove meses se usado em doses elevadas, dependendo do clima e tipo de solo (RODRIGUES e ALMEIDA, 1995).

1.6.3 - Degradação de Herbicidas

Ter conhecimento sobre a possibilidade de haver ou não a degradação dos herbicidas no solo é importante. Um herbicida ideal é aquele que permanece ativo no ambiente por um tempo suficientemente longo para o controle de plantas daninhas em determinada cultura, porém não tão longo que

cause injúria às culturas susceptíveis que venham em sucessão e também ao meio ambiente.

A degradação do herbicida refere-se a mudanças na natureza química da molécula por processos físicos (fotodecomposição), químicos (oxidação – redução, hidrólise, formação de sais insolúveis em água e complexos químicos) ou biológicos (degradação microbiológica), sendo os dois últimos processos os mais importantes (ou efetivos). A degradação de um modo geral é importante por reduzir o nível de resíduo dos pesticidas no solo, porém a ocorrência desta antes do período de controle traz prejuízos a produção e conseqüentemente ao produtor agrícola.

A susceptibilidade ou a resistência de um produto a degradação determinará, em uma última análise, seu tempo de permanência em determinado meio e assim sua eficiência em determinados meios de cultura.

1.6.3.1 - Fotodegradação de Herbicidas

Se, por um lado, a fotodegradação pode ser benéfica, reduzindo a persistência excessiva de resíduos no solo, por outro lado, pode ser indesejável, pois pode reduzir a eficiência de controle das plantas daninhas quando ocorrer rapidamente após a aplicação do herbicida antes do período de controle das pragas (TEIXEIRA e CANELA, 2007).

Fotodecomposição ou fotólise é a degradação de uma molécula pela radiação solar através de absorção de um comprimento de onda específico. Em alguns casos, a energia absorvida é dissipada pela quebra de ligações químicas na molécula. Alguns herbicidas como trifluralin, napropamid e paraquat são rapidamente fotodecompostos, enquanto as feniluréias somente se fotodegradam quando submetidas a longos períodos de luz (EL NAHAL et al., 1999). No caso de herbicidas, que são rapidamente fotodegradados e que agem no solo, é

necessário um manejo especial de aplicação como, por exemplo, a incorporação no (ou ao) solo para tornarem-se efetivos, ou até mesmo um processamento do produto antes da sua aplicação. Assim, a utilização de biopolímeros, como agentes protetores, é de interesse desde a década passada até a atualidade (CARR et al., 1992; EL NAHAL et al., 1999; KIZIL et al., 2002; GRILLO et al., 2011; ALBOOFETILEH et al., 2013). A utilização de biopolímeros pode aumentar a eficiência dos agroquímicos através da blindagem da radiação ultravioleta, diminuindo a exposição dos compostos e conseqüentemente suas perdas por fotoexposição.

Além disso, a utilização de sistemas de liberação controlada também se apresenta como uma solução para diminuição da degradação destes compostos. Liberando controladamente o herbicida, reduzindo sua quantidade livre no solo que estariam susceptíveis a degradação.

1.7 - Sistemas de Liberação Controlada

A tecnologia de liberação controlada foi inicialmente desenvolvida pela indústria farmacêutica com a finalidade de produzir formas farmacêuticas orais que podiam manter o nível de droga eficaz no corpo evitando, ao mesmo tempo, os efeitos secundários provocados pela administração de doses elevadas destes fármacos (AOUADA, 2009).

A liberação controlada de um fármaco permite que a concentração do mesmo permaneça dentro da concentração terapêutica desejada por um longo espaço de tempo (REDDY et al., 1999). No caso do sistema convencional, as injeções de fármacos são aplicadas e a concentração do fármaco decai rapidamente em um curto período de tempo, sendo necessárias doses extras para que a concentração permaneça na faixa considerada terapêutica (AOUADA,

2009). Mais tarde, esta tecnologia começou a ser utilizada na indústria de insumos agrícolas para a liberação controlada de pesticidas.

O aperfeiçoamento neste campo consiste de uma extensão da proteção de culturas em relação aos métodos convencionais (por exemplo, pulverizando a solução de pesticida sobre a cultura), juntamente com uma redução da quantidade de pesticida utilizado e do número de aplicações necessárias (otimização da dose) (GRILLO et al., 2011).

1.7.1 - Liberação Controlada/Prolongada de Insumos Agrícolas

Em duas décadas, as pesquisas focadas na liberação controlada de pesticidas em ambos os sentidos, teórico e experimental estão sendo difundidas (YAN et al., 2013). As taxas de aplicação para formulações de herbicidas convencionais são geralmente mais elevadas que o limite mínimo necessário, permitindo a ocorrência de perdas por degradação, lixiviação, volatilização e adsorção (MURO-SUÑÉ et al., 2005a). Além disso, Segundo ARIAS-ESTÉVEZ et al. (2008), 60 a 70% dos pesticidas aplicados nos campos agrícolas não atingem a superfície alvo e a grande maioria é perdida para meio ambiente. Além de aumentar significativamente os custos dos agroquímicos por aplicação, as super dosagens são fontes de contaminação ambiental. Assim, os pesticidas tornaram-se um dos mais frequentes poluentes orgânicos nas águas e solos, gerando uma grande preocupação em relação aos seus efeitos no ambiente e na vida humana (TORRES, 2007; GIACOMAZZI e COCHET, 2004; CANLE et al., 2001).

Dentro deste contexto, os sistemas de liberação controlada podem oferecer as seguintes vantagens (GRILLO et al., 2011; TORRES, 2007):

- i. Redução da quantidade de substâncias químicas necessárias para controle de pragas;

- ii. Diminuição dos riscos de contaminação ambiental;
- iii. Redução do consumo de energia, já que poucas aplicações são necessárias em relação às formulações convencionais;
- iv. Maior segurança dos indivíduos que aplicam o produto no campo.

Na FIGURA 1.6 é possível visualizar as diferenças entre um sistema convencional de aplicação e de liberação controlada.

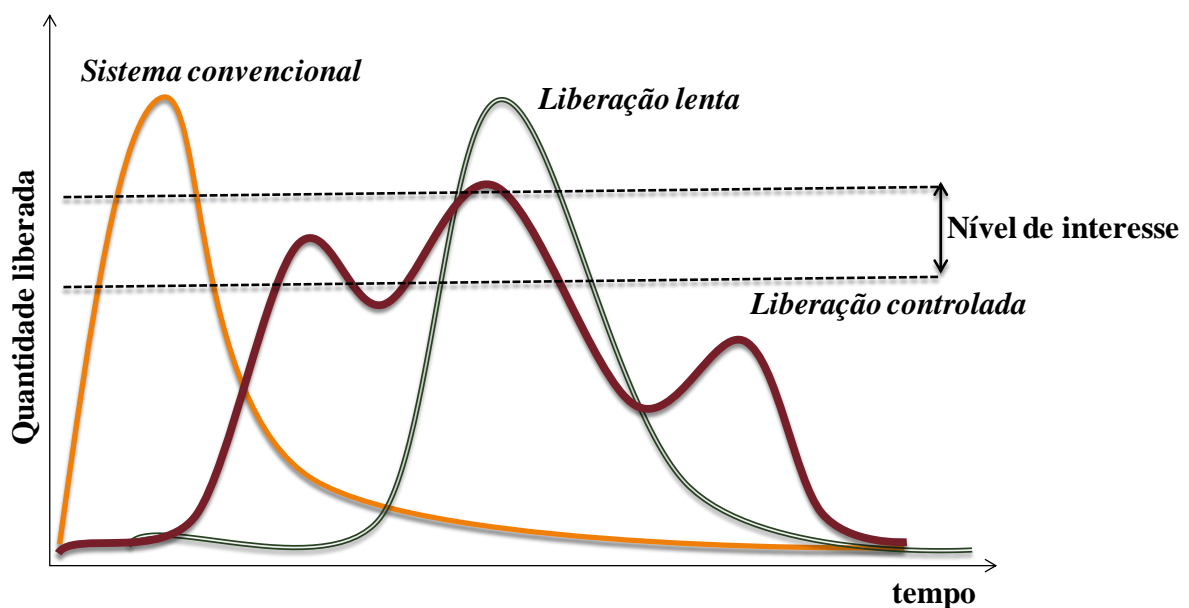


FIGURA 1.6 – Comparação entre os perfis de liberação de pesticidas dependendo do método de aplicação.

Existem basicamente três sistemas de liberação: o convencional, o de liberação lenta e o de liberação controlada.

- i. No sistema convencional, logo após a aplicação, há um aumento na concentração do herbicida em um curto espaço de tempo, até atingir uma concentração máxima, essa concentração logo começa a decair devido ao seu consumo, ou até mesmo por causa de processos como lixiviação e degradação dos compostos ativos, uma vez que ela vai estar totalmente livre no solo. Sendo necessárias novas aplicações para que a concentração do pesticida se mantenha no nível funcional. Nesse caso, muitas vezes são

empregadas altas concentrações para que esta acabe se mantendo no nível de interesse após as perdas, este excesso de concentração acaba trazendo também prejuízos ao meio ambiente.

- ii. A liberação lenta, a aplicação se dá da mesma forma q a convencional, porem faz-se o uso de agentes de barreiras físicas para retardar o inicio da disponibilidade do composto ativo. Após o rompimento dessa barreira o composto é liberado de forma contínua independentemente se há ou não interação com o meio. O ponto negativo desse processo esta na dificuldade de regular a liberação deste composto.
- iii. No sistema controlado a liberação do pesticida pode ser regulada pela interação com o meio em que o pesticida vai estar presente. De acordo com estas interações há vários pontos de liberação, permitindo que a concentração do herbicida se mantenha dentro de uma faixa de interesse por um longo espaço de tempo. Não necessitando de aplicações futuras. Este é o cenário mais desejado para os produtores agrícolas.

FERNÁNDEZ-PÉREZ et al. (2000) observaram que a modificação de alginato com as argilas caulim e bentonita reduziu a taxa de liberação de pesticidas a partir das formulações, uma vez que as argilas funcionam como adsorventes abrandando o tempo de liberação dos pesticidas, reduzindo a quantidade de substância ativa disponível para a lixiviação e volatilização.

SINGH et al. (2009) investigaram a incorporação de argilas como caulim e bentonita em alginato para a liberação controlada de thiram. A presença do caulim e bentonita no grânulo de alginato retarda a liberação do fungicida. Assim, concluiu-se que estas pérolas poliméricas podem ser úteis para a manipulação segura de pesticidas, para reduzir os seus efeitos tóxicos e, para chegar a uma melhor distribuição.

CHEVILLARD et al. (2012) estudaram a liberação de etofumesato em formulações de glúten de trigo com montmorilonitas, observando um perfil de liberação lenta quando se utiliza montmorilonitas hidrofóbicas, devido a uma maior afinidade para o etofumesato do que para o glúten de trigo. Contrariamente, para a montmorilonita hidrofílica, o glúten apresentou maior afinidade com a argila do que com o herbicida. Desta forma, eles concluíram que os mecanismos de liberação foram governados pelas interações entre os pesticidas e a montmorilonita e desta com a matriz, a argila se tornando assim o agente de barreira.

2 – Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é propor um método de preparo de um nanocompósito capaz de controlar a liberação de altas quantidades de um composto ativo presente em sua matriz, com a finalidade de prospectar uma aplicação para a liberação controlada de herbicidas. Para tanto, foi proposto um sistema nanocompósito à base de um argilomineral esfoliado em uma matriz de amido, incorporando cerca de 50% em massa de um herbicida modelo, a ametrina, estudando-se neste sistema o papel de cada componente e da sua interação no processo de liberação.

3 – Materiais e Métodos

3.1 – Materiais

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), e amido de milho (Amidex 3001 - 30% de amilose e 70% de amilopectina), gentilmente fornecido pela Corn Products Brasil. O material de argila (tamanho médio de partícula de 230 nm) foi usado sem nenhum tratamento e a composição química foi obtida por espectroscopia de fluorescência de raios-X (SGS Geosol Laboratorios Ltda, Brasil), como listado na TABELA 3.1.

TABELA 3.1- Composição química da argila montmorilonita.

Componentes	Componentes (%)
SiO ₂	57,50
Al ₂ O ₃	18,30
Fe ₂ O ₃	8,23
CaO	0,71
MgO	2,62
Na ₂ O	2,49
traço	1,89
Perda por ignição	7,18

3.2 - Preparações dos Nanocompósitos

Os nanocompósitos foram obtidos pela gelatinização do amido (5% em massa), por meio de dispersão em água destilada sob agitação mecânica, a

90 °C, durante 30 minutos até que uma pasta de amido viscosa fosse formada. Em seguida, a temperatura foi reduzida para 70 °C e adicionado o argilomineral montmorilonita (MMT). O gel formado foi mantido à temperatura de 30 °C em estufa com circulação de ar durante 72 h para obtenção do material seco. O material seco foi moído em moinho de bolas/SERVITECH, CT 242 durante 24 h.

Foram preparados dois grupos de compósitos, aqueles contendo somente amido e MMT, e aqueles com amido, MMT e ametrina. Para os compósitos com ametrina, a preparação difere-se somente pela adição de ametrina posterior a de MMT. Os compósitos de amido e MMT foram preparados variando a relação massa/massa em 1:1, 1:2 e 1:4, respectivamente como mostrado na TABELA 3.2. Esses materiais foram denominados St/MMT 1:1, St/MMT 1:2, e St /MMT 1:4. A síntese pode ser melhor representada através da FIGURA 3.1.

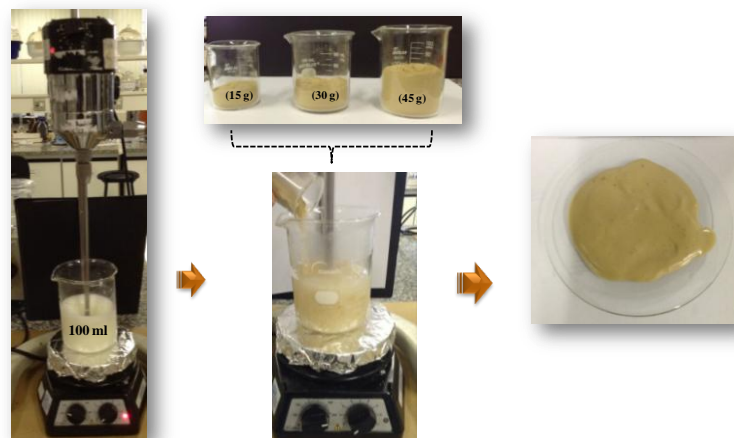


FIGURA 3.1- Esquema da síntese dos materiais contendo amido e MMT.

Os compósitos com ametrina foram preparados fixando a massa do pesticida (relação 1:1 com relação aos demais componentes) e mantendo a variação entre a MMT e o amido proposta no primeiro grupo de materiais, como mostrado na FIGURA 3.2.



FIGURA 3.2 - Esquema da síntese dos materiais contendo amido, MMT e ametrina.

Na presença de ametrina, os compósitos foram denominados 1:1 Amet, 1:2 Amet e 1:4 Amet. As massas de cada material utilizadas na preparação de cada compósito estão descritas na TABELA 3.2.

TABELA 3.2 - Quantidade em massa dos materiais utilizados nas sínteses dos nanocompósitos.

Materiais		Quantidade (g)					
Amido	15	15	15	15	15	15	15
MMT	0	15	30	60	15	30	60
Ametrina	15	0	0	0	30	45	75
Identificação	St/Amet	St/MMT	St/MM	St/MM	1:1 Amet	1:2Amet	1:4Amet
	1:1	1:1	T 1:2	T 1:4			

3.3- Caracterizações dos Materiais

3.3.1- Difração de raios-X (DRX)

Os espectros de raios-X foram obtidos usando um difratômetro Shimadzu XRD 6000. A intensidade relativa foi registrada num intervalo de difração (2θ) de $3-40^\circ$ C, usando um feixe de Cu K α incidente ($\lambda = 0,1546$ nm). A velocidade de exploração foi de $1^\circ.\text{min}^{-1}$, e a tensão e corrente dos tubos de raios-X foram de 30 kV e 30 mA, respectivamente. O correspondente "d" o espaçamento interplanar basal do MMT foi calculado a partir da equação de difração de Bragg, $2d.\sin \theta = n.\lambda$, sendo "n" (= 1) a forma de reflexão e de " θ " o ângulo de refração.

3.3.2- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia e a concentração elementar relativa das amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (microscópio JEOL, modelo JSM 6510), equipado com um sistema de análise por energia dispersiva de raios-X espectrômetro-EDX (Thermo Scientific NSS acoplado ou ligado). A amostra foi dispersa ao longo da fita de carbono colada na superfície de um disco metálico (stub). Os stubs foram em seguida revestidos com ouro em uma câmara de ionização (BALTEC Med. 020) e posteriormente analisadas.

3.3.3- Análises Termogravimétrica (TG)

A degradação térmica foi avaliada usando um analisador termogravimétrico TA Q500 (TA Instruments, New Castle, DE, EUA), sob as

seguintes condições: massa $10,00 \pm 0,50$ mg; fluxo de ar sintético de $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ e temperatura de $25^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$.

3.3.4- Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

As análises espectroscópicas dos polímeros e compósitos foram realizadas num disco de KBr ($5/200$ mg) na faixa de $4000-400 \text{ cm}^{-1}$, com resolução de 4 a 2 cm^{-1} e 16 scans. Os dados de espectroscopia de FT-IR aforam obtidos utilizando equipamento Shimadzu FTIR-8300.

3.3.5- Ressonância magnética nuclear no estado sólido (RMN)

Utilizou-se o espectrômetro de RMN Bruker - 400 campo de $9,4$ T. Os espectros de RMN ^{13}C em estado sólido foram obtidos com a técnica de polarização cruzada, rotação da amostra no ângulo mágico e desacoplamento de alta potência, conhecida como CPMAS. Usou-se pulso de $\pi/2$ de $4 \mu\text{s}$, tempo de contato de 1ms , 1024 pontos, tempo de repetição de 3s , desacoplador com banda de 60 KHz e janela espectral de 40 KHz . As amostras foram empacotadas em rotores de zircônia de 5 mm e submetidas a uma rotação no ângulo mágico de 10 KHz . Foram obtidos 1000 transientes e os espectros foram filtrados com função de decaimento exponencial ($lb = 20$). Foi usado HMB como referência (δ $17,22 \text{ ppm}$).

3.3.6- Taxa de liberação de componentes ativos em Água

Os testes foram realizados em meio aquoso, de acordo com TOMASZEWSKA e JAROSIEWICZ (2002) e PEREIRA et al. (2012), em que

a taxa de liberação da ametrina em função do tempo, à temperatura ambiente, foi comparada para cada um dos compostos. Um aparato foi montado, FIGURA 3.3, no qual uma massa conhecida do material foi colocada em um béquer de 25 mL imerso em outro béquer de 250 mL contendo água destilada. A agitação foi mantida apenas no béquer externo a fim de assegurar que o conteúdo de ametrina medido no meio líquido correspondesse somente à difusão da mesma para o meio e não devido à ação mecânica do agitador. Os béqueres foram selados com filme plástico para reduzir as possíveis perdas por evaporação. Alíquotas foram coletadas em diferentes intervalos de tempo, ao longo de seis dias.

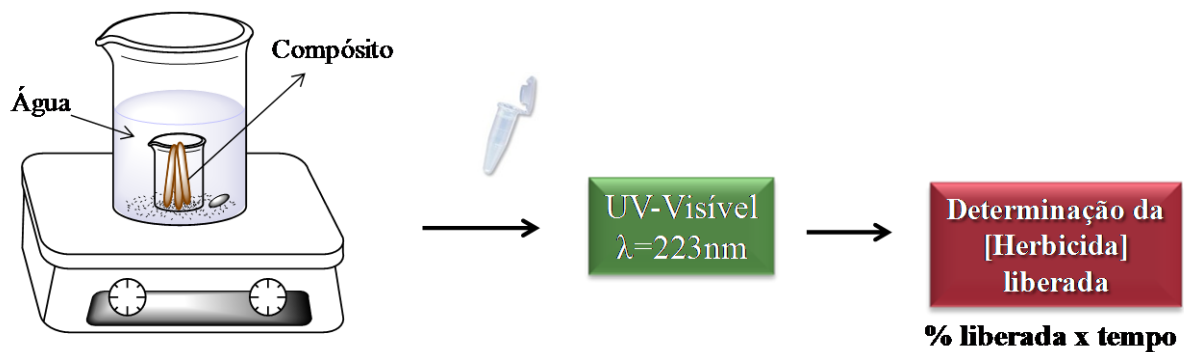


FIGURA 3.3 - Esquema representativo do aparato montado para os testes de liberação da ametrina presente nos nanocompósitos.

Para efeitos de comparação, um teste com ametrina pura também foi realizado como experimento controle. A determinação da concentração de ametrina em solução foi feita por espectrofotometria de UV-vis (Shimadzu-1601PC) com base numa curva de calibração previamente construída em um comprimento de onda específico ($\lambda = 223\text{nm}$). Após as medições a cada tempo, as alíquotas foram devolvidas à solução original, a fim de evitar alterações no volume do sistema. Assim, curvas de concentração ametrina versus tempo de

liberação foram obtidas. Cada experimento foi realizado em triplicata com medições simultâneas sob as mesmas condições para todas as amostras.

3.3.7- Parâmetros cinéticos de intumescimento

Os dados dos parâmetros cinéticos de intumescimento foram obtidos por meio de medidas do grau de intumescimento em função do tempo de medições em soluções de pH=7.0, ($F \times t$), adaptado do método proposto por AOUADA et al. (2009) uma vez que o corpos de prova não possuíam forma definida. Os experimentos foram montados de acordo com a FIGURA 3.4. Para cada curva $F \times t$, o expoente difusional (n) a constante difusão (k) foram calculadas através da eq.1:

$$F = M_t/M_{eq} = kt^n \quad (1)$$

onde M_{eq} é a massa de nanocompósitos no equilíbrio de intumescimento, e t o tempo. k é conhecida como constante difusão e depende do material e meio de intumescimento.

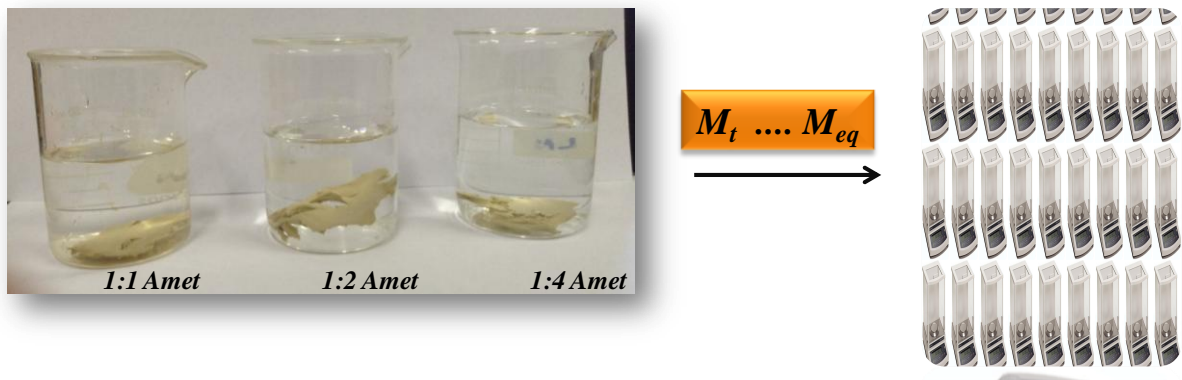


FIGURA 3.4 - Esquema montado para o experimento do grau de intumescimento dos nanocompósitos.

De acordo RIGTER e PEPPAS (1987), a eq.(1) pode ser aplicada desde os estágios iniciais até 60% da curva $F \times t$. O maior grau de

intumescimento ao longo do tempo é praticamente linear e, após a etapa de 60%, o intumescimento não segue esta tendência. Geralmente, os graus de intumescimento não sofrem variação ao longo do tempo (alcançando o estado de equilíbrio). A fim de obter o valor de n e k , um gráfico de $\ln F \times \ln t$ foi feito, em que o valor do expoente difusional n é o coeficiente angular da curva e o $\ln k$ é o coeficiente linear.

3.3.8- Fotodegradação

Os materiais precursores e os nanocompósitos foram expostos à radiação UV-C a uma temperatura constante (25°C) e uma umidade relativa constante (65%), durante seis, sete e oito dias. Na parte superior da câmara, havia oito lâmpadas tubulares paralelas (16 W cada um). A câmara de exposição possuía 40 cm de largura x 60 cm de comprimento e os materiais mantiveram uma distância de 40 cm da lâmpada, FIGURA 3.5.

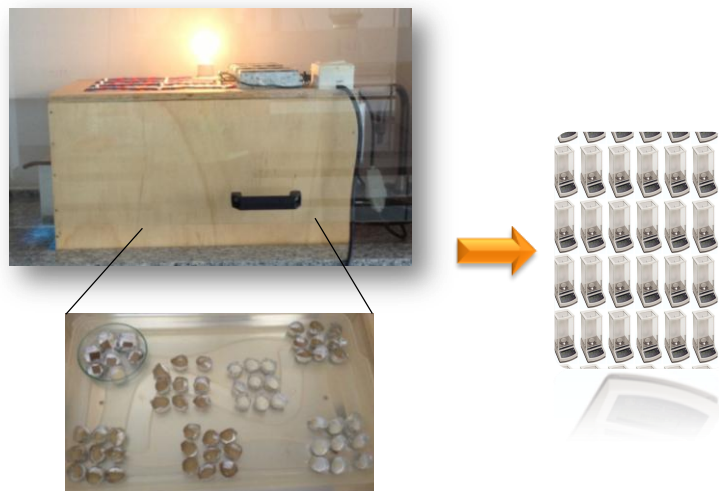


FIGURA 3.5 - Esquema montado para os testes de fotodegradação dos nanocompósitos contendo ametrina.

Para que a irradiação chegasse a todos os lados, espelhos foram colocados no interior da câmara. Após a exposição, os materiais foram removidos da câmara e avaliados utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV), Análises térmicas (TGA) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). As variações de massa dos materiais foram monitoradas em relações ao tempo de exposição à luz ultravioleta.

4 - Resultados e Discussões

4.1 – Caracterizações dos Materiais

4.1.1 – Difratomia de raios-X

A fim de investigar a possível intercalação do amido na estrutura da montmorilonita, foram feitas análises por difratometria de raios-X, como mostrado na FIGURA 4.1. Nesta análise, a interação entre a montmorilonita e o amido é evidenciada pelo deslocamento do pico basal d_{001} ($6,6^\circ$) da MMT para regiões de menores ângulos, o que indica a entrada de moléculas componentes do amido nos espaçamentos basais da MMT. Deve-se notar que, não houve esfoliação completa do argilomineral, visto que o pico basal manteve-se deslocado, ou seja, há ainda certa ordenação do argilomineral (FIGURA 1a). Isso se deve provavelmente ao fato de que os teores de MMT presentes nos compósitos são elevados (cerca 50 a 80% do conteúdo total em massa), dificultando a homogeneização das fases.

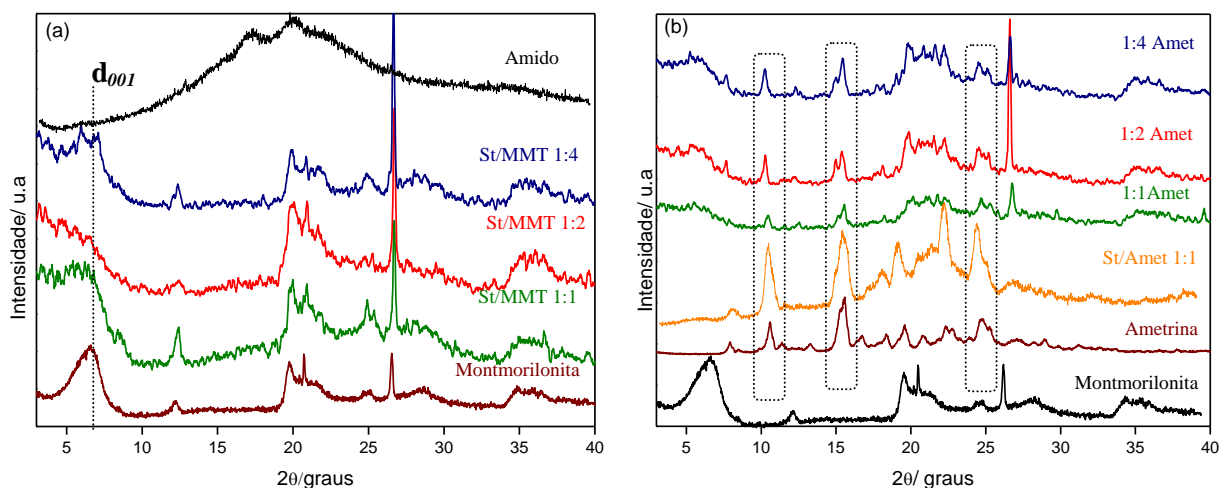


FIGURA 4.1 - Difratomogramas de raios-X (a) amido, MMT e os nanocompósitos St/MMT e (b) MMT, ametrina e os nanocompósitos St/Amet.

A FIGURA 4.1b apresenta os difratogramas para os nanocompósitos na presença da ametrina, nos quais é possível verificar que o comportamento dos compósitos em relação ao espaçamento basal se mantém, ou seja, houve tanto a intercalação de amido quanto de ametrina nas lamelas da argila. Verificam-se sinais da presença dos cristais de ametrina nos compósitos. Como pode ser observada, a ametrina apresenta comportamento cristalino, com picos nas regiões de 10,3, 15,3 e 25°. Esses picos também são identificados no compósito contendo apenas amido e ametrina (St/Amet 1:1), a presença de ametrina fez com que o material se apresentasse cristalino, diferentemente do gel de amido puro, como visto na FIGURA 4.1b. Deve-se notar que a alta concentração de ametrina pode levar à cristalização do composto isoladamente, ou seja, separação de fases.

4.1.2 – Microscopia eletrônica de varredura

As análises morfológicas realizadas por microscopia eletrônica de varredura foram feitas a fim de verificar as morfologias dos materiais precursores e dos nanocompósitos, como apresentadas nas FIGURAS 4.2, 4.3 e 4.4. A imagem do gel de amido é apresentada na FIGURA 4.2a, em que verifica-se uma superfície homogênea bem diferente do amido nativo que apresenta grânulos ovais ou redondos. Para a imagem da MMT, FIGURA 4.2b, verifica-se o comportamento do argilomineral filossilicato. Na micrografia da ametrina, FIGURA 4.2c, são observados diversos aglomerados com formas arredondadas.

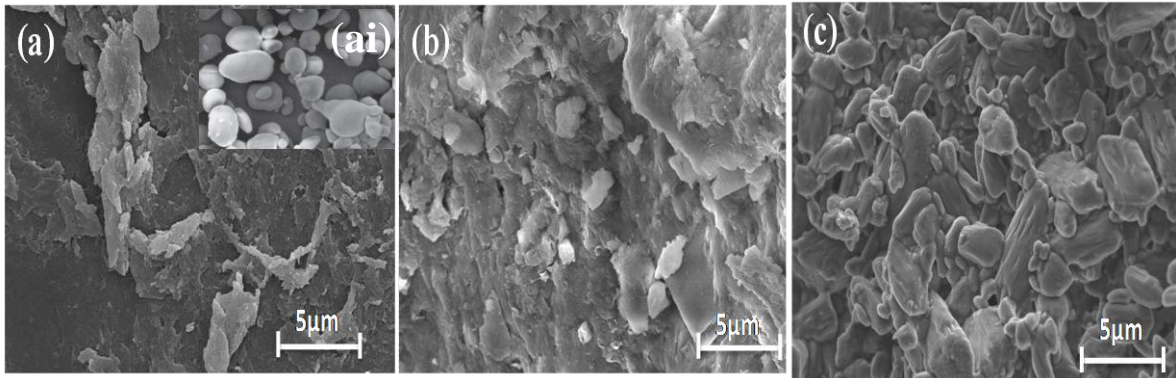


FIGURA 4.2 - Micrografias de varredura (a) gel de amido, (ai) amido puro, (b) montmorilonita e (c) ametrina.

A FIGURA 4.3 apresenta as imagens para os nanocompósitos contendo apenas MMT e amido. Pode-se observar que os nanocompósitos apresentaram superfície homogênea indicando uma boa dispersão entre o amido e a MMT. De acordo MORAES (2009) caso o argilomineral não fique disperso no gel de amido seriam observados aglomerados.

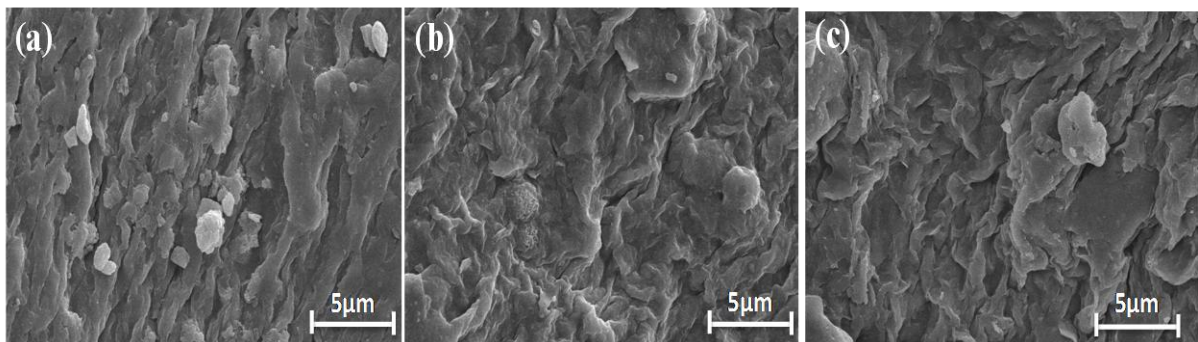


FIGURA 4.3 - Micrografias dos nanocompósitos de amido (St) e montmorilonita (MMT) (a) St/MMT 1:1, (b) St/MMT 1:2 e (c) St/MMT 1:4.

Para os nanocompósitos com ametrina, além da microscopia eletrônica de varredura (FIGURA 4.4), foi realizada também a análise dispersiva de Raios-X (EDX), apresentado na FIGURA 4.5. Pode-se observar que a adição de ametrina provoca mudanças morfológicas nos compósitos. Esta modificação está relacionada com a boa dispersão do herbicida no nanocompósito,

apresentado pela distribuição uniforme dos cristais de ametrina ao longo de toda superfície do material. A cristalinidade da ametrina é evidente, o que reforça a hipótese da formação de uma matriz de amido com montmorilonita como uma fase dispersa, de acordo com a diminuição da intensidade do pico basal observado nas análises de raios-X. Em relação ao material contendo apenas amido e ametrina, St/Amet 1:1, (FIGURA 4.4d), pode-se verificar que não há formação de uma superfície homogênea, devido à presença de fases segregadas de matriz de amido e cristais não encapsulados de ametrina.

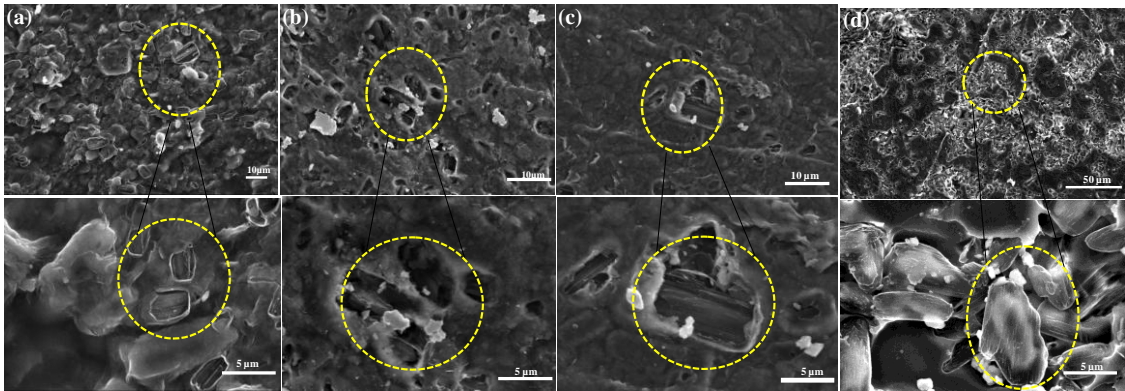


FIGURA 4.4 - Micrografias dos nanocompósitos (a) 1:1 Amet, (b) 1:2 Amet, (c) 1:4 Amet e (d) St/Amet 1:1.

Para certificação da presença dos cristais de ametrina, a espectroscopia de dispersão de energia de raios-X foi realizada em determinados pontos para as amostras St/Amet 1:1 e 1:4 Amet, como mostrado na FIGURA 4.5 (a) e (b), respectivamente. Verifica-se a presença de picos referentes ao enxofre com intensidades significativas. O elemento enxofre pode ser utilizado para identificação da presença de ametrina uma vez que este está presente na sua fórmula molecular, assim como o nitrogênio também identificado na amostra. Para o compósito St/Amet 1:1, observa-se também a presença de picos referentes à presença de amido, enquanto que para o nanocompósito 1:4 Amet

(FIGURA 4.5b), verifica-se sinais referentes à presença tanto do amido quanto do argilomineral, com o aparecimento de picos expressivos de silício e alumínio.

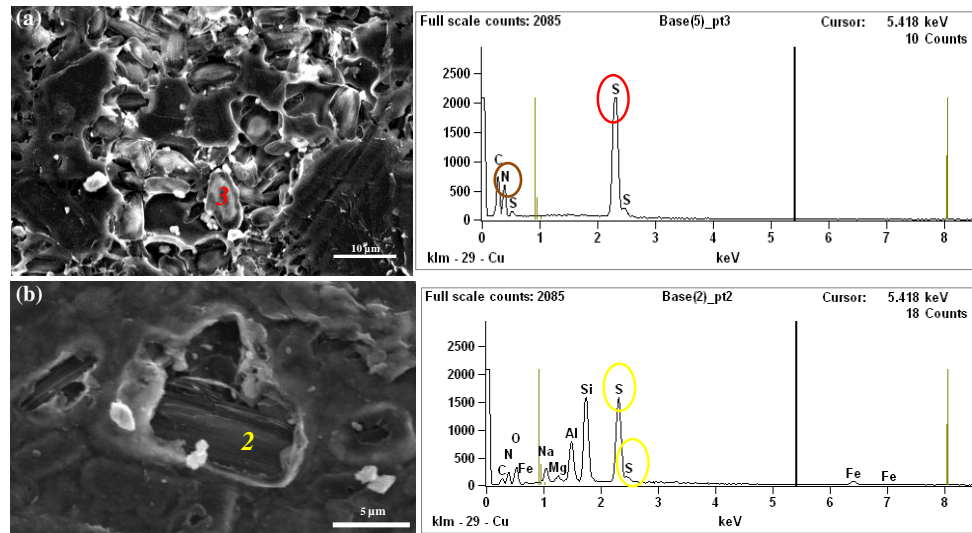


FIGURA 4.5 - Análise dispersiva de raios-X (EDX) dos nanocompósitos (a) St/Amet 1:1, (b) 1:4 Amet.

4.1.3 – Espectroscopia na Região do Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho foi utilizada para caracterizar as alterações estruturais e interações formadas pelas amostras sintetizadas. Antes de analisar os nanocompósitos, foi realizada uma análise preliminar para verificação do comportamento do amido em relação à formação do gel. A FIGURA 4.6, apresenta os espectros de infravermelho do amido puro e do gel de amido.

Pode ser visto a partir desta figura que nenhuma alteração ocorre nos picos principais após a formação de gel (gelatinização). IIZUKA e AISHIMA (1999) também encontraram resultados semelhantes para a fécula de batata e milho após a formação dos géis. Este comportamento é um indicativo de

que a água presente no amido nativo estava na forma livre e após a formação do gel, a água é retida na rede do gel de amido (JOSHI et al., 2013).

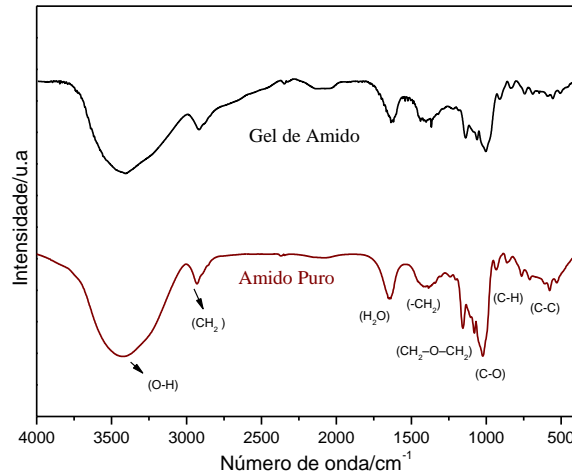


FIGURA 4.6 - Espectro na região do infravermelho do amido puro e do gel de amido.

Os espectros dos nanocompósitos e seus materiais precursores são apresentados na FIGURA 4.7. Para a FIGURA 4.7a verificam-se deslocamentos de Si-O, Al-O e ligações com hidroxilas, visto que a MMT ($\text{Al}_2\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) é um tipo de mineral de argila com estrutura cristalina do tipo 2:1, contendo duas folhas tetraédricas e uma octaédrica formando as camadas. Entre as camadas, há a presença de cátions compensadores hidratados. Seus grupos hidroxilas são divididos em grupos hidroxilas reativos (presente camadas externas da MMT) e não reativos (presentes entre as camadas). Desta forma, podemos identificar no espectro da MMT, bandas em 3620 cm^{-1} e 1020 cm^{-1} que fazem referências às hidroxilas livres, e em 3440 cm^{-1} as hidroxilas que participam de ligações hidrogênio entre a montmorilonita e amido. O gel de amido apresenta vibrações em $929, 860, 765$ e 575 cm^{-1} referente ao estiramento das ligações entre os anéis. Podem ser destacadas as vibrações em $1160, 1086$ e 1020 cm^{-1} atribuídas aos estiramentos da ligação C- O. Observa-se também uma

banda larga em 3420 cm^{-1} , relacionada às ligações de hidrogênio dos grupos hidroxila e de água absorvida do ambiente, também observado por MANO et al. (2003).

A análise dos espectros referentes aos nanocompósitos St/MMT (FIGURA 4.7a) mostra que o efeito mecânico e o efeito térmico destruíram as pontes de hidrogênio entre as moléculas de amido, o que fez com que as ligações de hidrogênio formadas entre as moléculas de amido mudassem de posição (HUANG et al., 2007).

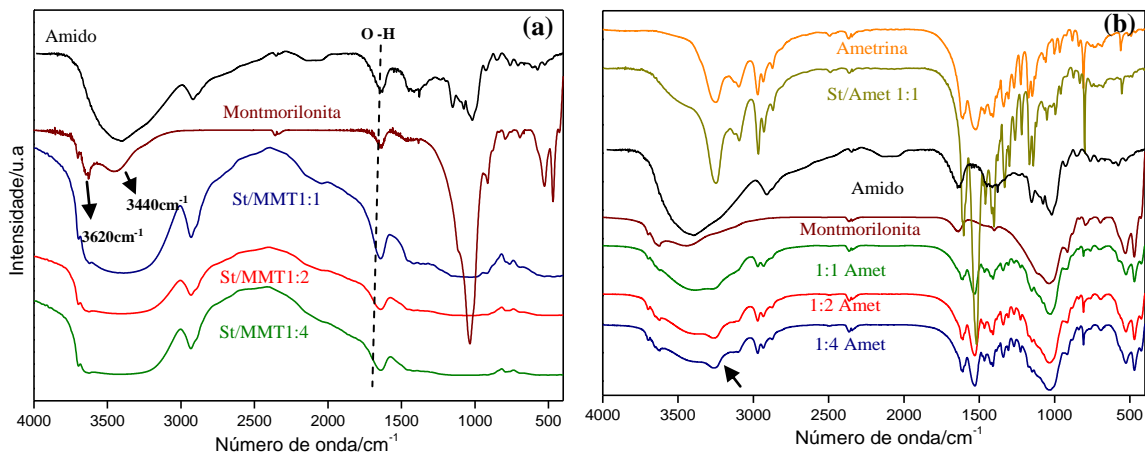


FIGURA 4.7 - Espectros na região do infravermelho para o amido, montmorilonita e os nanocompósitos St/MMT e suas variações (a), ametrina, nanocompósitos St/Amet. 1:1 e nanocompósitos (1:1, 1:2 e 1:4) Amet.

Os nanocompósitos de amido e MMT são formados então pela interação das ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas reativas da MMT e os grupos hidroxilas das moléculas de amido. Assim, presume-se que exista uma forte interação entre o amido e a argila, o que colaborou para a formação de ligações de hidrogênio, tornando a banda referente ao estiramento OH mais alargado nos nanocompósitos de St/MMT. As ligações de hidrogênio são formadas durante o período de gelatinização, em que os grânulos de amido

entram em contato com as superfícies das lamelas de MMT que passa a atrair moléculas de água adsorvidas. Além disso, há a formação de ligações de hidrogênio com os átomos de oxigênio presentes na superfície do mineral de argila. A formação do nanocompósito ocorre pela dessorção da superfície da argila mineral e a quebra das pontes de hidrogênio em seus cristalitos, dentro dos grânulos de amido como foi observado por BESÜN et al. (1997).

Em relação à FIGURA 4.7b, três bandas características podem ser observadas no espectro de ametrina pura. A banda em 3240 cm^{-1} corresponde ao alongamento das ligações NH presente no grupo funcional amina da molécula do herbicida, enquanto que as bandas em 2969 cm^{-1} e 1520 cm^{-1} estão relacionadas com o estiramento do grupo de ligação CH alquil e deformação angular do grupo amina (GRILLO et al., 2011). Em relação ao material St/Amet 1:1, verifica-se a presença de estiramentos referente majoritariamente à presença da ametrina no material, verificando supressão da banda de OH do amido pela presença de ametrina ligada nesse sítio.

Os espectros dos nanocompósitos (1:1, 1:2 e 1:4 Amet) mostraram-se bem semelhantes. Observou-se uma diminuição da intensidade da banda em aproximadamente 3400 cm^{-1} referente ao estiramento O-H para todos os nanocompósitos. Isso sugere uma possível quebra das ligações entre as cadeias de amido e possíveis ligações com as moléculas de ametrina. Ou seja, a molécula de ametrina interage-se com a molécula de amido devido à presença de MMT que acaba por aumentar a afinidade do herbicida com a matriz polimérica. Em maiores teores de argila verifica-se uma perda da interação entre o herbicida e a matriz de amido, uma vez que a quantidade de amido se torna bem inferior quando comparada a quantidade de ametrina, evidenciado pelo reaparecimento de vibrações NH da molécula de ametrina.

4.1.4 – Análises Térmicas

A análise termogravimétrica possibilita a verificação de diversas alterações que o aquecimento pode provocar nos materiais, permitindo estabelecer, por exemplo, a temperatura em que se decompõe uma determinada fase e acompanhar o andamento de reações de oxidação, desidratação, combustão, etc. Na termogravimetria derivada (DTG), as curvas são registradas a partir das curvas TG, e correspondem à derivada primeira da variação de massa em relação à temperatura ou ao tempo.

A termogravimetria foi utilizada para avaliar a estabilidade térmica da montmorilonita, amido, ametrina e dos nanocompósitos durante a decomposição térmica dos materiais sólidos e ainda os possíveis pontos de interação entre os materiais, como apresentado na FIGURA 4.8. Pode-se observar uma primeira perda de massa muito discreta, em torno de 100°C, atribuída à saída da água absorvida pelo gel de amido, verificando que o gel de amido apresenta 10% de água em sua composição. Sua principal perda de massa ocorre na segunda etapa (78%) entre aproximadamente 275°C e 330°C, com um máximo na curva de DTG em 300°C (FIGURA 4.8b). No que diz respeito à montmorilonita, esta dificilmente decompõe-se a temperaturas inferiores a 700°C, e cerca de 90% em peso de resíduos são deixados a 650 °C. A perda inicial (entre 25 e 150°C) está relacionada à saída da água adsorvida, água intercamadas e água coordenada pelos cátions estruturais permutáveis.

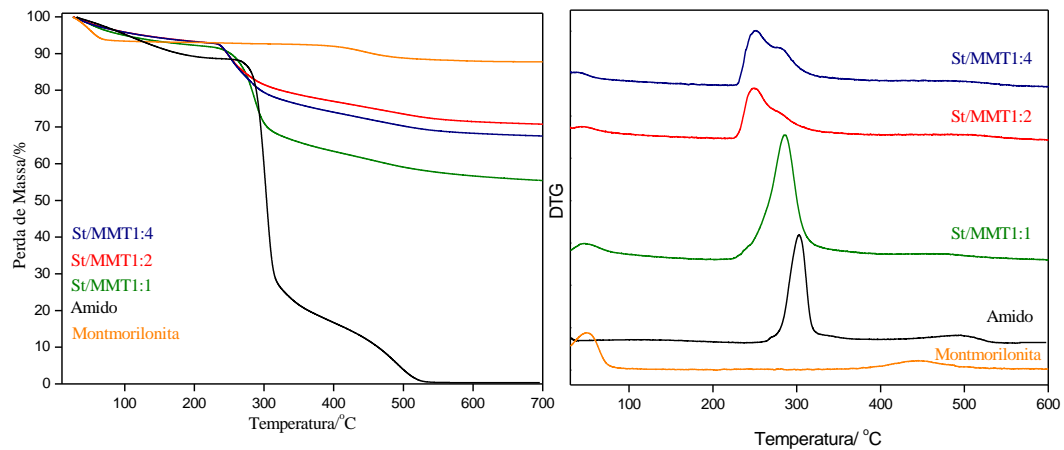


FIGURA 4.8 - (a) Análise termogravimétrica do amido, MMT e dos nanocompósitos St/MMT (b) curvas de DTG.

Para os nanocompósitos, foi possível verificar que o comportamento de degradação térmica é basicamente dominado pela degradação do amido como mostrado pelas curvas de DTG. O material St/MMT 1:1 apresentou duas regiões de perda de massa, uma em 289° C e outra em 382° C. Verifica-se que a primeira perda, relacionada à degradação do amido, teve sua temperatura deslocada em 11° C devido às interações entre o amido e a MMT, que enfraquecem as interações amido-amido, que são mais fortes, acabando por diminuir a temperatura de degradação do sistema. Estas interações foram confirmadas por FTIR (FIGURA 4.7). A segunda etapa de degradação está relacionada com a degradação dos produtos formados na primeira etapa de perda de massa.

Os demais nanocompósitos também apresentaram perfil de perda de massa semelhante, em que o resíduo final está relacionado com a quantidade de MMT presente em cada material. Observa-se que os materiais, St/MMT 1:2 e 1:4, apresentaram deslocamentos de seus picos de degradação para menores temperaturas. De acordo com IBRAHIM (2011), há certos limites em relação ao teor de argila que podem ser adicionados para melhorar as propriedades térmicas dos materiais compósitos. Além disso, o amido pode ser termooxidado,

produzindo pequenas moléculas polares (CO , H_2O , CH_2O) (CHAPPLE et al., 2013), o que pode acelerar a ruptura de quebra de suas cadeias na presença de MMT.

Na FIGURA 4.9, é apresentado os resultados das análises térmicas dos nanocompósitos após a adição de ametrina. Observa-se o perfil de degradação térmica da ametrina em uma única etapa de perda de massa em aproximadamente 230°C . Pode-se notar um comportamento distinto do material St/Amet 1:1, uma vez que apresenta três regiões de perdas de massa: a primeira relacionada à decomposição da ametrina presente, a segunda relacionada à degradação do amido e finalmente a terceira relacionada à decomposição dos subprodutos formados na degradação do amido. Com isso, verifica-se o deslocamento da temperatura de degradação tanto da ametrina quanto do amido, uma vez que agora trata-se de um sistema amido-ametrina, em que a presença de cada composto acaba por diminuir as temperaturas de degradação de cada uma das etapas.

Em relação aos nanocompósitos (1:1, 1:2 e 1:4 Amet) foi possível verificar os mesmos comportamentos térmicos, porém com a presença apenas de duas regiões de perda de massa, relacionada à presença de ametrina do amido. A primeira região de perda aparece a partir de 150°C , estando relacionada com a degradação da ametrina. A segunda região está relacionada com a degradação do amido presente nos nanocompósitos. Nota-se um deslocamento de temperatura de degradação da ametrina para menores valores em aproximadamente 50°C provavelmente devido à interação MMT-ametrina-amido. A MMT fez com que o herbicida interagisse mais fortemente ao amido, como também foi verificado pelas análises de FTIR (FIGURA 4.7). A presença de ametrina interfere nas interações entre as cadeias de amido-MMT indicando que a molécula do herbicida pode estar encapsulada pelo biopolímero formado. A segunda região de perda de massa dos nanocompósito é referente ao amido, verificando também

um deslocamento da temperatura para menores valores, porém em valores superiores quando comparado aos nanocompósitos St/MMT.

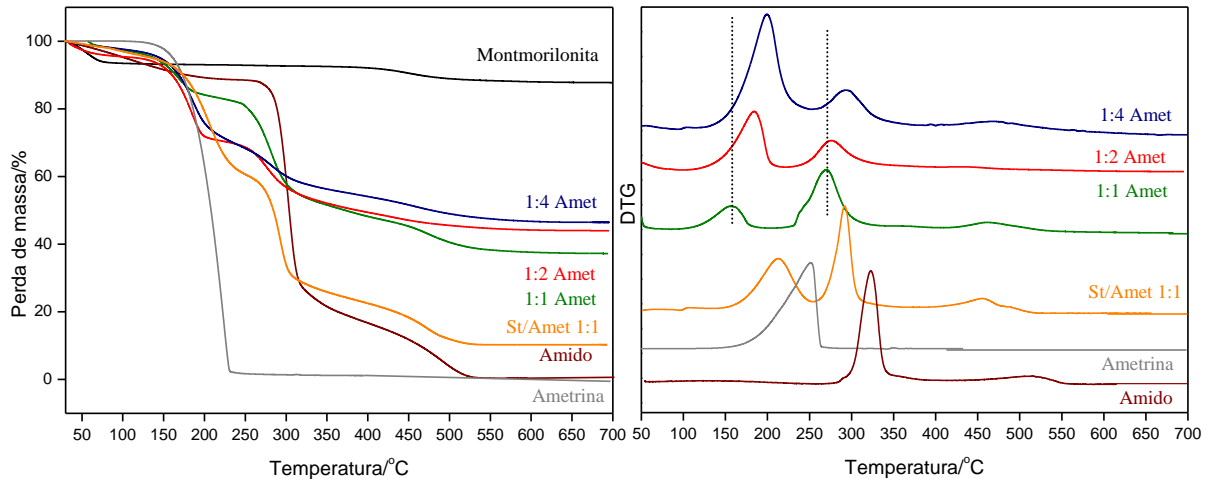


FIGURA 4.9 - (a) Análise termogravimétrica do amido, MMT, ametrina e dos nanocompósitos (1:1, 1:2 e 1:4) Amet (b) curvas de DTG.

A presença de ametrina também influenciou na termooxidação do amido presente nos nanocompósitos. Em maiores teores de MMT observou-se que o deslocamento de temperatura foi diminuído devido ao efeito de segregação de fases, ou seja, há a diminuição da interação amido - MMT, uma vez que a quantidade deste se torna ínfima em relação aos demais presentes.

4.1.5 – Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido

A espectroscopia de RMN no estado sólido é uma ferramenta muito utilizada no estudo e caracterização de moléculas orgânicas. Quando um material é insolúvel, ou apresenta ligações cruzadas, ou é um compósito ou blenda, o estudo da relação estrutura-propriedade é de grande interesse, pois busca respostas em relação à compatibilidade, homogeneidade, dispersão de fases e interação entre os componentes (SCHLEMMER, 2007).

Os espectros RMN de diferentes tipos de amidos podem ser identificados por uma combinação de características de dois tipos de estrutura de polissacarídeos: cristalino, identificados por estruturas duplas hélices e amorfo, identificado por cadeias simples. Desta forma, a FIGURA 4.10 identifica o espectro de RMN para o gel de amido. É utilizada como referência, para os deslocamentos químicos do amido, a estrutura da glicose, $C_6H_{12}O_6$, visto ser o amido um polímero de glicose.

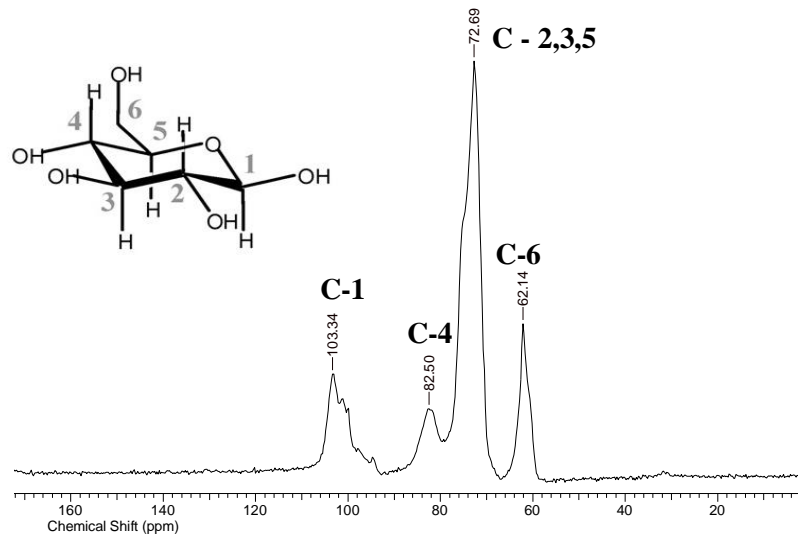


FIGURA 4.10 – Espectro de RMN para o gel de amido.

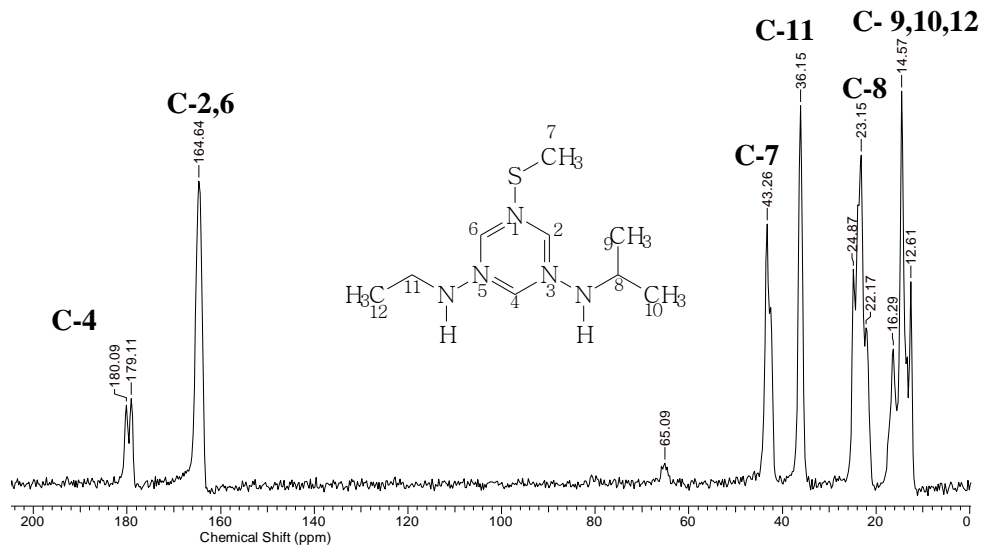


FIGURA 4.11 – Espectro de RMN para a ametrina.

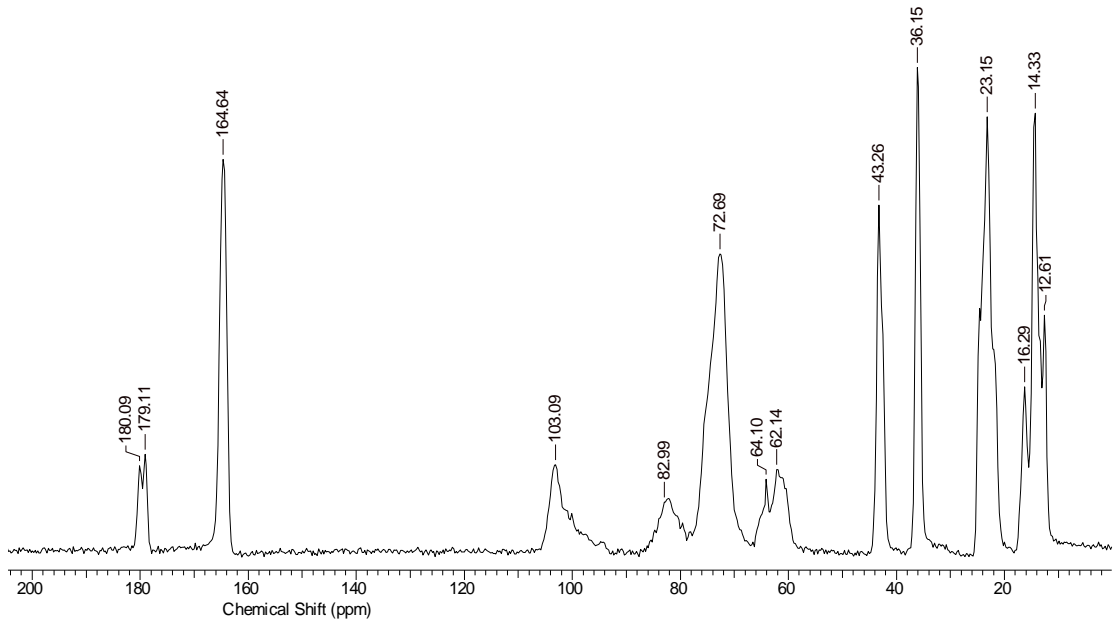


FIGURA 4.12 – Espectro de RMN do nanocompósito St/Amet 1:1.

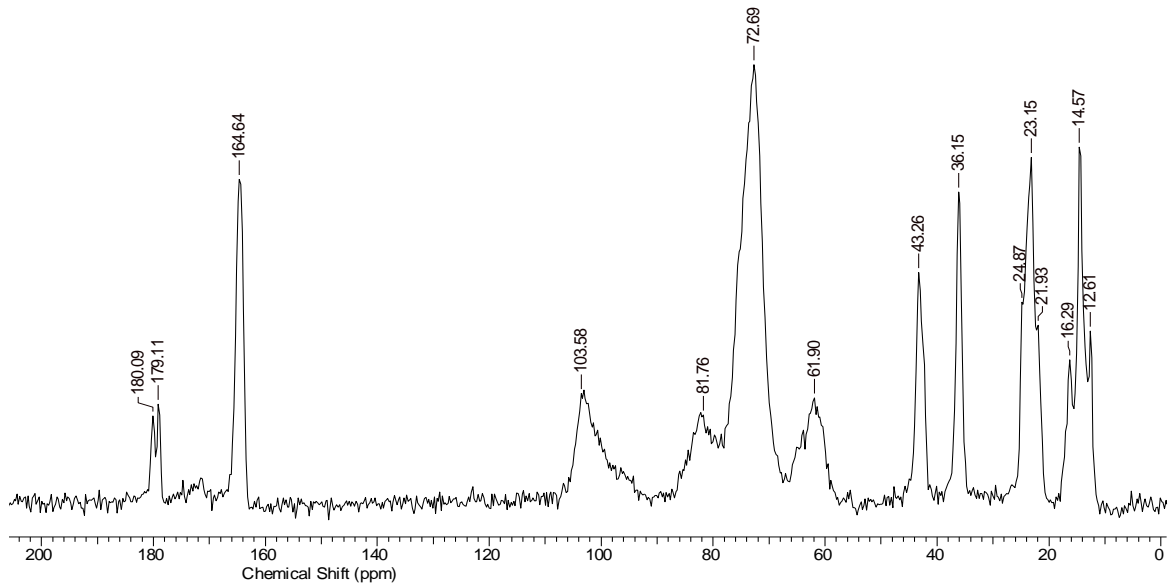


FIGURA 4.13 – Espectro de RMN do nanocompósito 1:1 Amet.

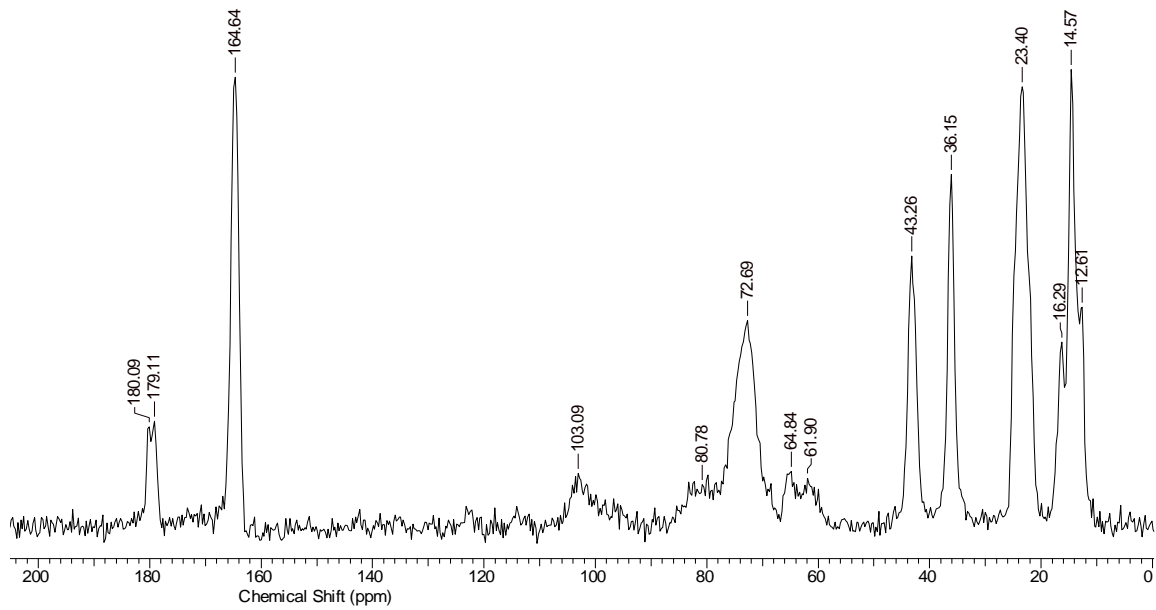


FIGURA 4.14 – Espectro de RMN do nanocompósito 1:2 Amet.

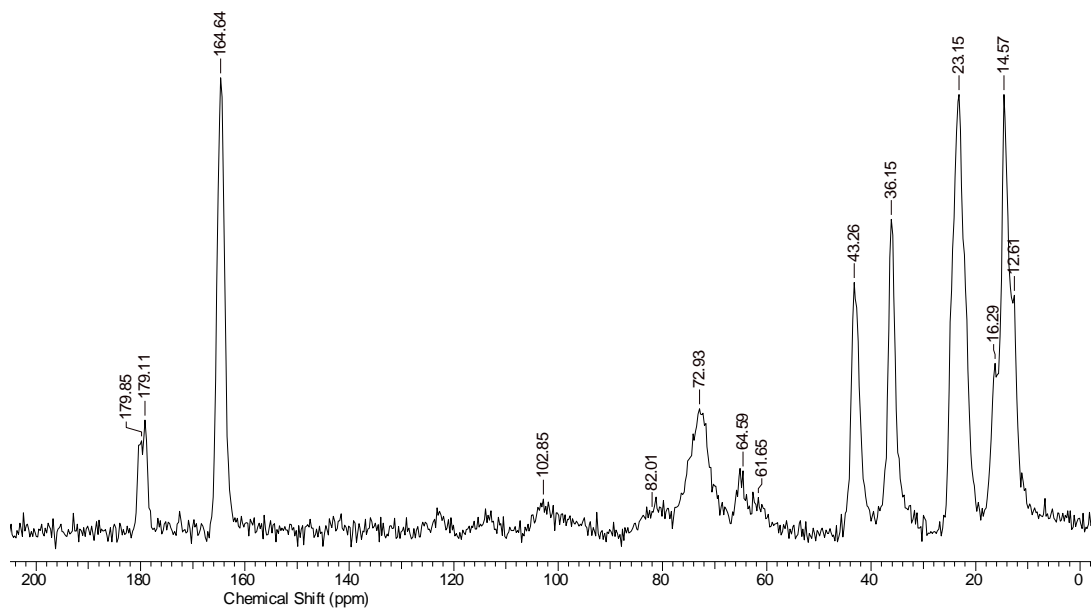


FIGURA 4.15 – Espectro de RMN do nanocompósito 1:4 Amet.

Na TABELA 4.1 são apresentados os deslocamentos químicos do amido, puro e como nanocompósito. Nota-se que a mistura St/Amet não demonstrou deslocamentos significativos de nenhum dos picos relacionados aos

carbonos da estrutura, mostrando que houve pouca interação do amido com o herbicida. Apenas os carbonos C-1 e C-4, relacionados à presença de hidroxilas, nos termos da estrutura apresentaram um pequeno deslocamento, indicando alguma interação de Van der Waals entre as moléculas. O mesmo é visto na TABELA 4.2, onde são sumarizados os deslocamentos químicos da ametrina. Apenas os grupos alifáticos (carbonos C-9, C-10 e C-12) apresentam algum pequeno deslocamento, indicando que a interação dos componentes ocorre provavelmente pela aproximação dos grupos laterais da ametrina às hidroxilas presentes no amido.

Porém, quando comparados os deslocamentos observados para o amido nos nanocompósitos com diferentes teores de argilomineral, nota-se maior deslocamento químico de todos os carbonos ligados a hidroxilas, que denota a interação hidrofílica do amido com o argilomineral. Por outro lado, a ametrina apresenta pouca variação de interação com a presença do argilomineral, comparada às do amido, o que indica novamente a baixa interação do herbicida com a fase dispersa. Assim, estes resultados indicam que a estrutura do nanocompósito apresenta provavelmente uma barreira física, e não química, para a liberação do herbicida, sendo assim a homogeneidade entre as fases é o fator mais importante para o controle deste processo.

No entanto, estes resultados devem ser vistos como um valor médio dos materiais, visto que, pela alta quantidade de herbicida no nanocompósito, é possível que haja grande quantidade de material segregado e, portanto, com baixa interação no nanocompósito. De fato, os resultados de microscopia eletrônica de varredura (FIGURA 4.4) indicam a presença de pequenos cristais segregados de ametrina na estrutura do nanocompósito, que corroboram com estes resultados.

TABELA 4.1 - Deslocamentos químicos de ^{13}C ($\delta_{13\text{C}}$) do amido puro e intercalado com argila.

	$\delta^{13}\text{C}$ do Amido (ppm)			
	C-1	C-4	C-2, C-3 e C-5	C-6
Amido puro	103,3	82,5	72,7	62,1
St/Amet 1:1	103,1	83,0	72,7	62,1
1:1 Amet	103,6	81,8	72,7	62,0
1:2 Amet	103,9	80,8	72,7	64,8
1:4 Amet	102,8	82,0	73,0	62,6

TABELA 4.2 - Deslocamentos químicos de ^{13}C ($\delta_{13\text{C}}$) da Ametrina pura e complexada

	$\delta^{13}\text{C}$ da Ametrina (ppm)					
	C-9,C-10,C-12	C-11	C-8	C-7	C-4	C-2 e C-6
Ametrina	14,6	36,1	23,1	43,3	179,6	164,6
St/Amet 1:1	14,4	36,1	23,1	43,3	179,6	164,4
1:1Amet	14,5	36,1	23,3	43,3	179,6	164,6
1:2Amet	14,5	36,1	23,4	43,5	179,6	164,6
1:4Amet	14,5	36,1	23,1	43,3	179,5	164,6

4.1.6 – Taxa de liberação de componentes ativos em Água

Um teste em meio aquoso foi realizado para verificar o comportamento da dissolução da ametrina presente nos nanocompósitos. A FIGURA 4.16 apresenta as curvas de liberação para os nanocompósitos contendo ametrina e para a ametrina pura como forma de controle. Os resultados foram expressos em termos da porcentagem de liberação.

A análise das curvas de cinética de liberação indicou que a ametrina pura teve 90% do seu conteúdo solubilizado em aproximadamente 4 horas, estando totalmente livre em solução em cerca de 50 horas. Em contraste, quando analisam-se os nanocompósitos 1:1, 1:2 e 1:4 Amet, a quantidade de herbicida liberado no mesmo período de tempo (três primeiras horas) caiu

significativamente para 17%, 19% e 29%, respectivamente. A diferença observada entre os perfis de liberação da ametrina pode ser explicada pelas características estruturais dos nanomateriais não homogêneos.

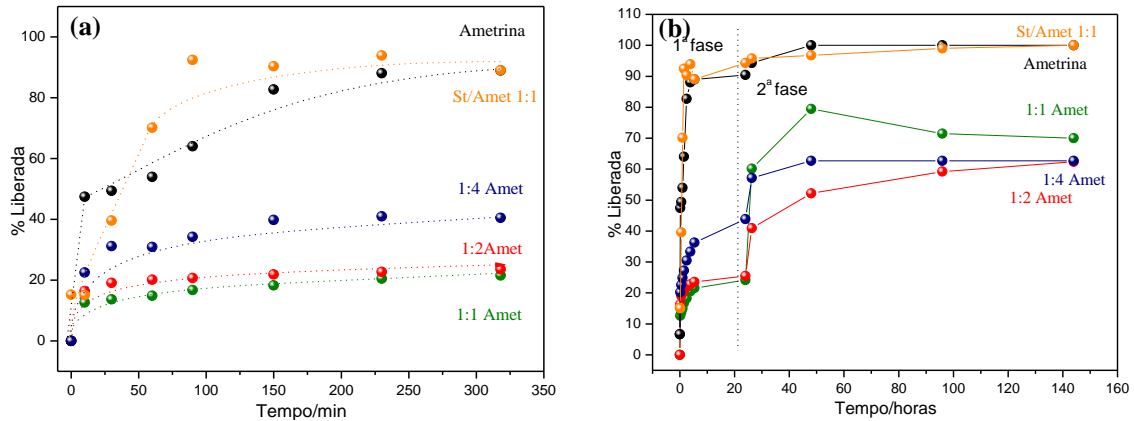


FIGURA 4.16 - Taxa de liberação de ametrina em função do tempo para ametrina puro e cada um dos compósitos em pH 7 e à temperatura ambiente: (a) ampliação da primeira fase e (b) curva completa de liberação.

Para o St/Amet 1:1 pode-se verificar um comportamento mais próximo ao da ametrina pura: em apenas 20 minutos os grânulos de amido absorvem água o suficiente para começar a liberação da ametrina, mostrando que o uso apenas de amido como encapsulante não retarda a liberação do herbicida.

Nota-se que a cinética de liberação pode ser dividida em duas etapas. A primeira etapa é regida pela difusão de água através dos grânulos de amido, onde estes tendem a inchar e a relaxar os poros onde estariam presentes as moléculas de ametrina. Neste estágio a concentração de amido é responsável pelo comportamento cinético da liberação. Como pode ser observado na FIGURA 4.16a, os materiais que apresentavam os maiores teores de amido foram os responsáveis pela menor porcentagem de liberação. Com grânulos de amido já inchados, deu-se início a segunda etapa de liberação, agora governada

pela presença de MMT. O argilomineral atua dificultando a difusão das moléculas do herbicida para o meio aquoso. Com a dificuldade difusional imposta pelo argilomineral, observa-se na FIGURA 4.16 b que em maiores concentrações de MMT (1:4 Amet) há menor a taxa de liberação do composto ativo.

4.1.7 – Parâmetros cinéticos de intumescimento

A fim de compreender melhor os mecanismos de liberação, experimentos para estimar o comportamento de difusão foram feitos, de acordo com os propostos por SINGH et al. (2009). A liberação de um composto encapsulado em nanocompósitos pode envolver vários mecanismos como a dessorção a partir da superfície da matriz polimérica, difusão do ingrediente ativo através dos poros da matriz de polímero ou desintegração das nanopartículas e subsequente liberação do ingrediente ativo.

A FIGURA 4.17 mostra a curva de $\ln (M_t / M_{eq}) \times \ln t$ para os nanocompósitos contendo ametrina. RIGTER e PEPPAS (1987) descreveram modelos matemáticos para analisar as características de liberação de substâncias em sistemas poliméricos. Esta equação é frequentemente empregada na ausência de informação sobre o mecanismo de liberação. A partir da FIGURA 4.17 é possível obter os valores da constante de liberação e o coeficiente difusional, como mostrado na TABELA 4.3.

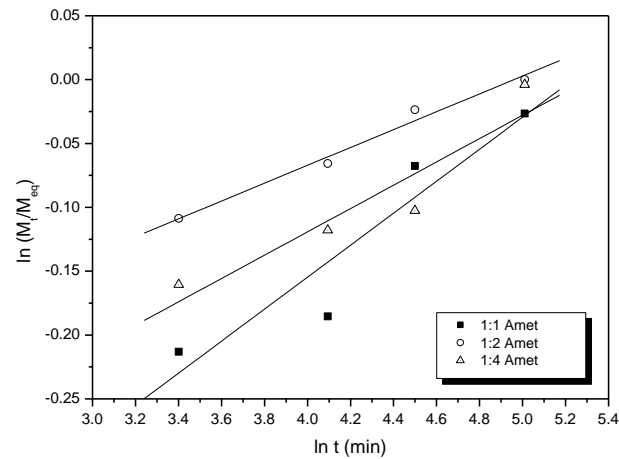


FIGURA 4.17 - Gráfico obtido do modelo matemático de RIGTER e PEPPAS (1987) para os nanocompósitos contendo ametrina.

A capacidade de intumescimento de um polímero também influencia diretamente na difusão do AA (SANTOS et al., 2000). Quando o sistema de encapsulação entra em contato com a água, por exemplo, pode ocorrer a hidratação do material e a progressiva gelificação das cadeias poliméricas, formando uma camada de alta viscosidade na interface água-polímero. Essa camada viscosa aumenta de espessura à medida que a hidratação ou o intumescimento progride. Por consequência, a difusão do herbicida é determinada pela velocidade de intumescimento do polímero. Assim o conhecimento sobre a taxa de intumescimento do material se faz importante no conhecimento dos mecanismos de liberação do agente ativo. A TABELA 4.3 apresenta os dados relativos à constante de intumescimento do material e consequentemente seu expoente difusional.

De acordo com os dados da TABELA 4.3, verifica-se que não houve uma diferença significativa entre os valores da constante de liberação (k) calculados. A liberação do agente ativo, herbicida, pode ocorrer através da

ruptura mecânica, mediante ação da temperatura e do pH, por meio da biodegradação, pela solubilidade no meio e também por difusão.

TABELA 4.3 - Constantes de liberação (k), coeficiente de correlação e expoente de difusional obtidos pela (eq 1).

Parâmetros	1:1 Amet	1:2 Amet	1:4 Amet
Constante de liberação (k)	0,5191 s ⁻¹	0,7070 s ⁻¹	0,6161 s ⁻¹
Expoente Difusional (n) x 10 ⁻²	12,52	6,99	0,91
Coeficiente de correlação	0,9432	0,9918	0,9372

Já com relação ao expoente difusional (n), pode-se verificar uma variação entre os valores encontrados. Isso pode indicar que o grau de inchamento do amido é o mecanismo regulador da difusão, como também foi observado na cinética de liberação. No entanto, vale ressaltar que o valor de n reduziu para maiores teores de montmorilonita, indicando que a argila dispersa impõe uma restrição em relação ao movimento difusional da água nos nanocompósitos. Este resultado é muito importante, uma vez que mostra que o efeito da liberação do herbicida está parcialmente associado também à MMT, e não somente ao amido. Desta forma, este resultado é importante para mostrar a associação cooperativa entre o amido e a montmorilonita nesses sistemas de liberação, através das reações sinérgicas presente nos nanocompósitos.

4.2 – Análises da fotodegradação dos materiais

4.2.1 - Perdas relativas de massa

As modificações químicas resultantes da fotodegradação dos nanocompósitos foram monitoradas em relação à variação de massa do sistema, como mostrado na FIGURA 4.18. Pode-se observar com oito dias de fotodegradação, maior perda de massa pelo St/Amet 1:1, seguido da ametrina e amido. Podemos entender o processo de fotodegradação dos compósitos contendo amido como a quebra estrutural do gel de amido, deixando os cristais de ametrina livres para serem liberados. A perda de massa em relação à ametrina é devido a sua evaporação frente à irradiação de luz ultravioleta. Verifica-se que a MMT também apresentou uma ligeira perda de massa, quando comparada com os nanocompósitos, porém essa perda está relacionada à água adsorvida que é evaporada no decorrer do experimento.

A amostra 1:1 Amet é a que menos sofre modificações com a fotodegradação, devido à forte interação entre o amido e a MMT, que bloqueia a ação luminosa sobre a ametrina. As amostras 1:2 e 1:4 Amet mantiveram o mesmo comportamento de perda de massa após a irradiação, não havendo perdas significativas do composto ativo até oito dias de exposição.

Conforme aumenta a quantidade de MMT, maior é a perda de massa, provavelmente devido à maior segregação de fase. Como visto por microscopia eletrônica de varredura, na FIGURA 4.4, no processo de segregação de fases alguns cristais ficaram desprotegidos da irradiação. Tem-se assim um indicio de que a MMT acaba blindando, ou ainda filtrando a radiação, reduzindo a perda do composto ativo presente nos nanocompósitos.

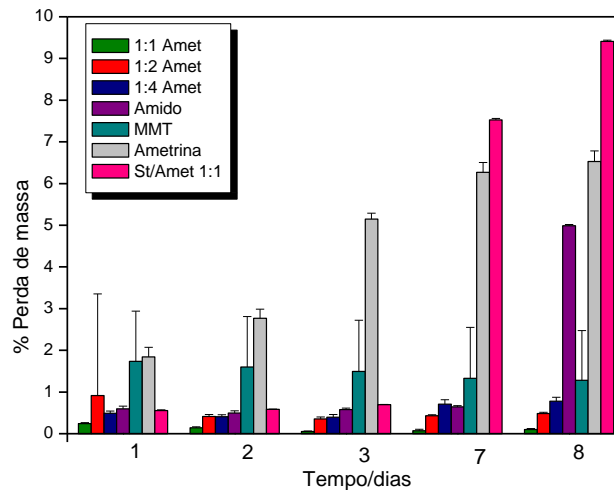


FIGURA 4.18 - Dados de percentual de perda de massas das amostras em relação à massa inicial de 1 até 8 dias.

4.2.2 - Difratomia de raios-X

A difratometria de raios X foi realizada a fim de verificar modificações na cristalinidade e propriedades dos nanocompósitos. A FIGURA 4.19 apresenta os difratogramas dos materiais antes e após oito dias de exposição à luz UV. Verifica-se na FIGURA 4.19a que o amido apresentou ligeira modificação em sua cristalinidade. Foi feito uma análise para amido puro a fim de verificar se algumas mudanças no gel de amido se aproximavam do perfil “in natura” do material. Observa-se após a exposição do amido à radiação UV que o amido começa a apresentar picos presentes inicialmente no amido puro, o amido pode ter sido fotodegradado e sofrido retrogradação, ou seja, a uma forma anterior a sua gelatinização.

A FIGURA 4.19b apresenta os difratogramas tanto para a MMT quanto para a ametrina e o St/Amet 1:1. Verifica-se que após oito dias de exposição à luz, que a MMT não apresentou qualquer modificação estrutural na região referente ao deslocamento d_{001} . Para a ametrina, verifica-se uma nova forma de cristalinidade. A exposição à luz fez com que o material assumisse outra

forma de formação de seus cristais. Em relação ao material St/Amet 1:1, não se observa perda de cristalinidade o amido presente foi degradado a uma forma que não afetou o comportamento do material frente à difratometria.

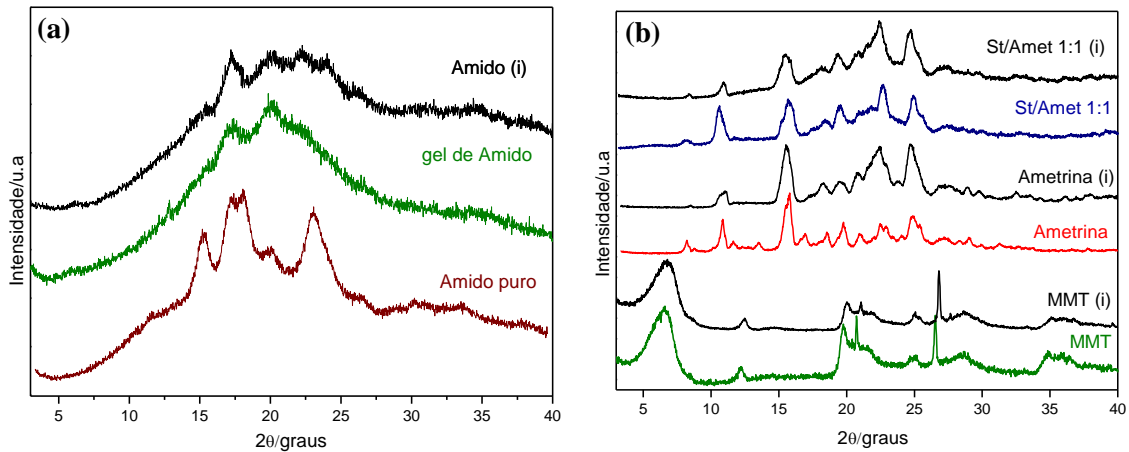


FIGURA 4.19 - Difratogramas de raios-X (a) amido puro, amido em gel e amido (i), (b) MMT, ametrina, ametrina (i), St/Amet1:1 e St/Amet 1:1 (i).

A FIGURA 4.20 apresenta os difratogramas dos nanocompósitos após a exposição à luz ultravioleta. Pode-se observar que os nanocompósitos não sofreram influências frente à exposição da radiação ultravioleta. Verifica-se apenas que o pico basal na região de $6,6^\circ$ apresentou um reordenamento observado pela banda bem definida nessa região. Isso é devido às perdas de umidade desses materiais, em que a saída de água faz com que o pico basal se apresente mais próximo da MMT.

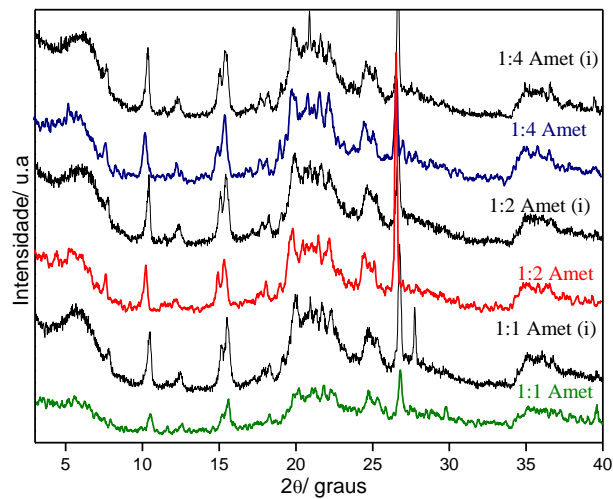


FIGURA 4.20 - Difratoogramas de raios-X dos nanocompósitos contendo ametrina após a fotodegradação.

É importante verificar que não houve um colapso da estrutura, em que as galerias expandidas da argila se mantiveram inalteradas preservando sua estrutura intercalada.

4.2.3 – Microscopia eletrônica de Varredura

Após a exposição à luz ultravioleta as possíveis mudanças morfológicas dos materiais foram investigadas por microscopia como mostrada na FIGURA 4.21. Verifica-se que o gel de amido não irradiado apresentou uma superfície mais lisa do que a superfície exposta à radiação, indicando degradação da mesma, como também foi verificado por CAMPOS et al. (2012). Em relação à ametrina, FIGURA 4.21bi, sua morfologia sofreu modificações como pode ser visto pelo facetamento dos seus cristais que anteriormente eram cristais arredondados, FIGURA 4.21b.

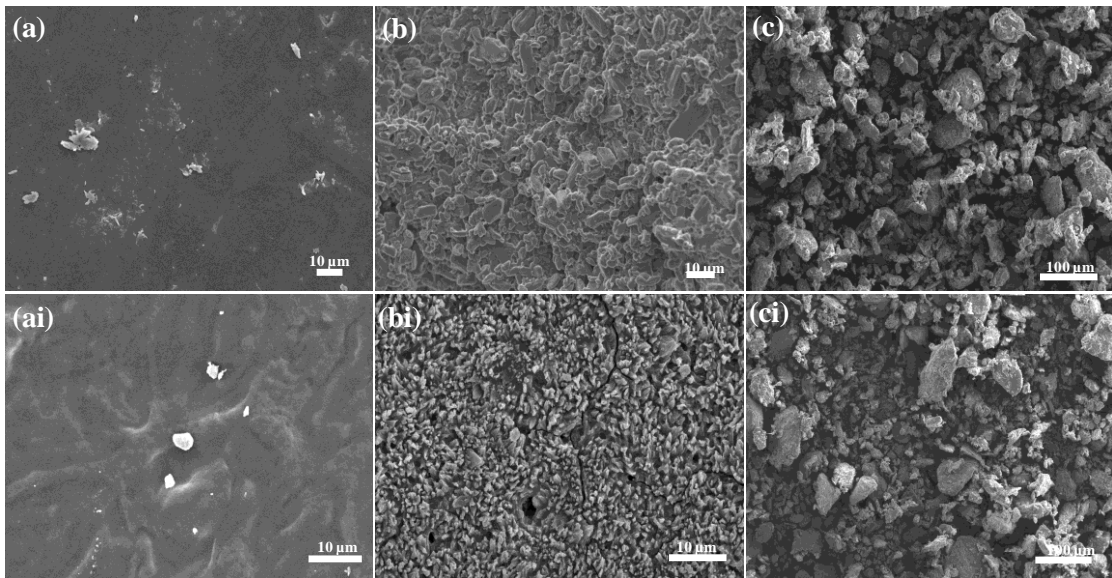


FIGURA 4.21 - Micrografias dos materiais após a fotodegradação (a) gel de amido, gel de amido irradiado; (ai), (b) ametrina, ametrina irradiada (bi) e (c) MMT, MMT irradiada (ci).

Isso é decorrente da evaporação de parte dos cristais de ametrina ao absorverem radiação ultravioleta, e é coerente com a pequena texturização observada. Nenhuma modificação estrutural ou até mesmo morfológica é encontrada nas imagens para a MMT, como já havia sido verificado pelos difratogramas de raios-X, FIGURA 4.20b.

As morfologias dos nanocompósitos também foram investigadas. A FIGURA 4.22 apresenta as imagens para os nanocompósitos antes e depois da exposição a luz ultravioleta, onde nenhuma modificação nas morfologias foi observada. Acredita-se que a MMT presente nos materiais possa absorver luz e evitar fotoexcitação do pesticida, ou aceitar o excesso de energia a partir da molécula por transferência de energia ou de mecanismos de transferência de carga (KAVARNOS e TURRO, 1986 citado por EL NAHHAL et al., 1999), dissipando essa energia em sua superfície e não deixando que esta degrade o herbicida presente. Como resultado, o tempo de permanência do pesticida pode ser substancialmente aumentado. Como St/Amet 1:4 apresenta a maior

concentração de MMT, há uma segregação de fases e certas regiões desprotegidas podem sofrer influência da radiação ultravioleta, apresentando pequenas regiões com buracos devido à liberação de pequenas quantidades do herbicida, como enfatizado na FIGURA 4.22ci.

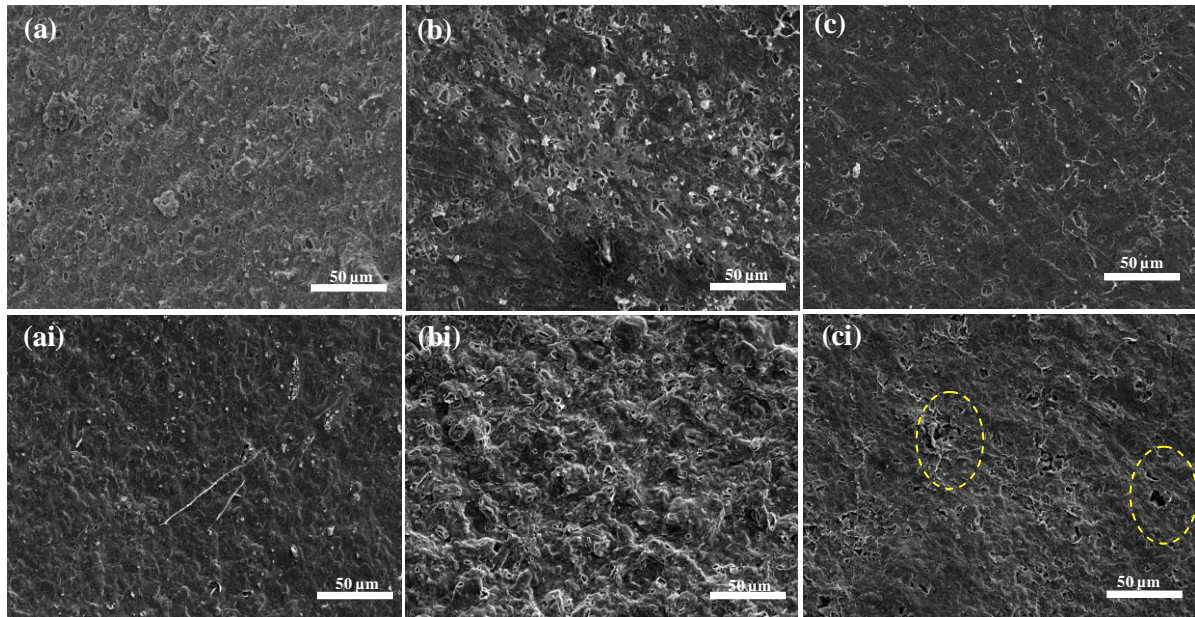


FIGURA 4.22 - Micrografias dos nanocompósitos após a fotodegradação (a) 1:1 Amet, (b) 1:2 Amet, (c) 1:4 Amet.

A MMT presente nesses materiais age como um filtro solar, absorvendo a radiação UV e dissipando esta por toda sua superfície, dessa forma os compósitos assim como a MMT acabam perdendo somente a umidade, mantendo sua estrutura intacta.

4.2.4 – Espectroscopia na Região do Infravermelho

A fim de verificar possíveis mudanças estruturais nos precursores análises de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas. A

FIGURA 4.23 apresenta os resultados para o gel de amido. O gel de amido irradiado apresentou uma banda a 3780 cm^{-1} , atribuída ao estiramento do grupo OH. Também se observou o aparecimento da banda 3247 cm^{-1} , atribuída ao aumento da ligação de hidrogênio intermolecular enquanto diminui a intensidade da hidroxila livre. Verificou-se o aparecimento das bandas 3110 cm^{-1} atribuída a estiramento OH.

Houve deslocamento da banda 2924 cm^{-1} para 2970 cm^{-1} , atribuídas à vibração de estiramento C-H. Observou-se que a banda 1645 cm^{-1} , atribuída à ligação de água adsorvida na parte amorfa do amido (KIZIL et al., 2002) deslocou para 1610 cm^{-1} . KIZIL et al. (2002) reportou que a variação na cristalinidade do amido pode afetar essa banda e que o aumento da cristalinidade torna essa banda mais fraca.

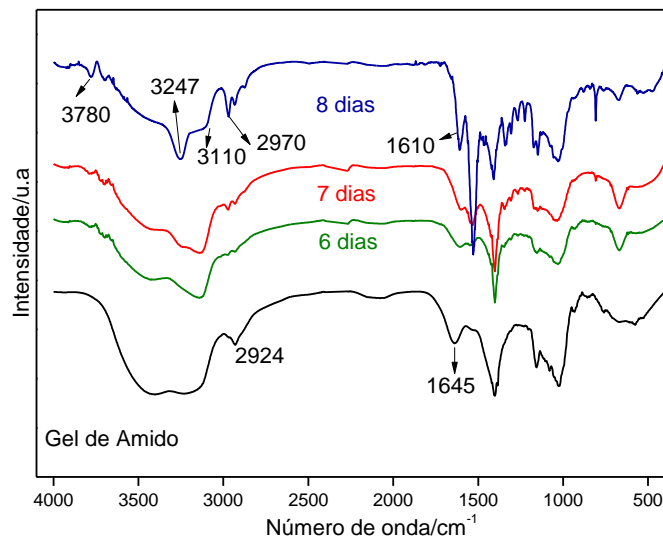


FIGURA 4.23 - Espectro de Infravermelho para o gel de amido irradiado de 6 a 8 dias.

A FIGURA 4.24 apresenta os espectros tanto da MMT e da ametrina antes e depois da fotodegradação. Pode-se observar que a MMT não apresentou mudanças em suas bandas, de acordo com o aumento no tempo de exposição à luz ultravioleta.

Verificou-se apenas um aumento em sua banda em aproximadamente 3460 cm^{-1} referente ao estiramento das ligações O-H. Como certamente houve a saída de água interlamelares, acredita-se que estas estejam livres na estrutura, resultando no comportamento observado. O espectro da ametrina está apresentado na FIGURA 4.24b onde também não se observa qualquer mudança nas bandas do herbicida. Verifica-se apenas uma diminuição na intensidade das bandas entre 3500 e 3000 cm^{-1} relacionado às vibrações N-H da molécula e a presença de água. Assim, a perda significativa de massa sofrida pela ametrina é devida à volatilização direta, não havendo quebra específica de estrutura, FIGURA 4.21bi.

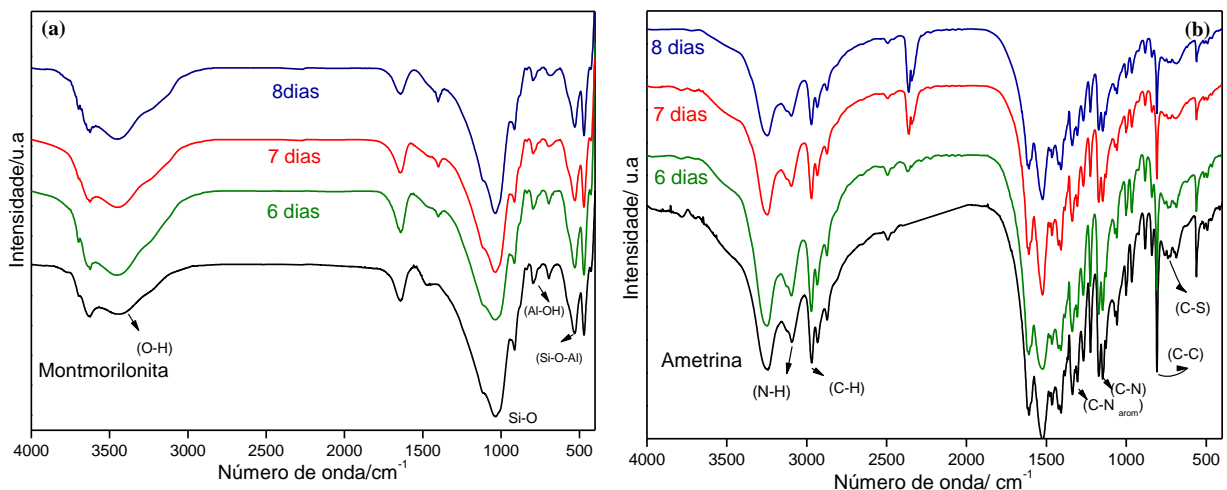


FIGURA 4.24 - Espectro na região do Infravermelho para a MMT e a ametrina após a irradiação de 6 a 8 dias.

A FIGURA 4.25 apresenta os espectros de FTIR dos nanocompósitos antes e depois da irradiação. Observou-se anteriormente que o gel de amido sofre degradação quando irradiado causando modificações em sua estrutura. Pode-se notar que para o St/Amet 1:1 também apresenta modificações

em suas vibrações com diminuição de suas intensidades. O gel de amido com ametrina apresentou deslocamento da banda 3090 cm^{-1} para 3120 cm^{-1} após a irradiação UV. Esta banda é atribuída à vibração de água adsorvida.

Para esse material, as vibrações do amido presente são sobrepostas pelas vibrações da ametrina. Portanto, indica-se que houve a quebra da estrutura do gel, desblindando os cristais de ametrina e ocorrendo assim a volatilização do herbicida. Um comportamento diferente é mostrado na FIGURA 4.25b em que a presença da MMT protege os constituintes de possíveis degradações. Com isso observa-se apenas a diminuição da banda referente às vibrações O-H devido a pequenas perdas de umidade do material (PANDEY et al., 2005).

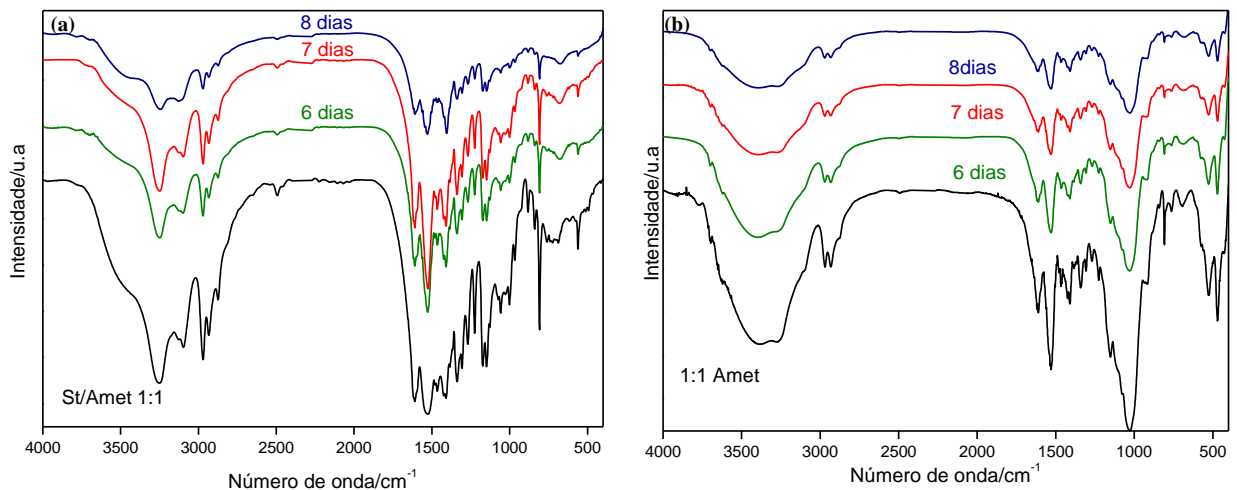


FIGURA 4.25 - Espectro na região do Infravermelho para o composto (a) St/Amet 1:1 e (b) o nanocomposto 1:1 Amet após a irradiação de 6 a 8 dias.

Verifica-se que com a adição de MMT na mistura de St/Amet, o efeito da irradiação é menos evidente, indicando que a argila previne a fotodegradação do herbicida, assim como observado por EL NAHAL et al. (1999). Os resultados indicam que o herbicida foi fracamente adsorvido na superfície da argila e esta age como cromóforo, absorvendo a luz e prevenindo a

fotoexcitação do herbicida ou aceitando o excesso de energia da molécula excitada por transferência de energia (EL NAHAL et al., 1999).

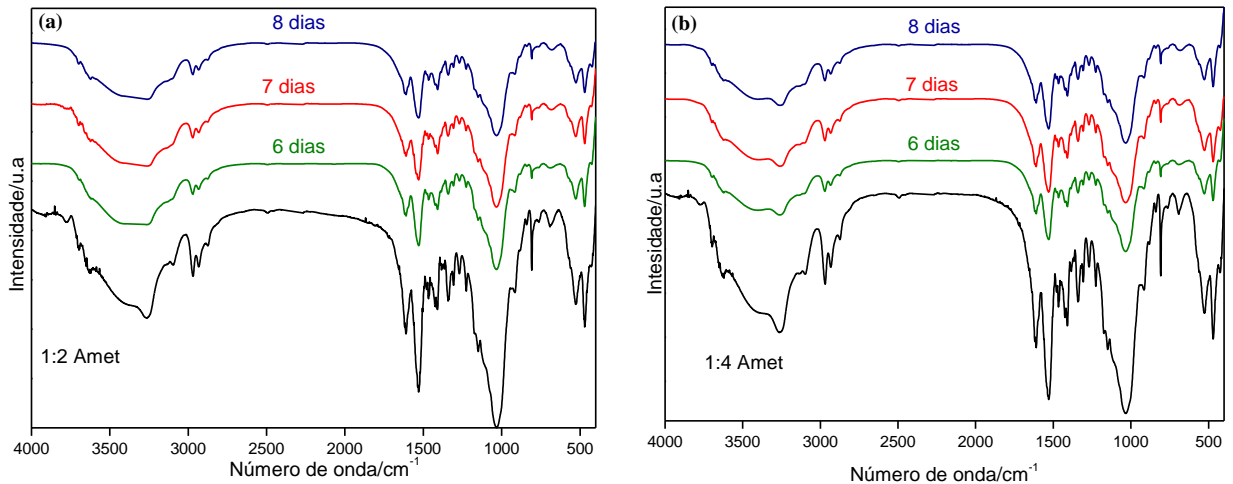


FIGURA 4.26 - Espectro na região do Infravermelho para os nanocompósito (a) 1:2 Amet e (b) o nanocompósito 1:4 Amet após a irradiação de 6 a 8 dias.

4.2.5 – Análises Térmicas

As modificações dos perfis térmicos e das interações entre os materiais foram investigadas após a irradiação de luz UV. Os resultados para ametrina, MMT e o amido são mostrados na FIGURA 4.27. A MMT apresentou uma diminuição na perda de massa em torno de 4%, devido às perdas de água após a irradiação, porém nas mesmas temperaturas, FIGURA 4.27a. Para o amido e a para ametrina, verifica-se um aumento em torno de 4% de perda de massa.

Para o amido verifica-se quebra de sua estrutura em gel. A ametrina apresentou perda de massa referente à menor concentração de material presente uma vez que certa parte foi volatilizada após a irradiação. Na FIGURA 4.27b é possível verificar as temperaturas no qual há perda de massa. Assim observamos

que há um deslocamento de temperatura para menores temperaturas. A ametrina (i) deslocou para de 230 para 180°C, devido a sua volatilização e para o amido (i) deslocou de 300°C para 290°C relacionado à quebra da sua estrutura em gel.

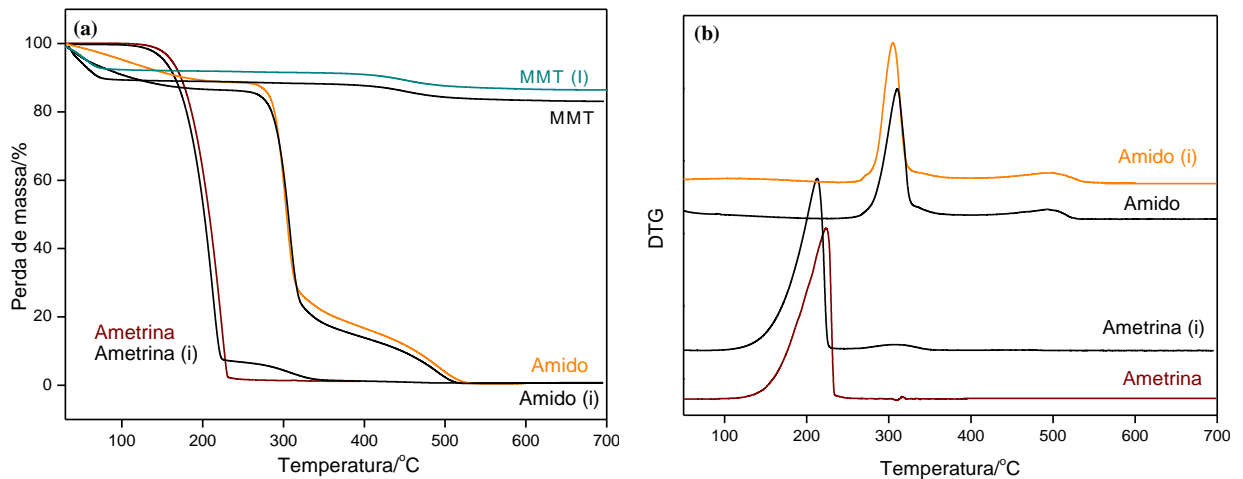


FIGURA 4.27 - (a)Análise termogravimétrica do amido, MMT e ametrina (b) curva de DTG.

A FIGURA 4.28 apresenta curvas obtidas de análises de TG foram usadas para avaliar a estabilidade térmica dos nanocompósitos de St/Amet e com MMT, após a irradiação UV. Os nanocompósitos apresentaram três estágios de decomposição, sendo o primeiro indicativo de saída de água e degradação de ametrina, o segundo amido e o terceiro da presença de MMT. Observa-se que após a irradiação, a degradação térmica ocorre em menores temperaturas (210°C) na mistura de amido e ametrina 1:1, St/Amet 1:1, indicando a volatilização da ametrina. Os nanocompósitos (1:1, 1:2 e 1:4 Amet) contendo argila apresentaram aumento da estabilidade térmica da ametrina, mesmo após a irradiação.

CHIOU et al. (2007) reportaram que compósitos de amido com argila apresentaram melhora da estabilidade térmica, o que se deve a ação da nanoargila como barreira a compostos voláteis gerados durante a decomposição

do polímero. A incorporação de nanoargila esfoliada também foi relatada na melhora da estabilidade térmica, quando comparada com nanoargilas intercaladas (VERCELHEZE et al., 2013).

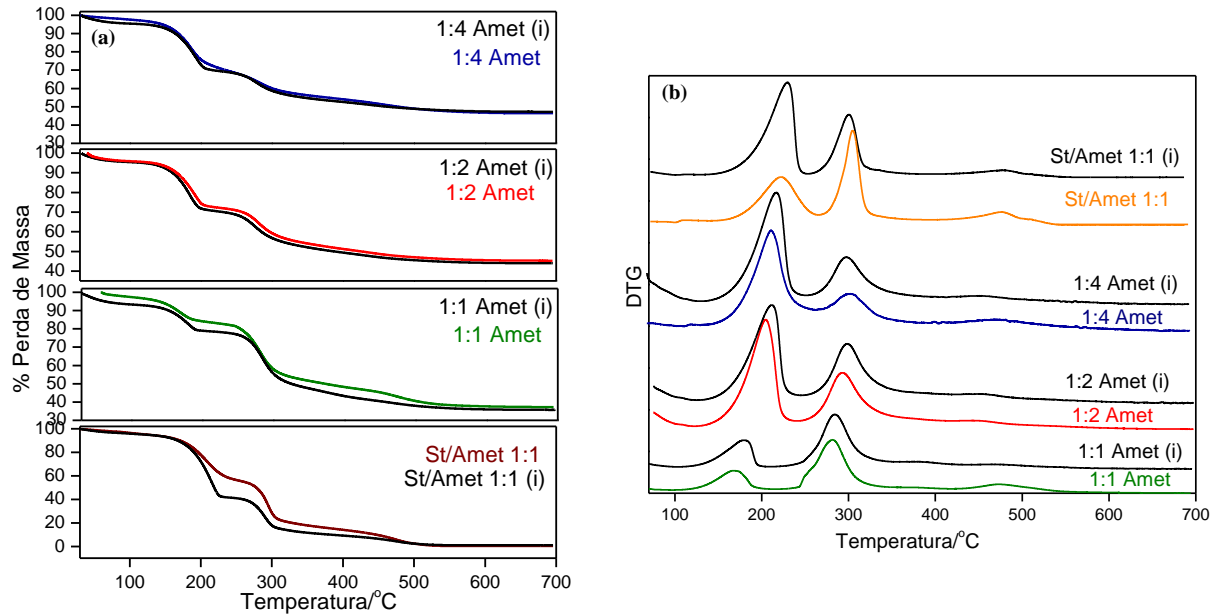


FIGURA 4.28 - (a) comparação da análise termogravimétrica dos nanocompósitos antes e após a irradiação e (b) curvas de DTG.

A estabilidade térmica do nanocompósito deve-se a adsorção e interação da ametrina na argila e amido. A adsorção da ametrina na argila protege o herbicida da degradação fotoquímica, reduzindo a volatilização, o que promove a atividade mais prolongada da atividade do herbicida.

5 – Conclusões

Os resultados apresentados permitem concluir que é possível utilizar uma estrutura do tipo nanocompósito, mesmo em altas frações de carga, para controlar a liberação de um herbicida, ainda que em condições de baixa interação química entre o composto e a estrutura do material. Conclui-se que barreiras físicas na estrutura de um nanocompósito podem ser efetivas no processo, e que a interação dos componentes no material pode levar a um comportamento sinérgico de liberação. No caso específico do sistema amido-argilomineral, observou-se que a liberação do herbicida presente na mistura foi determinada, em tempos curtos, pelo processo de difusão na estrutura do amido, e em tempos longos, pela competição com a adsorção no argilomineral.

Estes resultados dão suporte para a proposição de um sistema aplicável de liberação controlada de moléculas ativas, mesmo nos casos onde não há interação ou encapsulamento de ordem molecular. No mais, o material obtido, na forma sólida e pulverizável, apresenta o diferencial de poder ser administrado ainda como suspensão, como observado nos experimentos de liberação.

6 – Sugestões para trabalhos futuros

Em face dos resultados presentes neste trabalho, sugerem-se os seguintes desdobramentos:

- Analisar detalhadamente as modificações dos nanocompósitos pelo processo de degradação;
- Avaliar a interação isoladamente do herbicida ametrina com o argilomineral e com o amido, utilizando diferentes teores das misturas, para identificação em ressonância magnética nuclear dos exatos pontos de interação;
- Verificar o papel de cada componente no nanocompósito no processo de liberação controlada do herbicida;
- Testar outros herbicidas, para verificação de diferentes mecanismos de liberação.

Referências Bibliográficas

ABHILASH, P. C. & SINGH, N. “Pesticide use and application: An Indian scenario”. *J. Hazard. Mater.*, **165**: 1, 2009.

ALBOOFETILEH, M.; REZAEI, M.; HOSSEINI, H. & ABDOLLAHI, M. “Effect of montmorillonite clay and biopolymer concentration on the physical and mechanical properties of alginate nanocomposite films”. *J. Food Eng.*, **117**: 26, 2013.

ANVISA, <http://www.anvisa.gov.br/>, acessado em junho 2013.

AOUADA, F. A.; MATTOSO, L. H. C. & LONGO, E. “New strategies in the preparation of exfoliated thermoplastic starch–montmorillonite nanocomposites”. *Ind. Crop. Prod.*, **34**: 1502, 2011.

AOUADA, F. A. Síntese e caracterização de hidrogéis de poliacrilamida e metilcelulose para liberação controlada de pesticidas. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2009. Tese de Doutorado, 124.

ARIAS-ESTÉVEZ, M.; LÓPEZ-PERIAGO, E.; MARTÍNEZ-CARBALLO, E.; SIMAL-GÁNDARA, J.; MEJUTO, J. & GARCÍA-RÍO, L. “The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources”. *Agric. Ecosyst. Environ.* **123**: 247, 2008.

BESÜN, N.; PEKER, S.; KÖKTÜRK, U. & YILMAZ, H. “Structure of starch-bentonite gels”. *Colloid Polym. Sci.*, **275**: 378, 1997.

BRINDLEY, G.W. “Structural Mineralogy of Clays”, *Clays and Clays Technology Bulletin*, **169**: 53, 1955.

CALLISTER, J. W. *Materials Science and Engineering – an Introduction*. Wiley, 2003.

CAMPOS, A.; MARCONCINI, J. M.; MARTINS-FRANCHETTI, S. M. & MATTOSO, L. H. C. “The influence of UV-C irradiation on the properties of thermoplastic starch and polycaprolactone biocomposite with sisal bleached fibers”. *Polym. Degrad. Stabil.*, **97**: 1948, 2012.

CANLE, M.L.; RODRÍGUEZ, S.; VÁZQUEZ, L.F.R.; SANTABALLA, J.A. & STEENKEN, S. “First stages of photodegradation of the urea herbicides Fenuron, Monuron and Diuron”. *J. Mol. Struct.*, **133**: 565, 2001.

- CARR, M. E.; WING, R. E. & DOANE, W. M. "Encapsulation of atrazine within a starch matrix by extrusion processing". *Cereal Chem.*, **68**: 262, 1992.
- CHAPPLE, S.; ANANDJIWALA, R. & RAY, S.S. "Mechanical, thermal, and fire properties of polylactide/starch blend/clay composites". *J. Therm. Anal. Calorim.*, **113** :703, 2013.
- CHEVILLARD, A.; ANGELLIER-COUSSY, H.; GUILLARD, V.; ONTARD, N. & GASTALDI, E. "Controlling pesticide release via structuring agropolymer and nanoclays based materials". *J. Hazard. Mater.*, **205**: 32, 2012.
- CHIOU, B. S.; YEE, E.; GLENN, G. M. & ORTS, W.J. "Rheology of starch-clay nanocomposites". *Carbohydr. Polym.*, **59**: 467, 2005.
- CHIVRAC, F.; POLLET, E.; DOLE, P. & AVÉROUS, L. "Starch-based nanobiocomposites: Plasticizer impact on the montmorillonite exfoliation process". *Carbohydr. Polym.*, **79**: 941, 2010.
- COSTA, M. A. Biodegradação de 14C-ametrina em Areia Quartzosa com adição de palha de cana e solo rizosférico. Piracicaba, ESALQ, 1992. Dissertação de Mestrado, 107 p.
- CONAMA, <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>, acessado em junho 2013.
- CYRAS, V.P.; MANFREDI, L. B.; TON-THAT, M.T. & VÁZQUEZ, A. "Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films". *Carbohydr. Polym.*, **73**: 55, 2008.
- DUANMU, J.; GAMSTEDT, E. K.; PRANOVICH, A. & ROSLING, A. "Studies on mechanical properties of wood fiber reinforced cross-linked starch composites made from enzymatically degraded allylglycidyl ether-modified starch". *Compos. Part. A- Appl. S.*, **41**:1409, 2010.
- DUARTE, C.L.; ANDRADE, D.C.; MELO, R.P.; NAGATOMI, H.R. & MORI, M.N. "Decontamination of Ametryne HDPE packaging using electron beam accelerator", *Radiat. Phys. Chem.*, **48**: 725, 2009.
- EL BAHRI, Z. & TAVERDET, J. L. "Optimization of an herbicide release from ethylcellulose microspheres". *Polym. Bull.*, **54**: 353, 2005.
- EL NAHHAL, Y.; NIR, S.; MARGULIES, L. & RUBIN, B. "Reduction of photodegradation and volatilization of herbicides in organo-clay formulations". *Appl. Clay Sci.*, **14**: 105, 1999.

FERNÁNDEZ-PÉREZ, M.; FLORES-CÉSPEDES, F.; GONZÁLEZ-PRADAS, E.; VILLAFRANCA-SÁNCHEZ, M.; PÉREZ-GARCÍA, S. & GARRIDO-HERRERA, F. J. “Use of activated bentonites in controlled-release formulations of atrazine”. *J. Agric. Food Chem.*, **52**: 3888, 2004.

GAO, W.; DONG, H.; HOU, H. & ZHANG, H. “Effects of clays with various hydrophilicities on properties of starch–clay nanocomposites by film blowing”. *Carbohydr. Polym.*, **88**: 321, 2012.

GHINI, R.; LIGO, M. A. V. & HERMES, L. C. “Efeito de herbicidas na biomassa microbiana de solos de arroz irrigado”. *Ecosistema (FAZMCG)*, **22**: 99, 1997.

GIACOMAZZI, S. & COCHET, N. “Environmental impact of diuron transformation: a review”. *Chemosphere*, **56** (11): 1021, 2004.

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, 2011.

GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F.; SAUL, C. K.; RAMOS, L. P. & SATYANARAYANA, K. G. “Studies of the processing and characterization of corn starch and its composites with banana and sugarcane fibers from Brazil”. *Carbohydr. Polym.*, **80**: 130, 2010.

IBRAHIM, S. M. “Characterization, mechanical, and thermal properties of gamma irradiated starch films reinforced with mineral clay”. *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**: 685, 2011.

IIZUKA, K. & AISHIMA, T. “Starch gelation process observed by FT-IR/ATR spectrometry with multivariate data analysis”. *J. Food Sci.*, **64**: 653, 1999.

INOUE, K.; KAWAGUCHI, M. O. F; TAKAI N, Y. Y. & HORIE, M. “Measurement of 4-nonylphenol and 4-tert-octylphenol in human urine by column-switching liquid chromatography-mass spectrometry”. *Anal. Chim. Acta*, **486**: 41, 2003.

JACKSON, D.S. Starch- structure, properties, and determination. *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*, Academic Press, 2003.

JOSHI, M.; ALDRED, P.; MCKNIGHT, S.; PANOZZO, J.F.; KASAPIS, S.; ADHIKARI, R. & ADHIKARI, B. “Physicochemical and functional characteristics of lentil starch”. *Carbohydr. Polym.*, **92**: 1484, 2013.

KIZIL, R.; IRUDAYARAJ, J. & SEETHARAMAN, K. “Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR spectroscopy”. *J. Agric. Food Chem.*, **50** (14) : 3912, 2002.

LIU, H.; XIE, F.; YU, L.; CHENA, L. & LI, L. “Thermal processing of starch-based polymers”. *Prog. Polym. Sci.*, **34**: 1348, 2009.

LUMMUS, J.L. & AZAR, J.J. “Drilling Fluids Optimization a Practical Field Approach”, PennWell Publishing Company, Tulsa, Oklahoma, 1986.

LUNA, F. J. & SCHUCHARDT, U. “Argilas pilarizadas – uma introdução”. *Quim. Nova*, **22** (1): 104, 1999.

MANO, J. F., KONIAROVA, D. & REIS, R. L. “Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability”. *J. Mater. Sci-Mater. M.*, **14**: 127, 2003.

MATSUDA, D. K. M.; VERCEHEZE, A. E. S.; CARVALHO, G. M.; YAMASHITA, F. & MALI, S. “Baked foams of cassava starch and organically modified nanoclays”. *Ind. Crop. Prod.*, **44**: 705, 2013.

MBEY, J. A.; HOPPE, S. & THOMAS, F. “Cassava starch–kaolinite composite film. Effect of clay content and clay modification on film”. *Carbohydr. Polym.*, **88**: 213, 2012.

MILLS, M. S. & THURMAN, E. M. “Reduction of nonpoint source contamination of surface water and groundwater by starch encapsulation of herbicides”. *Environ. Sci. Technol.*, **28**: 73, 1994

MORAES, J. O. de. Propriedades de filmes de amido incorporados de nanoargilas e fibras de celulose. Florianópolis, Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos – UFSC, 2009. Dissertação de mestrado, 88p.

MOTT, C.J.B. “Clay minerals - an introduction”. *Catal. Today*, **2**: 199, 1988.

MURO-SUÑÉ, N.; GANI, R.; BELL, G. & SHIRLEY, I. “Predictive property models for use in design of controlled release of pesticides”. *Fluid Phase Equilib.*, **228**: 127, 2005a.

MURO-SUÑÉ, N.; GANI, R.; BELL, G. & SHIRLEY, I. "Model-based computer-aided design for controlled release of pesticides" *Comput. Chem. Eng.*, **30**: 28, 2005b.

OJJO, V. & RAY, S. S. "Processing strategies in bionanocomposites". *Prog. Polym. Sci.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.011>, 2013.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R. & GUIMARÃES, T. R. "Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica". *Polímeros*, **16**: 136, 2006.

PANDEY, J. K.; REDDY, K. R.; KUMAR, A. P. & SINGH, R.P. "An overview on the degradability of polymer nanocomposites". *Polym. Degrad. Stabil.*, **88**: 234, 2005.

PARK, H. M.; LEE, W.K.; PARK, C.Y.; CHO, W.J. & HA, C.S. "Environmentally friendly polymer hybrids". *J. Mater. Sci.*, **38**: 909, 2003.

PLESE, L. P. M.; SILVA, C. L. & FOLONI, L. L. "Distribuição nos compartimentos ambientais dos herbicidas utilizados nas culturas de algodão, café e citros". *Planta daninha (online)*, **27**: 123, 2009.

PEREIRA, E. I.; MINUSSI, F. B.; CRUZ, C. C. T.; BERNARDI, A. C. C. & RIBEIRO, C. "Urea-montmorillonite-extruded nanocomposites: a novel slow-release material". *J. Agr. Food Chem.*, **60**:5267, 2012.

PRATA, F.; LAVORENTI, A; REGITANO; J. B. & TORNISIELO, V. L. "Degradação e sorção de ametrina em dois solos com aplicação de vinhaça". *Pesq. Agropec. Bras.*, **36** (7): 975, 2001.

RATNAYAKE, W. S. & JACKSON, D. S. "Starch gelatinization". *Adv. Food Res.*, **55**: 221, 2009.

REDDY, S. M., SINHA, V.R. & REDDY, D.S. "Novel oral colon-specific drug delivery systems for pharmacotherapy of peptide and nonpeptide drugs". *Drugs Today*, **35**: 537, 1999.

REZENDE, E. I. P.; PERALTA-ZAMORA, P. G. & ABATE, G. "Estudo de sorção de herbicidas pelos argilominerais vermiculita e montmorilonita". *Quim. Nova*, **34**: 21, 2011.

RITGER, P.L. & PEPPAS N.A. "A simple equation for description of solute release. II. Fickian and anomalous release from swellable devices". *J. Control. Release*, **5**: 37, 1987.

RODRIGUES, B. N. & ALMEIDA, F. S. “Guia de herbicidas”. Londrina: Instituto Agronômico do Paraná, 676 p, 1995.

SANTOS, C. P. F.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F. & SOBRINHO, E. V. “Characterization and uses of bentonite and vermiculite clays for adsorption of copper (II) in solution”. *Cerâmica*, **48** (308): 178, 2002.

SANTOS, A. B.; FERREIRA, V. P. & GROSSO, C. R. F. “Microcápsulas: Uma Alternativa Viável. Microencapsulação De Produtos Sensíveis à oxidação óleo-resina de páprica”. *Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento* **3**(16): 26,2000.

SANTOS; P. S.; “Ciência e Tecnologia de Argilas”. Ed. Edgard Blucher, São Paulo (1989).

SCHLEMMER, D. Preparação, Caracterização e degradação de blendas de poliestileno e amido termoplástico usando glicerol e óleo de buriti (*Mauritia flexuosa*) como plastificantes. Brasília, Programa de Pós-Graduação em Química- Instituto de Química-UnB, 2007. Dissertação de mestrado, 80p.

SHIRATSUCHI, L. S. & CHRISTOFFOLETI, P. J. “Aplicação localizada de herbicidas em pós emergência na cultura de soja”. *Planta Daninha*, **20**: 71, 2002.

SILVA, A. R. V. & FERREIRA, H. C. “Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais”. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, **3** (2): 26, 2008.

SINGH, B.; SHARMA, D. K.; KUMAR, R. & GUPTA, A. “Controlled release of the fungicide thiram from starch–alginate–clay based formulation”. *Appl. Clay Sci.*, **45**:76, 2009.

SIITIG, M. Pesticide manufacturing and toxic materials control encyclopedia – Park Ridge: Noyes Data, 1980.

SOPENÃ, F.; CABRERA, A.; MAQUEDA, C. & MORILLO, E. “Ethylcellulose formulations for controlled release of the herbicide alachlor in a sandy soil”. *J. Agric. Food Chem.* **55**: 8200, 2007.

TEACĂ, C. A.; BODÎRLĂU, R. & SPIRIDON, I. “Effect of cellulose reinforcement on the properties of organic acid modified starch microparticles/plasticized starch bio-composite films”. *Carbohydr. Polym.*, **93**: 307, 2013.

TEIXEIRA, S. C. G. & CANELA, M. C. “Degradação do pesticida Padron® por processos fotoquímicos utilizando luz artificial e solar”. *Quim. Nova*, **30** (80): 1830, 2007.

TESTER, R. F.; KARKALAS, J. & QI, X. “Starch-composition, fine structure and architecture”. *J. Cereal Sci.*, **39**: 151, 2004.

TOMASZEWSKA, M. & JAROSIEWICZ, A. “Use of polysulfone in controlled-release NPK fertilizer formulations”. *J. Agr. Food Chem.*, **50**: 4634, 2002.

TORRES, J. D. Nanosílica modificada com ácido carboxílico para liberação controlada de herbicidas. Brasília, Programa de Pós-Graduação em Química - UnB, 2007. Dissertação de Mestrado, 85p.

VERCELHEZE, A.E.S.; FAKHOURIB, F.M.; DALL’ANTONIAAC, L.H.; URBANO, A.; YOUSSEF, E.Y.; AMASHITA, F. & MALI, S. “Properties of baked foams based on cassava starch, sugarcane bagasse fibers and montmorillonite”. *Carbohydr. Polym.*, **87**:1302, 2012.

VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. A.; SANTOS, L. O. & BEPPU, M. M. “Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review”. *Eur. Polym. J.*, **47**: 254, 2011.

WEISS, J.; TAKHISTOV, P. & MCCLEMENTS, D. J. “Functional materials in food nanotechnology”. *J. Food Sci.*, **71**: 107, 2006.

WIENHOLD, B. J. & GISH, T. J. “Chemical properties influencing rate of release of starch encapsulated herbicides: implications for modifying environmental fate”. *Chemosphere*, **28**: 1035, 1994.

YAN, Y.; HOU, H.; REN, T.; XU, Y.; WANG, Q. & XU, W. “Utilization of environmental waste cyanobacteria as a pesticide carrier: Studies on controlled release and photostability of avermectin”. *Colloid Surface B.*, **102**: 341, 2013.