



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

MARLIZIA ADJA LOPES DE OLIVEIRA

SÍNTESE DE HIDROGÉIS SUPERABSORVENTES COMO CARREADORES DE
HERBICIDAS

FORTALEZA
2017

MARLIZIA ADJA LOPES DE OLIVEIRA

SÍNTESE DE HIDROGÉIS SUPERABSORVENTES COMO CARREADORES DE
HERBICIDAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Judith Pessoa de Andrade Feitosa

FORTALEZA
2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

O48s Oliveira, Marlizia Adja Lopes de.
Síntese de hidrogéis superabsorventes como carreadores de herbicidas / Marlizia Adja Lopes de Oliveira. – 2017.
130 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2017.
Orientação: Profa. Dra. Judith Pessoa de Andrade Feitosa.

1. Hidrogéis Superabsorventes. 2. Estudo de Liberação. 3. Agrotóxicos. I. Título.

CDD 620.11

MARLIZIA ADJA LOPES DE OLIVEIRA

**SÍNTESE DE HIDROGÉIS SUPERABSORVENTES COMO CARREADORES DE
HERBICIDAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestra em Engenharia e Ciência de Materiais.

Área de concentração: Processos de Transformação e Degradação dos Materiais.

Aprovado em: 20/ 02/ 2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Judith Pessoa de Andrade Feitosa (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof^a. Morsyleide de Freitas Rosa
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA)

A Deus, Jesus Cristo e ao Divino Espírito Santo por todo amor e misericórdia me concedido diariamente.

Ao meu noivo Sirleno Pinheiro, por todo amor, compreensão e apoio. E a minha linda e maravilhosa irmã Marília Lopes, por todo incentivo e amor constante.

AGRADECIMENTOS

A Deus, a Jesus Cristo e ao Divino Espírito Santo por me guiar constantemente e me abençoar com Seu amor verdadeiro, puro e incondicional.

A igreja Assembléia de Deus Canaã que foi meu refúgio e onde eu encontrei a presença do Espírito Santo e força necessária para prosseguir no mestrado.

A minha família que é a minha base e meu amparo constante. Em especial minha mãe, que é uma guerreira e meu símbolo de coragem e determinação. Minhas irmãs Marília e Leticia, que são minhas princesinhas, elas que me fornecem o amor e a coragem para seguir lutando pelos meus sonhos. Minha avó Francisca e meu avô Francisco que são minha inspiração e referencial de vida. Meu pai Aluizio que é meu fã número 1 e apesar da distância sempre está me apoiando. Em fim, agradeço o carinho de toda a minha família, pois sei que sempre torcem pelo meu sucesso.

Ao meu querido noivo Sirleno Pinheiro, que este ano, se tornará meu esposo. Ele que é o melhor homem do mundo e meu fã número 2. Sou muito grata a Deus por ter unido nossas vidas, pois ele sempre foi a pessoa que mais me incentivou e me encorajou a lutar pelos meus sonhos, embora isso muitas vezes, significasse a dor da distância.

Ao meu sogro Severino e a minha linda sogra Maria por todo carinho, compreensão, amor e cuidado, eles que se tornaram um pai e uma mãe para mim.

A Fernando César, que no período mais difícil do meu mestrado, representou a figura de anjo na minha vida. Um símbolo de Fé e dedicação a Deus. Ele que hoje está guardado no meu coração e a quem agradeço por todo amor, paciência e ensinamentos. Agradeço também, a minha querida amiga Dona Estela por todo amor, cuidado e carinho.

A minha companheira de luta, Williane Freitas, uma pessoa extremamente dedicada e esforçada, que foi exemplo de determinação e força para continuar lutando, embora a situação não estivesse favorável.

A minha querida orientadora Judith Feitosa, seu comportamento de dedicação, ética e cuidado com cada um dos seus orientandos, além de demonstrar firmeza e coragem, será algo que levarei de exemplo para minha vida profissional.

A minha anjinha Maslândia Nogueira, ela que me ensinou muito mais que conhecimentos científicos e é meu símbolo de dedicação acadêmica, uma pessoa extremamente bondosa, que tem um coração gigantesco e que aprendi a amar muito.

A todos os meus amigos do laboratório de polímeros (LabPol). Em especial, Rodrigo, Marquinhos, Fabrício, Carlos e a linda bonequinha Kayena por todas as brincadeiras, sorrisos, abraços e almoços no RU que foram refrigério para minha alma durante períodos de estresse acadêmico.

Aos meus amigos conquistados no primeiro semestre do meu mestrado, Janilson, Ticiane, Eudásio, Stefane, Marina e Gilvane, por todo conhecimento, lágrimas e risos compartilhados.

Agradeço aos meus amigos engenheiros agrônômicos Marcos, Acrísio, Ryshardson, Winer, Paul-Émile, Tiago e Caroline, além é claro da minha linda zootecnista Laura, por todos os sorrisos compartilhados durante o semestre 2016.1.

Agradeço aos professores Lindberg Gonçalves, Igor Frota, Cleiton Carvalho e Francisco Marcondes por todo conhecimento transmitido.

Agradeço aos componentes da banca Ricardo Emílio e Morsyleide pela presença e disponibilidade.

A Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES e o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico CNPq, pelo suporte financeiro.

A INCT-Inomat, o LabPol, a Universidade Federal do Ceará e a central analítica da UFC pelo suporte técnico e científico.

A todas as pessoas que, mesmo não citadas aqui, não foram esquecidas ... e fazem parte de uma história que sempre vou lembrar.

Eu sonho grande porque o meu Deus é grande
E não há limites para sonhar
Minha esperança não morreu
Sim, eu confio no meu Deus
Eu vou sonhar e realizar todos os sonhos
Que Deus me prometeu

Quando estava no deserto
Estava como os que sonhavam
Mas o senhor sempre cuidou
E não deixou faltar nada

Estou sonhando os sonhos de Deus
Estou sonhando os sonhos de Deus
Estou sonhando os sonhos de Deus, de Deus

(Sonhe Grande - Delino Marçal)

RESUMO

A agricultura desempenha um importante papel econômico no Brasil. Segundo dados do Ministério da Agricultura, as exportações do agronegócio brasileiro somaram US\$ 9,13 bilhões, em junho de 2015. O uso de agroquímicos é necessário para atender a grande demanda agrícola, porém as superdosagens de agrotóxicos, e os danos causados por algumas dessas substâncias, que são tóxicas, mutagênicas e cancerígenas, são preocupantes. No entanto, apesar da poluição ambiental causada pelos pesticidas, o uso dessas substâncias químicas, reduz gastos na economia norte-americana de até US\$ 20 bilhões por ano. Desta forma, o problema não é o uso de insumos agrícolas nas lavouras e sim, a forma como esses agentes químicos estão sendo aplicados na agricultura. Como uma possibilidade para minimizar a superdosagem de pesticidas e, assim, diminuir os danos ambientais, estudos com hidrogéis superabsorventes com a função de carreadores de agroquímicos estão ganhando cada vez mais espaço no meio científico. Estes materiais poliméricos podem ser utilizados como veículo, no qual o princípio ativo é ancorado e, subsequentemente, liberado gradualmente o composto incorporado em sua matriz para o meio no qual será inserido. Neste trabalho, sintetizamos e caracterizamos um hidrogel superabsorvente à base de acrilamida e acrilato de potássio (Pam-Acrl), assim como, realizamos um estudo comparativo com um hidrogel comercial (Forth Gel[®]) de mesma composição química. Foram avaliadas diferentes metodologias de incorporação do herbicida 2,4-D na matriz polimérica dos hidrogéis e conseqüentemente, após análise, trabalhamos com os herbicidas metribuzim e atrazina, usando o nosso melhor método de incorporação. Como resultados, verificamos que a Metodologia de incorporação 3 (onde, acrescentou-se a solução do herbicida, de 1 em 1 mL, em um recipiente contendo 100 mg de hidrogel até observar-se o intumescimento máximo do gel) apresentou os melhores resultados. Obtivemos liberações do 2,4-D maiores que 90 % nos testes em água. O hidrogel sintetizado Pam-Acrl, apresentou intumescimento maior que o hidrogel comercial Forth Gel[®]. Dados do FTIR e MEV comprovaram que o ancoramento dos herbicidas nos hidrogéis não degrada a matriz polimérica. Após a liberação dos herbicidas, os hidrogéis continuam cumprindo sua função base, ou seja, permanecem retendo uma grande quantidade de água no interior da matriz polimérica. Neste ponto, destacamos que o Pam-Acrl com o herbicida atrazina – 10 g/L e metodologia de incorporação 3, apresentou um aumento de 38,1 % no grau de intumescimento hidrogel. Por fim, concluímos que os hidrogéis Pam-Acrl e Forth Gel[®] apresentaram resultados favoráveis na proposta de carreadores de herbicidas.

Palavras-chave: Hidrogéis Superabsorventes. Estudo de Liberação. Agrotóxicos.

ABSTRACT

Agriculture plays an important role in Brazil. According to data from Agriculture Ministry, the exports from Brazilian agribusiness resulted in US\$ 9.13 billions in July of 2015. The use of agrochemical products is necessary to meet the agricultural demand. However, superdosages of pesticides and damages caused by some of these substances, which are toxic, mutagenic, and carcinogenic, are reasons of concern. In spite of environmental pollution caused by pesticides, the management of these chemical substances reduces expenses of up to US\$ 20 billion per year in the American economics. By this way, the use of agricultural inputs in crops is not the problem but the management of these chemical agents on agriculture is. As a possibility of minimizing pesticide superdosage, then reducing environmental damages, studies about superabsorbent hydrogels which acts as pesticide carriers have gained more space at scientific research. These polymers can be used as carriers, where the active principle is anchored, then it is released gradually to the media where hydrogel was inserted. In this work, superabsorbent hydrogels based on acrylamide and potassium acrylate (Pam Acryl) were synthesized and characterized. In addition, a commercial hydrogel (Forth Gel[®]), which has the same composition of the another one was also used as comparison. Different methodologies of incorporation of the herbicide 2,4-D onto polymeric network of hydrogel were evaluated. After analysis, it was used the best method of incorporation to work with the pesticides metribuzin and atrazine. As results, it was verified that the methodology of incorporation 3 (where 1 in 1 mL solution of the herbicide was added in a flask containing 100 mg of hydrogel until the gel swelled up) was the best one. Releasing of 2,4-D higher than 90% was obtained at water. The hydrogel Pam Acryl showed swelling higher than Forth Gel[®]. Data from FTIR and MEV proved that anchoring of herbicide into hydrogels does not degrade the polymeric network. After herbicide releasing, the hydrogels keep their basic function, that is, they keep storing a great amount of water onto their polymeric matrix. At this point, it is highlighted that Pam Acryl anchored with atrazine – 10 g/L and the methodology of incorporation 3 presented an increase of 38.1% on swelling degree of hydrogel. Finally, the hydrogels Pam Acryl and Forth Gel[®] showed favorable results as the propose of herbicides carriers.

Keywords: Superabsorbent hydrogels. Study of releasing. Pesticides.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração de uma cadeia polimérica reticulada.....	21
Figura 2 – Intumescimento da rede polimérica de um hidrogel hidrofílico.....	22
Figura 3 – Representação da matriz polimérica à base de acrilamida e acrilato de potássio reticulado com MBA.....	24
Figura 4 – Estrutura química do ácido 2,4-D.....	26
Figura 5 – Estrutura química do herbicida metribuzim.....	27
Figura 6 – Estrutura química do herbicida atrazina.....	28
Figura 7 – Esquema ilustrativo mostrando as fases de funcionamento de um hidrogel superabsorvente na região das raízes de uma planta.....	29
Figura 8 – Ilustração do comportamento de sistemas de liberação controlada de insumos agrícolas.....	30
Figura 9 – (a) Pulverização aérea; (b) Pulverização tratorizada e (c) Aplicação de hidrogéis incorporado com insumos agrícolas.....	31
Figura 10 – Etapas da síntese do gel Pam-Acril: (a) Sistema utilizado para síntese (b) Hidrogel pós-síntese (c) Lavagem do gel (d) Gel pós-lavagem, antes da secagem em estufa (e) Maceração do gel seco (f) Separação granulométrica do gel.....	34
Figura 11 – Roteiro dos experimentos.....	36
Figura 12 – Espectro de absorção da solução aquosa de 100 ppm do herbicida 2,4-D.....	40
Figura 13 – Curva de calibração padrão do herbicida 2,4-D.....	41
Figura 14 – Curva de calibração padrão do herbicida 2,4-D – efeito matriz.....	42
Figura 15 – Espectro de absorção da solução aquosa de 13 ppm do herbicida metribuzim.....	43
Figura 16 – Curva de calibração padrão do herbicida metribuzim.....	43
Figura 17 – Espectro de absorção da solução aquosa de 7 ppm do herbicida atrazina.....	44
Figura 18 – Curva de calibração padrão do herbicida atrazina.....	44
Figura 19 – Liberação do 2,4-D ancorado no Pam-Acril a partir da metodologia de incorporação 1.....	49

Figura 20 – Liberação do 2,4-D ancorado no Pam-Acril a partir da metodologia de incorporação 2.....	49
Figura 21 – Liberação do 2,4-D ancorado no Pam-Acril a partir da metodologia de incorporação 3.	49
Figura 22 – Liberação do 2,4-D ancorado no Pam-Acril a partir da metodologia de incorporação 4.....	49
Figura 23 – Liberação do 2,4-D incorporado no hidrogel Pam-Acril, usando-se a solução 1 g/L do herbicida, durante 20 dias.....	52
Figura 24 – Espectro da solução do 2,4-D incorporado no hidrogel Pam-Acril, usando-se a solução 1 g/L do herbicida, liberado durante 30 dias.....	52
Figura 25 – Liberação do 2,4-D incorporado no hidrogel Pam-Acril + estufa à 70 °C durante 48 horas, usando-se a solução 1 g/L do herbicida, durante 20 dias.....	52
Figura 26 – Espectro da solução do 2,4-D incorporado no hidrogel Pam-Acril + estufa à 70 °C durante 48 horas, usando-se a solução 1 g/L do herbicida, liberado durante 30 dias.....	52
Figura 27 – Liberação do 2,4-D incorporado no hidrogel Pam-Acril, usando-se a solução 10 g/L do herbicida, durante 20 dias.....	53
Figura 28 – Espectro da solução do 2,4-D incorporado no hidrogel Pam-Acril, usando-se a solução 10 g/L do herbicida, liberado durante 30 dias.....	53
Figura 29 – Liberação do 2,4-D incorporado no hidrogel Pam-Acril + estufa à 70 °C durante 48 horas, usando-se a solução 10 g/L do herbicida, durante 20 dias.....	54
Figura 30 – Espectro da solução do 2,4-D incorporado no hidrogel Pam-Acril + estufa à 70 °C durante 48 horas, usando-se a solução 10 g/L do herbicida, liberado durante 30 dias.....	54
Figura 31 – Liberação do 2,4-D incorporado no hidrogel Pam-Acril, usando-se a solução 100 g/L do herbicida, durante 20 dias.....	55
Figura 32 – Liberação do 2,4-D incorporado no hidrogel Pam-Acril + estufa à 70 °C durante 48 horas, usando-se a solução 100 g/L do herbicida, durante 20 dias.....	55
Figura 33 – Liberação do 2,4-D incorporado no hidrogel Forth Gel [®] , usando-se a solução 1 g/L do herbicida.....	56
Figura 34 – Liberação do 2,4-D incorporado no hidrogel Forth Gel [®] + estufa à 70 °C durante 48 horas, usando-se a solução 1 g/L do herbicida.....	56

Figura 35 – Liberação do 2,4-D incorporado no hidrogel Forth Gel [®] , usando-se a solução 10 g/L do herbicida.....	57
Figura 36 – Liberação do 2,4-D incorporado no hidrogel Forth Gel [®] + estufa à 70 °C durante 48 horas, usando-se a solução 10 g/L do herbicida.....	57
Figura 37 – Liberação do 2,4-D incorporado no hidrogel Forth Gel [®] , usando-se a solução 100 g/L do herbicida.....	58
Figura 38 – Liberação do 2,4-D incorporado no hidrogel Forth Gel [®] + estufa à 70 °C durante 48 horas, usando-se a solução 100 g/L do herbicida.....	58
Figura 39 – Liberação do herbicida metribuzim incorporado no hidrogel Pam-Acrl, usando-se a solução 1 g/L do herbicida.....	62
Figura 40 – Liberação do herbicida metribuzim incorporado no hidrogel Pam-Acrl, usando-se a solução 10 g/L do herbicida.....	62
Figura 41 – Liberação do herbicida metribuzim incorporado no hidrogel Pam-Acrl, usando-se a solução 100 g/L do herbicida.....	63
Figura 42 – Liberação do herbicida metribuzim incorporado no hidrogel Forth Gel [®] , usando-se a solução 1 g/L do herbicida.....	64
Figura 43 – Liberação do herbicida metribuzim incorporado no hidrogel Forth Gel [®] , usando-se a solução 10 g/L do herbicida.....	64
Figura 44 – Liberação do herbicida metribuzim incorporado no hidrogel Forth Gel [®] , usando-se a solução 100 g/L do herbicida.....	65
Figura 45 – Liberação do herbicida atrazina incorporado no hidrogel Pam-Acrl, usando-se a solução 1 g/L do herbicida.....	67
Figura 46 – Liberação do herbicida atrazina incorporado no hidrogel Pam-Acrl, usando-se a solução 10 g/L do herbicida.....	68
Figura 47 – Liberação do herbicida atrazina incorporado no hidrogel Pam-Acrl, usando-se a solução 100 g/L do herbicida.....	68
Figura 48 – Liberação do herbicida atrazina incorporado no hidrogel Forth Gel [®] , usando-se a solução 1 g/L do herbicida.....	69
Figura 49 – Liberação do herbicida atrazina incorporado no hidrogel Forth Gel [®] , usando-se a solução 10 g/L do herbicida.....	69
Figura 50 – Liberação do herbicida atrazina incorporado no hidrogel Forth Gel [®] , usando-se a solução 100 g/L do herbicida.....	70
Figura 51 – Grau de intumescimento do hidrogel Pam-Acrl ancorado com o herbicida 2,4-D, usando-se a solução Padrão 10 g/L, de acordo com as metodologias de incorporação 3 e 4.....	71

Figura 52 – Grau de intumescimento do hidrogel Pam-Acrl ancorado com o herbicida 2,4-D, usando-se a solução Padrão 100 g/L, de acordo com as metodologias de incorporação 3 e 4.....	72
Figura 53 – Grau de intumescimento do hidrogel Forth Gel [®] ancorado com o herbicida 2,4-D, usando-se a solução Padrão 10 g/L, de acordo com as metodologias de incorporação 3 e 4.....	73
Figura 54 – Grau de intumescimento do hidrogel Forth Gel [®] ancorado com o herbicida 2,4-D, usando-se a solução Padrão 100 g/L, de acordo com as metodologias de incorporação 3 e 4.....	74
Figura 55 – Grau de intumescimento do hidrogel Pam-Acrl ancorado com o herbicida metribuzim, usando as soluções padrão 10 e 100 g/L, de acordo com a metodologia de incorporação 3.....	76
Figura 56 – Grau de intumescimento do hidrogel Forth Gel [®] ancorado com o herbicida metribuzim, usando as soluções padrão 10 e 100 g/L, de acordo com a metodologia de incorporação 3.....	77
Figura 57 – Grau de intumescimento do hidrogel Pam-Acrl ancorado com o herbicida atrazina, usando as soluções padrão 10 e 100 g/L, de acordo com a metodologia de incorporação 3.....	78
Figura 58 – Grau de intumescimento do hidrogel Forth Gel [®] ancorado com o herbicida atrazina, usando as soluções padrão 10 e 100 g/L, de acordo com a metodologia de incorporação 3.....	79
Figura 59 – Espectros de infravermelho: Pam-Acrl, 2,4-D, PAHD, PAHDr3-100 e PAHDr4-100.....	80
Figura 60 – Espectros de infravermelho: Forth-Gel [®] , 2,4-D, FGHD, FGHDr3-100 e FGHDr4-100.....	83
Figura 61 – Espectros de infravermelho: Pam-Acrl, herbicida atrazina, PAHA, PAHAr3-10 e PAHAr3-100.....	85
Figura 62 – Espectros de infravermelho: Forth Gel [®] , herbicida atrazina, FGHA, FGHAr3-10 e FGHAr3-100.....	87
Figura 63 – Espectros de infravermelho: Pam-Acrl, herbicida metribuzim, PAHM, PAHMr3-10 e PAHMr3-100.....	88
Figura 64 – Espectros de infravermelho: Forth Gel [®] , herbicida metribuzim, FGHM, FGHMr3-10 e FGHMr3-100.....	89
Figura 65 – Micrografias obtidas por MEV do Pam-Acrl, com ampliações de 500x (a) e 3000x (b).....	91

Figura 66 – Mapas de distribuição espacial dos elementos químicos presentes no Pam-Acrl, obtidos por MEV-EDS, com ampliação de 1000x.....	92
Figura 67 – Micrografias obtidas por MEV do Forth Gel [®] , com ampliações de 500x (a) e 3000x (b).....	93
Figura 68 – Mapas de distribuição espacial dos elementos químicos presentes no Forth Gel [®] , obtidos por MEV - EDS, com ampliação de 1000x.	94
Figura 69 – Micrografias obtidas por MEV do Pam-Acrl incorporado com o 2,4-D, ampliações de 500x (a) e 3000x (b).....	96
Figura 70 – Mapas de distribuição espacial dos elementos químicos presentes no Pam-Acrl incorporado com o 2,4-D, obtidos por MEV-EDS, com ampliação de 1000x.....	97
Figura 71 – Micrografias obtidas por MEV do Pam-Acrl pós-liberação do 2,4-D, com ampliações de 500x (a) e 3000x (b).....	98
Figura 72 – Mapas de distribuição espacial dos elementos químicos presentes no Pam-Acrl pós-liberação do 2,4-D, obtidos por MEV-EDS, com ampliação de 1000x.....	99
Figura 73 – Micrografias obtidas por MEV do Forth Gel [®] incorporado com o 2,4-D, ampliações de 500x (a) e 3000x (b).....	101
Figura 74 – Mapas de distribuição espacial dos elementos químicos presentes no Forth Gel [®] incorporado com 2,4-D, obtidos por MEV - EDS, com ampliação de 1000x.....	102
Figura 75 – Micrografias obtidas por MEV do Forth Gel [®] pós-liberação do 2,4-D, com ampliações de 500x (a) e 3000x (b).....	103
Figura 76 – Mapas de distribuição espacial dos elementos químicos presentes no Forth Gel [®] pós-liberação do 2,4-D, obtidos por MEV - EDS, com ampliação de 1000x.....	104
Figura 77 – Micrografias obtidas por MEV do Pam-Acrl incorporado com o atrazina, ampliações de 500x (a) e 3000x (b).	105
Figura 78 – Mapas de distribuição espacial dos elementos químicos presentes no Pam-Acrl incorporado com o atrazina, obtidos por MEV - EDS, com ampliação de 1000x.....	106
Figura 79 – Micrografias obtidas por MEV do Pam-Acrl pós-liberação do atrazina, com ampliações de 500x (a) e 3000x (b).....	108
Figura 80 – Mapas de distribuição espacial dos elementos químicos presentes no Pam-Acrl pós-liberação do atrazina, obtidos por MEV - EDS, com ampliação de 1000x.....	109

Figura 81 – Micrografias obtidas por MEV do Forth Gel [®] incorporado com o atrazina, ampliações de 500x (a) e 3000x (b).....	110
Figura 82 – Mapas de distribuição espacial dos elementos químicos presentes no Forth Gel [®] incorporado com o atrazina, obtidos por MEV - EDS, com ampliação de 1000x.....	111
Figura 83 – Micrografias obtidas por MEV do Forth Gel [®] pós-liberação do atrazina, com ampliações de 500x (a) e 3000x (b).....	112
Figura 84 – Micrografias obtidas por MEV do Pam-Acrl incorporado com o metribuzim, ampliações de 500x (a) e 3000x (b).....	114
Figura 85 – Mapas de distribuição espacial dos elementos químicos presentes no Pam-Acrl incorporado com o metribuzim, obtidos por MEV - EDS, com ampliação de 1000x.....	115
Figura 86 – Micrografias obtidas por MEV do Pam-Acrl pós-liberação do metribuzim, com ampliações de 500x (a) e 3000x (b).....	116
Figura 87 – Mapas de distribuição espacial dos elementos químicos presentes no Pam-Acrl pós-liberação do metribuzim, obtidos por MEV - EDS, com ampliação de 1000x.....	117
Figura 88 – Micrografias obtidas por MEV do Forth Gel [®] incorporado com o metribuzim, ampliações de 500x (a) e 3000x (b).....	118
Figura 89 – Mapas de distribuição espacial dos elementos químicos presentes no Forth Gel [®] incorporado com o metribuzim, obtidos por MEV - EDS, com ampliação de 1000x.....	119
Figura 90 – Micrografias obtidas por MEV do Forth Gel [®] pós-liberação do metribuzim, com ampliações de 500x (a) e 3000x (b).....	120
Figura 91 – Mapas de distribuição espacial dos elementos químicos presentes no Forth Gel [®] pós-liberação do metribuzim, obtidos por MEV - EDS, com ampliação de 1000x.....	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Dados do estudo de incorporação do 2,4-D em 100 mg do hidrogel Pam-Acrl, usando as metodologias 1 e 2.....	45
Tabela 2 –	Dados do estudo de incorporação do 2,4-D em 100 mg de hidrogel, usando as metodologias 3 e 4.....	46
Tabela 3 –	Comparação entre as massas de 2,4-D incorporadas por intermédio das diferentes metodologia.....	47
Tabela 4 –	Dados do estudo de liberação do 2,4-D, referente a massa equivalente a 20 mg do hidrogel seco.....	48
Tabela 5 –	Dados referentes ao estudo de liberação do 2,4-D em água, incorporado a partir das metodologias 3 e 4.....	51
Tabela 6 –	Quantidade teórica em gramas de herbicida que 100 mg de hidrogel absorve.....	60
Tabela 7 –	Dados do estudo de incorporação do herbicida metribuzim em 100 mg de cada hidrogel (Pam-Acrl e Forth Gel [®]).....	61
Tabela 8 –	Dados do estudo de incorporação do herbicida atrazina em 100 mg de cada hidrogel (Pam-Acrl e Forth Gel [®]).....	66
Tabela 9 –	Grau de intumescimento máximo do Pam-Acrl e Forth Gel [®] puros e incorporados com o herbicida 2,4-D.....	75
Tabela 10 –	Atribuições de bandas do 2,4-D, Pam-Acrl, PAHD, PAHDr3-100 e PAHDr4-100.....	82
Tabela 11 –	Atribuições de bandas do 2,4-D, Forth-Gel [®] , FGHD, FGHDr3-100 e FGHDr4-100.....	84
Tabela 12 –	Resumo dos valores de liberação máxima dos herbicidas 2,4-D, metribuzim e atrazina incorporados nas matriz poliméricas dos hidrogéis Pam-Acrl e Forth Gel [®]	123

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	19
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1	Hidrogéis Superabsorventes	21
2.2	Intumescimento do hidrogel.....	22
2.3	Síntese de hidrogéis superabsorventes.....	23
2.4	Insumos Agrícolas.....	24
2.4.1	<i>Ácido diclorofenoxiacético (2,4-D)</i>	25
2.4.2	<i>4-amino-6-tert-butyl-4,5-dihydro-3-methylthio-1,2,4-triazin-5-one (METRIBUZIM)</i>	27
2.4.3	<i>6-chloro-N²-ethyl-N⁴-isopropyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine (ATRAZINA)</i>	28
2.5	Aplicação de hidrogéis como carreadores de insumos agrícolas.....	29
3.	OBJETIVOS.....	32
3.1	Objetivo geral.....	32
3.2	Objetivos específicos.....	32
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.1	Materiais.....	33
4.2	Síntese do hidrogel Pam-Acrl.....	33
4.3	Hidrogel comercial Forth Gel [®]	34
4.4	Metodologias de incorporações dos herbicidas na matriz dos hidrogéis... ..	35
4.5	Cronograma do experimento.....	36
4.6	Estudo de liberação de herbicidas ancorados na matriz dos hidrogéis.....	37
4.7	Estudo de intumescimento dos hidrogéis ancorados com herbicidas.....	38
4.8	Técnicas de caracterização.....	38
4.8.1	<i>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)</i>	38
4.8.2	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)</i>	39
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
5.1	Características do Pam-Acrl.....	40
5.2	Curva de calibração.....	40
5.2.1	<i>Curva de calibração do herbicida 2,4-D</i>	40

5.2.2	<i>Curva de calibração do herbicida metribuzim</i>	42
5.2.3	<i>Curva de calibração do herbicida atrazina</i>	43
5.3	Incorporação do herbicida 2,4-D na matriz dos hidrogéis superabsorventes	45
5.4	Comparando as diferentes metodologias	48
5.5	Efeito da concentração inicial do 2,4-D sobre a sua liberação em água	50
5.6	Incorporação do herbicida metribuzim na matriz dos hidrogéis superabsorventes	60
5.7	Estudo da liberação em água do herbicida metribuzim	62
5.8	Incorporação do herbicida atrazina na matriz dos hidrogéis superabsorventes	66
5.9	Estudo da liberação em água do herbicida atrazina	67
5.10	Estudo de intumescimento dos hidrogéis	70
5.10.1	<i>Estudo de intumescimento dos hidrogéis ancorados com o herbicida 2,4-D</i>	71
5.10.2	<i>Estudo de intumescimento dos hidrogéis ancorados com o herbicida metribuzim</i>	75
5.10.3	<i>Estudo de intumescimento dos hidrogéis ancorados com o herbicida atrazina</i>	77
5.11	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)	80
5.12	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS)	90
6	SUMÁRIO DE RESULTADOS	122
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	124
	REFERÊNCIAS	125

1. INTRODUÇÃO

A agricultura desempenha um importante papel econômico no Brasil. Em 2014, o PIB do Brasil alcançou 5,52126 trilhões de reais, sendo 23,3% deste recurso proveniente do agronegócio, no qual 67,9% procede da agricultura. Neste ano, obteve-se safras recordes de cereais, fibras e oleaginosas com produção de 193,4 milhões de toneladas, destacando-se as safras de soja (86,1 milhões de toneladas) e de milho (79,9 milhões de toneladas) (MINISTÉRIO DA FAZENDA, 2015).

O Brasil tem uma agricultura comercial de referência mundial, sendo um dos poucos países que tem a oportunidade de obter de duas a três safras por ano, devido as suas condições climáticas tropicais favoráveis. Ganhando cada vez mais espaço na exportação de soja, milho, café, cana de açúcar e outros cereais, na qual sua produção se torna cada vez mais intensiva, torna-se essencial o uso de pesticidas e fertilizantes como forma de obter maior quantidade de produtos derivados da agricultura (AOUADA, 2009).

Faz-se necessário proteger a plantação contra organismos nocivos (insetos, ácaros, fungos, infestantes), uma vez que as perdas antes e depois da colheita, se estimam entre 45 e 48 %. Para isso, os agricultores recorrem a métodos genéticos, físicos, químicos, culturais e biológicos, embora os métodos químicos ainda sejam os mais utilizados (VILARINHO, 2011). Estudos indicam que o uso de agroquímicos reduz gastos na agricultura, por exemplo reduz gastos de US\$ 20 bilhões anuais na economia norte-americana (TORRES, 2007).

O uso de agroquímicos é necessário para cumprir a grande demanda agrícola, porém a superdosagem de pesticidas e fertilizantes, e os danos causados por essas substâncias, algumas tóxicas, mutagênicas e cancerígenas, causa preocupação. Pesquisas mostram que somente cerca de 0,1% atinge o alvo específico, enquanto os restantes 99,9% da aplicação têm potencial para se mover em diferentes compartimentos ambientais, tais como: o solo e reservatórios aquáticos (UETA *et al*, 2008 apud, MAGALHÃES, 2009).

Apesar dos benefícios conseguidos com o uso desses materiais, resíduos de agrotóxicos foram encontrados em vários alimentos, em pesquisas realizadas pela ANVISA (2013). Assim sendo, com o crescente uso de agrotóxicos nas plantações, deve ocorrer também um aumento na responsabilidade dos resíduos gerados por essas substâncias nos alimentos, a segurança alimentar e nutricional se torna um compromisso com a sociedade. Essas substâncias além de afetarem a segurança alimentar, são os principais contaminantes dos recursos hídricos.

Os recursos hídricos “agem como integradores dos processos biogeoquímicos de qualquer região. Sendo assim, quando pesticidas são aplicados, particularmente na

agricultura, os recursos hídricos superficiais e subterrâneos, são os principais destinos dos pesticidas” (RIBEIRO, 2007). Esses agrotóxicos têm se tornado 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.

Entretanto, o problema não é o uso de agrotóxicos e fertilizantes nas lavouras, o ponto primordial e agravante é a quantidade e a forma como esses agentes químicos estão sendo aplicados na agricultura. Como possibilidade para minimizar a superdosagem de pesticidas e fertilizantes e, assim, diminuir os danos ambientais, estudos com hidrogéis superabsorventes desempenhando a função de carreadores de agroquímicos estão ganhando cada vez mais espaço no meio científico (SHENG *et al*, 2015; EL-MOHDY *et al*, 2011; OLIVEIRA, 2015; IŞIKLAN *et al*, 2007).

Hidrogéis superabsorventes de poliacrilamida e/ou poliacrilato já são aplicados na agricultura, como condicionadores de solo. Estudos mostram que esses materiais podem melhorar as propriedades do solo para o cultivo, principalmente em regiões áridas, visto que eles armazenam uma grande quantidade de água, diminuindo a frequência de irrigação das plantas e melhorando a retenção de água do solo (SHI *et al*, 2010). A adição de hidrogéis no solo reduz as perdas de nutrientes por percolação e lixiviação, melhorando a aeração e a drenagem do solo, acelerando o desenvolvimento do sistema radicular e da parte aérea das plantas (VLACH, 1991 apud, AZEVEDO, 2002).

Estes hidrogéis são estruturalmente constituídos por uma ou mais redes poliméricas tridimensionalmente estruturadas, formadas por cadeias macromoleculares interligadas por ligações covalentes (reticulações). Devido a essas características, os hidrogéis apresentam alta hidrofiliabilidade e insolubilidade. A hidrofiliabilidade dos hidrogéis pode ser controlada pela natureza dos grupamentos presentes em suas cadeias, tais como: -OH, -COOH, -CONH₂, -NH₂, -SO₃H e grupos aniônicos. A insolubilidade é afetada diretamente pelo grau de reticulações das cadeias formadoras dos hidrogéis (AOUADA, 2009).

A aplicação de hidrogéis superabsorventes como carreadores de insumos agrícolas, buscando a liberação controlada desses materiais, pode ser uma tecnologia eficiente para diminuir a poluição ambiental, causada por agroquímicos. Os sistemas de liberação controlada são usados para manter constante a concentração da espécie ativa no solo e evitar a perda por lixiviação (BAJPAI e GIRI, 2003). Um sistema de liberação controlada por meio de uma matriz polimérica apresenta, dentre outras vantagens, o fato de se utilizar uma quantidade muito menor do agente ativo (WANG *et al*, 2007; IŞIKLAN, 2007).

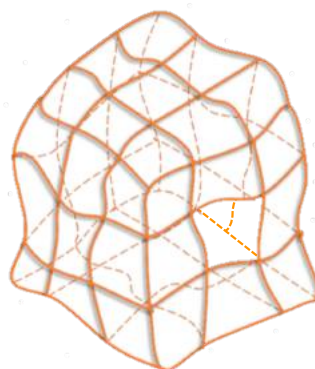
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Hidrogéis Superabsorventes

Os hidrogéis podem ser definidos como estruturas tridimensionais formadas a partir de macromoléculas ou polímeros hidrofílicos entrecruzados para manter sua estrutura e permitir absorção de grandes quantidades de água sem sofrer a dissolução. Os entrecruzamentos obtidos via reações químicas formam-se ligações químicas covalentes entre as cadeias macromoleculares, geralmente através de um agente reticulante, levando a formação de uma rede polimérica (SABADINI, 2015).

A presença dos pontos de entrecruzamento na cadeia polimérica altera as propriedades físicas e químicas do polímeros, bem como sua capacidade de absorção de água. Os pontos onde ocorre o entrecruzamento entre duas cadeias é rígido, o que significa que não possui elasticidade nem absorve água. Assim, a densidade de reticulação é fator importante na determinação das propriedades dos géis, já que a quantidade de agente reticulador afeta a densidade do hidrogel (DANTAS, 2011). A Figura 1 expõe a representação de uma cadeia polimérica reticulada.

Figura 1 - Ilustração de uma cadeia polimérica reticulada.



Fonte: DANTAS, 2011.

Polímeros reticulados e com um elevado grau de intumescimento em água ou em solução aquosa podem ser preparados a partir de macromoléculas com elevado teor hidrofílico e flexibilidade, freqüentemente em combinação com cadeia de polieletrólito natural. As mais promissoras tendências na pesquisa são as associações com poliacrilamida contendo certa quantidade de grupos ionizáveis na forma de unidades de ácido acrílico, bem como com redes baseados em poli (ácido acrílico), poli (ácidos metacrílicos) ou seus álcalis (MAGALHÃES, 2009).

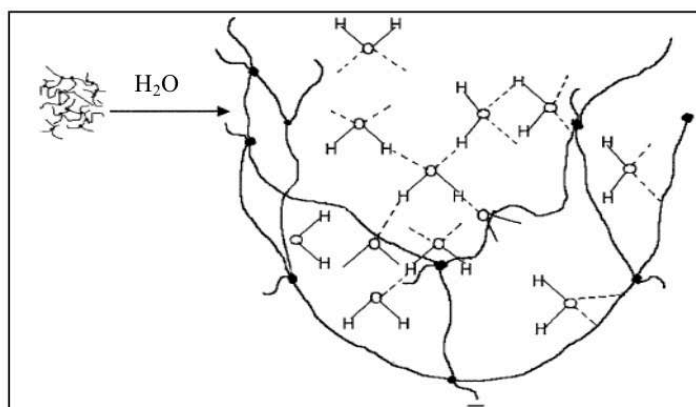
2.2 Intumescimento do hidrogel

A característica principal de um hidrogel é sua capacidade de absorver e reter líquidos aquosos no interior de sua matriz. A quantidade de água/solução absorvida é determinada pelo grau de intumescimento máximo, W_{eq} (g de água - g de gel) / (g de gel), que é definido como a razão da massa do hidrogel intumescido, em equilíbrio, e a massa do hidrogel seco.

A capacidade de retenção da solução aquosa na cadeia polimérica está diretamente relacionada com a elasticidade da rede, a presença de grupos funcionais hidrofílicos na rede, tais como: -OH, -COOH, -CONH₂, -SO₃H e grupos aniônicos, o grau de reticulação e o nível de porosidade do material (DORKOOSH *et al*, 2000).

A Figura 2 apresenta como ocorre o processo de intumescimento em uma rede polimérica hidrofílica, mostrando as interações entre as moléculas de água, através de ligações de hidrogênio, com os grupos hidrofílicos fixos na rede.

Figura 2 - Intumescimento da rede polimérica de um hidrogel hidrofílico.



Fonte: RUDZINSKI *et al* (2002).

O fenômeno de intumescimento é controlado basicamente por três forças: 1) a variação de entropia pela mistura polímero-solvente; 2) a variação de entropia conformacional causada pela redução no número de conformações da cadeia em consequência do seu relaxamento e 3) a entalpia da mistura do solvente e polímero (FLORY, 1953).

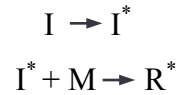
A velocidade e o grau de intumescimento dos hidrogéis são fortemente influenciados por fatores físico-químicos e fatores externos. Os fatores físico-químicos são: presença de grupos hidrofílicos, baixa densidade de reticulação e flexibilidade da cadeia do polímero, estes favoráveis ao processo de intumescimento (RUDZINSKI *et al*, 2002). Entretanto, os fatores externos que podem influenciar negativamente no processo de intumescimento são:

mudanças de pH, força iônica, temperatura e composição da solução (BAJPAI e SINGH, 2006).

2.3 Síntese de hidrogéis superabsorventes

A polimerização para obtenção dos hidrogéis superabsorvente dar-se pelo método de polimerização em solução, em meio aquoso, utilizando-se monômeros vinílicos, via radical livre. Este método de polimerização é um dos mais usados industrialmente, pois o mecanismo de polimerização sugere que a iniciação é instantânea (ROCHA, SOARES e COUTINHO, 2007). A polimerização em cadeia, ocorre em três etapas:

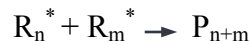
- Iniciação: Ocorre a decomposição do iniciador que atuará na quebra de ligações duplas dos monômeros vinílicos e, conseqüentemente, a geração de centro ativo (radicais);



- Propagação: O radical ataca outro monômero e sucede a transferência do centro ativo, que se propaga por adições sucessivas de pequenas moléculas;



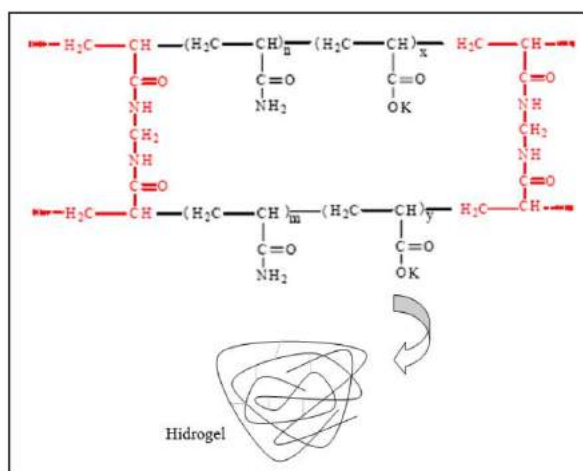
- Terminação: O centro ativo desaparece, por consequência do encontro de duas cadeias ou agente limitante.



Dentre os superabsorventes aplicados na agricultura, os hidrogéis à base de poliacrilamidas ou copolímeros de acrilato-acrilamida são os mais utilizados, visto permanecerem ativos por um longo tempo (WANG e XIE, 2009 apud, BEZERRA, 2015).

A Figura 3 apresenta uma representação da organização estrutural do hidrogel à base de acrilamida e acrilato de potássio, utilizando N,N'-metilenobisacrilamida (MBA) como agente reticulante.

Figura 3 - Representação da matriz polimérica à base de acrilamida e acrilato de potássio reticulado com MBA.



Fonte: KULICKE e NOTTELMANN (1989).

As reações de reticulação são feitas introduzindo um ou mais monômeros multifuncionais (agente reticulante) durante o crescimento das cadeias poliméricas ou entre duas ou mais cadeias poliméricas já sintetizadas anteriormente.

2.4 Insumos Agrícolas

O aumento da produtividade agrícola brasileira nas últimas décadas deve-se, em grande parte, à introdução de tecnologias e insumos, destacando-se entre estes os agroquímicos. Ressalte-se que, no período compreendido entre 1987 e 2002 a produção da safra de grãos cresceu 61,5% (100,5 milhões de toneladas na safra 2001/2002), enquanto a área plantada cresceu apenas 5,2%, passando de 37,3 milhões para 39,3 milhões de hectares (VELASCO e CAPANEMA, 2006). No ranking mundial de exportação, o Brasil se destaca como o maior produtor de café, cana, açúcar, álcool e sucos de frutas. É o segundo maior produtor de soja, milho, carne e frango. O bom desempenho do país nesse campo é atribuído, em grande parte, ao desenvolvimento científico-tecnológico e à utilização de técnicas modernas na atividade rural (CRAVEIRO *et al*, 2006; EXPORT NEWS, 2015).

A agricultura atual é caracterizada pelo uso de novas técnicas e equipamentos, elevação do número de pesquisas agronômicas e o uso de uma diversidade de insumos, como agrotóxicos e fertilizantes. Os diferentes insumos agrícolas, são utilizados com o objetivo de garantir a nutrição e a proteção das plantas, para obter grande produtividade da lavoura e produto final de boa qualidade, sem desperdício.

Os agrotóxicos, também denominados de pesticidas ou praguicidas, são responsáveis pelo comércio de bilhões de dólares em todo o mundo (MOREIRA *et al*, 2002). O mercado

mundial de agroquímicos movimentou em 2009 US\$ 30 bilhões e o de fertilizantes US\$ 50 bilhões. O Brasil é o quinto maior consumidor de pesticida e movimenta US\$ 2,5 bilhões. Os herbicidas representam a maior parcela, tanto em âmbito mundial, como no Brasil (UETA *et al.*, 2008 apud, MAGALHÃES, 2009).

O termo pesticida é usado para qualquer substância ou mistura que tem por finalidade prevenir, destruir, repelir ou mitigar qualquer peste (AGÊNCIA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL DOS ESTADOS UNIDOS apud, VELASCO e CAPANEMA, 2006), no qual entende-se por "peste" qualquer animal, planta ou microrganismo que prolifere e viva em ambientes onde não é desejado pelo homem, atacando negativamente a plantação (VILARINHO, 2011). Os pesticidas são subdivididos de acordo com sua área de defesa onde, as três maiores classificações são: Herbicidas (usado no tratamento de ervas daninhas), Fungicidas (mata fungos que atacam as plantações) e Inseticidas (usado no combate a insetos invasores).

Os herbicidas constituem a classe mais importante no controle de pragas existentes nas lavouras, em virtude do grande aparecimento de ervas daninhas indesejáveis, que crescem, desenvolvem e se reproduzem concomitantemente com as plantas cultivadas, competindo com as mesmas por água, nutrientes, luz e espaço para se desenvolver. O desenvolvimento desse tipo de praga acaba se tornando um sério problema ambiental, econômico e social, uma vez que reduz a produtividade das lavouras, aumentando seu custo de produção. Estima-se que, a nível global, a ação das plantas daninhas ocasiona uma redução na produção das culturas na ordem de 10-15 %, podendo chegar a 90 % em casos extremos (HIRSCH, 2011).

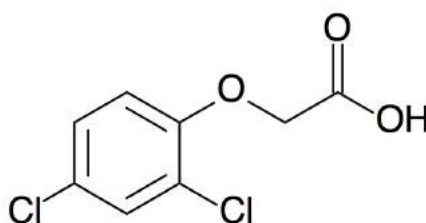
2.4.1 Ácido diclorofenoxiacético (2,4-D)

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) é um dos herbicidas mais comuns e antigos, inserido no mercado no ano de 1940. Sua formulação é amplamente usada no controle de invasoras dicotiledôneas (ervas daninhas de folhas largas), apresentando grande valor funcional e alta seletividade, sem agredir o crescimento das plantas de folhas finas (ESTRELLA *et al.*, 1993 apud, ALVES e OLIVEIRA, 2014). É utilizado em plantações de café, arroz, milho, soja, pastagem e especialmente em cana-de-açúcar, para matar ervas daninhas em controle pré-emergente (aplicado antes do plantio), mas principalmente no pós-emergente (aplicado após a germinação) de plantas infestantes.

Este herbicida é de grande consumo, devido ao seu baixo custo e alta eficiência. Anualmente são comercializados cerca de 120 milhões de litros do produto no mundo, dos quais 20 milhões são aplicados no Brasil (PERFIL TÉCNICO 2,4-D, 2016).

O 2,4-D é um sólido branco com ponto de fusão de 140,5 °C, com leve odor fenólico, pKa de 2,6 e solubilidade de 620 mg/L a 25 °C em água (TORRES, 2007). A fórmula molecular do ácido 2,4-D é representada por C₈H₆Cl₂O₃ (M.M. = 221,0 g/mol), constituindo um herbicida hormonal seletivo membro da família dos herbicidas clorofenoxiacéticos (NUFARM, 2016). A Figura 4 mostra a estrutura do herbicida 2,4-D.

Figura 4 - Estrutura química do ácido 2,4-D.



Fonte: Wikipédia.

A atividade biológica do herbicida na erva daninha ocorre de acordo com a absorção, o metabolismo e a sensibilidade da planta ao princípio ativo, que é altamente seletivo. Quando o 2,4-D penetra na planta (através da raiz), atinge o organelo (estruturas citoplasmáticas que exercem todas as funções celulares), onde irá atuar. Este produto interfere na ação da enzima RNA-polimerase, nas sínteses de ácidos nucleicos e proteínas. Induz intensa proliferação celular em tecidos, causa epinastia das folhas e caule, além da interrupção do floema, impedindo o movimento dos fotoassimilados das folhas para o sistema radicular, destruindo o sistema radicular e matando a erva daninha, em poucos dias ou semanas (FERREIRA *et al*, 2005 apud, GONÇALVES *et al*, 2011).

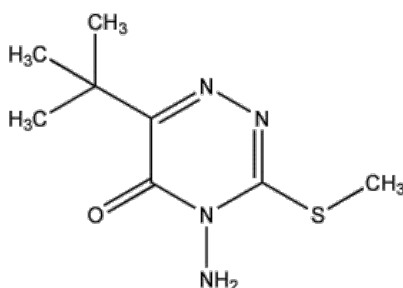
O ácido 2,4-D pertence a classe toxicológica I, representado pelo rótulo vermelho, contendo substâncias consideradas tóxicas para o ser humano e perigoso ao meio-ambiente, nível III (NUFARM, 2016). A Agência Internacional para Pesquisa em Câncer, IARC, classifica o 2,4-D como possível carcinogênico para humanos, causando problemas no cérebro, rins, fígado, coração, baço e pâncrea (AMARANTE JUNIOR, SANTOS e BRITO, 2002).

2.4.2 4-amino-6-tert-butyl-4,5-dihydro-3-methylthio-1,2,4-triazin-5-one (METRIBUZIM)

Os primeiros compostos precedentes do metribuzim foram patenteados em 1966 na Alemanha e registrado/aplicado nos Estados Unidos como herbicida seletivo em 1973. O pesticida metribuzim é um herbicida altamente seletivo no controle das plantas invasoras, das classes monocotiledôneas (espécies de gramíneas, tais como, capins, gramas e relvas) e dicotiledôneas (categoria das ervas daninhas de folhas largas), de ação sistêmica, aplicado em procedimentos pré ou pós-emergente inicial, cadastrado para uso nas culturas de batata, café, cana-de-açúcar, mandioca, trigo, tomate e soja (BAYER S/A., 2017).

A fórmula química do composto metribuzim é $C_8H_{14}N_4OS$, cuja massa molar é de 214,29 g/mol, pertencente ao grupo químico das triazinona. Apresenta-se como um sólido cristalino branco, com as seguintes características químicas: ponto de fusão 125 °C, pKa de 0,99 e solubilidade em água de 1165 mg/L a 20 °C, também é bastante solúvel em solventes apolares como, o n-heptano, xileno, acetato de etila e acetona (UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE, 2017). A Figura 5 apresenta a estrutura química do herbicida metribuzim.

Figura 5 - Estrutura química do herbicida metribuzim.



Fonte: PAN Pesticides Database - Chemicals

A absorção do herbicida nas plantas invasoras ocorre preferencialmente pelo sistema radicular das plantas infestantes, onde é transportado pelo xilema¹ até as folhas e caules, interferindo portanto, no processo da fotossíntese e conseqüentemente, resultando na morte das ervas daninhas (UNITED PHOSPHORUS DO BRASIL LTDA, 2017).

O herbicida metribuzim está inserido na classe toxicológica II, nomeado como muito perigoso ao ser humano e meio ambiente, denotado com o rótulo amarelo. Estudos realizados com ratos, relatam graves conseqüências, ocasionadas pela exposição dos animais ao agrotóxico, tais como: redução significativa no ganho de peso corporal, aumento do peso do

¹ Tecido vascular vegetal formado por elementos condutores de água, células de parênquima e fibras.

fígado e da tireoide, além de alterações histopatológicas no fígado, glândulas adrenais e tireóideas, e também acúmulo da substância no plasma, músculo, gordura e fígado (BLEEKE et al, 1985; MERZOUK *et al*, 2013).

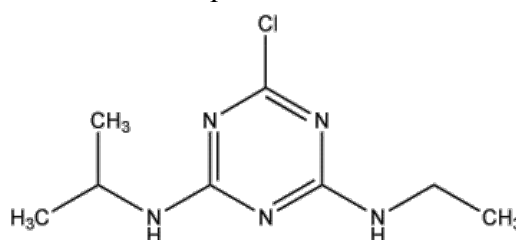
2.4.3 6-chloro-N²-ethyl-N⁴-isopropyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine (ATRAZINA)

A atrazina foi inserida no mercado em 1955 e está incluída na classe dos herbicidas seletivos, recomendados para controle de ervas daninhas pré-emergente (aplicado antes do plantio) e pós-emergente (aplicado após a germinação), na fase precoce e inicial, em culturas de milho e cana-de-açúcar. Esse pesticida tem ação específica sobre plantas invasoras de folhas largas, destacando-se dentre elas, algumas espécies de difícil controle no processo pré-emergente (SIPCAM NICHINO BRASIL S.A., 2017).

Estima-se que são investidos aproximadamente cerca de 76,4 milhões de libras anualmente e consumido em média 70000 a 90000 toneladas de atrazina no mundo (STAYNER *et al*, 2017).

A atrazina pertence ao grupo das triazinas (herbicidas químicos similares) e é considerado uma base fraca com características polares. É um sólido cristalino branco de fórmula C₈H₁₄ClN₅ e massa molar de 215,69 g/mol, com ponto de fusão na ordem de 175-177 °C e pKa 1,7. Apresenta solubilidade em água de 33 mol/L a 25 °C, e é solúvel em alguns solventes orgânicos como éter, acetona, benzeno, clorofórmio, etanol e acetato de etila (REZENDE, 1999). A Figura 6 exibe a estrutura química do pesticida atrazina.

Figura 6 - Estrutura química do herbicida atrazina.



Fonte: PAN Pesticides Database - Chemicals

O mecanismo de ação do herbicida atrazina ocorre através da absorção do composto pelas raízes das plantas, após a germinação das ervas daninhas, no qual se transloca, via xilema, até as folhas, onde provoca a inibição da fotossíntese, resultando assim, na morte das plantas invasoras (SYNGENTA, 2017).

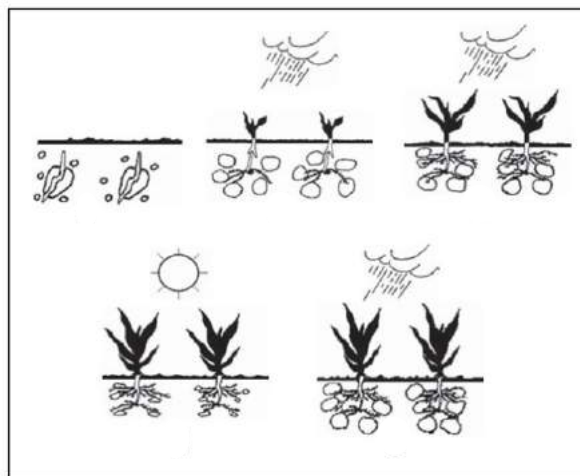
Segundo dados informados na bula, fabricante Sipcam Nichino Brasil S.A., o herbicida atrazina está inserido na classe toxicológica III para seres humanos e meio-ambiente, grau medianamente tóxico e perigoso, sendo sinalizado através do rótulo azul. Estudos indicam que o herbicida atrazina causa perturbações endócrinas, efeitos genotóxicos e mutagênicos, alterações no desempenho da natação de peixes e outros organismos aquáticos, assim como, distúrbios na síntese hormonal de ratos machos (NWANI *et al*, 2011; JIN *et al*, 2014; LIU *et al*, 2017).

2.5 Aplicação de hidrogéis como carreadores de insumos agrícolas

A região Nordeste do Brasil apresenta grande potencialidade na produção de alimentos, porém a seca ainda restringe e limita a agricultura. Assim, como uma possível solução para amenizar a falta de água, hidrogéis superabsorventes podem ser empregados como condicionadores de solo. Estes materiais poliméricos são compostos por uma rede tridimensional, que tem a capacidade de absorver grande quantidade de água. A estrutura reticulada, assegura a estabilidade do polímero em diferentes meios e ambientes (GUILHERME *et al*, 2015).

A Figura 7 mostra a aplicação de hidrogéis na agricultura, como condicionadores de solo. Condicionador de solo é definido como todo material orgânico, sintético, natural ou quimicamente modificado que, adicionado ao solo, altera favoravelmente suas propriedades físicas e estruturais (ASLAM, 1990).

Figura 7 - Esquema ilustrativo mostrando as fases de funcionamento de um hidrogel superabsorvente na região das raízes de uma planta.

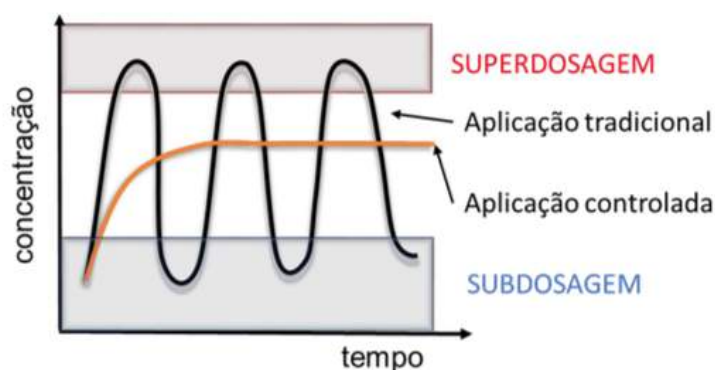


Fonte: ROSA, BORDADO e CASQUILHO (2016).

Dentre as melhorias nas propriedades do solo conseguidas com o uso de hidrogéis, pode-se destacar o aumento da capacidade de retenção de água e de nutrientes móveis; redução da frequência de irrigação, diminuindo os custos com essa atividade; aumento da permeabilidade do solo e infiltração da água, resultando num maior crescimento e melhor desempenho da planta (ABD EL-REHIM, HEGAZY e ABD EL-MOHDY, 2004).

Esses hidrogéis superabsorventes possuem, além da capacidade de armazenamento e liberação prolongada/controlada de água, a possibilidade de utilização como sistemas de liberação controlada de insumos agrícolas, de modo a manter uma concentração (de fertilizante ou pesticida) ideal por um longo período de tempo no solo (SABADINI, 2015).

Figura 8 – Ilustração do comportamento de sistemas de liberação controlada de insumos agrícolas.



Fonte: DANTAS, 2011.

Bortolin (2014) trabalhou com sistema de liberação controlada, incorporando a ureia (fertilizante) na matriz de um hidrogel à base de acrilamida e metilcelulose, o qual apresentou liberação total do fertilizante em aproximadamente 200 horas. Singh *et al* (2008) estudaram o perfil de liberação controlada de um fungicida, usando-se um hidrogel à base de acetonitrila e ácido metacrílico, no qual obteve-se uma liberação total do fungicida em 100 horas. El-mohdy *et al* (2011) avaliaram o comportamento de liberação controlada de um herbicida, incorporado na matriz de um hidrogel à base de amido e etileno glicol metacrilato, onde estudou o perfil de liberação do herbicida durante 6 horas. Dantas (2011) sintetizou um hidrogel, usando os monômeros propionato acetato de celulose e acetato de celulose, e estudou o comportamento da liberação de um herbicida, previamente incorporado na matriz do gel, durante 14 dias.

Assim, cresce o interesse em utilizar hidrogéis como carreadores de insumos agrícolas, para diminuir a superdosagens destes compostos químicos na agricultura, visto que,

grande parte dos pesticidas e fertilizantes aplicados nas culturas é desperdiçada no meio ambiente, ocasionando contaminação do solo, reservatórios hídricos e animais (YAN *et al*, 2013). Sendo assim, é importante uma aplicação consciente dos agroquímicos, objetivando reduzir os danos ambientais, sem entretanto, prejudicar sua eficiência e função.

Portanto, busca-se um veículo que transporte herbicida em sua matriz, de forma a neutralizar todas as ervas daninhas que invadam a plantação, e que após a liberação do pesticida ainda desempenhe sua função de absorver e liberar água, atuando como condicionador de solo.

Atualmente, a pulverização aérea, Figura 9 (a), ou a trator, Figura 9 (b), ainda são as formas mais utilizadas para aplicação de agrotóxico na agricultura. Nesses métodos de aplicação, o agrotóxico entra em contato com a praga, mas principalmente com o fruto. Mesmo que o alimento seja lavado, ainda se encontram resíduos destes agentes químicos na casca, fato evidenciado por pesquisas realizadas pela ANVISA. Com o uso de hidrogéis carregadores de agroquímicos, Figura 9 (c), durante o processo de cultivo, os materiais incorporados já serão aplicados no solo, como medida preventiva de pragas, com a vantagem dos herbicidas não entrarem em contato direto com o alimento.

Figura 9 - (a) Pulverização aérea; (b) Pulverização tratorizada e (c) Aplicação de hidrogéis incorporado com insumos agrícolas.



Fonte: (a) Sistema FAEP; (b) The Academico Wino; (c) Sociedade Nacional de Agricultura.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Avaliar o desempenho de hidrogéis superabsorventes à base de acrilamida e acrilato de potássio como carreadores de herbicidas, uma proposta para diminuir a superdosagem de agrotóxico na agricultura.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar hidrogel superabsorvente à base de acrilamida e acrilato de potássio (Pam-Acrl).
- Avaliar diferentes metodologias para incorporação de herbicidas (2,4-D, atrazina e metribuzim) na matriz polimérica do Pam-Acrl sintetizado e de um hidrogel disponível comercialmente, Forth Gel[®].
- Estudar o processo de liberação dos pesticidas incorporado nos hidrogéis, em água, por meio da espectroscopia no ultravioleta/visível (UV/VIS).
- Verificar qual hidrogel apresenta o melhor desempenho no processo de ancoramento e liberação dos agroquímicos.
- Caracterizar os hidrogéis antes e após a incorporação dos herbicidas, assim como, os materiais pós liberação, por intermédio das técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

A acrilamida, o acelerador da reação N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamina (TEMED), o iniciador persulfato de potássio (KPS) e o reticulante N,N'-metilenobisacrilamida (MBA) foram procedentes da empresa Sigma-Aldrich. O ácido acrílico e o hidróxido de potássio foram oriundos da Vetec. O 2,4-diclorofenoxiacético, concentração 806 g/L foi fabricado pela empresa Nufarm U46 BR. O 4-amino-6-tert-butyl-4,5-dihydro-3-methylthio-1,2,4-triazin-5-one (metribuzim), concentração 480 g/L foi procedente da Bayer S/A. O 6-chloro-N²-ethyl-N⁴-isopropyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine (atrazina), concentração 500 g/L é fornecido comercialmente pela empresa Sipcam Nichino Brasil S.A.

4.2 Síntese do hidrogel Pam-Acrlil

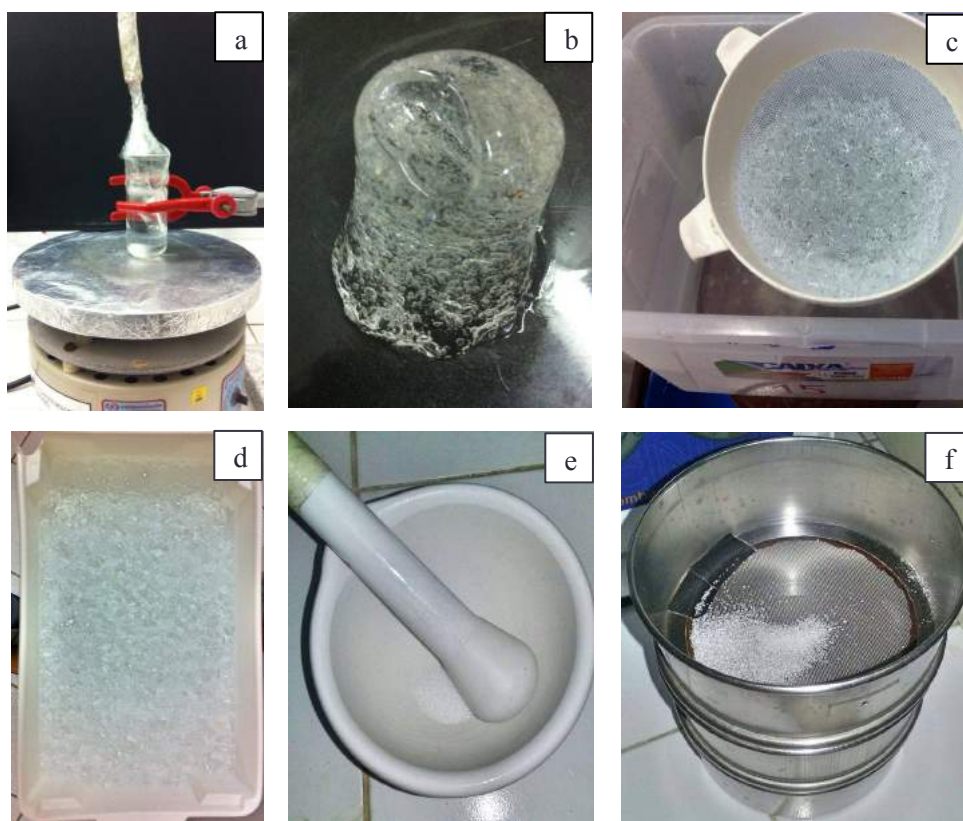
Para a síntese do copolímero à base de acrilamida e acrilato de potássio (Pam-Acrlil), utilizou-se a metodologia descrita por BEZERRA (2015). Primeiramente, em um reator de fundo redondo adicionou-se 23,2 mL de água destilada, na presença de um agitador magnético e atmosfera de gás nitrogênio. Depois de 10 minutos, acrescentou-se ao sistema 1,05 g de acrilamida, e 3,3 mL do monômero acrilato de potássio, obtido anteriormente por neutralização de ácido acrílico e hidróxido de potássio. Após 10 minutos, foi incluído no sistema reacional 16,2 mg do iniciador persulfato de potássio, dissolvido em 1 mL de água destilada. Passados mais 10 minutos, inseriu-se 9 mg do agente reticulante N,N'-metilenobisacrilamida (dissolvido em 1 mL de água destilada) e 50 µL do acelerador N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamino na concentração de 0,57 mol/L. Logo após a adição dos reagentes sólidos, seus respectivos recipiente foram lavados com 0,5 mL de água destilada e acrescentados ao sistema, para evitar perda de material, totalizando assim, um volume final de 30 mL no reator.

O sistema reacional permaneceu sob agitação magnética e atmosfera de nitrogênio até a observação da formação de um gel firme, após aproximadamente 30 minutos. O gel permaneceu em repouso por 24 horas, sendo posteriormente cortado com o auxílio de uma tesoura em pequenos pedaços (de ≈10 mm) e logo após foi iniciado o seu processo de lavagem para retirada de materiais que não reagiram e solúveis. O processo de lavagem consistiu em adicionar 8 L de água destilada em um recipiente, onde acrescentou-se o gel que ficou inicialmente imerso durante uma hora, depois a água foi trocada a cada 30 minutos até a condutividade da água de lavagem ficar abaixo de 20 µS/cm. O acompanhamento da

condutividade da água de lavagem foi realizada, através do condutivímetro CG 1800, fabricante Gehaka.

Após o processo de lavagem, o material obtido foi transferido para estufa com circulação de ar à temperatura de 70 °C, até a secagem completa. Logo em seguida, o gel foi raspado da bandeja e macerado com auxílio de um almofariz e pistilo, ambos de porcelana. Por fim, foram utilizadas três peneiras de aço inox (fabricadas por Bertel Industria Metalurgica Ltda) para separar o gel de acordo com sua granulometria (24-35 mesh; 35-48 mesh; <48 mesh). A Figura 10 expõe as etapas de síntese do Pam-Acril.

Figura 10 - Etapas da síntese do gel Pam-Acril: (a) Sistema utilizado para síntese (b) Hidrogel pós-síntese (c) Lavagem do gel (d) Gel pós-lavagem, antes da secagem em estufa (e) Maceração do gel seco (f) Separação granulométrica do gel.



Fonte: Autor

4.3 Hidrogel comercial Forth Gel[®]

O hidrogel disponível comercialmente Forth Gel[®] foi comprado no site da fábrica. De acordo com os dados do fabricante, o Forth Gel[®] é um copolímero de acrilamida e acrilato de potássio, porém não é informada a porcentagem de cada monômero.

Embora a empresa não tenha informado a proporção de cada monômero na síntese do hidrogel, dados da microanálise elementar, revelaram uma razão (acrilamida/acrilato de potássio) de 2,88.

4.4 Metodologias de incorporações dos herbicidas na matriz dos hidrogéis

Avaliaram-se diversas metodologias para a incorporação dos agroquímicos na matriz dos hidrogéis, com a finalidade de obter uma técnica mais eficiente. Diversos artigos, assim como trabalhos de dissertação e tese, descrevem incorporações, onde o hidrogel seco é colocado em uma solução do pesticida. Dessa forma, apenas uma parte desse material fica retido no hidrogel e o restante é descartado. Esse tipo de incorporação resulta em um grande desperdício de material, causando impactos ambientais. Essa metodologia também foi realizada neste trabalho com o intuito de ser utilizada para comparação com as outras metodologias que estão sendo propostas. Ela é descrita como metodologia 1. A metodologia 2 utiliza o mesmo método de incorporação, no entanto o material retirado da solução do agroquímico foi seco em estufa.

As metodologias 3 e 4 estão sendo propostas e serão estudadas de forma mais aprofundada. No processo de incorporação dos agroquímicos na matriz dos hidrogéis, avaliaram-se os parâmetros: utilização de estufa para secagem do material pós-incorporação e variação da concentração dos insumos agrícolas ancorados nos hidrogéis. O objetivo principal de se estudar o efeito da estufa no material incorporado é analisar duas possibilidades: a primeira, comercializar o hidrogel com o insumo agrícola já incorporado (material seco em estufa); e uma segunda possibilidade seria a do próprio agricultor preparar a solução (do agroquímico) e adicionar o hidrogel antes da sua aplicação, ou seja, ele mesmo incorporar o insumo agrícola no hidrogel, de acordo com sua necessidade (por isso, a importância de avaliar o hidrogel com o agroquímico incorporado, sem o uso da estufa, em um estado úmido).

A quantidade de pesticida aplicado nas lavouras varia de acordo com a cultura e praga. Assim, utilizou-se uma larga faixa de concentração do insumo agrícola a ser ancorado nos hidrogéis, de forma a abranger uma grande faixa de aplicação. Foram preparadas soluções padrão de 1 g/L, 10 g/L e 100 g/L de agroquímicos para incorporação nos hidrogéis Pam-Acrl e Forth Gel[®] com granulometria 24-35 mesh (tamanho entre 710 e 500 μ m). A seguir, serão descritas com mais detalhes, as quatro metodologias de incorporação:

- Metodologia 1: Pesou-se 100 mg do hidrogel seco e adicionou-se a uma solução de concentração conhecida do agente químico a ser incorporado, no qual o gel

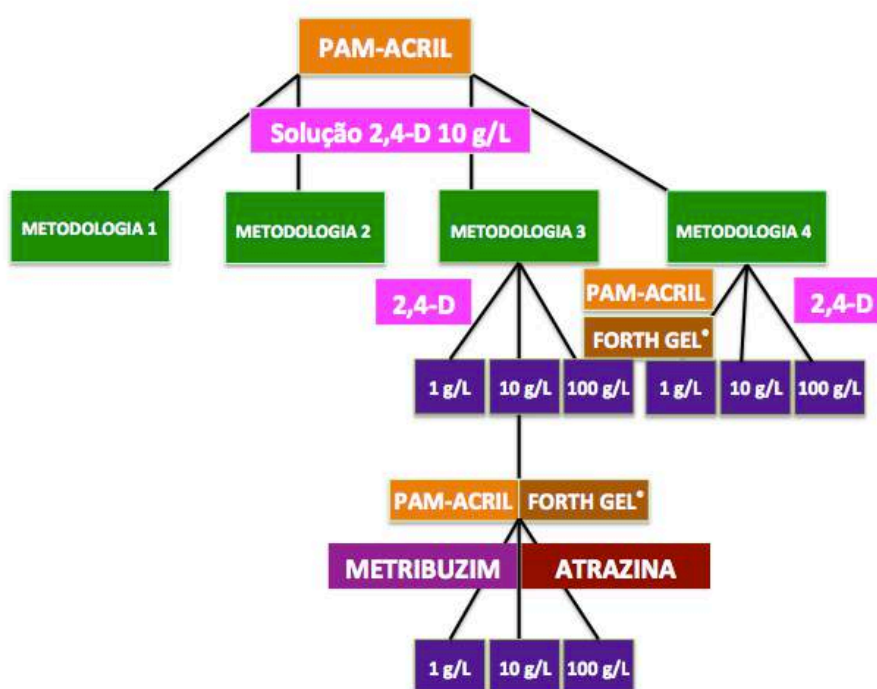
permaneceu por 24 horas imerso. Após esse período, o hidrogel intumescido e incorporado com o agente ativo foi filtrado, com o auxílio de uma peneira, e pesado sua massa final. Por fim, foi medido o volume e a concentração final da solução do herbicida usado no processo de incorporação.

- Metodologia 2: Após o processo descrito na metodologia 1, o hidrogel intumescido e incorporado com o agroquímico ficou em repouso por 2 horas e 30 minutos. Posteriormente, o material foi levado a estufa com circulação de ar a 70 °C, onde permaneceu durante 48 horas, até secagem completa. Ao término do processo, foi pesada a massa final do material.
- Metodologia 3: Pesou-se 100 mg do hidrogel seco e com o auxílio de uma micropipeta acrescentou-se gradualmente a solução padrão até atingir o intumescimento máximo do hidrogel para cada solução, logo após, foi pesada a massa final do hidrogel intumescido com o herbicida.
- Metodologia 4: Após o procedimento descrito na metodologia 3, o hidrogel intumescido com a solução do agente químico, foi deixado em repouso por 2 horas e 30 minutos e em seguida o material foi levado à estufa com circulação de ar a 70 °C, onde permaneceu por 48 horas. Em seguida, foi pesado a massa final do material.

4.5 Cronograma do experimento

O fluxograma a seguir mostra o percurso dos experimentos realizado neste trabalho.

Figura 11 – Roteiro dos experimentos



Inicialmente foi realizado o experimento usando-se as 4 metodologias de incorporação em 100 mg de hidrogel Pam-Acrl, com a solução padrão 10 g/L do herbicida 2,4-D. No qual, os melhores resultados de incorporação/liberação do herbicida 2,4-D foram verificados nas metodologias de incorporação 3 e 4. Assim, decidimos focar nas metodologias de incorporação 3 e 4, ampliando o estudo de incorporação do herbicida variando as concentrações das soluções de incorporação em 1 g/L, 10 g/L e 100 g/L e para estudo de comparação, além do hidrogel sintetizado foi usado também o hidrogel comercial Forth Gel[®]. Em seguida, os melhores resultados de incorporação/liberação observados foram na metodologia de incorporação 3. Portanto, enfatizamos a metodologia de incorporação 3 e trabalhamos com mais dois herbicidas, a saber, o metribuzim e a atrazina. Onde, usamos a faixa de concentração de incorporação 1 g/L, 10 g/L e 100 g/L e o processo de ancoramento dos herbicidas foram realizados tanto no hidrogel Pam-Acrl como no hidrogel comercial Forth Gel[®].

4.6 Estudo de liberação de herbicidas ancorados na matriz dos hidrogéis

Para o estudo de liberação do herbicida 2,4-D, utilizou-se uma massa equivalente a 20 mg do hidrogel seco (antes da adição do pesticida), no entanto, para o agrotóxico atrazina usou-se o equivalente a 1 mg e para o metribuzim a equivalência foi de 2 mg. Esse cálculo de equivalência é necessário, uma vez que os materiais que não foram para estufa tem uma massa final maior do que os materiais secos, em função da quantidade de água presente na matriz. Para determinar a quantidade de material a ser usada no estudo de liberação, mantendo assim, a proporção de herbicida incorporado na matriz do hidrogel em cada metodologia usada. Portanto, respeitando as individuais características de cada herbicida, utilizou-se uma regra de três simples, conforme mostrada abaixo,:

- 2,4-D

100 mg do hidrogel seco	→	massa final obtida (hidrogel + 2,4-D)	Equação 1
20 mg do hidrogel seco	→	X (massa utilizada)	

- Metribuzim

100 mg do hidrogel seco	→	massa final obtida (hidrogel + metribuzim)	Equação 2
2 mg do hidrogel seco	→	X (massa utilizada)	

- Atrazina

100 mg do hidrogel seco	→	massa final obtida (hidrogel + atrazina)	Equação 3
1 mg do hidrogel seco	→	X (massa utilizada)	

Os hidrogéis agregados com os herbicidas 2,4-D e metribuzim foram imersos em 100 mL de água destilada, enquanto o hidrogel incorporado com o pesticida atrazina foi inserido em 250 mL de água destilada. Logo em seguida, foram acompanhados os comportamentos de liberação do agente químico, durante as primeiras três horas, e posteriormente a cada 24 horas, até a obtenção de um possível equilíbrio em ambos os sistemas. Todos os testes foram realizados em triplicatas.

Para o estudo do perfil de liberação dos herbicidas, com o auxílio de uma micropipeta de 1000 μ L, foram retiradas alíquotas de aproximadamente 3 mL do sistema de liberação, na qual foi medida a absorbância no espectrofotômetro UV-VIS e logo após, a amostra foi devolvida ao sistema, de forma a não alterar o volume inicial. Por intermédio de uma curva de calibração dos herbicidas, os valores de absorbância foram convertidos em concentração.

4.7 Estudo de intumescimento dos hidrogéis ancorados com herbicidas

Inicialmente, foi pesado a massa do hidrogel ancorado com herbicida (conforme as metodologias de incorporação 3 e 4 para o 2,4-D, e para os pesticidas metribuzim e atrazina somente a metodologia 3) equivalente a 20 mg do hidrogel seco, em um béquer. Logo a seguir, foram adicionados 100 mL de água destilada. Após 30 minutos, o hidrogel foi filtrado, com o auxílio de uma peneira, e sua massa foi determinado, afim de se quantificar o intumescimento do gel em água. Após a pesagem, o hidrogel intumescido foi recolocado no béquer vazio e acrescentado 100 mL de água destilada, esse procedimento foi repetido, até observar-se o equilíbrio de intumescimento.

4.8 Técnicas de caracterização

4.8.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Para análise de FTIR foram estudados os espectros dos hidrogéis Pam-Acrl e Forth Gel[®] puros (antes da incorporação) assim como, os géis Pam-Acrl e Forth Gel[®] incorporados com os herbicidas 2,4-D, metribuzim e atrazina. Em adição, examinou-se os hidrogéis Pam-Acrl e Forth Gel[®] pós-liberação, afim de verificar possíveis mudanças na composição da

matriz dos hidrogéis. O procedimento foi realizado por meio de um espectrofotômetro IRTrace-100, fabricante Shimadzu. As amostras foram preparadas em partilhas de KBr (2 mg da amostra + 150 mg de KBr) e o número de onda incidente variou de 400 a 4000 cm^{-1} .

4.8.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Para análise de MEV-EDS, inicialmente pesou-se 30 mg dos hidrogéis Pam-Acrl e Forth Gel[®], granulometria 24-35 mesh. Logo após, os géis (individualmente) ficam imersos em 100 mL de água destilada, por 4 horas, à temperatura ambiente, para intumescerem até o equilíbrio. Os hidrogéis incorporados com os herbicidas 2,4-D, metribuzim e atrazina (utilizando-se a Metodologia 3), após o processo de ancoramento, passaram 4 horas em repouso. Os géis também foram analisados após a liberação do pesticida, pós-liberação, onde ficaram imersos em água no período entre 15-20 dias. Esses materiais não passaram por nenhum preparo prévio. As três amostras de cada hidrogel (puro, com herbicida incorporado e material pós-liberação) foram congeladas em nitrogênio líquido e liofilizadas. Os materiais foram fixados em fita adesiva de carbono em suporte metálico (stub) e recobertas com uma fina camada de ouro, possibilitando uma superfície eletricamente condutora. As micrografias e os mapas de distribuição espacial dos elementos foram obtidos utilizando o equipamento MEV Quanta-FEG FEI da central analítica da UFC.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Características do Pam-Acrlil

Segundo dados da análise elementar, a razão de Acrilamida/Acrilato determinada foi de 1,0, igual ao valor teórico, uma vez que na síntese do copolímero usou-se o mesmo número de mols de ambos os monômeros. De acordo com a técnica de difração de raios-X (DRX) no hidrogel Pam-Acrlil não se observa cristalinidade, uma vez que se trata de uma amostra amorfa. O hidrogel apresenta grau de intumescimento (g de água/ g de hidrogel) em torno de 700 g/g (BEZERRA, 2015).

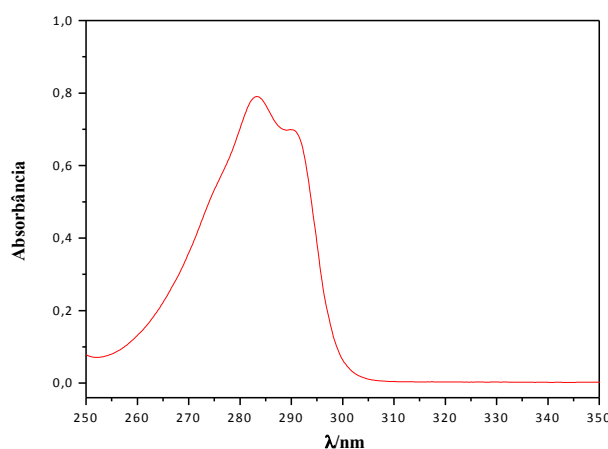
5.2 Curva de calibração

Todas as leituras de absorbâncias foram realizadas por meio de um espectrofotômetro UV-1800, fabricante Shimadzu. Na análise, utilizou-se uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm. Inicialmente, antes de verificar as absorbâncias das soluções é realizada a leitura de um “branco”, correspondente ao solvente usado (água destilada).

5.2.1 Curva de calibração do herbicida 2,4-D

O comprimento de onda utilizado para construção da curva de calibração do herbicida foi 283 nm, onde verifica-se a absorbância máxima do 2,4-D, como mostrado na Figura 12.

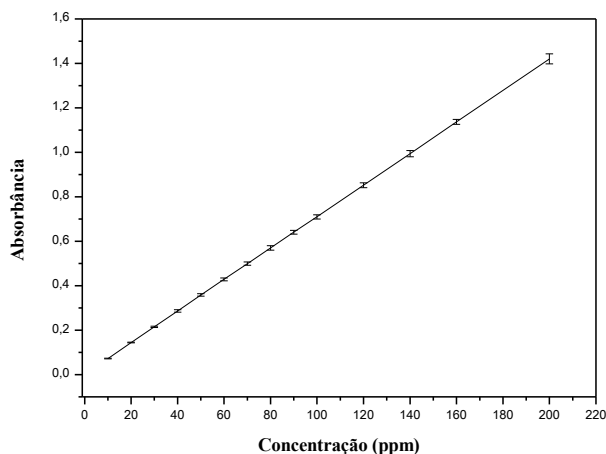
Figura 12 - Espectro de absorção da solução aquosa de 100 ppm do herbicida 2,4-D.



Foram preparadas três soluções padrão independentes, com concentração 2 g/L do pesticida 2,4-diclorofenoxyacético. Logo após, realizou-se 13 diluições de cada solução no

intervalo de 10 a 200 ppm. Por fim, a curva de calibração padrão do herbicida, Figura 13, foi construída através da média pontual dos valores de absorvância obtidos, assim como seus respectivos desvios padrão.

Figura 13 - Curva de calibração padrão do herbicida 2,4-D.

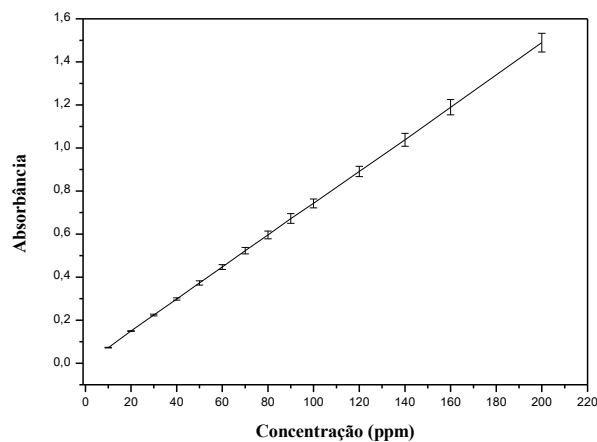


O coeficiente de correlação (R) obtido foi de 0,99999 e o coeficiente de determinação (R^2) de 0,99998. A Equação 6 foi obtida a partir da curva de calibração, onde a absorbância é representada por Y e a concentração do 2,4-D (ppm) é representada por X:

$$Y = 0,0071X + 0,00175 \quad \text{Equação 6}$$

Em adição, realizou-se uma nova curva de calibração para verificar os efeitos da matriz polimérica na absorbância das soluções, repetindo o mesmo procedimento da curva anterior, porém usando-se água, que permaneceu em contato com hidrogel por 48 horas para preparar a solução padrão e as 13 diluições no intervalo de 10 a 200 ppm. A Figura 14 mostra a curva de calibração do 2,4-D incluído o efeito de matriz na absorbância das soluções.

Figura 14 - Curva de calibração padrão do herbicida 2,4-D – efeito matriz.



A Equação 7 foi determinada com base na curva de calibração, efeito matriz, no qual a absorbância é representada por Y e a concentração do 2,4-D (ppm) é representada por X. O coeficiente de correlação (R) obtido foi 0,99992 e o coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,99985.

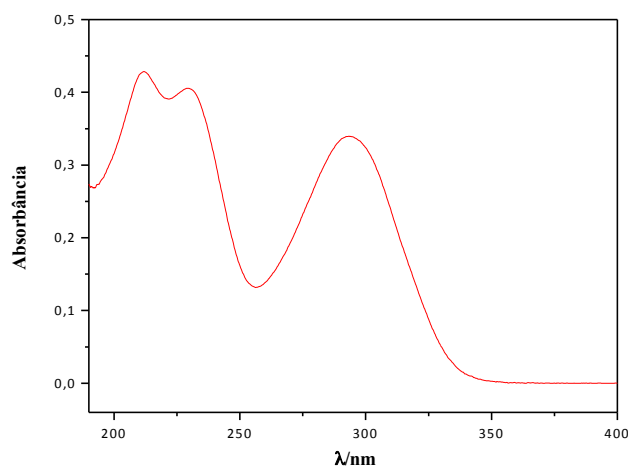
$$Y = 0,00749X + 0,000994$$

Equação 7

5.2.2 Curva de calibração do herbicida metribuzim

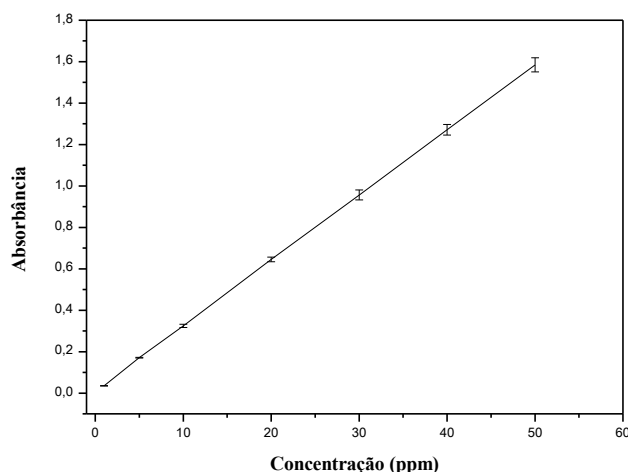
O comprimento de onda usado na preparação da curva de calibração do herbicida metribuzim foi 211 nm, no qual observa-se a absorbância máxima do pesticida, conforme mostrado na Figura 15.

Figura 15 - Espectro de absorção da solução aquosa de 13 ppm do herbicida metribuzim.



Inicialmente, preparou-se três soluções padrões de 50 ppm do herbicida metribuzim e em seguida, realizou-se 6 diluições para cada solução, a saber, 40 ppm, 30 ppm, 20 ppm, 10 ppm, 5 ppm e 1 ppm. Após a leitura das absorbâncias, foi feita uma média aritmética dos valores obtidos, assim como seus respectivos desvios padrão, como podemos observar na Figura 16.

Figura 16 - Curva de calibração padrão do herbicida metribuzim.



Por intermédio do gráfico da curva de calibração do herbicida metribuzim que relaciona Absorbância x Concentração, obtivemos a Equação 8. Nesta curva, adquirimos um coeficiente de correlação (R) de 0,99943 e um coeficiente de determinação (R^2) de 0,99887.

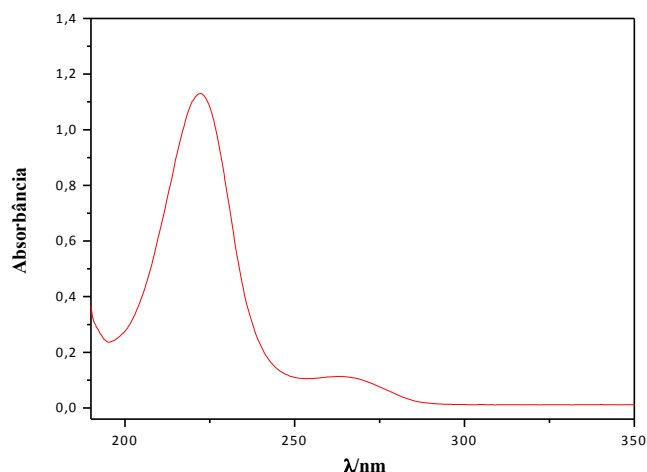
$$Y = 0,03236X + 0,00394 \quad \text{Equação 8}$$

Em virtude, da quantidade de hidrogel aplicado no estudo de liberação do herbicida metribuzim, a saber, o equivalente a 2 mg, não foi observado o efeito matriz na curva de calibração.

5.2.3 Curva de calibração do herbicida atrazina

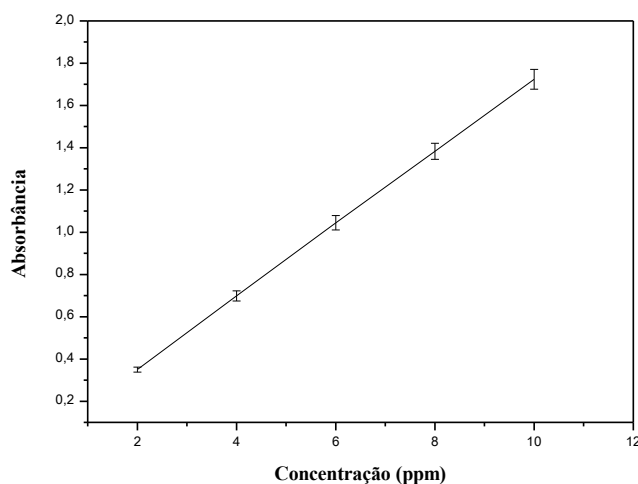
Para elaboração da curva de calibração do pesticida atrazina utilizou-se o comprimento de onda 222 nm, em que a absorbância é máxima nesse ponto, como indicado na Figura 17.

Figura 17 - Espectro de absorção da solução aquosa de 7 ppm do herbicida atrazina.



Primeiramente, preparou-se três soluções padrão de 50 ppm do herbicida atrazina e posteriormente, realizou-se diluições, obtendo-se soluções de 10, 8, 6, 4 e 2 ppm. Logo após, realizou-se a média aritmética dos valores de absorbância adquiridos na leitura da análise de cada solução e seus respectivos desvios padrão, elaborando assim, o gráfico exposto na Figura 18.

Figura 18 - Curva de calibração padrão do herbicida atrazina.



A Equação 9 foi determinada através do gráfico da curva de calibração do herbicida atrazina, no qual relaciona Absorbância x Concentração. Neste gráfico obtemos um coeficiente de correlação (R) de 0,99997 e um coeficiente de determinação (R^2) de 0,99995.

$$Y = 0,17233X + 0,00608$$

Equação 9

Um vez que, a quantidade de hidrogel aplicado no estudo de liberação do herbicida atrazina é muito pequeno, ou seja, o equivalente a 1 mg, não foi verificada alteração na absorvância causada pelo efeito matriz.

5.3 Incorporação do herbicida 2,4-D na matriz dos hidrogéis superabsorventes

A Tabela 1 resume o estudo realizado com as metodologias de incorporação 1 e 2 na matriz polimérica do hidrogel Pam-Acrl, onde expõe as concentrações iniciais (teórica e real) e final da solução do herbicida 2,4-D usada na incorporação, o volume da solução inicial e final, a massa final obtida (100 mg hidrogel + 2,4-D + água, sendo este último ponto, apenas para a metodologia 1) e a massa de 2,4-D incorporada (M. de 2,4-D inc.). Foi observado que no experimento utilizando a metodologia 1, após o período de 24 horas de imersão do hidrogel dentro da solução 10 g/L do herbicida 2,4-D o volume da solução diminuiu de 100 mL para 88 mL, com base na concentração final do herbicida e no volume final da solução foi possível calcular a massa que não foi incorporada, no caso 961,7 mg. A diferença entre a massa inicial (1,051 g) e final da solução, permite calcular a massa incorporada de 89,3 mg (Tabela 1). A determinação da massa incorporada na metodologia 2, foi feita subtraindo da massa final os 100 mg de hidrogel inicial.

Tabela 1 - Dados do estudo de incorporação do 2,4-D em 100 mg do hidrogel Pam-Acrl, usando as metodologias 1 e 2.

	Metodologia 1	Metodologia 2
Gel	Pam-Acrl	
Concentração teórica	10 g/L	
Conc. inicial real	10,51 g/L	10,76 g/L
Conc. final	10,93 g/L	11,29 g/L
Volume da sol. inicial	100 mL	100 mL
Volume da sol. final	88 mL	88 mL
Massa final	11,68 g	185,00 mg
M. de 2,4-D inc.	89,3 mg	85,0 mg

Fonte: Autor

A Tabela 2 resume o estudo realizado com as metodologias de incorporação 3 e 4 na matriz polimérica dos hidrogéis Pam-Acrl e Forth Gel[®], onde mostra as concentrações teórica e real da solução do herbicida 2,4-D usada na incorporação, o volume da solução adicionado nos 100 mg de gel, a massa final obtida, que no caso é os 100 mg hidrogel + 2,4-D

(+ água, para a metodologia 3) e a massa de 2,4-D incorporada (M. de 2,4-D inc.). O cálculo da massa de 2,4-D incorporado pela metodologia 3 foi feito utilizando o volume de solução do herbicida absorvido pelo hidrogel e a concentração inicial real (Tabela 2). Na metodologia 4, a diferença entre a massa final do gel com 2,4-D incorporado e a massa inicial (100 mg) corresponde à massa do herbicida incorporado.

Tabela 2 - Dados do estudo de incorporação do 2,4-D em 100 mg de hidrogel, usando as metodologias 3 e 4.

Metodologia 3 – Pam-Acrlil			
Concentração teórica	1 g/L	10 g/L	100 g/L
Conc. inicial real	1,29 g/L	11,84 g/L	101,50 g/L
Volume adicionado	16 mL	8 mL	4 mL
Massa final	16,10 g	8,16 g	4,25 g
M. de 2,4-D inc.	20,6 mg	94,7 mg	406,2 mg
Metodologia 3 – Forth Gel [®]			
Concentração teórica	1 g/L	10 g/L	100 g/L
Conc. inicial real	1,10 g/L	11,03 g/L	104,44 g/L
Volume adicionado	8 mL	4 mL	2 mL
Massa final	8,17 g	4,136 g	2,184 g
M. de 2,4-D inc.	8,8 mg	44,1 mg	209,0 mg
Metodologia 4 – Pam-Acrlil			
Concentração teórica	1 g/L	10 g/L	100 g/L
Conc. inicial real	1,29 g/L	11,84 g/L	101,50 g/L
Volume adicionado	16 mL	8 mL	4 mL
Massa final	120,00 mg	191,10 mg	455,40 g
M. de 2,4-D inc.	20,0 mg	91,1 mg	355,4 mg
Metodologia 4 – Forth Gel [®]			
Concentração teórica	1 g/L	10 g/L	100 g/L
Conc. inicial real	1,10 g/L	11,03 g/L	104,44 g/L
Volume adicionado	8 mL	4 mL	2 mL
Massa final	111,50 mg	143,30 mg	290,80 mg
M. de 2,4-D inc.	11,5 mg	43,3 mg	190,8 mg

Fonte: Autor

Para as metodologias de incorporação 3 e 4, verifica-se que o aumento da concentração das soluções padrão diminuí pela metade o intumescimento dos hidrogéis. Os 100 mg do hidrogel Pam-Acrl absorveram 16 mL da solução 1 g/L (pH 5,6) do 2,4-D. Entretanto quando usou-se a solução 10 g/L (pH 5,8) do pesticida, a absorção foi 8 mL e para a concentração 100 g/L (pH 6,4), o volume absorvido foi de 4 mL da solução. Para o Forth Gel[®], esses valores diminuem para a metade, ou seja, 100 mg do hidrogel absorvem 8 mL da solução 1 g/L, 4 mL da solução 10 g/L e 2 mL da solução 100 g/L do pesticida 2,4-D.

A Tabela 3 resume as massas de 2,4-D incorporadas nos hidrogéis Pam-Acrl e Forth Gel[®], de acordo com as metodologias 1, 2, 3 e 4.

Tabela 3 – Comparação entre as massas de 2,4-D incorporadas por intermédio das diferentes metodologia.

Hidrogel	[2,4-D] inicial	Massa de 2,4-D incorporado (mg) nas metodologias:			
		1	2	3	4
Pam-Acrl	1 g/L	-	-	20,6	20,0
	10 g/L	89,3	85,0	94,7	91,1
	100 g/L	-	-	406,2	355,4
Forth Gel [®]	1 g/L	-	-	8,8	11,5
	10 g/L	-	-	44,1	43,3
	100 g/L	-	-	209,0	190,8

Fonte: Autor

De acordo com os dados obtidos para o hidrogel Pam-Acrl, verificou-se que a Metodologia 1 apresentou uma massa final de 11,68 g (Tabela 1). No entanto, a quantidade de massa do 2,4-D incorporada na matriz desse hidrogel foi de 89,3 mg, inferior à obtida pelas Metodologia 3 e 4. Esse fato ocorre porque a matriz do hidrogel apresenta maior afinidade pela água em comparação ao pesticida. Quando o hidrogel está imerso em solução, ele tende a atrair as moléculas de água (solvente). Este fato é evidenciado pelo aumento da concentração final da solução, após 24 horas em contato com o hidrogel. Outra observação importante é que na Metodologia 2, depois de 48 horas em estufa, obteve-se uma massa final de 185,00 mg e a quantidade de pesticida incorporada foi de 85,0 mg, valores inferiores ao da Metodologia 4.

Quando avaliou-se a quantidade de material que é descartado após o processo de incorporação nas Metodologias 1 e 2, resultando em possíveis contaminações, percebe-se que as metodologias não são viáveis. Após o processo de imersão do hidrogel durante 24 horas na

solução padrão de aproximadamente 10 g/L, de todo o pesticida disponível no meio, o hidrogel só absorveu $8,09 \pm 0,55\%$. A solução resultante, com uma grande quantidade do 2,4-D, será considerada resíduo para o meio ambiente.

As metodologias de incorporação 3 e 4 do herbicida na matriz do hidrogel Pam-Acrl mostraram bons resultados. Estas metodologias propostas têm como ponto positivo o aproveitamento de toda a solução, sem desperdícios.

Os resultados obtidos mostram que o hidrogel Pam-acril consegue incorporar, aproximadamente, o dobro de pesticida que o hidrogel comercial, apresentando assim, melhor desempenho quando comparado ao Forth Gel[®].

Avaliando apenas os dados obtidos a partir da incorporação, mostrados na Tabela 3, pode-se observar que as Metodologias 3 e 4 foram as mais eficazes, visto que, apresentaram as maiores massas de pesticida incorporado. No entanto, a Metodologia 3 não necessita do gasto adicional gerado pelo uso da estufa, mostrando-se assim, ser a mais viável. As diferenças entre as Metodologias 1 - 2 e 3 - 4 serão melhores avaliadas no estudo de liberação, onde analisa-se a influência da temperatura na eficiência de incorporação/liberação.

5.4 Comparando as diferentes metodologias

A Tabela 4 apresenta as massas do hidrogel Pam-Acrl incorporado com o 2,4-D, utilizada no estudo de liberação, equivalente a 20 mg do hidrogel seco, calculo realizado de acordo com a Equação 1. A massa de herbicida incorporado (M. de 2,4-D inc.) e liberado (M. de 2,4-D lib.) nessa quantidade de hidrogel e o valor da massa do hidrogel intumescido pós-liberação (M. do gel intum.), utilizando-se as metodologias de incorporação 1, 2, 3 e 4 na matriz do hidrogel Pam-Acrl, a partir da solução padrão de 10 g/L do 2,4-D.

Tabela 4 – Dados do estudo de liberação do 2,4-D, referente a massa equivalente a 20 mg do hidrogel seco.

Metodologia	1	2	3	4
Massa utilizada	2,3364 g	0,0370 g	1,6329 g	0,0382 g
M. de 2,4-D inc.	17,87 mg	17,00 mg	18,95 mg	18,22 mg
M. de 2,4-D lib.	$19,27 \pm 0,06$ mg	$18,82 \pm 0,17$ mg	$17,53 \pm 0,05$ mg	$17,42 \pm 0,15$ mg
M. do gel intum.	$12,18 \pm 0,43$ g	$8,54 \pm 0,65$ g	$12,34 \pm 0,12$ g	$11,19 \pm 0,1$ g

Fonte: Autor

As Figuras 19, 20, 21 e 22 mostram os resultados obtidos no estudo de liberação do herbicida 2,4-D, acompanhado durante 20 dias, a partir das metodologias analisadas.

Figura 19 - Liberação do 2,4-D ancorado no Pam-Acrl a partir da metodologia de incorporação 1.

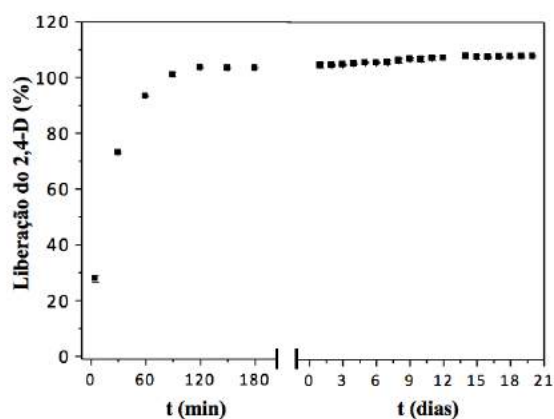


Figura 20 - Liberação do 2,4-D ancorado no Pam-Acrl a partir da metodologia de incorporação 2.

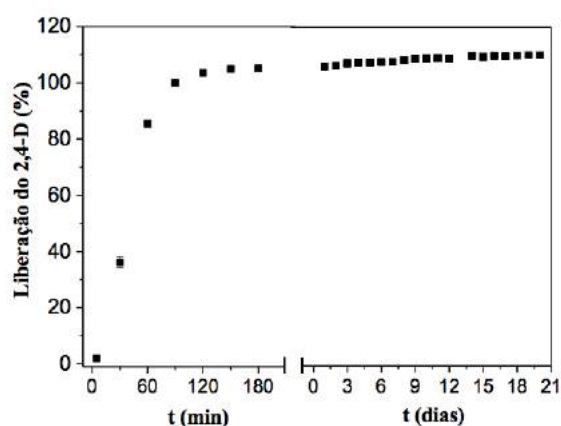


Figura 21 - Liberação do 2,4-D ancorado no Pam-Acrl a partir da metodologia de incorporação 3.

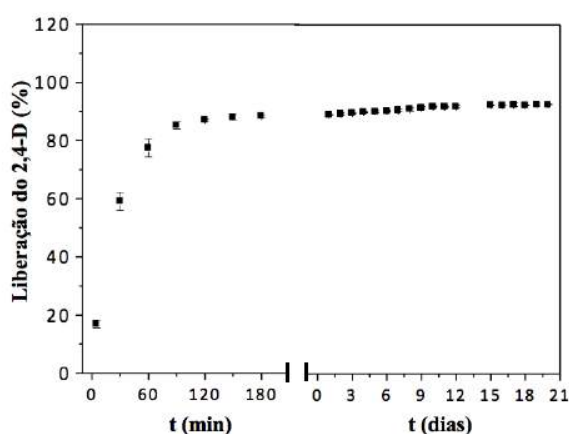
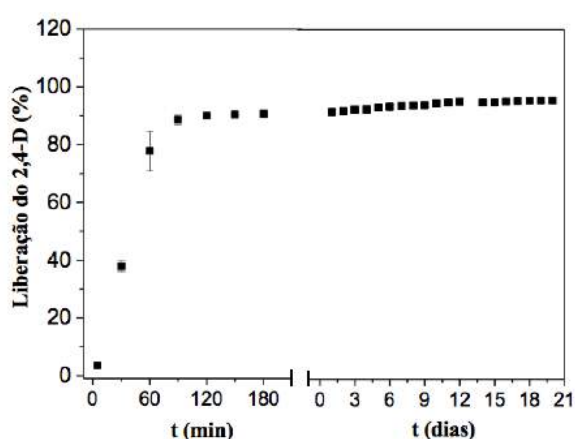


Figura 22 - Liberação do 2,4-D ancorado no Pam-Acrl a partir da metodologia de incorporação 4.



Observa-se que o comportamento de liberação, em água, do 2,4-D quando incorporado no hidrogel Pam-Acrl por diferentes metodologias apresenta perfil muito semelhantes. A liberação ocorre de forma mais intensa nas primeiras 2 horas, porém ainda observa-se variação na concentração dos sistemas até 15 dias. Depois disto os sistemas mostram indícios de um possível equilíbrio, fator comum a todas as metodologias avaliadas. Em todos os estudos de liberação avaliados, nota-se uma grande reprodutibilidade dos experimentos, visto que, a margem de erro é praticamente zero. É importante ressaltar que nas

metodologias 1 e 2 após duas horas todo o herbicida foi liberado, enquanto que nas metodologias 3 e 4 o sistema continua liberando por mais tempo.

Nas Metodologias 1 e 2, obteve-se valores de liberação total de $107,84 \pm 0,36\%$ e $110,00 \pm 0,99\%$, respectivamente. Entretanto, determinou-se liberações de $92,51 \pm 0,29\%$ e $95,60 \pm 0,85\%$, para as Metodologias 3 e 4. Duas possíveis justificativas para deparar-se com valores de liberação acima de 100% nas metodologias 1 e 2 é: o efeito matriz, causado pela influência do hidrogel no sistema de liberação; e/ou uma limitação no método de determinação da quantidade de herbicida realmente incorporado na matriz do hidrogel.

Analisando as Figuras 19 e 20, observa-se um maior potencial de liberação quando comparado com as Figuras 21 e 22. Porém, quando confronta-se a quantidade do 2,4-D incorporado na matriz do gel, de acordo, com os dados expostos na Tabela 1, encontra-se um paradigma. Uma possível justificativa, para obter-se liberações maiores nas Metodologias 1 e 2, deve-se ao fato de todo o material ter sido liberado para o meio e a quantidade de herbicida incorporado no hidrogel foi maior que o previsto no cálculo, além de influências causadas pela efeito matriz.

De acordo, com as metodologias propostas, os métodos de incorporação 3 e 4 apresentaram melhores resultados, levando em consideração possíveis danos ambientais. Quando avalia-se a massa de 2,4-D liberado nessas metodologias, Tabela 2, pode-se observar que a metodologia de incorporação 3 apresenta uma massa de liberação maior, apresentando ainda a vantagem da não utilização de estufa.

Portanto, trabalhar-se-a de forma mais detalhada as metodologias 3 e 4, verificando a influência da concentração do herbicida no processo de incorporação na matriz dos hidrogéis Pam-Acril e Forth Gel[®].

5.5 Efeito da concentração inicial do 2,4-D sobre a sua liberação em água.

A Tabela 5 mostra a concentração teórica das soluções de herbicida utilizadas nas diferentes incorporações, a massa utilizada no estudo de liberação equivalente a 20 mg do hidrogel seco (de acordo com a equação 1), a massa de herbicida incorporado (M. de 2,4-D inc.) nessa quantidade de hidrogel e o valor da massa do hidrogel intumescido pós-liberação (M. do gel intum.), utilizando-se as metodologias de incorporação 3 e 4 nas matrizes dos hidrogéis Pam-Acril e Forth Gel[®].

Tabela 5 - Dados referentes ao estudo de liberação do 2,4-D em água, incorporado a partir das metodologias 3 e 4.

Metodologia 3 – Pam-Acrl			
Concentração teórica	1 g/L	10 g/L	100 g/L
Massa utilizada	3,2208 g	1,6329 g	0,8508 g
M. de 2,4-D inc.	4,12 mg	18,95 mg	81,24 mg
M. do gel intum.	14,57 ± 0,01 g	12,34 ± 0,12 g	8,56 ± 0,34 g
Metodologia 3 – Forth Gel [®]			
Concentração teórica	1 g/L	10 g/L	100 g/L
Massa utilizada	1,6340 g	0,8272 g	0,4367 g
M. de 2,4-D inc.	1,77 mg	8,83 mg	42,80 mg
M. do gel intum.	7,40 ± 0,13 g	7,16 ± 0,10 g	5,60 ± 0,10 g
Metodologia 4 – Pam-Acrl			
Concentração teórica	1 g/L	10 g/L	100 g/L
Massa utilizada	24,0 mg	38,2 mg	91,1 mg
M. de 2,4-D inc.	4,0 mg	18,2 mg	71,1 mg
M. do gel intum.	13,77 ± 0,19 g	11,19 ± 0,10 g	1,23 ± 0,17 g
Metodologia 4 – Forth Gel [®]			
Concentração teórica	1 g/L	10 g/L	100 g/L
Massa utilizada	22,3 mg	28,7 mg	58,2 mg
M. de 2,4-D inc.	2,3 mg	8,7 mg	38,2 mg
M. do gel intum.	7,40 ± 0,30 g	6,87 ± 0,15 g	2,20 ± 0,97 g

Fonte: Autor

As Figuras 23 a 32 expõem o comportamento de liberação do herbicida 2,4-D pelo hidrogel Pam-Acrl, usando-se as metodologias de incorporação 3 e 4. O estudo de liberação do herbicida em água foi acompanhado durante 30 dias. Os dados de liberação do 2,4-D em água foram registrados até 20 dias e quando necessário, para uma análise mais detalhada os espectros de absorvância serão adicionados.

Ao analisar as Figuras 23 e 24, Metodologia 3, percebe-se uma liberação mais intensa nas primeiras 3 horas, mostrando ainda um leve crescimento até 12 dias e, após esse período, o sistema já indica um possível equilíbrio. Ao final de 20 dias, determinou-se uma liberação total de $96,54 \pm 2,07\%$. Na Figura 24, podemos visualizar o desenvolvimento da banda, referente a absorvância do 2,4-D, durante 30 dias.

Figura 23 - Liberação do 2,4-D incorporado no hidrogel Pam-Acril, usando-se a solução 1 g/L do herbicida, durante 20 dias.

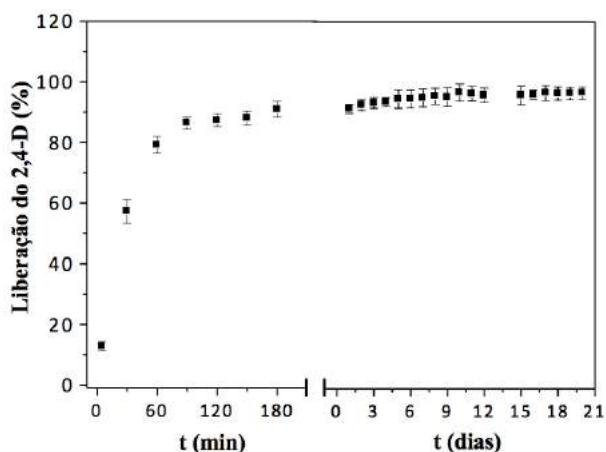
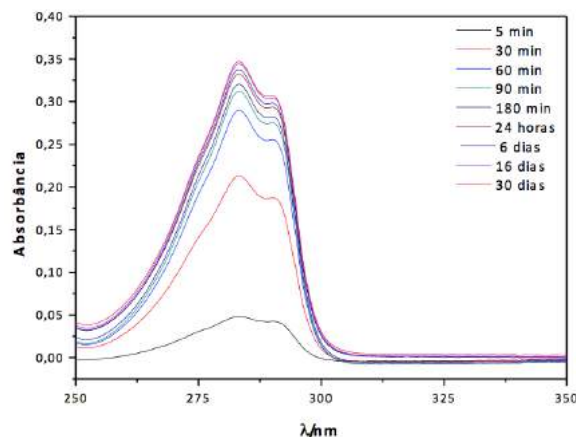


Figura 24 - Espectro da solução do 2,4-D incorporado no hidrogel Pam-Acril, usando-se a solução 1 g/L do herbicida, liberado durante 30 dias.



Nas Figuras 25 e 26, Metodologia 4, percebe-se que grande parte do herbicida é liberado nas primeiras duas horas. Observa-se no entanto, que nos primeiros 5 minutos a quantidade do pesticida liberado em água é praticamente zero, isso acontece porque o material está completamente seco e leva alguns minutos para absorver água e, conseqüentemente, liberar o material incorporado. Nota-se uma liberação acentuada nos primeiros 30 e 60 minutos. Observou-se uma liberação do pesticida em água até 12 dias, após esse período observa-se que o sistema tende ao equilíbrio. A quantidade de herbicida liberado ao fim dos 20 dias foi de $89,44 \pm 0,07\%$.

Figura 25 - Liberação do 2,4-D incorporado no hidrogel Pam-Acril + estufa à 70 °C durante 48 horas, usando-se a solução 1 g/L do herbicida, durante 20 dias.

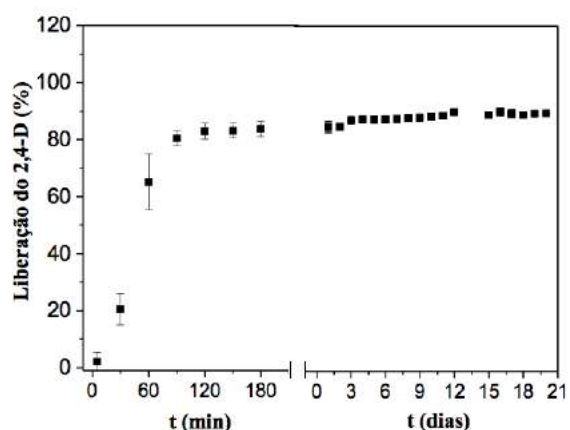
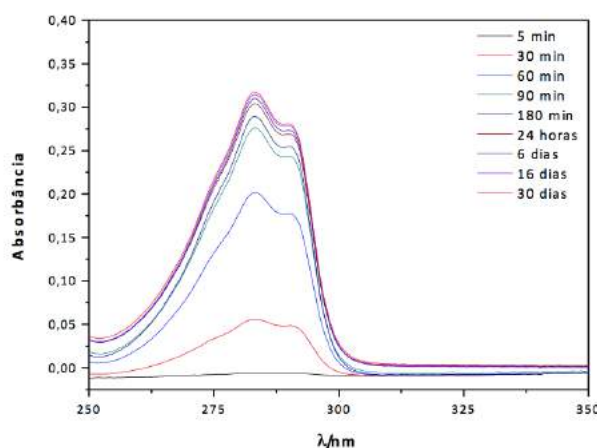


Figura 26 - Espectro da solução do 2,4-D incorporado no hidrogel Pam-Acril + estufa à 70 °C durante 48 horas, usando-se a solução 1 g/L do herbicida, liberado durante 30 dias.



Quando compara-se as Figuras 23 e 25, verifica-se que os hidrogéis intumescido com a solução de pesticida, independentemente de serem secos ou não em estufa a 70 °C, apresentam comportamento de liberação similares. No entanto, a liberação inicial do 2,4-D incorporado pela Metodologia 3 é mais lenta. Em adição, notou-se que a quantidade de herbicida liberado em água foi maior para os materiais que não foram para estufa, o que indica que pode ter havido perda de 2,4-D durante o processo de secagem (Metodologia 4) ou uma maior retenção desse material ao utilizar-se essa metodologia.

Os autores Mahdavinia e Marandi (2009) sintetizaram um hidrogel à base de poli(acrilamida) com carbonato de cálcio micropulverizado, utilizando-se metilenobis(acrilamida) como agente de reticulação. O hidrogel teve como finalidade o estudo de liberação controlada de pesticida, usando-se o herbicida 2,4-D. Os resultados obtidos indicaram uma liberação mais rápida nos primeiros 160 minutos, fator este semelhante ao encontrado neste trabalho. O sistema de liberação foi acompanhado até 200 minutos, encontrando-se uma liberação final em torno de 80 %.

As Figuras 27 e 28, Metodologia 3, mostram o desempenho da liberação controlada do herbicida 2,4-D em água, durante 20 e 30 dias, respectivamente. Nas primeiras duas horas a liberação é mais rápida e grande parte do pesticida ancorado na matriz do hidrogel Pam-Acril é liberado na água, porém ainda observa-se um aumento na concentração até 10 dias. A quantidade de pesticida liberado, correspondeu em 20 dias à $92,51 \pm 0,29\%$.

Figura 27 - Liberação do 2,4-D incorporado no hidrogel Pam-Acril, usando-se a solução 10 g/L do herbicida, durante 20 dias.

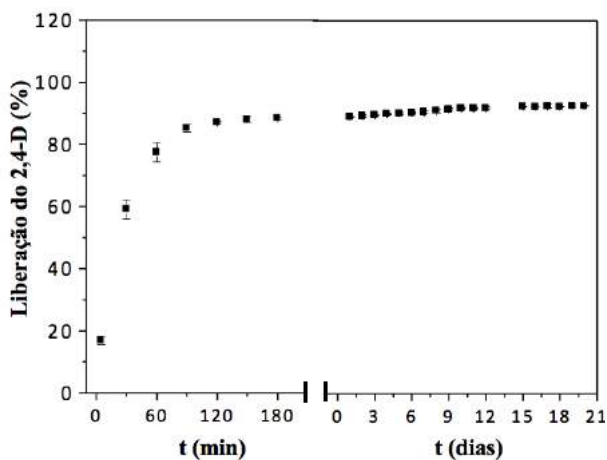
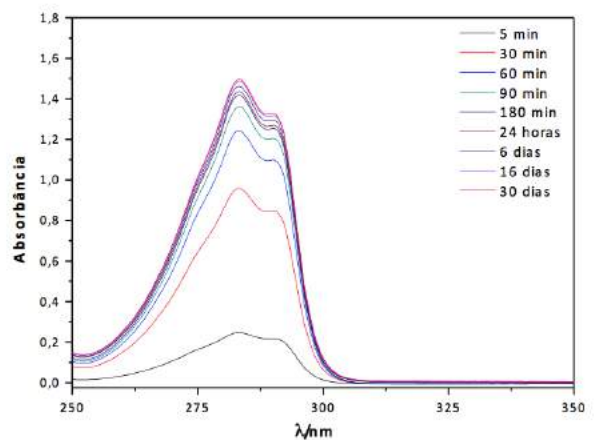


Figura 28 - Espectro da solução do 2,4-D incorporado no hidrogel Pam-Acril, usando-se a solução 10 g/L do herbicida, liberado durante 30 dias.



Avaliando os gráficos mostrados nas Figuras 29 e 30, Metodologia 4, percebe-se que grande parte do herbicida é liberado nos primeiros 90 minutos. Após este tempo, ainda observa-se aumento na concentração do sistema, que perdura em torno de 14 dias. Depois disto observa-se um possível equilíbrio. Após 20 dias, obteve-se uma liberação correspondente a $95,60 \pm 0,85\%$.

Figura 29 - Liberação do 2,4-D incorporado no hidrogel Pam-Acril + estufa à 70 °C durante 48 horas, usando-se a solução 10 g/L do herbicida, durante 20 dias.

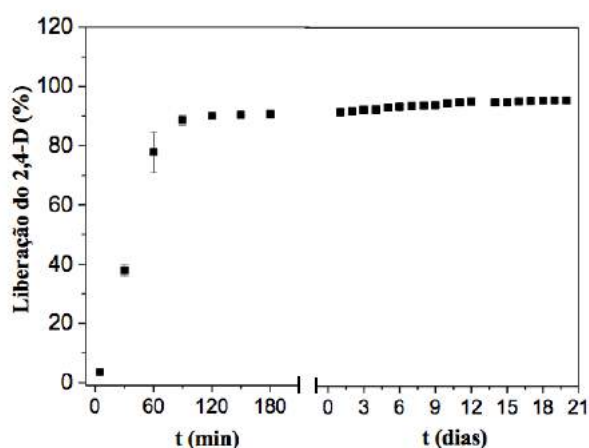
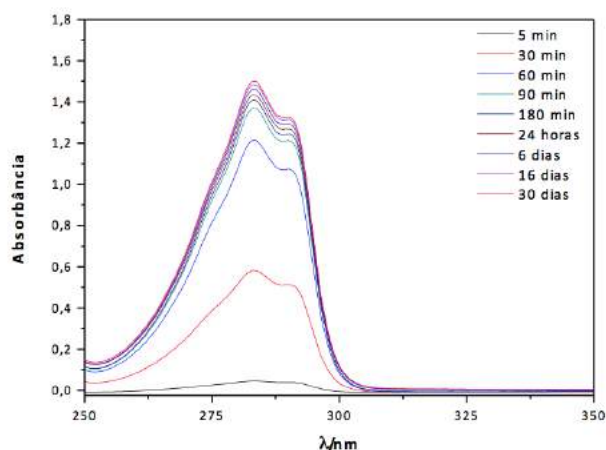


Figura 30 - Espectro da solução do 2,4-D incorporado no hidrogel Pam-Acril + estufa à 70 °C durante 48 horas, usando-se a solução 10 g/L do herbicida, liberado durante 30 dias.



Comparando-se as Figuras 27 e 29, observa-se que, independente da metodologia de incorporação adotada, os materiais apresentam comportamento de liberação similares, com valores de liberação máxima muito próximos. No entanto, a liberação inicial do 2,4-D incorporado pela Metodologia 4 é mais lenta.

Ao confrontar-se os dados analisados, observa-se que o resultado obtido é mais satisfatório ao utilizar-se a solução de pesticida com concentração 10 g/L para o processo de incorporação no hidrogel Pam-Acril, pois consegue-se reter e liberar uma quantidade maior de herbicida, sem ocasionar mudanças negativas no comportamento de liberação do 2,4-D em meio aquoso.

Torres (2007) desenvolveu uma nanosílica modificada com ácido carboxílico para liberação controlada do herbicida 2,4-D. Seus resultados mostraram uma liberação máxima no oitavo dia, responsável por 18,1% da quantidade de herbicida ancorado no compósito.

Sarkar e Singh (2017) desenvolveram hidrogéis compósitos, sintetizados a partir da reticulação de carboximetilcelulose com ácido cítrico na presença de bentonita, os quais foram utilizados para desenvolver formulações de liberação controlada do inseticida

tiametoxam, cuja liberação máxima foi de 90,18% em 48 horas.

A Figura 31 mostra um aumento significativo na concentração da solução nas primeiras 3 horas, esse acréscimo de herbicida no meio aquoso permanece durante o intervalo de 24 horas. Depois, o sistema mostra um possível equilíbrio, no qual não observa-se mais alterações significativas. A quantidade máxima de herbicida liberado, após 20 dias foi de $91,85 \pm 1,05 \%$.

A Figura 32, assim como as demais, expõe uma liberação do 2,4-D mais atenuada nas primeiras 3 horas. No entanto, ainda observa-se um aumento na concentração do herbicida no meio aquoso até 3 dias. Após este período, a solução tende ao equilíbrio. A concentração analisada ao término de 20 dias, forneceu uma liberação de $99,25 \pm 1,22\%$.

Figura 31 - Liberação do 2,4-D incorporado no hidrogel Pam-Acril, usando-se a solução 100 g/L do herbicida, durante 20 dias.

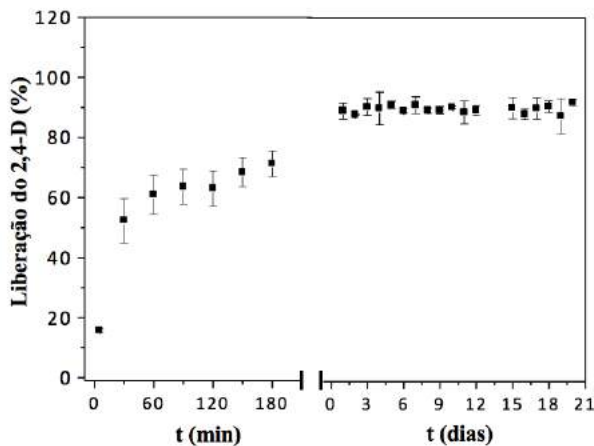
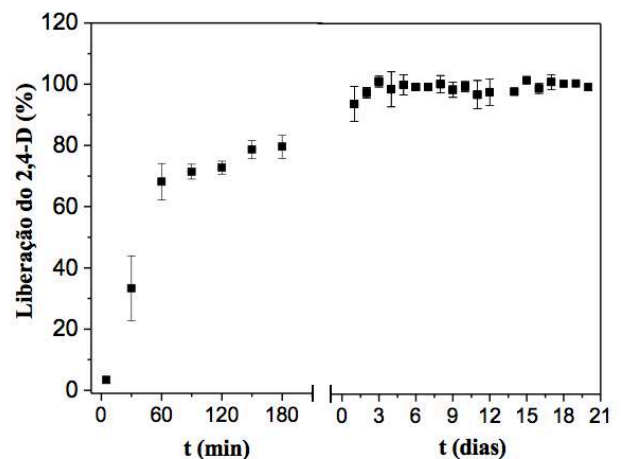


Figura 32 - Liberação do 2,4-D incorporado no hidrogel Pam-Acril + estufa à 70 °C durante 48 horas, usando-se a solução 100 g/L do herbicida, durante 20 dias.



Analisando as Figuras 31 e 32, verifica-se que o perfil de liberação dos hidrogéis incorporados com o 2,4-D, é diferente, sendo a quantidade de herbicida liberada maior e de forma mais lenta na metodologia de incorporação 4.

Quando utiliza-se uma solução muito concentrada do herbicida para incorporação na matriz polimérica, observa-se que o comportamento da liberação é alterado, principalmente, quando o material é seco em estufa a 70 °C (após a incorporação do herbicida), indicando assim, que o processo de aquecimento influencia na interação entre o herbicida e a matriz do hidrogel.

Os estudos de liberação realizados com o Pam-Acril mostraram bons resultados para todas concentrações avaliadas. Dessa forma, esse material pode ser utilizado para liberação do

2,4-D em meio agrícola, abrangendo uma ampla aplicação, em diversas culturas que necessitam de diferentes concentrações deste herbicida.

Para comparar o desempenho do hidrogel sintetizado, Pam-Acrlil, será analisado o comportamento de liberação do 2,4-D ancorado no hidrogel comercial, Forth Gel[®], que é composto pelos mesmos monômeros da matriz do Pam-Acrlil, acrilamida e acrilato de potássio.

As Figuras 33 a 38 mostram o perfil de liberação do herbicida 2,4-D ancorado no hidrogel comercial, Forth Gel[®], variando-se a concentração das soluções no processo de incorporação, de acordo com as Metodologias 3 e 4. O estudo de liberação do pesticida em água foi acompanhado durante 15 dias.

Analisando a Figura 33, metodologia de incorporação 3, nota-se que grande parte do herbicida é liberado nos primeiros 60 minutos, porém ainda observa-se um leve aumento da concentração da solução até 3 dias. Logo após, o sistema tende ao equilíbrio. Depois de 15 dias de imersão em água, calculou-se uma liberação máxima de $96,11 \pm 2,33\%$.

A Figura 34 mostra o comportamento de liberação do 2,4-D incorporado no hidrogel, de acordo com a Metodologia 4. Nesse estudo de liberação em água, verificou-se um possível equilíbrio já nos primeiros 150 minutos. Ao final de 15 dias, determinou-se uma liberação total de $73,01 \pm 0,54\%$.

Figura 33 - Liberação do 2,4-D incorporado no hidrogel Forth Gel[®], usando-se a solução 1 g/L do herbicida.

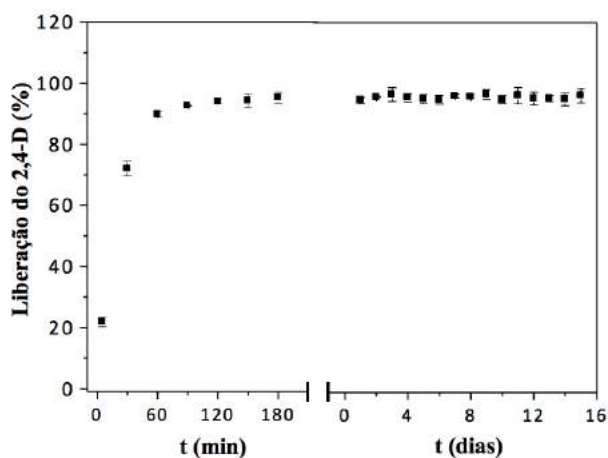
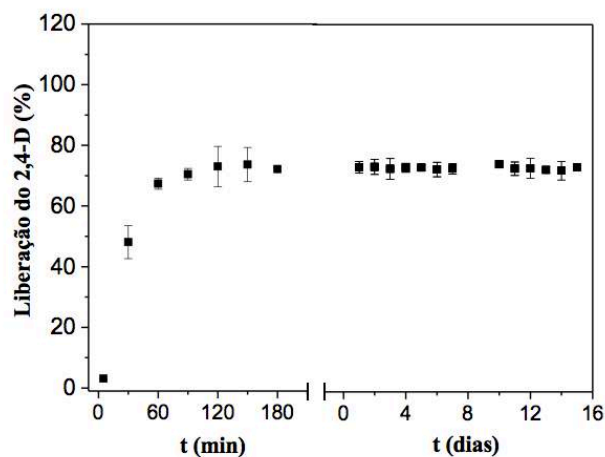


Figura 34 - Liberação do 2,4-D incorporado no hidrogel Forth Gel[®] + estufa à 70 °C durante 48 horas, usando-se a solução 1 g/L do herbicida.



Quando compara-se as Figuras 33 e 34, constata-se que a quantidade de herbicida liberado no meio aquoso é maior para a metodologia 3 do que para o método de incorporação 4. Observamos que o perfil de liberação é alterado com a influência da estufa no processo de incorporação. Nos primeiros 5 minutos a quantidade de herbicida liberado é praticamente zero (Figura 34), fato observado na liberação de todos os materiais secos em estufa. Em adição, o sistema entra em equilíbrio mais rápido.

O hidrogel Pam-Acrl quando submetido às mesmas condições, produz um resultado mais satisfatório que o Forth Gel[®], visto que, sua liberação propagou-se até 12 dias, enquanto o gel comercial estabelece um estado de equilíbrio em 72 horas, no máximo.

As Figuras 35 e 36 mostraram comportamentos similares no perfil de liberação, no qual, observou-se que grande parte do herbicida é liberado nas primeiras 2 horas, logo após, o sistema já tende ao equilíbrio. Após 15 dias imerso em água, a quantidade de pesticida liberado na análise da Figura 35 foi de $91,47 \pm 0,37$ %. Obtem-se $86,71 \pm 0,40$ % na Figura 36, indicando assim uma possível perda de massa do herbicida na estufa ou que ainda existe herbicida retido na matriz que não foi liberado para o meio. Outro fato observado foi que independentemente da metodologia de incorporação utilizada, a liberação do 2,4-D apresentou um equilíbrio em 24 horas.

Figura 35 - Liberação do 2,4-D incorporado no hidrogel Forth Gel[®], usando-se a solução 10 g/L do herbicida.

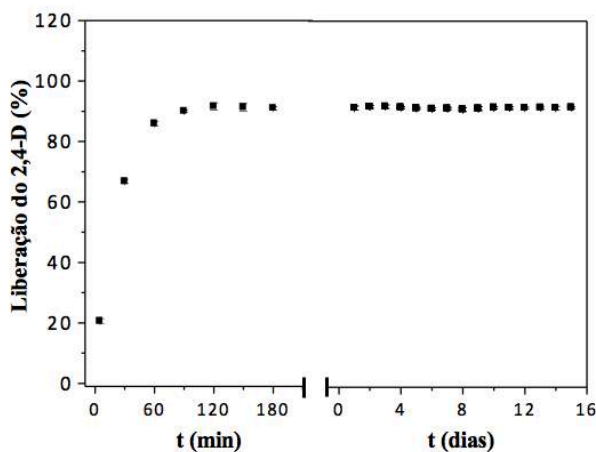
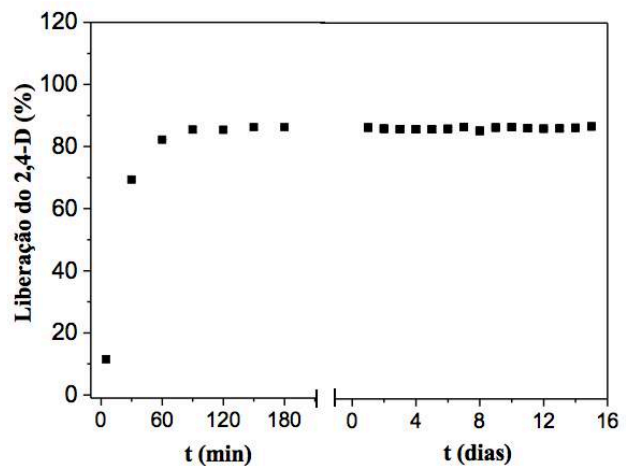


Figura 36 - Liberação do 2,4-D incorporado no hidrogel Forth Gel[®] + estufa à 70 °C durante 48 horas, usando-se a solução 10 g/L do herbicida.



Analisando a influência da variação de concentração no processo de ancoramento do herbicida na matriz do Forth Gel[®], de acordo com o comportamento observado nas Figuras 33 – 34 e nas Figuras 35 – 36, constata-se que a utilização da concentração 10 g/L do 2,4-D para o processo de incorporação no hidrogel Forth Gel[®] é a mais eficiente. Além de conseguir ancorar/liberar uma quantidade proporcionalmente maior de herbicida, ainda proporciona melhoria no comportamento de liberação do 2,4-D.

Quando compara-se os dados do hidrogel sintetizado e do hidrogel comercial, nota-se que o Pam-Acrl produz melhores resultados. Além de conseguir absorver o dobro da quantidade de herbicida em sua matriz, ele ainda apresenta a vantagem de uma liberação mais prolongada, visto que, observou-se um aumento na concentração do sistema por até 14 dias quando submetido às mesmas condições de liberação.

No estudo utilizando solução mais concentrada, Figura 37, verifica-se que grande parte do herbicida ancorado na matriz do Forth Gel[®] é liberada nos primeiros 120 minutos, porém, ainda nota-se um leve aumento na concentração do 2,4-D, no sistema, no intervalo de 24 horas. Logo após, se obtém um possível estado de equilíbrio. Para esse estudo, quantificou-se uma liberação total de $88,10 \pm 0,52\%$, após 15 dias de análise.

A Figura 38 mostra uma liberação contínua e crescente nas primeiras 24 horas de análise. Após este período o sistema tende ao equilíbrio. Obteve-se um liberação de $95,22 \pm 0,67\%$.

Figura 37 - Liberação do 2,4-D incorporado no hidrogel Forth Gel[®], usando-se a solução 100 g/L do herbicida.

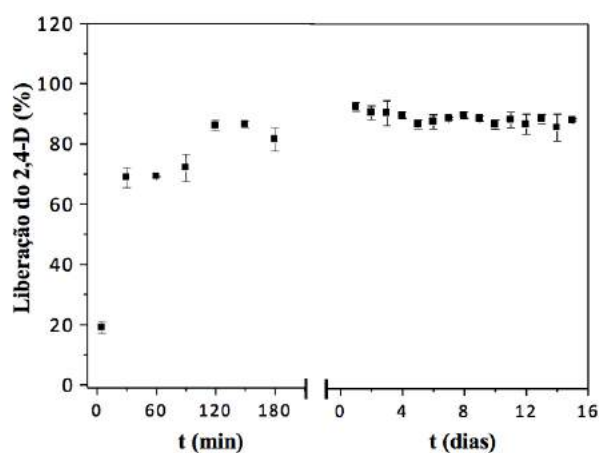
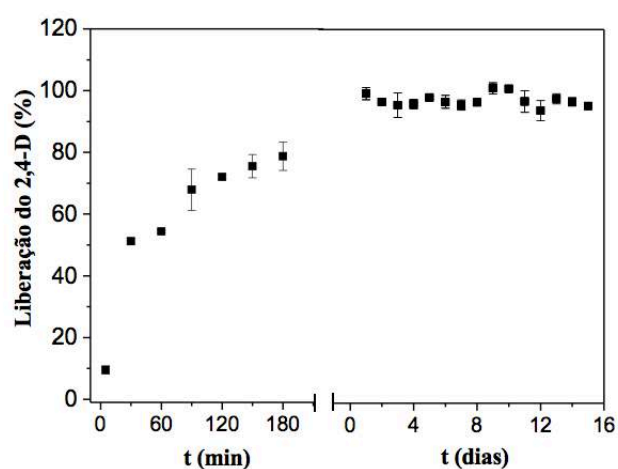


Figura 38 - Liberação do 2,4-D incorporado no hidrogel Forth Gel[®] + estufa à 70 °C durante 48 horas, usando-se a solução 100 g/L do herbicida.



De acordo, com os dados adquiridos no estudo de liberação do 2,4-D ancorado no hidrogel Pam-Acrl, utilizando-se a concentração 100 g/L, observa-se que o perfil de liberação é semelhante ao do Forth Gel[®]. Ressalta-se que, para a Metodologia 4 utilizada para incorporação do 2,4-D na matriz do hidrogel Pam-Acrl, verificou-se um aumento na liberação do herbicida em água por até 3 dias.

Quando compara-se os procedimentos de incorporação 3 e 4, percebe-se que para Metodologia 4, nos primeiros 5 minutos, a liberação é praticamente zero, em todos os casos analisados, diferentemente da Metodologia 3, isto ocorre, devido os materiais que vão para estufa estarem secos, e à medida que os hidrogéis intumescem em água é que o pesticida vai sendo liberado para o meio.

Ao confrontar-se as diferentes concentrações padrão utilizadas nas diferentes metodologias de incorporação, conclui-se, que dependendo do objetivo da aplicação do herbicida na agricultura, todos os testes são válidos. A metodologia de incorporação 4, no qual utiliza a estufa, pode ser usada para a venda de hidrogéis superabsorvente com herbicidas já ancorados, para uso agrícola. A metodologia de incorporação 3, onde o hidrogel ancorado com pesticida não vai para estufa, pode ser realizada pelo próprio agricultor, ou seja, o trabalhador rural faz a solução e emerge o hidrogel superabsorvente.

Analisando as metodologias estudadas neste trabalho, concluí-se que a Metodologia 3 foi aquela que proporcionou melhor resultado. Esta metodologia tem diversas vantagens, tais como: libera maior quantidade de herbicida, de forma lenta; é um método de incorporação de insumos agrícolas bem simples, onde o próprio agricultor pode adicionar a quantidade de herbicida na matriz do hidrogel, de acordo com a sua necessidade; e possibilita a economia de gastos, pois não precisa usar estufa no processo de incorporação.

Analisando os dados discutidos nos dois tipos de hidrogéis, pode-se concluir que o Pam-Acrl mostrou resultados favoráveis para uso como carreador de pesticida em aplicação agrícola, em razão da quantidade de herbicida que o hidrogel consegue absorver e principalmente liberar para o meio. Embora o Forth Gel[®] tenha apresentado um desempenho menor em comparação ao Pam-Acrl, o gel comercial também proporciona grandes vantagens para o uso como veículo carreador de pesticida. A Tabela 6, mostra os valores teóricos que 100 mg de cada hidrogel consegue absorver do 2,4-D, de acordo com a metodologia de incorporação 3.

Tabela 6 - Quantidade teórica em gramas de herbicida que 100 mg de hidrogel absorve.

Pam-Acrl			
Concentração teórica	1 g/L	10 g/L	100 g/L
M. de 2,4-D inc.	16 mg	80 mg	400 mg
Forth Gel [®]			
Concentração teórica	1 g/L	10 g/L	100 g/L
M. de 2,4-D inc.	8 mg	40 mg	200 mg

Fonte: Autor

A quantidade de herbicida aplicado nas lavouras varia de acordo com a praga e a cultura. Sabe-se que, no plantio de soja para controle da erva daninha conhecida popularmente como “picão-preto” utiliza-se 0,5-1,5 L/ha do produto comercial U46 BR[®] e que em cada litro do produto comercial têm 806 g do 2,4-D (NUFARM, 2016). Pode-se, assim, fazer uma estimativa, de acordo com as proporções expostas na Tabela 6, da quantidade de hidrogel necessário para aplicação no controle dessa praga “picão-preto”. Por exemplo, se 1L do herbicida U46 BR[®] (806 g do 2,4-D) for-se diluído até a concentração de 100 g/L do 2,4-D, seria necessário uma massa 201,5 g do hidrogel Pam-Acrl e/ou 403 g do Forth Gel[®], por hectare e para controle dessa erva invasora.

5.6 Incorporação do herbicida metribuzim na matriz dos hidrogéis superabsorventes

A Tabela 7 mostra os dados obtidos no estudo de incorporação do herbicida metribuzim na matriz dos hidrogéis Pam-Acrl e Forth Gel[®], de acordo com a metodologia 3. Mostra-se o tipo de gel, as concentrações inicial (teórica e real) e final da solução do herbicida usada no ancoramento, a massa final obtida (100 mg hidrogel + metribuzim + água) e a massa de metribuzim incorporada (M. de metribuzim inc.).

Tabela 7 - Dados do estudo de incorporação do herbicida metribuzim em 100 mg de cada hidrogel (Pam-Acrl e Forth Gel[®]).

Metodologia 3 – Pam-Acrl			
Concentração teórica	1 g/L	10 g/L	100 g/L
Conc. inicial real	1,02 g/L	13,12 g/L	125,98 g/L
Massa final	29,79 g	19,76 g	8,14 g
M. de metribuzim inc.	30,6 mg	262,4 mg	1007,8 mg
Metodologia 3 – Forth Gel [®]			
Concentração teórica	1 g/L	10 g/L	100 g/L
Conc. inicial real	1,02 g/L	13,12 g/L	125,98 g/L
Massa final	20,94 g	13,97 g	6,12 g
M. de metribuzim inc.	21,4 mg	183,7 mg	881,9 mg

Fonte: Autor

O volume inserido em 100 mg do hidrogel Pam-Acrl, usando-se a solução 1 g/L (pH 6,0) do herbicida atrazina foi de 30 mL, na medida que a concentração aumentou a o intumescimento diminuiu, pois quando utilizado a solução 10 g/L (pH 6,4), o volume máximo absorvido pelos 100 mg de hidrogel foi de 20 mL. Seguindo a proporção, os 100 mg do gel Pam-Acrl só conseguiram surgir o máximo de 8 mL da solução 100 g/L (pH 7,2) do metribuzim.

Para hidrogel comercial, a absorção foi menor, como esperado, já que seu intumescimento é menor do que o Pam-Acrl. A absorção da solução 1 g/L do metribuzim foi de 21 mL para cada 100 mg do Forth Gel[®]. Quanto mais concentrada a solução de incorporação, menor foi o intumescimento, assim como observado no hidrogel Pam-acrl. O volume máximo inserido em 100 mg do hidrogel Forth Gel[®] para as soluções 10 g/L e 100 g/L foi de 14 mL e 7 mL, respectivamente.

Portanto, como grau de intumescimento dos hidrogéis são fortemente influenciados por fatores físico-químicos e fatores externos, o aumento da concentração diminuiu em ambos os casos a dilatação da matriz polimérica, conseqüentemente, reduziu o volume absorvido pela matriz. Outro ponto chave, resume-se ao tamanho dos poros, como a molécula do herbicida metribuzim é consideravelmente grande, quando os poros estiverem saturados, a matriz não conseguirá surgir mais a solução.

5.7 Estudo da liberação em água do herbicida metribuzim

As Figuras 39, 40 e 41 apresentam o perfil da liberação controlada do herbicida metribuzim em água, durante 20 dias. O processo de incorporação do pesticida na matriz do hidrogel Pam-Acril desenvolveu-se de acordo com a metodologia 3, em todos os processos, mudando apenas o parâmetro da concentração no método de incorporação. A liberação máxima observada quando utilizou a concentração de 1 g/L foi de $110,54 \pm 4,17 \%$, no entanto para as concentrações 10 g/L e 100 g/L, obtivemos respectivamente uma liberação final de $84,78 \pm 1,05 \%$ e $57,07 \pm 3,56 \%$.

Figura 39 - Liberação do herbicida metribuzim incorporado no hidrogel Pam-Acril, usando-se a solução 1 g/L do herbicida.

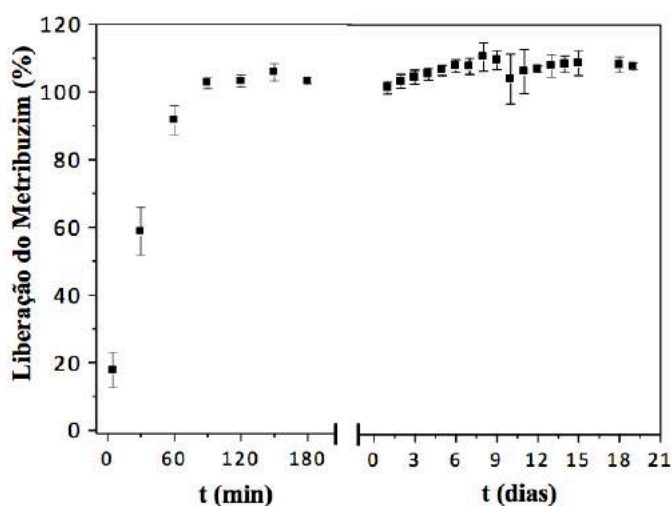


Figura 40 - Liberação do herbicida metribuzim incorporado no hidrogel Pam-Acril, usando-se a solução 10 g/L do herbicida.

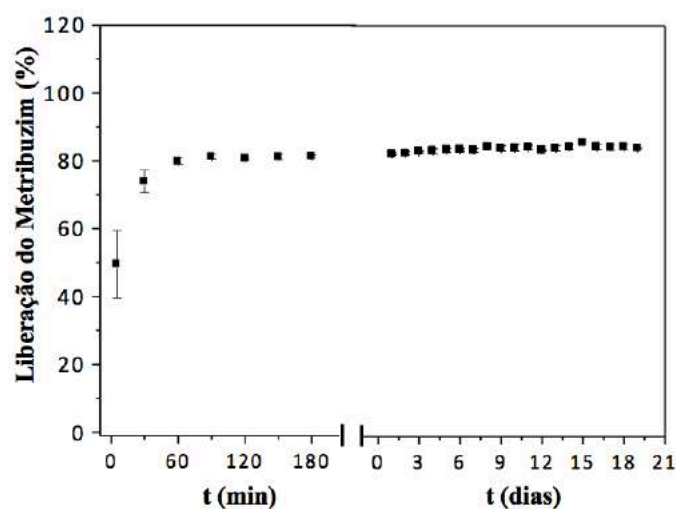
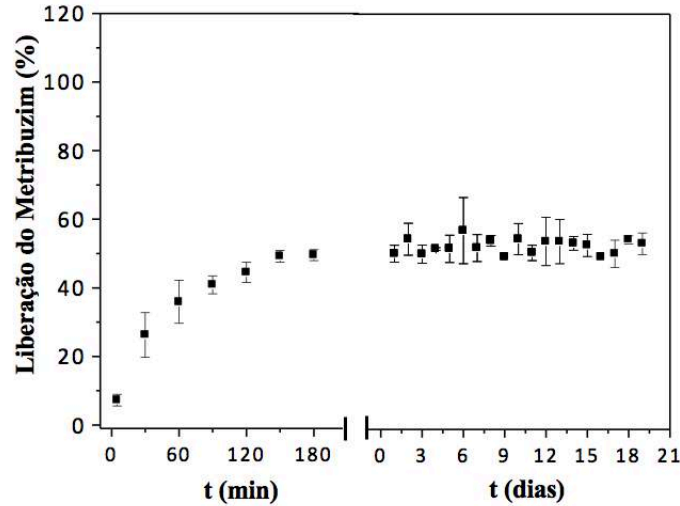


Figura 41 - Liberação do herbicida metribuzim incorporado no hidrogel Pam-Acril, usando-se a solução 100 g/L do herbicida.



No gráfico 39 observamos que a liberação do metribuzim ocorreu de forma mais intensa nas duas primeiras horas e perdurou até 9 dias, no qual observou-se um possível equilíbrio químico. Entretanto, no gráfico 40 a liberação foi mais rápida e permaneceu até 8 dias com pequenas variações na concentração do sistema, estabilizando a partir do nono dia. O gráfico 41 expõe uma liberação mais acentuada nos primeiros 150 minutos, no entanto ainda verificamos aumento da concentração até o sexto dia.

Céspedes *et al* (2013) prepararam formulações à base de alginato de sódio, bentonita e metribuzim para estudo de liberação controlada. Como resultado, obtiveram uma liberação total em torno de 105 % ao final de 14 dias. Maqueda *et al* (2009) fizeram um gel à base de sepiolita com adição do herbicida metribuzim, no qual analisaram o perfil de liberação do pesticida. Neste experimento, observou-se uma liberação final de 96 % ao término de 52 horas.

Os gráficos 42, 43 e 44 expõem o perfil de liberação do herbicida metribuzim ancorado na matriz polimérica do Forth Gel[®] de acordo com as soluções 1 g/L, 10 g/L e 100 g/L, aplicando a metodologia de incorporação 3. Neste estudo, verifico liberações finais de $116,66 \pm 1,60$ %; $60,81 \pm 4,25$ % e $50,35 \pm 7,54$ %, respectivamente, para as incorporações realizadas pelas soluções 1 g/L, 10 g/L e 100 g/L.

Figura 42 - Liberação do herbicida metribuzim incorporado no hidrogel Forth Gel[®], usando-se a solução 1 g/L do herbicida.

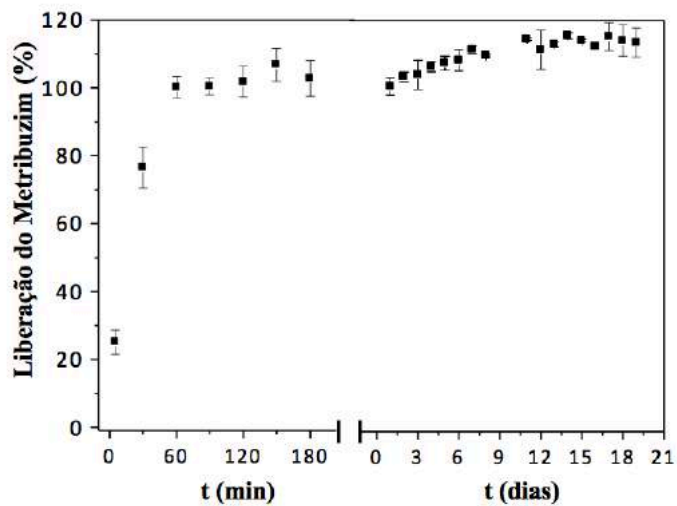


Figura 43 - Liberação do herbicida metribuzim incorporado no hidrogel Forth Gel[®], usando-se a solução 10 g/L do herbicida.

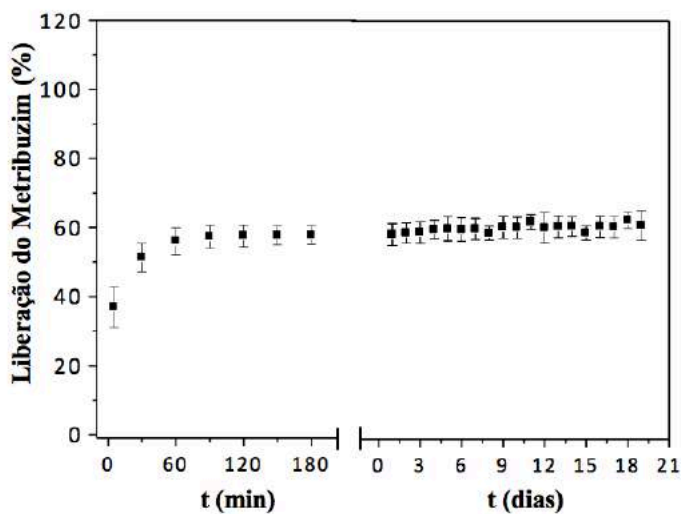
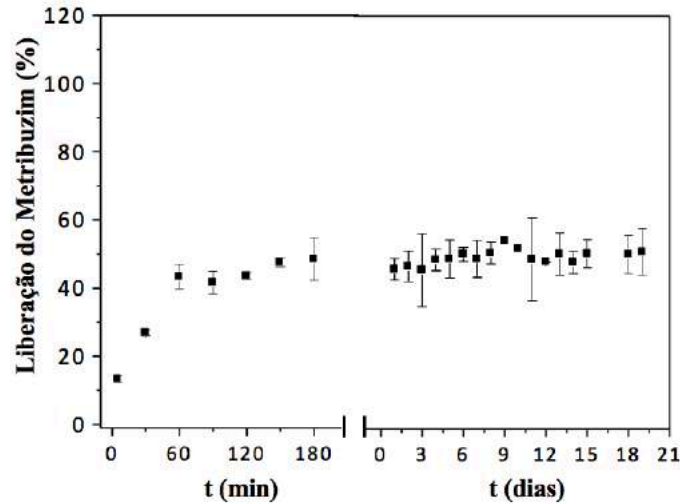


Figura 44 - Liberação do herbicida metribuzim incorporado no hidrogel Forth Gel[®], usando-se a solução 100 g/L do herbicida.



A liberação do herbicida metribuzim, quando utilizado a solução padrão de 1 g/L no processo de incorporação, apresentou um bom desempenho, indicando que todo pesticida adsorvido pelo polímero é liberado para o meio. Inicialmente, grande parte do composto é liberado nas primeiras horas, entretanto, ainda verifica-se aumento da concentração da solução do sistema até 11 dias.

O perfil de liberação exposto pelo gráfico 43 demonstrou uma liberação mais intensa nas duas primeiras horas e pequenas variações na concentração do sistema que permaneceu até 7 dias, indicando assim, um possível equilíbrio químico. No entanto, o comportamento de liberação do material, cuja solução de incorporação foi de 100 g/L, obteve uma liberação mais rápida e desordenada.

Confrontando os dados de liberação entre os dois hidrogéis, verificamos que os dois géis apresentaram um bom comportamento. O perfil de liberação foi similar, ou seja, no processo de incorporação com a solução 1 g/L, o processo de liberação para ambos os casos, foi mais lento e inclinado. Porém, para a solução 10 g/L as liberações foram mais rápidas e não atingiram os 100%. Assim como, quando utilizada a solução 100 g/L para o processo de incorporação, as liberações foram mais rápidas, desordenadas e também não atingiram os 100% de liberação.

Comparando os seis casos analisados acima, verificamos que o aumento da concentração no processo de incorporação, favorece as interações entre o pesticida e a matriz

polimérica, de forma que, quando mais concentrada a solução de ancoramento, menor é a liberação total do material inserido.

5.8 Incorporação do herbicida atrazina na matriz dos hidrogéis superabsorventes

A Tabela 8 expõe os dados adquiridos nos experimentos realizados com a metodologia de incorporação 3, no qual o pesticida atrazina foi inserido na matriz polimérica dos hidrogéis Pam-Acrl e Forth Gel[®]. Assim, a tabela mostra a matriz do gel, as concentrações inicial (teórica e real) e final da solução do herbicida atrazina utilizada no processo de incorporação, a massa final obtida (100 mg hidrogel + atrazina + água) e a massa de atrazina ancorada (M. de atrazina inc.).

Tabela 8 - Dados do estudo de incorporação do herbicida atrazina em 100 mg de cada hidrogel (Pam-Acrl e Forth Gel[®]).

Metodologia 3 – Pam-Acrl			
Concentração teórica	1 g/L	10 g/L	100 g/L
Conc. inicial real	0,65 g/L	6,50 g/L	86,64 g/L
Massa final	29,80 g	19,82 g	6,19 g
M. de atrazina inc.	19,5 mg	130,0 mg	519,84 mg
Metodologia 3 – Forth Gel [®]			
Concentração teórica	1 g/L	10 g/L	100 g/L
Conc. inicial real	0,92 g/L	8,07 g/L	98,30 g/L
Massa final	15,97 g	8,03 g	4,12 g
M. de atrazina inc.	14,72 mg	64,56 mg	393,20 mg

Fonte: Autor

A incorporação do herbicida atrazina em 100 mg do hidrogel Pam-Acrl, ocorreu de forma gradual, verificando-se que o aumento da concentração, influencia no grau de intumescimento do material. Ou seja, 30 mL da solução 1 g/L (pH 6,2) foi absorvida por 100 mg de gel, porém quando aplicado a solução 10 g/L (pH 5,7) do herbicida, o máximo de volume sugado pelo hidrogel foi de 20 mL, e quando utilizada a solução 100 g/L (pH 5,6) no processo de incorporação, os 100 mg do Pam-Acrl só absorveram 6 mL. Embora o volume tenha sido menor, com o aumento da concentração, a quantidade de herbicida incorporado foi bem maior, isto é, apesar de 100 mg do Pam-Acrl ter absorvido só 6 mL da solução 100 g/L, a quantidade de atrazina incorporada foi bem maior que a quantidade ancorada quando o hidrogel surgiu 30 mL da solução 1 g/L, fato constatado na Tabela 8.

No Forth Gel[®] observamos um intumescimento menor que no Pam-Acrl, os volumes absorvidos corresponderam a 16 mL, 8 mL e 4 mL, respectivamente para as soluções de incorporação 1 g/L, 10 g/L e 100 g/L. Verificamos que o aumento da concentração também influenciou no grau de intumescimento do hidrogel comercial, ou seja, quanto maior a concentração menor a capacidade de absorção da solução.

Confrontando os resultados obtidos, concluímos que o hidrogel Pam-Acrl consegue ancorar em sua matriz polimérica, aproximadamente, o dobro do volume das soluções, que o hidrogel comercial, apresentando assim, melhor desempenho quando comparado ao Forth Gel[®]. Na medida que a concentração aumenta, o volume da solução incorporada diminui. Isto deve-se, ao fato de uma saturação dos poros mais rápida, ou seja, como a molécula do herbicida atrazina é consideravelmente grande, quanto mais concentrada, maior a quantidade de moléculas atrazina disponível e, conseqüentemente, mais rápido os poros ficaram saturados.

5.9 Estudo da liberação em água do herbicida atrazina

As Figuras 45, 46 e 47 exibem o comportamento de liberação em água do herbicida atrazina ancorado na matriz polimérica do hidrogel Pam-Acrl, através da metodologia de incorporação 3, usando-se as soluções padrão 1 g/L, 10 g/L e 100 g/L, obtendo-se liberações máximas de $73,92 \pm 3,10$ %; $66,72 \pm 3,30$ % e $48,60 \pm 5,42$ %, respectivamente. O estudo foi acompanhado durante 15 dias.

Figura 45 - Liberação do herbicida atrazina incorporado no hidrogel Pam-Acrl, usando-se a solução 1 g/L do herbicida.

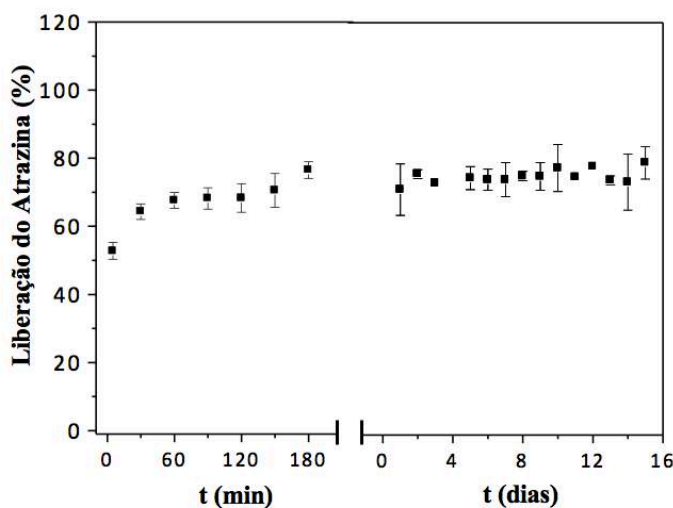


Figura 46 - Liberação do herbicida atrazina incorporado no hidrogel Pam-Acrl, usando-se a solução 10 g/L do herbicida.

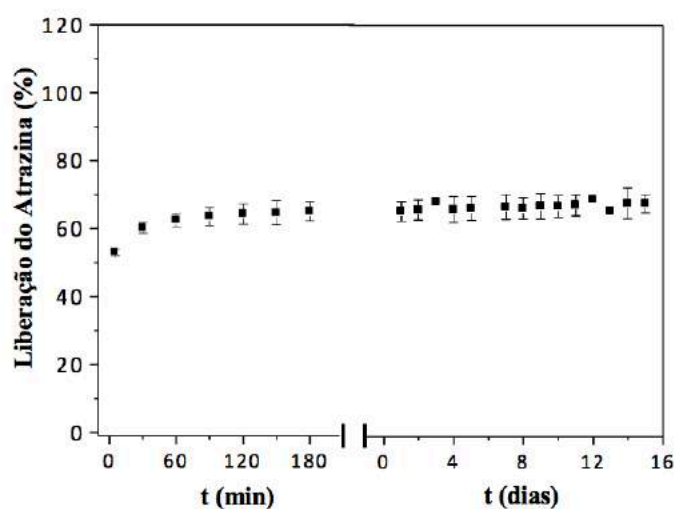
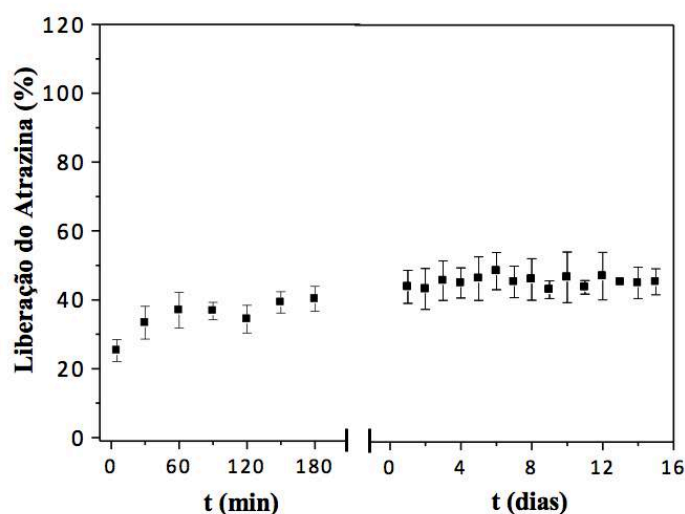


Figura 47 - Liberação do herbicida atrazina incorporado no hidrogel Pam-Acrl, usando-se a solução 100 g/L do herbicida.



Nos gráficos 45 e 46 observamos uma liberação progressiva nos primeiros 180 minutos, porém após 24 horas já inicia um estado de equilíbrio. Na Figura 47 consta uma liberação gradual nos primeiros 180 minutos e ainda verificamos aumento da concentração da solução até o sexto dia. Observamos que o aumento da solução de ancoramento influencia na proporção de herbicida liberado, ou seja, o aumento da concentração das soluções padrão de incorporação eleva as interações entre a matriz polimérica e o herbicida, conseqüentemente, grande parte da atrazina continua retida no hidrogel.

Hirsch (2011) por meio da técnica de microencapsulação utilizando duas matrizes, uma de natureza orgânica e outra de natureza inorgânica, para aplicação no estudo de

liberação controlada de atrazina, obteve como resultado uma liberação máxima de 94 % após 24 horas de análise. Chauhan *et al* (2016) trabalhou com nanocápsulas poliméricas à base de quitosana e tripolifosfato, para encapsulamento do fungicida hexaconazol, onde a liberação máxima foi de 95 % ao término de 8 dias.

As Figuras 48, 49 e 50 revelam o perfil de liberação do herbicida atrazina incorporado na matriz polimérica do Forth Gel[®], ancoramento realizado com as soluções padrão 1 g/L, 10 g/L e 100 g/L, de acordo com a metodologia 3. Obtemos valores de liberações em torno de $83,93 \pm 0,82$ %; $93,80 \pm 8,76$ % e $69,16 \pm 3,33$ %, para as respectivas soluções de incorporação 1 g/L, 10 g/L e 100 g/L.

Figura 48 - Liberação do herbicida atrazina incorporado no hidrogel Forth Gel[®], usando-se a solução 1 g/L do herbicida.

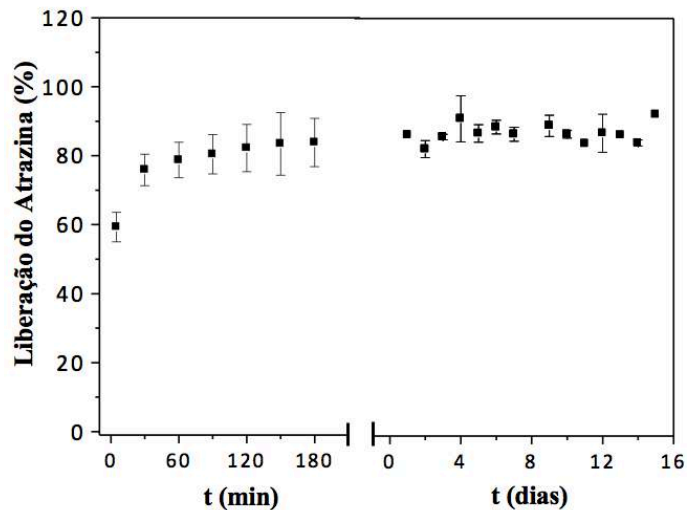


Figura 49 - Liberação do herbicida atrazina incorporado no hidrogel Forth Gel[®], usando-se a solução 10 g/L do herbicida.

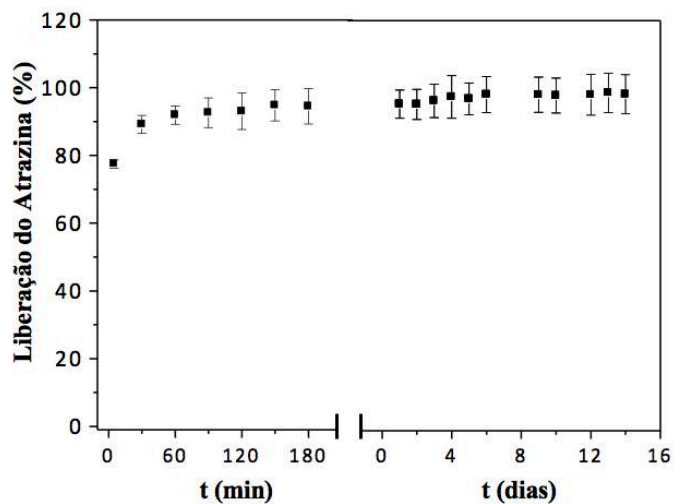
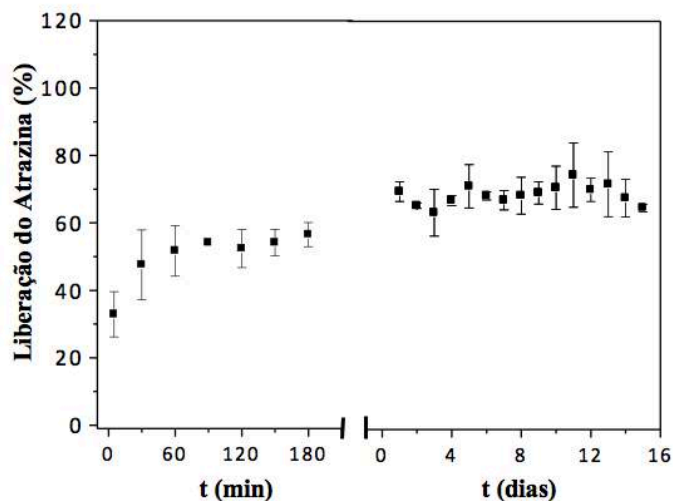


Figura 50 - Liberação do herbicida atrazina incorporado no hidrogel Forth Gel[®], usando-se a solução 100 g/L do herbicida.



O gráfico 48 expôs uma liberação intensa nos primeiros 180 minutos e em seguida, após 48 horas, demonstrou um possível equilíbrio químico. A Figura 49 exibe uma liberação progressiva até 6 dias, no entanto grande parte do herbicida já é liberado nos primeiros 5 minutos. O gráfico 50 segue a tendência dos demais estudos de liberação, exibindo uma liberação intensa nos primeiros 180 minutos e após 24 horas já demonstra um possível equilíbrio.

Comparando os estudos de liberação realizados com o Pam-Acril, o Forth Gel[®] apresentou uma proporção de liberação total maior, no entanto, a quantidade de herbicida incorporado no hidrogel Pam-Acril foi superior ao inserido no Forth Gel[®] (observar a Tabela 6), assim, ao final do estudo de liberação, obtivemos uma quantidade de pesticida maior no Pam-Acril do que no Forth Gel[®].

Por fim, verificamos que os dois hidrogéis podem ser aplicados na agricultura como carreadores do herbicida atrazina, pois ambos absorvem e liberam gradualmente o composto para o meio. Embora uma parte do pesticida ainda esteja retido na matriz polimérica, na medida que o hidrogel for se degradando, o herbicida será liberado para o solo. Portanto, como resultado, o solo ficará mais tempo protegido das ervas invasoras.

5.10 Estudo de intumescimento dos hidrogéis

As propriedades hidrofílicas dos hidrogéis superabsorventes, refletindo assim, na sua grande capacidade de absorção de água, é a principal função/característica desses materiais

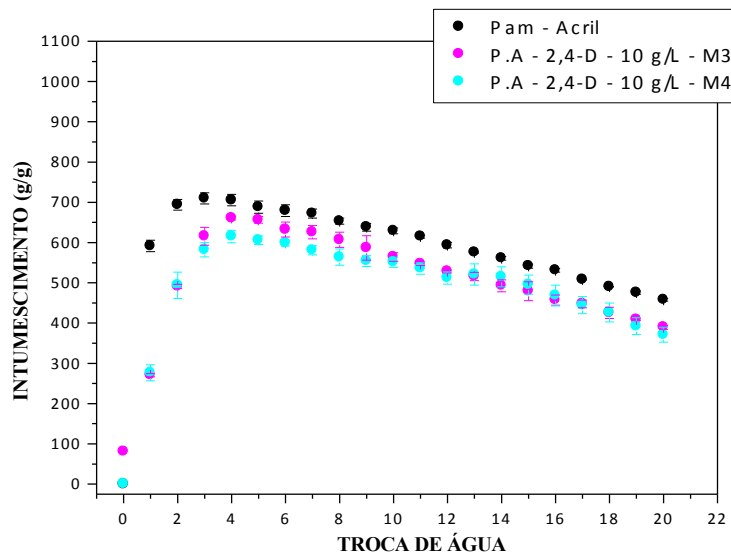
poliméricos. Uma vez que, sua aplicação tem a finalidade de retenção de água, é importante avaliar o desempenho desses materiais incorporados com os herbicidas, pois o intuito deste trabalho é propor uma nova função ao hidrogel, a saber, sua aplicação como carreador de agrotóxico. É importante que não sejam causados danos/prejuízos na matriz polimérica dos hidrogéis, já que a proposta é que o hidrogel libere o herbicida sistêmico para o meio, mas que também continue cumprindo sua função de retentor de água no solo. A capacidade de absorção de água pelo hidrogel é determinada pelo grau de intumescimento (W), sendo sua unidade expressa em g/g (g de água/g de hidrogel), cuja fórmula é:

$$W = \frac{\text{massa do hidrogel intumescido com água (g)} - \text{massa do hidrogel seco (g)}}{\text{massa do hidrogel seco (g)}} \quad \text{Equação 10}$$

5.10.1 Estudo de intumescimento dos hidrogéis ancorados com o herbicida 2,4-D

A Figura 51 expõe o grau de intumescimento do hidrogel Pam-Acril, do P.A - 2,4-D – 10 g/L – M3 (hidrogel ancorado com o herbicida 2,4-D, usando a metodologia de incorporação 3 e solução padrão 10 g/L) e do P.A - 2,4-D – 10 g/L – M4 (Pam-Acril ancorado com o herbicida 2,4-D, utilizando a solução 10 g/L do 2,4-D no processo de incorporação, Metodologia 4).

Figura 51 – Grau de intumescimento do hidrogel Pam-Acril ancorado com o herbicida 2,4-D, usando-se a solução padrão 10 g/L, de acordo com as metodologias de incorporação 3 e 4.

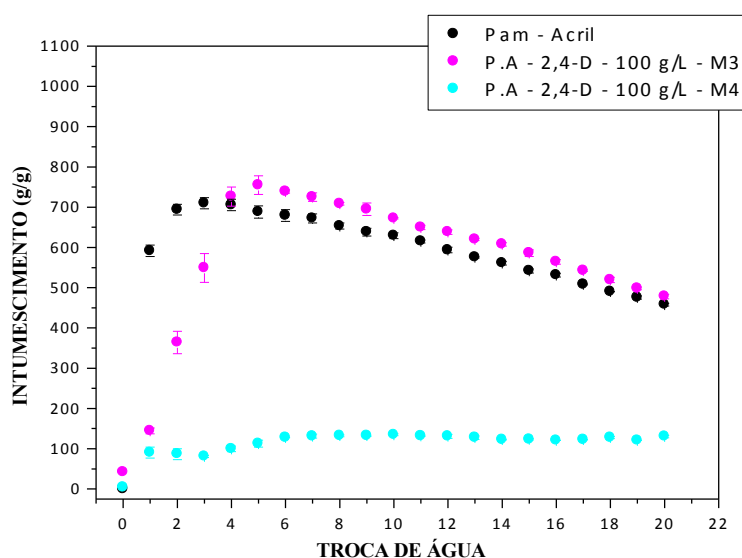


O intumescimento (g de água/g de hidrogel) do Pam-acril está em torno de $709,8 \pm 14,0$ g/g como observado na Figura 34. Na medida que realiza-se a troca de água a cada 30 minutos, percebe-se uma pequena perda de massa, que pode ser ocasionada por uma pequena dissolução da matriz polimérica na água. Bezerra (2015) trabalhou com ciclos de intumescimento, secagem e reidratação do hidrogel Pam-Acril, no qual também observou a diminuição na capacidade de absorção de água.

De acordo com o gráfico exposto na Figura 51, observamos que à medida que o hidrogel ancorado com o pesticida libera o composto químico, o polímero tende a recuperar sua capacidade de absorção de água, em virtude da grande afinidade que a matriz polimérica tem com o solvente. Para o material P.A - 2,4-D - 10 g/L - M3 verificamos um intumescimento máximo de $661,0 \pm 4,6$ g/g e para o hidrogel P.A - 2,4-D - 10 g/L - M4 o maior valor observado foi $615,0 \pm 15,7$ g/g.

A Figura 52 mostra o perfil de intumescimento do hidrogel Pam-Acril, assim como, a capacidade de intumescimento dos hidrogéis que foram incorporados o herbicida 2,4-D, utilizando a solução padrão 100 g/L. No P.A - 2,4-D - 100 g/L - M3, a incorporação do herbicida ocorreu de acordo com a Metodologia 3, e o P.A - 2,4-D - 100 g/L - M4, conforme a Metodologia 4.

Figura 52 – Grau de intumescimento do hidrogel Pam-Acril ancorado com o herbicida 2,4-D, usando-se a solução padrão 100 g/L, de acordo com as metodologias de incorporação 3 e 4.

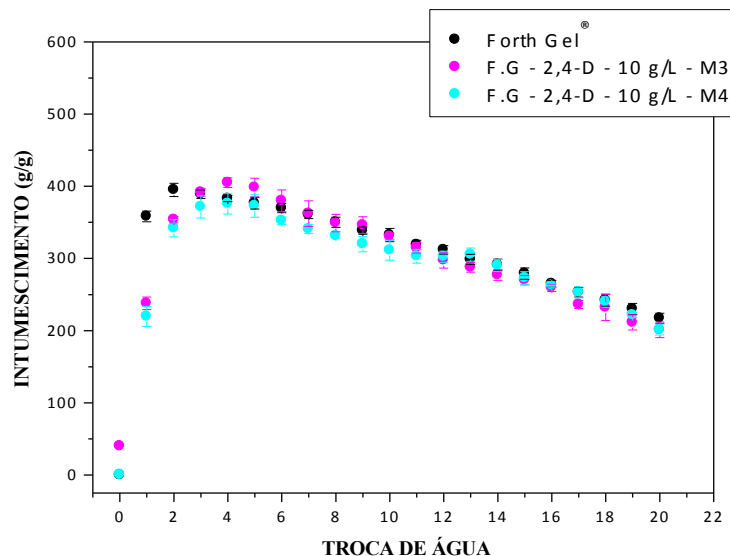


O intumescimento do material P.A - 2,4-D - 100 g/L - M3 teve um ótimo desempenho, após a liberação do herbicida 2,4-D, o hidrogel conseguiu um intumescimento máximo de $754,8 \pm 23,2$ g/g, ou seja, seu grau de intumescimento foi 6,3 % maior que o hidrogel puro. No entanto, o hidrogel ancorado com o herbicida 2,4-D de acordo com a metodologia de incorporação 4 (quando utilizada a solução padrão 100 g/L do 2,4-D), obteve um comportamento totalmente diferente, no qual sua capacidade de absorção de água foi drasticamente diminuída, o que ocasionou, conseqüentemente uma perda de 81% no grau de intumescimento do hidrogel.

Comparando o comportamento do grau de intumescimento dos hidrogéis Pam-Acrl ancorado com o pesticida 2,4-D, verifica-se que a metodologia de incorporação 3 proporcionou os melhores resultados, pois sua capacidade de absorção de água praticamente não foi alterada. Entretanto, a metodologia de incorporação 4 não foi viável, principalmente quando utilizada a solução padrão mais concentrada, pois ocorreu uma perda no grau de intumescimento do hidrogel.

A Figura 53 exibe o intumescimento do hidrogel comercial Forth Gel[®], do F.G - 2,4-D - 10 g/L - M3 (Forth Gel[®] ancorado com o herbicida 2,4-D, usando a metodologia de incorporação 3) e do F.G - 2,4-D - 10 g/L - M4 (hidrogel ancorado com o herbicida 2,4-D, de acordo com a Metodologia 4), ambos utilizando a solução padrão 10 g/L do pesticida no processo de ancoramento.

Figura 53 – Grau de intumescimento do hidrogel Forth Gel[®] ancorado com o herbicida 2,4-D, usando-se a solução padrão 10 g/L, de acordo com as metodologias de incorporação 3 e 4.

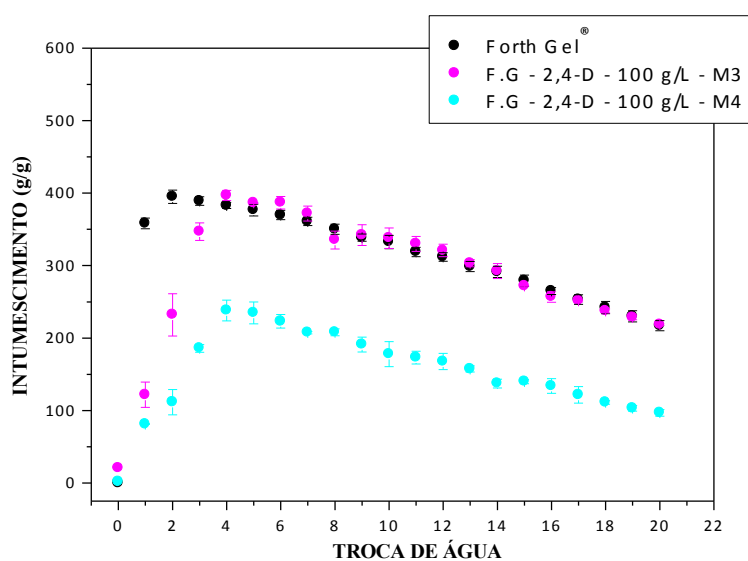


O gráfico acima expõe a capacidade de absorção de água do hidrogel comercial Forth Gel[®], cujo valor máximo de intumescimento de $394,9 \pm 9,1$ g/g, valor esse inferior ao do hidrogel sintetizado Pam-Acrl. Assim como o Pam-Acrl, no Forth Gel[®] também observamos que a cada troca de água, após um valor máximo de intumescimento sua massa continuamente decresce, devido uma pequena dissolução da matriz polimérica na água.

Devido a grande afinidade entre a matriz polimérica e a água, o herbicida tende a ser liberado e a água absorvida, fato esse comprovado e observado na Figura 53. O grau de intumescimento máximo obtido no material F.G - 2,4-D – 10 g/L – M3 foi de $405,0 \pm 6,9$ g/g, no entanto no F.G - 2,4-D – 10 g/L – M4 obtivemos um valor de $375,7 \pm 14,1$ g/g, valor esse inferior ao do material que não foi para a estufa, porém ainda dentro da faixa de intumescimento do Forth Gel[®], comprovando assim, que a incorporação do herbicida não danifica a matriz polimérica e sua capacidade de absorção de água continua tendo um bom desempenho.

A Figura 54 apresenta o intumescimento do hidrogel comercial Forth Gel[®], e dos hidrogéis ancorados com o 2,4-D, usando a solução 100 g/L do herbicida, sendo o F.G - 2,4-D – 100 g/L – M3, em conformidade com metodologia de incorporação 3 e F.G - 2,4-D – 100 g/L – M4, de acordo com a Metodologia 4.

Figura 54 – Grau de intumescimento do hidrogel Forth Gel[®] ancorado com o herbicida 2,4-D, usando-se a solução padrão 100 g/L, de acordo com as metodologias de incorporação 3 e 4.



O grau de intumescimento máximo do Forth Gel[®] ancorado com o 2,4-D (usando a solução 100 g/L - sem estufa) foi de $396,7 \pm 7,0$ g/g, valor esse praticamente igual ao do hidrogel puro. Entretanto, para o material que foi para estufa, ocorreu uma perda no grau de intumescimento do hidrogel de 34,2 %.

Comparando o grau de intumescimento entre o hidrogel Pam-Acrl e Forth Gel[®], podemos afirmar que o Pam-Acrl apresentou melhor desempenho e maior capacidade de absorção, tanto do 2,4-D quanto de água. Todavia, observou-se que os hidrogéis ancorados com o herbicida que foram para estufa diminuíram seu grau de intumescimento, principalmente, quando utilizado a solução mais concentrada de 100 g/L.

A Tabela 9 mostra de forma resumida os valores máximos de absorção de água de todos os estudos realizados com os hidrogéis Pam-Acrl e Forth Gel[®].

Tabela 9 – Grau de intumescimento máximo do Pam-Acrl e Forth Gel[®] puros e incorporados com o herbicida 2,4-D.

Hidrogel	Intumescimento (g/g)
Pam-Acrl	$709,8 \pm 14,0$
P.A - 2,4-D – 10 g/L – M3	$661,0 \pm 4,6$
P.A - 2,4-D – 10 g/L – M4	$615,0 \pm 15,7$
P.A - 2,4-D – 100 g/L – M3	$754,8 \pm 23,2$
P.A - 2,4-D – 100 g/L – M4	$134,7 \pm 2,2$
Forth Gel [®]	$394,9 \pm 9,1$
F.G - 2,4-D – 10 g/L – M3	$405,0 \pm 6,9$
F.G - 2,4-D – 10 g/L – M4	$375,7 \pm 14,1$
F.G - 2,4-D – 100 g/L – M3	$396,7 \pm 7,0$
F.G - 2,4-D – 100 g/L – M4	$238,1 \pm 14,4$

Fonte: Autor

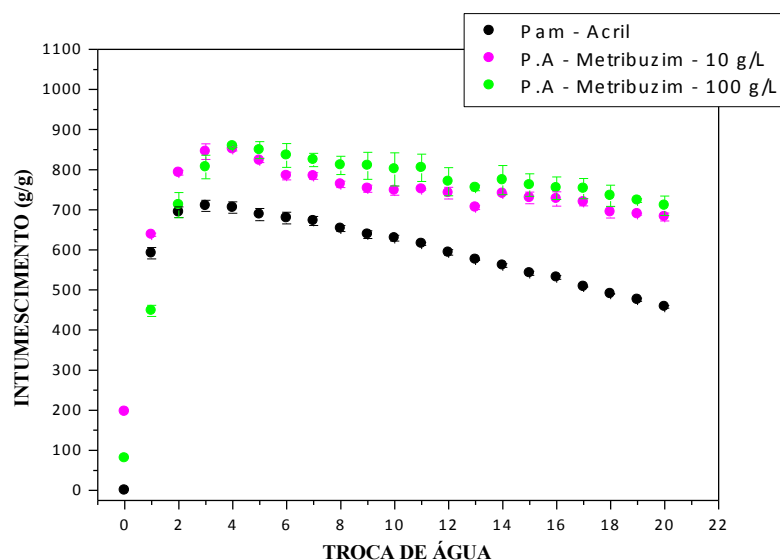
Em virtude da metodologia 3 ter apresentado os melhores resultados, focaremos apenas neste método, quando formos analisar o comportamento de intumescimento dos hidrogéis Pam-Acrl e Forth Gel[®] incorporados com os herbicidas metribuzim e atrazina.

5.10.2 Estudo de intumescimento dos hidrogéis ancorados com o herbicida metribuzim

A Figura 55 mostra o perfil de absorção de água do Pam-Acrl, assim como o grau de intumescimento dos hidrogéis ancorados com o herbicida metribuzim, de acordo com a

metodologia de incorporação 3, usando a solução padrão de 10 g/L (P.A – metribuzim – 10 g/L) e a solução padrão 100 g/L (P.A – metribuzim – 100 g/L).

Figura 55 – Grau de intumescimento do hidrogel Pam-Acril ancorado com o herbicida metribuzim, usando as soluções padrão 10 e 100 g/L, de acordo com a metodologia de incorporação 3.

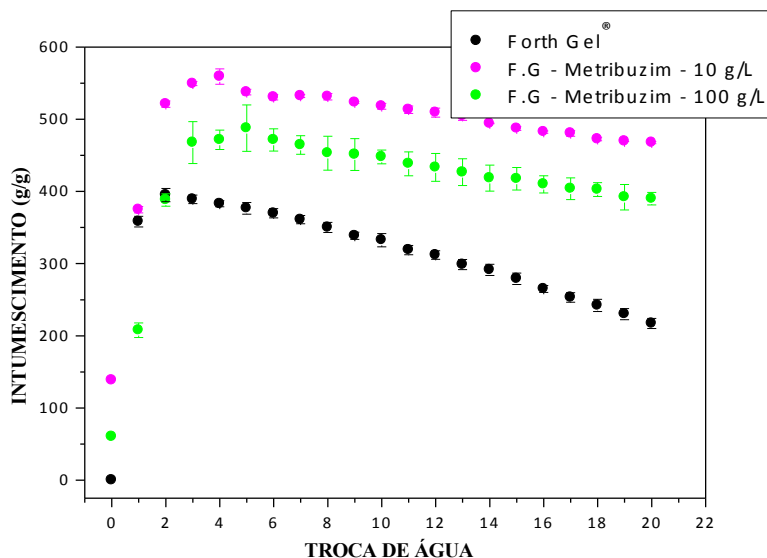


O grau de intumescimento máximo do hidrogel Pam-Acril foi de $709,8 \pm 14,0$ g/g, no entanto, o grau de intumescimento do hidrogel ancorado com o metribuzim usando a solução 10 g/L foi $851,6 \pm 4,7$ g/g, representando um aumento 20 %. Em adição, o grau de intumescimento do hidrogel incorporado com o herbicida metribuzim utilizando a solução 100 g/L foi $858,3 \pm 2,5$, mostrando um acréscimo de 21 %.

Os hidrogéis incorporados com o herbicida metribuzim apresentaram um ótimo desempenho no grau de intumescimento do polímero. A matriz polimérica dos hidrogéis superabsorventes apresentam pontos rígidos, causados pela reticulação da matriz, como o herbicida apresenta uma estrutura molecular razoavelmente grande, a incorporação do agrotóxico na matriz pode ter alargado a cadeia polimérica, deixando-a mais relaxada e flexível. Assim, na medida que o herbicida foi sendo liberado, mais moléculas de água foram absorvidas.

A Figura 56 exibe o grau de intumescimento do Forth Gel[®], o comportamento de absorção de água do hidrogel ancorado com o herbicida metribuzim, usando a solução padrão 10 g/L (F.G – metribuzim – 10 g/L) e o perfil de intumescimento do Forth Gel[®] ancorado com o metribuzim utilizando a solução padrão 100 g/L (F.G – metribuzim – 100 g/L), ambas incorporações foram realizadas de acordo com a metodologia 3.

Figura 56 – Grau de intumescimento do hidrogel Forth Gel[®] ancorado com o herbicida metribuzim, usando as soluções padrão 10 e 100 g/L, de acordo com a metodologia de incorporação 3.



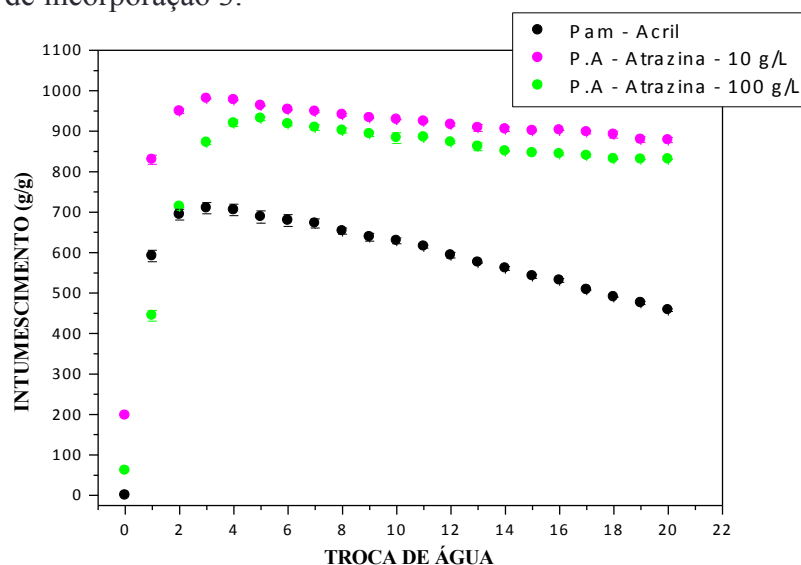
O hidrogel comercial Forth Gel[®] apresentou um grau de intumescimento de $394,9 \pm 9,1$ g/g. Todavia, o gel F.G – metribuzim – 10 g/L mostrou um intumescimento de $559,2 \pm 10,6$ g/g, exibindo assim, um aumento de 41,6 % no grau de intumescimento total do hidrogel. Entretanto, o acréscimo do F.G – metribuzim – 100 g/L foi de 23,5 %, referente ao intumescimento de $487,7 \pm 32,0$ g/g.

Comparando o perfil do grau de intumescimento dos hidrogéis Pam-Acrl e Forth Gel[®] incorporados com o pesticida metribuzim, observamos que o Pam-Acrl apresentou melhor desempenho e maior capacidade de absorção de pesticida e de água. Verificamos também, que o ancoramento do herbicida metribuzim favorece o aumento da capacidade de absorção de água dos polímeros, principalmente para o Forth Gel[®]. Em todos os casos, observamos uma perda de massa contínua, originada por uma pequena dissolução da matriz polimérica.

5.10.3 Estudo de intumescimento dos hidrogéis ancorados com o herbicida atrazina

O gráfico apresentado na Figura 57 mostra o comportamento de intumescimento do Pam-Acrl e dos hidrogéis ancorado com o herbicida atrazina, utilizando as soluções padrão 10 g/L (P.A – atrazina – 10 g/L) e 100 g/L (P.A – atrazina – 100 g/L), de acordo com a metodologia de incorporação 3.

Figura 57 – Grau de intumescimento do hidrogel Pam-Acril ancorado com o herbicida atrazina, usando as soluções padrão 10 e 100 g/L, de acordo com a metodologia de incorporação 3.

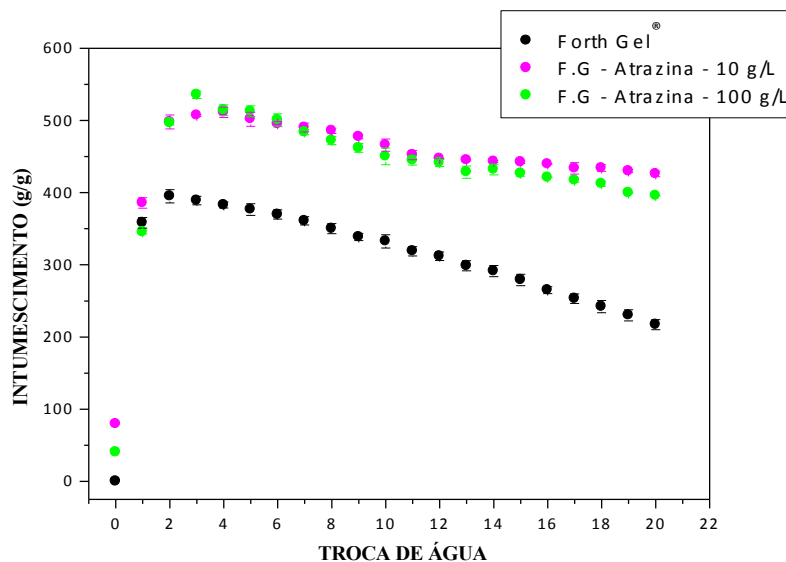


A incorporação do herbicida atrazina na matriz polimérica do Pam-Acril teve um ótimo desempenho, já que seu grau de intumescimento aumentou, como mostrado no gráfico acima. O hidrogel P.A – atrazina – 10 g/L atingiu intumescimento de 38,1 % maior que o hidrogel puro, a saber, seu intumescimento máximo foi de $980,3 \pm 1,0$ g/g. Para o material P.A – atrazina – 100 g/L obtivemos um valor de $931,0 \pm 4,6$ g/g, que representa uma acréscimo de 31,2 %.

Analisando o aumento no grau de intumescimento do hidrogel Pam-Acril incorporado com o herbicida atrazina, concluímos que a inserção de uma molécula grande na matriz polimérica, expande as conformações da cadeia em consequência do seu relaxamento, aumento assim, sua elasticidade. Como efeito do aumento de elasticidade da rede polimérica, a capacidade de absorção de água também cresce.

A Figura 58 exibe o perfil de intumescimento do hidrogel Forth Gel[®], assim como dos hidrogéis ancorados com o herbicida atrazina, de acordo com a metodologia de incorporação 3, utilizando as soluções padrão 10g/L (F.G – atrazina – 10 g/L) e 100 g/L (F.G – atrazina – 100 g/L).

Figura 58 – Grau de intumescimento do hidrogel Forth Gel[®] ancorado com o herbicida atrazina, usando as soluções padrão 10 e 100 g/L, de acordo com a metodologia de incorporação 3.



Como observado no gráfico acima, a incorporação do herbicida atrazina aumentou a capacidade de absorção de água do Forth Gel[®]. Quando utilizamos a solução 10 g/L do herbicida na incorporação, obtivemos um aumento de 29,5 % no grau de intumescimento do material, e quando usamos a solução 100 g/L do pesticida o acréscimo foi de 35,7 %. O grau de intumescimento do F.G – atrazina – 10 g/L e F.G – atrazina – 100 g/L foi, respectivamente, $511,4 \pm 7,1$ g/g e $535,7 \pm 5,2$ g/g.

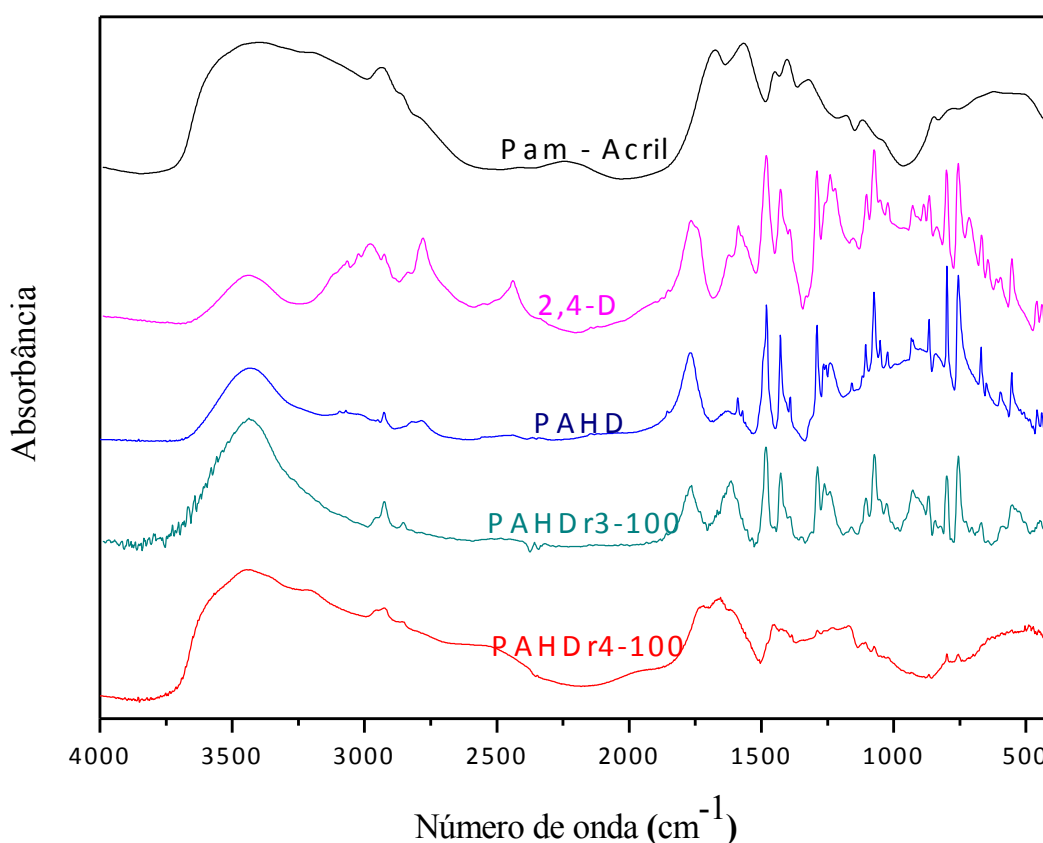
Confrontando os dados, verificamos que a inserção das moléculas do herbicida atrazina foi favorável no aumento do grau de intumescimento dos hidrogéis Pam-Acrl e Forth Gel[®], fato comprovado pelo aumento da capacidade de absorção de água do material. No gráfico podemos observar que à medida que o hidrogel libera o herbicida, seu grau de intumescimento aumenta continuamente. Observamos, também, uma perda de massa contínua, ocasionada pela dissolução da matriz polimérica.

Podemos concluir que o processo de ancoramento não danifica a matriz polimérica, pelo contrario, aumenta e favorece suas propriedades de absorção de água. O Pam-Acrl, como verificado nos gráficos acima, demonstrou melhor desempenho, em virtude do seu grau de intumescimento ser quase o dobro do grau de intumescimento do hidrogel comercial Forth Gel[®].

5.11 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

A Figura 59 mostra os espectros de infravermelho do Pam-Acril (hidrogel antes da incorporação) do herbicida 2,4-D, do PAHD (hidrogel incorporado com a solução 100 g/L do herbicida 2,4-D, utilizando a metodologia 4), PAHDr3-100 (hidrogel pós-liberação, usando a solução 100 g/L do 2,4-D no processo de incorporação, Metodologia 3) e PAHDr4-100 (hidrogel pós-liberação, utilizando a solução 100 g/L do 2,4-D no processo de incorporação, Metodologia 4).

Figura 59 - Espectros de infravermelho: Pam-Acril, 2,4-D, PAHD, PAHDr3-100 e PAHDr4-100.



As bandas características do Pam-Acril são observadas em seu espectro, sendo estas as bandas: em 1675 cm^{-1} , referente ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ de amida (banda de amida I), proveniente da acrilamida; e em 1567 cm^{-1} , referente ao estiramento assimétrico do íon carboxilato (COO^-), proveniente do acrilato (BEZERRA, 2015; MAGALHÃES, 2012).

No espectro do herbicida 2,4-D, observa-se bandas características: em 3578 cm^{-1} , de estiramento da ligação OH ; em 2945 cm^{-1} , de estiramento do $\text{C}_{\text{sp}2}\text{-H}$; duas bandas em 1800 e 1784 cm^{-1} , referente a estiramento de $\text{C}=\text{O}$ de ácidos carboxílicos; em 1480 cm^{-1} , responsável pela vibração do estiramento das ligações de $\text{C}_{\text{sp}2}=\text{C}_{\text{sp}2}$; em 1248 cm^{-1} , de vibração do

estiramento assimétrico das ligações $=C_{sp^2}-O-C_{sp^3}$; em 1073 cm^{-1} , banda sensível à presença de halogênio e bandas em $760-500\text{ cm}^{-1}$ referentes ao estiramento das ligações $Cl-C_{sp^2}$.

O espectro do hidrogel PAHD mostra as principais bandas do copolímero, bem como, às do herbicida, ambas com um leve deslocamento, evidenciando uma possível interação entre o hidrogel e o 2,4-D. Em 1855 cm^{-1} e em 1772 cm^{-1} , observou-se as bandas de estiramento de $C=O$ para ácidos carboxílicos. Em 1630 cm^{-1} , observou-se a banda característica da amida II na forma associada, referente ao estiramento da ligação $C-N$. Assim, de acordo com os dados analisados, pode-se concluir que provavelmente ocorreu interação intermolecular, entre o ácido carboxílico do herbicida e a amida (NH_2) presente na matriz do hidrogel.

O espectro do hidrogel PAHDr4-100 é similar ao espectro do copolímero Pam-Acrl, preservando as bandas características a amida e do íon carboxilato, indicando assim, que o herbicida não modifica a matriz polimérica do hidrogel. Após sua liberação, o gel recupera a sua capacidade de absorver água. Também, podemos observar bandas características do pesticida, o que indica a presença de resíduo do 2,4-D na matriz do hidrogel.

Para o composto PAHDr3-100, o espectro mostra bandas características do 2,4-D em: 1480 , 1240 , e 1770 cm^{-1} , mostrando assim, que o material PAHDr3-100, após a liberação, ainda apresenta o herbicida na matriz do hidrogel, conforme pode-se observar na Tabela 10.

Os materiais pós-liberação apresentaram bandas em 1073 cm^{-1} , destacando a presença de halogênios, ou seja, comprovando que mesmo após o período de liberação, ainda se encontra herbicida na matriz do gel. Nos dois casos, apresentaram bandas características do copolímero, indicando que o 2,4-D não causa mudanças permanentes na matriz do hidrogel. O PAHDr4-100 apresentou bandas de absorção mais similares ao Pam-Acrl puro, enquanto o PAHDr3-100 mostrou vibrações com comprimentos de ondas mais próximos ao material incorporado, ressaltando que em 1073 cm^{-1} sua banda foi mais intensa que no espectro do PAHDr4-100, indicando a presença de uma maior quantidade de pesticida no material.

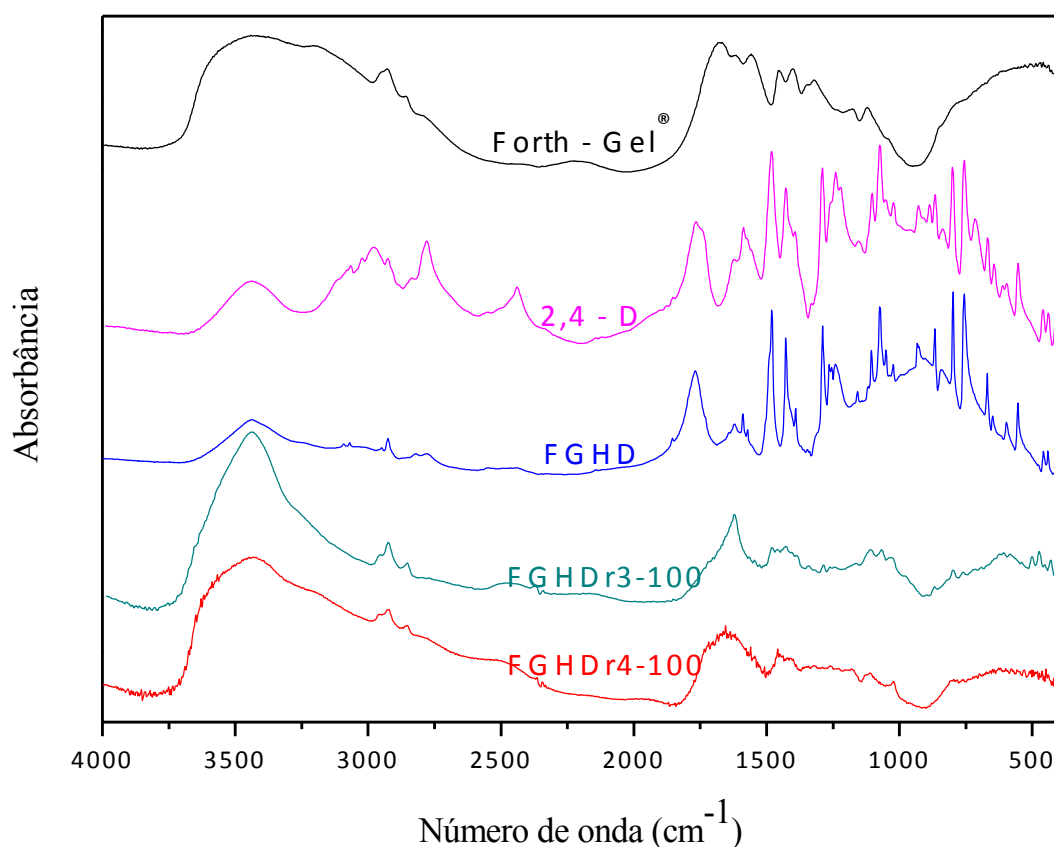
Tabela 10 - Atribuições de bandas do 2,4-D, Pam-Acril, PAHD, PAHDr3-100 e PAHDr4-100.

N° de onda (cm ⁻¹)					Atribuição das bandas
2,4-D	Pam-Acril	PAHD	PAHDr3-100	PAHDr4-100	
3578	-	-	-	-	v (OH)
-	3417	3435	3438	3438	v _{as} (NH ₂)
-	3198	-	-	3215	v _s (NH ₂)
3100-3000	-	-	-	-	v =CH de anel aromático
2945	-	2950	-	-	v (=CH)
-	2936	2928	2924	2925	v _{as} (CH ₂)
1800/1784	-	1855/1772	1855/1770	-	v (C=O) ácidos carboxílicos
-	1675	-	1675	1675	v (C=O) amida I
-	-	1630	-	-	δ (NH ₂) amida II
-	1567	1572	1572	1560	v _{as} (C=O) íon COO ⁻
1480	-	1480	1480	-	v (C=C)
-	1403	1427	1426	1427	v _s (C=O) íon COO ⁻
1248	-	1240	1240	1231	v _{as} (Ar-O-R)
1103	1118	1105	1105	1119	v (C-C)
1073	-	1073	1073	1073	Halogênio (Banda Característica)

Fonte: Autor

A Figura 60 mostra o espectro do Forth Gel[®] (antes da incorporação), do herbicida 2,4-D, FGHD (hidrogel incorporado a solução 100 g/L do herbicida 2,4-D, utilizando a metodologia 4), FGHDr3-100 (hidrogel pós-liberação, empregando a Metodologia 3 de incorporação, solução 100 g/L) e FGHDr4-100 (hidrogel pós-liberação, usando a solução 100 g/L no processo de incorporação, Metodologia 4).

Figura 60 - Espectros de infravermelho: Forth-Gel[®], 2,4-D, FGHD, FGHDr3-100 e FGHDr4-100.



Os espectros dos materiais analisados, referentes à matriz do Forth Gel[®], apresentaram similaridades com o do gel Pam-Acrlil, como previsto, pois o hidrogel comercial é um copolímero à base de acrilamida e acrilato de potássio. O espectro do Forth Gel[®] apresentou bandas em 1670 cm^{-1} , estiramento C=O de amida I, proveniente da acrilamida, e em 1550 cm^{-1} , referente ao estiramento assimétrico do íon carboxilato (COO^-).

No espectro FGHD, podem identificar as bandas característica do copolímero. Em 1622 cm^{-1} , observou-se a banda característica da amida II na forma associada. Observa-se absorção em 1855 cm^{-1} e em 1768 cm^{-1} , referente ao estiramento da C=O para ácidos carboxílicos, proveniente do herbicida. Ocorreu também, absorção em 1073 cm^{-1} , banda característica de halogênio, indicando a presença do 2,4-D, conforme mostrado na Tabela 11.

Analisando a Figura 60 e a Tabela 11, observa-se que os espectros do FGHDr3-100 e do FGHDr4-100 apresentam similaridade ao espectro do gel puro, mostrando as bandas típicas de amida e do íon carboxilato. No FGHDr4-100 não foram observados bandas do herbicida, diferentemente do FGHDr3-100, no qual ocorreu absorção em 1479 e 1068 cm^{-1} .

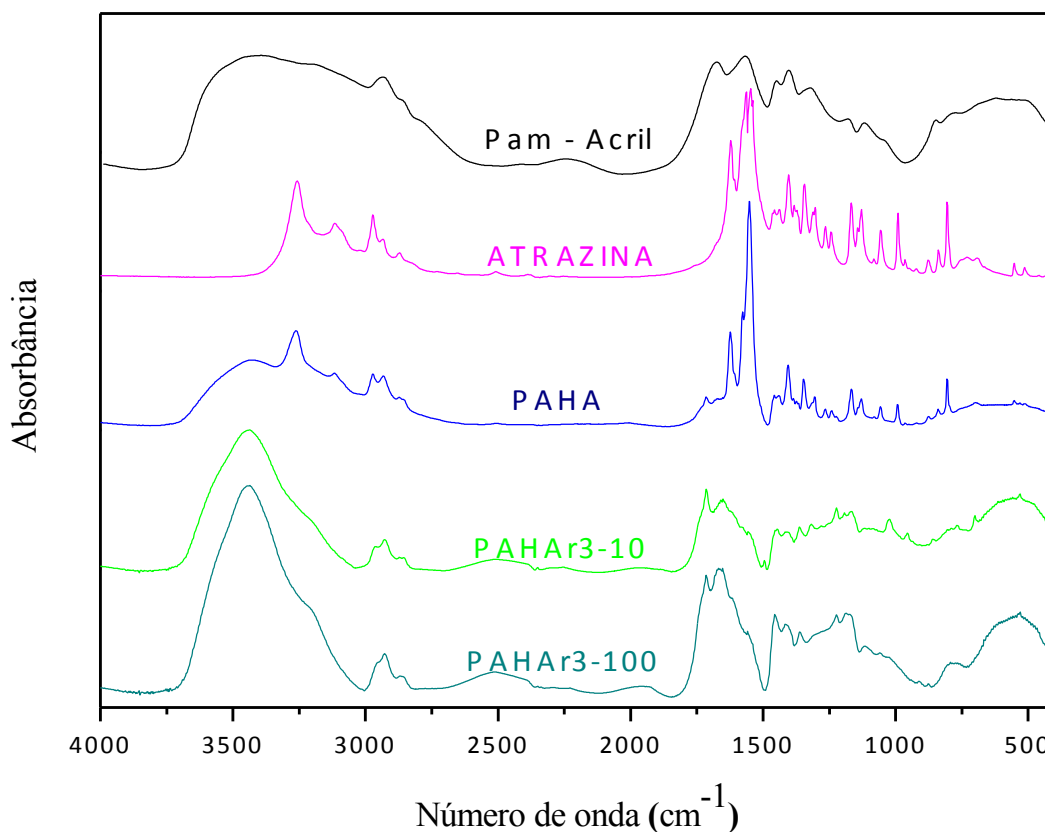
Tabela 11 - Atribuições de bandas do 2,4-D, Forth-Gel[®], FGHD, FGHD_r3-100 e FGHD_r4-100.

Nº de onda (cm ⁻¹)					Atribuição das bandas
2,4-D	Forth Gel [®]	FGHD	FGHD _r 3-100	FGHD _r 4-100	
3577	-	-	-	-	v (OH)
-	3433	3442	3440	3441	v _{as} (NH ₂)
-	3212	-	-	3215	v _s (NH ₂)
3100-3000	-	-	-	-	v =CH de anel aromático
2945	-	2950	-	-	v (=CH)
	2928	2925	2924	2927	v _{as} (CH ₂)
1800/1784	-	1855/1768	-	-	v (C=O) ácidos carboxílicos
-	1670	-	1670	1670	v (C=O) amida I
-	-	1622		-	δ (NH ₂) amida II
-	1550	1571	1566	1561	v _{as} (C=O) íon COO ⁻
1480	-	1476	1479	-	v (C=C)
-	1400	1426	1427	1410	v _s (C=O) íon COO ⁻
1248	-	1241	-	-	v _{as} (Ar-O-R)
1103	1120	1105	1109	1110	v (C-C)
1073	-	1073	1068	-	Halogênio (Banda Característica)

Fonte: Autor

Na Figura 61 temos os espectros de infravermelho do Pam-Acril (hidrogel antes da incorporação), do herbicida atrazina, do PAHA (hidrogel incorporado com a solução 1 g/L do herbicida atrazina, Metodologia de incorporação 4), PAHAr3-10 (hidrogel pós-liberação, usando a solução 10 g/L do pesticida atrazina, Metodologia 3) e PAHAr3-100 (hidrogel pós-liberação, utilizando a solução 100 g/L da atrazina, Metodologia 3).

Figura 61 - Espectros de infravermelho: Pam-Acril, herbicida atrazina, PAHA, PAHAr3-10 e PAHAr3-100.



Conforme já apresentado, as bandas características do Pam-Acril são verificadas: em 1675 cm^{-1} , referente ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ de amida (banda de amida I) e em 3417 cm^{-1} responsável pelo estiramento assimétrico da amida (NH_2), bandas provenientes da acrilamida; e em 1567 cm^{-1} , referente ao estiramento assimétrico do íon carboxilato (COO^-), proveniente do acrilato.

As bandas características do anel triazina, substituídos em 1, 3, 5, foram identificadas em bandas fortes próximas de 1622 cm^{-1} , 1565 cm^{-1} , 1547 cm^{-1} responsáveis pela absorção do estiramento das ligações $\text{C}=\text{N}$ do anel aromático, e em adição, apresentaram também, uma banda média em 3115 cm^{-1} referente ao estiramento $=\text{C}-\text{H}$. Ocorreu também, absorção em 1056 cm^{-1} , banda característica de halogênio.

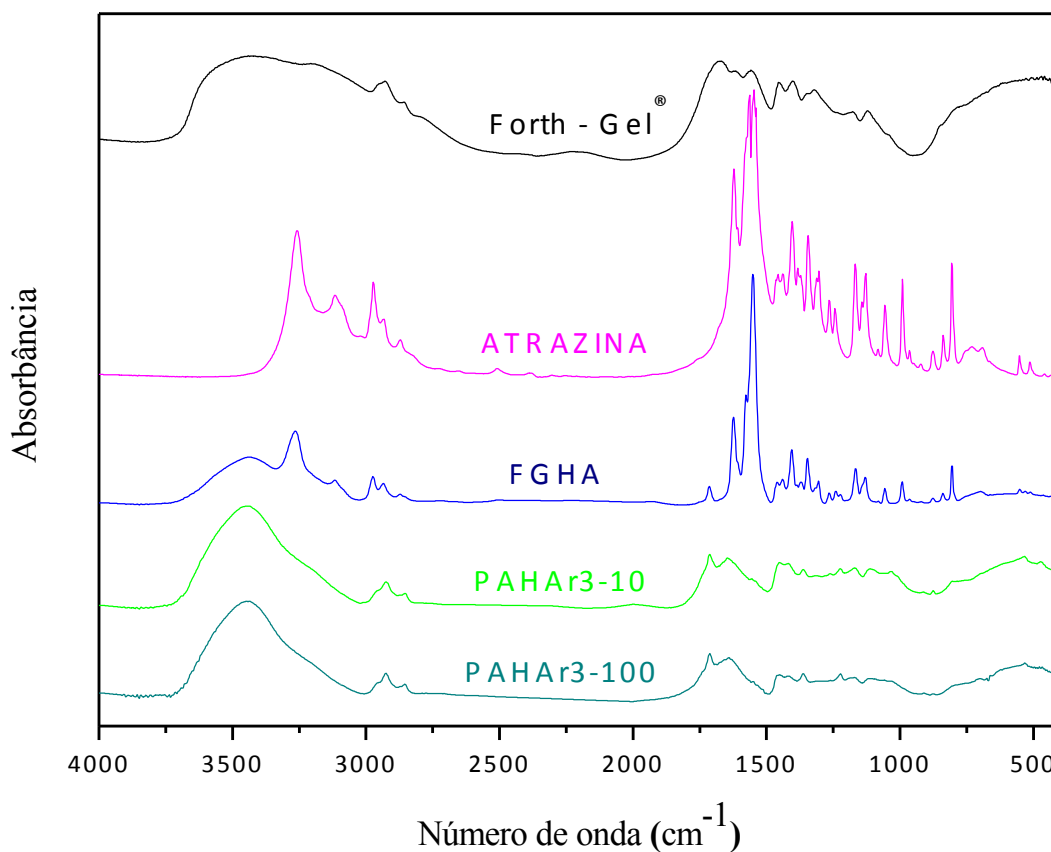
Para o hidrogel Pam-Acril incorporado com o herbicida atrazina, obtivemos banda de absorção em 3432 cm^{-1} , indicando o estiramento assimétrico da amida (NH_2). Uma banda intensa em 1550 cm^{-1} e uma banda média aproximadamente em 1622 cm^{-1} , referentes as vibrações de estiramento das ligações $\text{C}=\text{N}$ do anel triazina. Além destas, aparece uma banda

fraca em 1056 cm^{-1} proveniente dos halogênios. As bandas características da matriz polimérica e do herbicida demonstram a incorporação do pesticida no hidrogel.

Os materiais PAHAr3-10 e PAHAr3-100 apresentam bandas similares, onde observamos uma banda larga e intensa em 3440 cm^{-1} referente as bandas de estiramento assimétrico da amida (NH_2) e estiramento OH, em que nessa mesma região, podemos observar bandas características semelhantes ao espectro do Pam-Acrlil puro. Em adição, ocorreu absorção em 1672 cm^{-1} , referente ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ de amida (banda de amida I). No entanto, ainda verificamos bandas provenientes do herbicida atrazina em: 1618 , 1558 e 1059 cm^{-1} . Confirmando assim, conforme os dados de liberação que ainda há herbicida ancorado na matriz polimérica que não foi liberado, nós dois casos analisados.

Na Figura 62 podemos observar o espectro do Forth Gel[®] puro, do herbicida atrazina, do FGHA (hidrogel incorporado a solução 1 g/L do herbicida atrazina, utilizando a Metodologia 4), do FGHAr3-10 (hidrogel pós-liberação, solução de incorporação 10 g/L e Metodologia 3) e o FGHAr3-100 (hidrogel pós-liberação, usando a solução 100 g/L no processo de incorporação, Metodologia 3).

Figura 62 - Espectros de infravermelho: Forth Gel[®], herbicida atrazina, FGHA, FGHAr3-10 e FGHAr3-100.



Como o Forth Gel[®] é um copolímero à base de acrilamida e acrilato de potássio, seu espectro mostrou semelhanças com o espectro do Pam-Acrlil, como previsto. Ou seja, obtivemos bandas em 1670 cm^{-1} (estiramento C=O de amida I) e em 3433 cm^{-1} (estiramento assimétrico da amida, NH_2). Assim como, em 1550 cm^{-1} , referente ao estiramento assimétrico do íon carboxilato (COO^-).

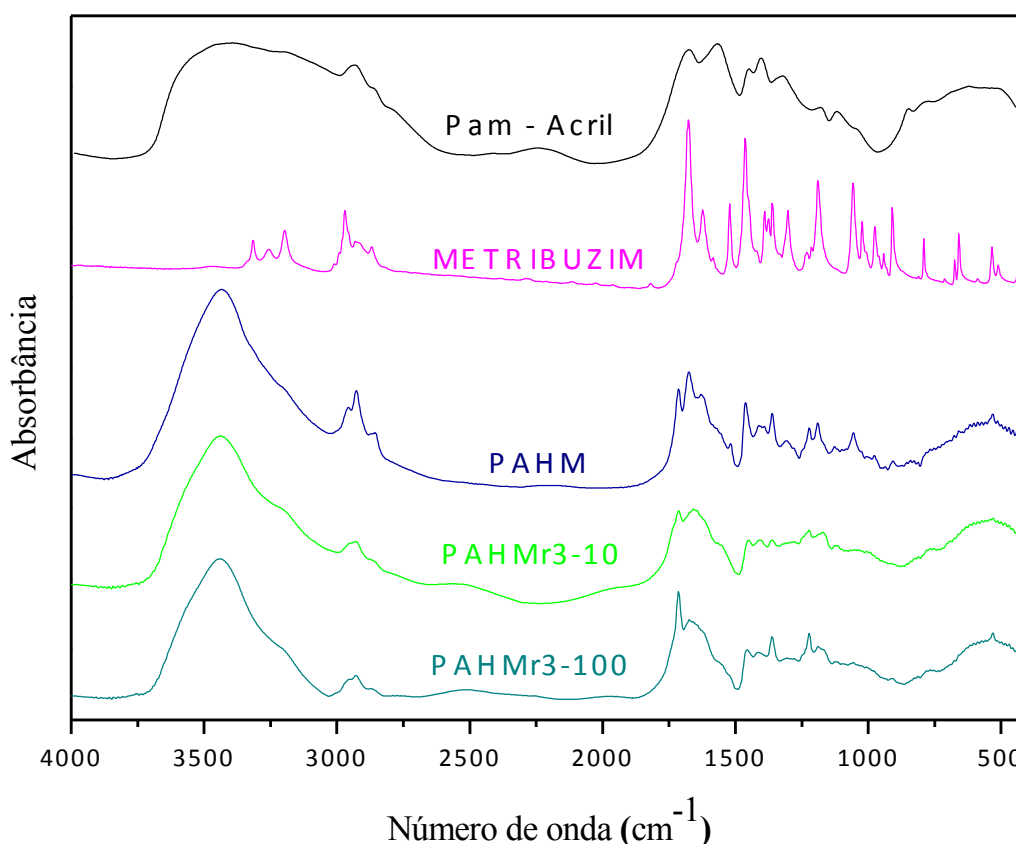
No material FGHA, observamos absorções em: 3438 cm^{-1} (estiramento assimétrico da amida, NH_2); 1622 cm^{-1} e 1550 cm^{-1} (absorção do estiramento das ligações C=N do anel aromático); e em 1057 cm^{-1} , banda característica de halogênio. Assim sendo, verificamos bandas tanto do copolímero como também da atrazina, ou seja, fatos que comprovam o ancoramento do herbicida na matriz polimérica.

Os hidrogéis FGHA3-10 e o FGHA3-100 são os materiais pós-liberação, ou seja, matrizes no qual foram incorporados o herbicida atrazina e analisados durante 15 dias, seu comportamento de liberação em água. No estudo de liberação obtivemos liberações menos que 100 %, indicando assim, que esses materiais ainda apresentam pesticida em sua matriz.

Portanto, confrontando os espectros do FGHA3-10 e o FGHA3-100 observamos similaridade entre os dois. Os dois espectros apresentaram absorbância na faixa de: 3442 cm^{-1} (estiramento assimétrico da amida, NH_2), banda característica da acrilamida; 1623 cm^{-1} e 1550 cm^{-1} (estiramento das ligações C=N, no anel); e em 1058 cm^{-1} , banda característica de halogênio. Consequentemente, concluímos que a matriz dos hidrogéis FGHA3-10 e o FGHA3-100 ainda retém herbicida em sua estrutura, como previsto no estudo de liberação em água.

A Figura 63 mostra os espectros de infravermelho do Pam-Acrlil, do pesticida metribuzim, do PAHM (hidrogel incorporado com a solução 1 g/L do herbicida metribuzim, metodologia de incorporação 4), PAHMr3-10 (hidrogel pós-liberação, usando a solução 10 g/L do pesticida metribuzim, Metodologia 3) e PAHMr3-100 (hidrogel pós-liberação, utilizando a solução 100 g/L do metribuzim, Metodologia 3).

Figura 63 - Espectros de infravermelho: Pam-Acril, herbicida metribuzim, PAHM, PAHMr3-10 e PAHMr3-100.



O herbicida metribuzim apresentou duas bandas em 1388 cm^{-1} e 1362 cm^{-1} causada pela deformação angular simétrica do CH_3 , proveniente do grupo terc-butila. E absorção 1462 cm^{-1} da deformação angular assimétrica do CH_3 . Uma banda intensa em 1676 cm^{-1} referente ao estiramento $\text{C}=\text{O}$, da amida I.

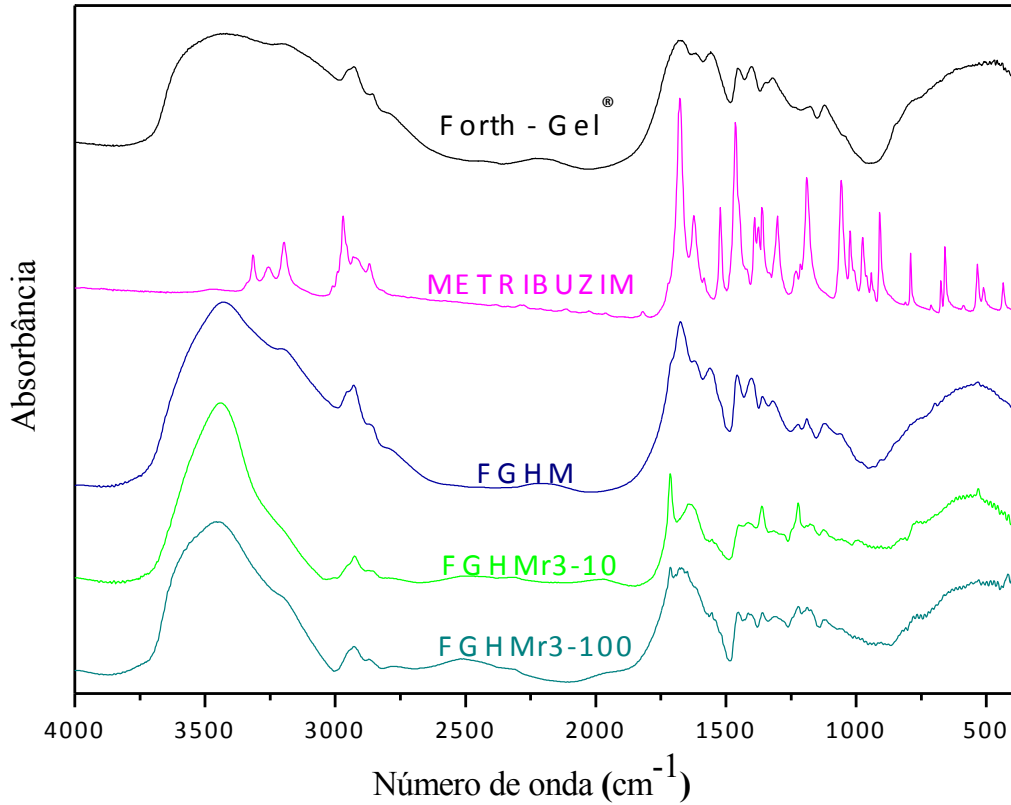
O material PAHM mostrou absorção em 3432 cm^{-1} , indicando o estiramento assimétrico da amida (NH_2). Banda em 1676 cm^{-1} do estiramento $\text{C}=\text{O}$, da amida I. E as bandas do CH_3 em: 1462 cm^{-1} da deformação angular assimétrica e 1362 cm^{-1} causada pela deformação angular simétrica. Observamos as bandas características da matriz polimérica e do metribuzim, evidenciando assim, uma possível incorporação do pesticida no hidrogel.

Os espectros dos compostos PAHMr3-10 e PAHMr3-100 apresentaram similaridade, cujas absorções foram em 3440 cm^{-1} , indicando o estiramento assimétrico da amida (NH_2) e as bandas características do CH_3 em 1460 cm^{-1} e em 1362 cm^{-1} .

A Figura 64 expõe os espectros de infravermelho do Forth Gel[®], do pesticida metribuzim, do FGHM (gel ancorado com o herbicida metribuzim, metodologia de incorporação 4 e solução 1g/L), FGHMr3-10 (hidrogel pós-liberação, usando a metodologia de incorporação 3 e solução 10 g/L do pesticida metribuzim,) e FGHMr3-100 (hidrogel pós-

liberação, utilizando a solução 100 g/L do metribuzim, metodologia 3).

Figura 64 - Espectros de infravermelho: Forth Gel[®], herbicida metribuzim, FGHM, FGHMr3-10 e FGHMr3-100.



O espectro do material FGHM mostrou semelhanças com o espectro do PAHM como esperado, já que a composição química dos hidrogéis é similar. As absorções ocorreram em: 3432 cm^{-1} indicando o estiramento assimétrico da amida (NH_2); 1675 cm^{-1} do estiramento $\text{C}=\text{O}$, da amida I; e as bandas em 1460 cm^{-1} e 1360 cm^{-1} do CH_3 , causadas pelas deformações angulares assimétrica e simétrica, respectivamente.

Os espectros FGHMr3-10 e FGHMr3-100 apresentaram bandas em: 3440 , 1675 , 1450 e 1361 cm^{-1} . Mostrando assim, a possibilidade de haver herbicida ainda ancorado na matriz polimérica dos hidrogéis analisados.

5.12 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS)

A Figura 65 apresenta a fotomicrografia, obtida pela técnica de MEV, do hidrogel Pam-Acril antes da incorporação, com ampliações de 500x (a) e 3000x (b). Como pode-se observar nessa imagem, a superfície do hidrogel apresenta dobras e um perfil uniforme e firme, entretanto, não observa-se poros profundos, somente leves cavidades. A Figura 66 mostra os mapas químicos, adquiridos pela técnica de MEV-EDS, onde se verifica a distribuição espacial dos elementos químicos presentes na matriz do hidrogel Pam-Acril, com ampliação de 1000x. Nesta técnica, pode-se examinar de forma qualitativa como ocorre a organização dos átomos na amostra, de forma que a parte colorida representa a distribuição do elemento no material. Nos mapas químicos, verifica-se a distribuição homogênea dos átomos que compõem o copolímero: carbono, oxigênio, nitrogênio e potássio, onde o nitrogênio, representa a acrilamida, e o potássio provém do acrilato de potássio.

A Figura 67 apresenta a micrografia do hidrogel comercial, Forth Gel[®], antes do processo de incorporação, com ampliações de 500x (a) e 3000x (b). Nessa imagem, observa-se que a morfologia do Forth Gel[®] tem um aspecto enrugado, com dobras e pequenos poros. A fotomicrografia, apresentada na Figura 68, mostra os mapas químicos analisados com ampliação de 1000x. Nestas imagens, pode-se observar a organização dos átomos de C, N, K e O, presentes na amostra.

Comparando as Figuras 65 e 67, nota-se que os hidrogéis Pam-Acril e Forth Gel[®] apresentaram semelhanças na estrutura e morfologia, como previsto, já que são constituídos pelos mesmos monômeros (acrilamida e acrilato de potássio). O gel Pam-Acril apresenta um aspecto mais homogêneo, o Forth Gel[®] é mais enrugado. Os dois hidrogéis apresentaram pequeno poros, no entanto, os poros do Forth Gel[®] foram mais visíveis.

Figura 65 - Micrografias obtidas por MEV do Pam-Acrlil, com ampliações de 500x (a) e 3000x (b).

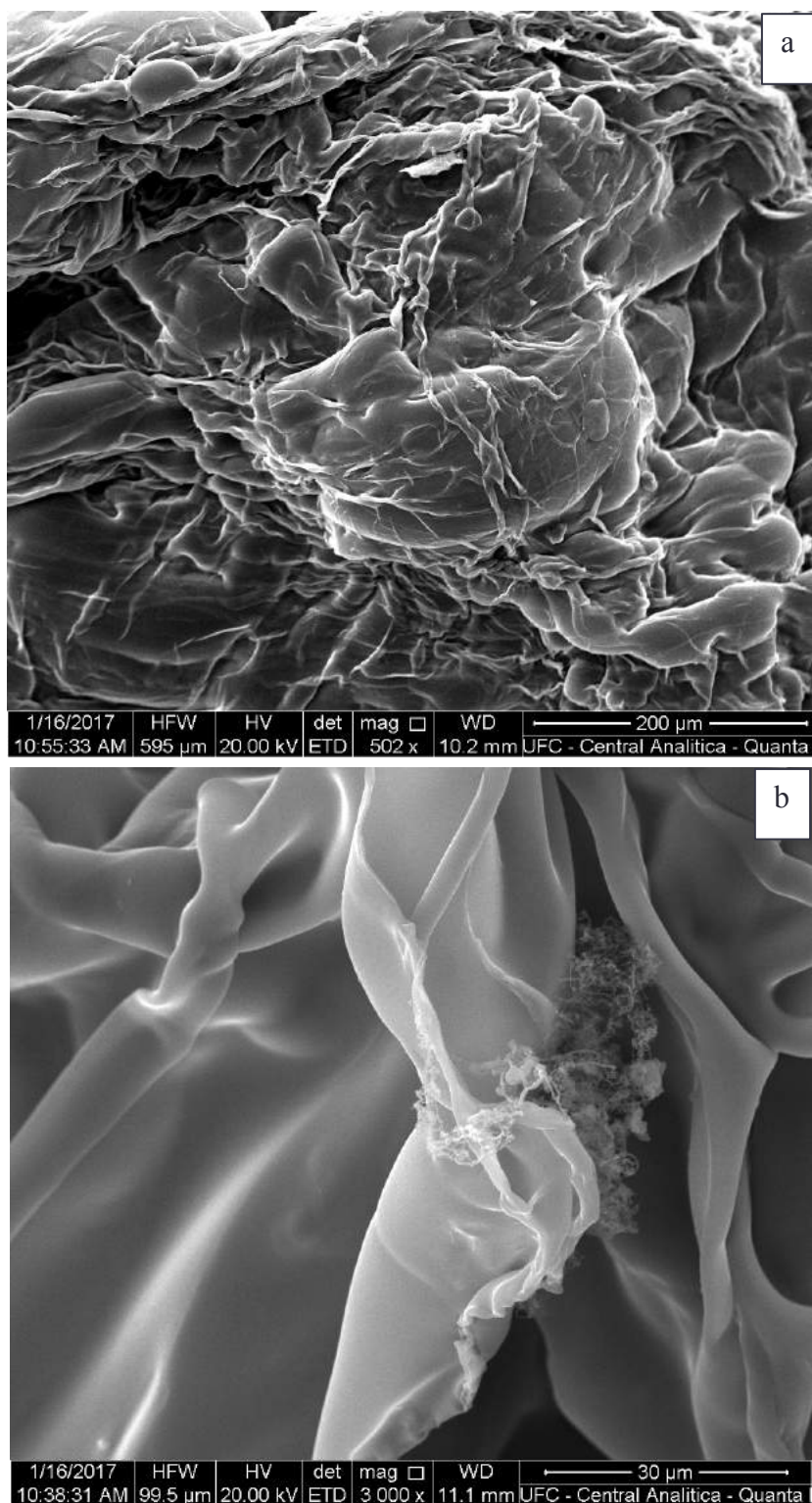
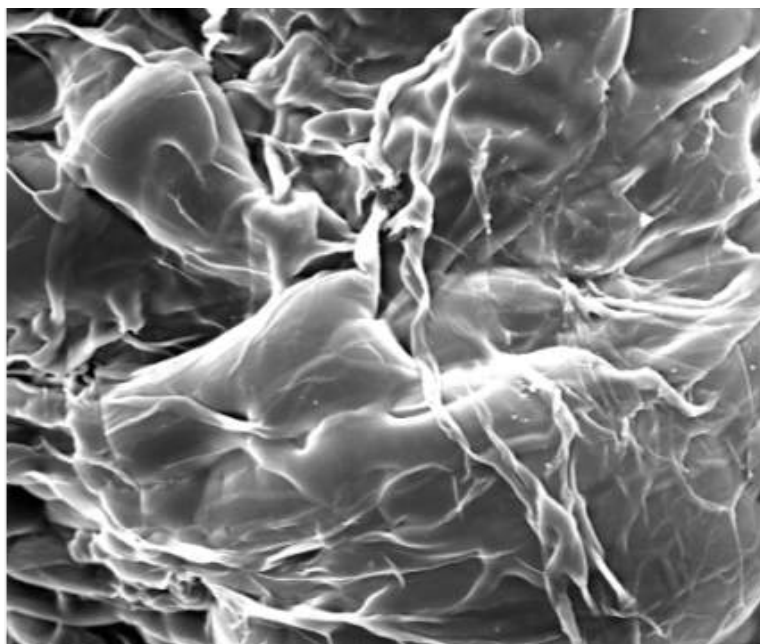
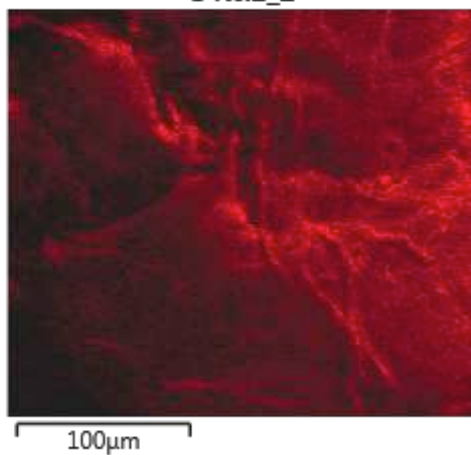


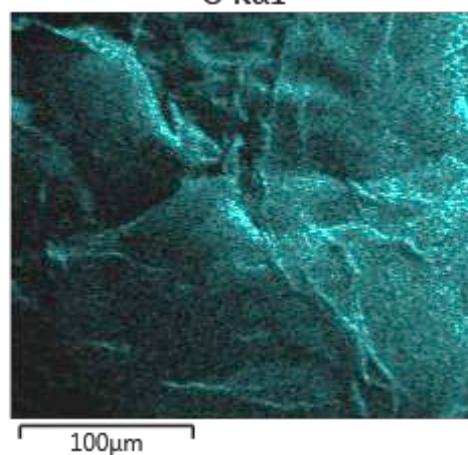
Figura 66 - Mapas de distribuição espacial dos elementos químicos presentes no Pam-Acrl, obtidos por MEV-EDS, com ampliação de 1000x.



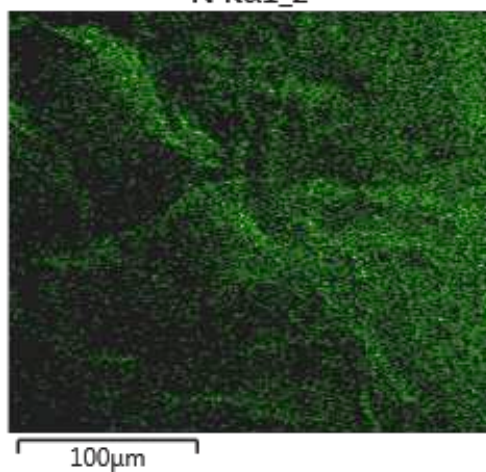
C K α 1_2



O K α 1



N K α 1_2



K K α 1

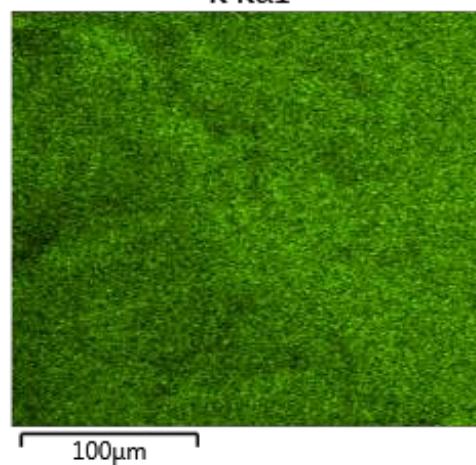


Figura 67 - Micrografias obtidas por MEV do Forth Gel[®], com ampliações de 500x (a) e 3000x (b).

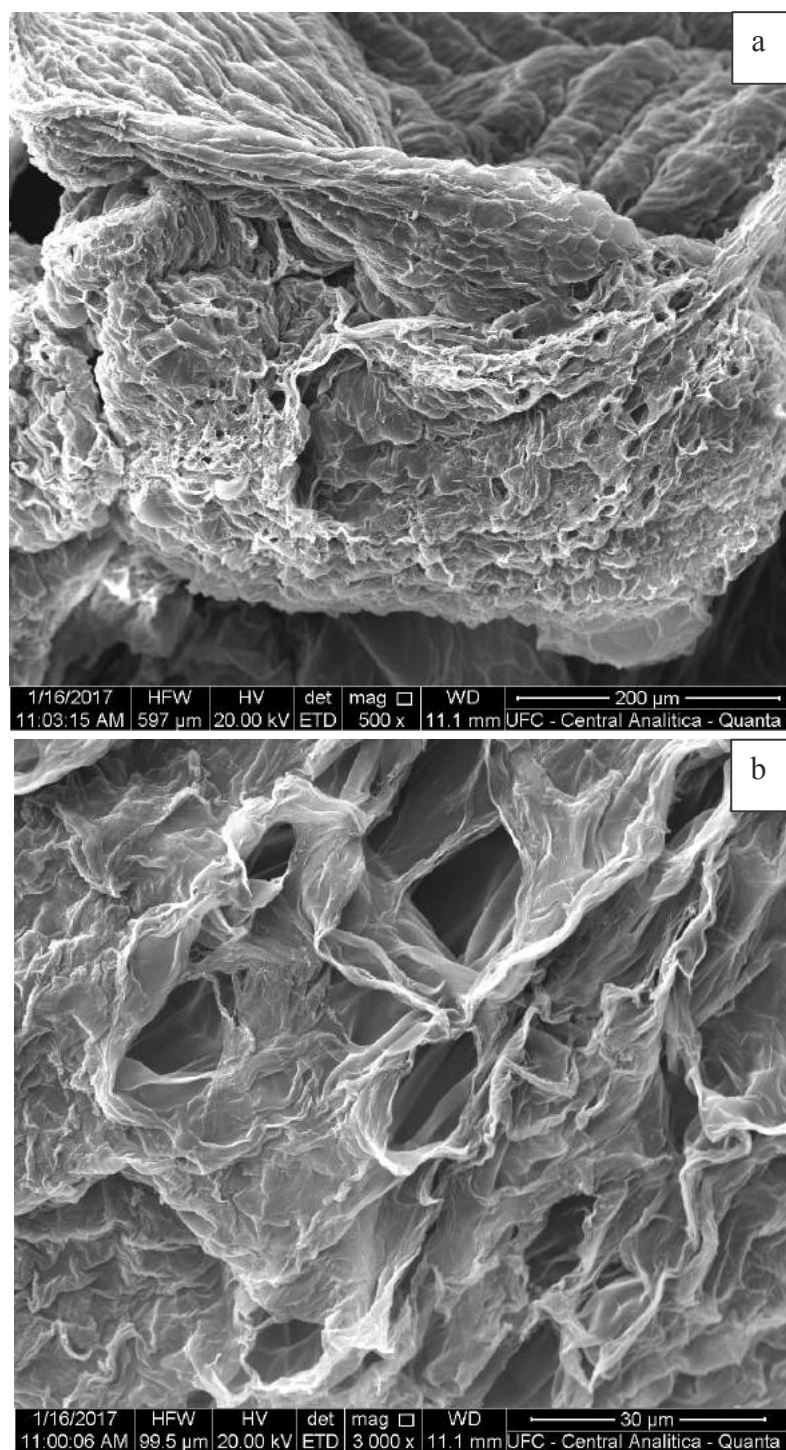
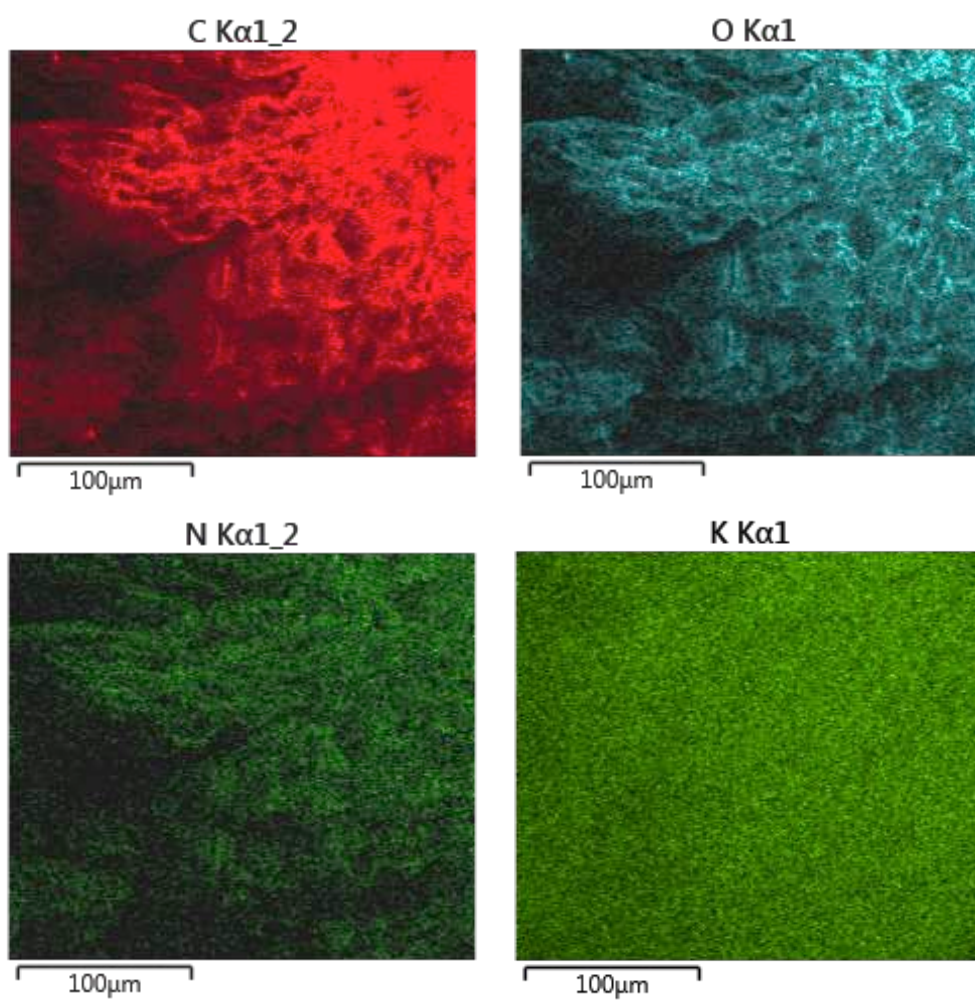
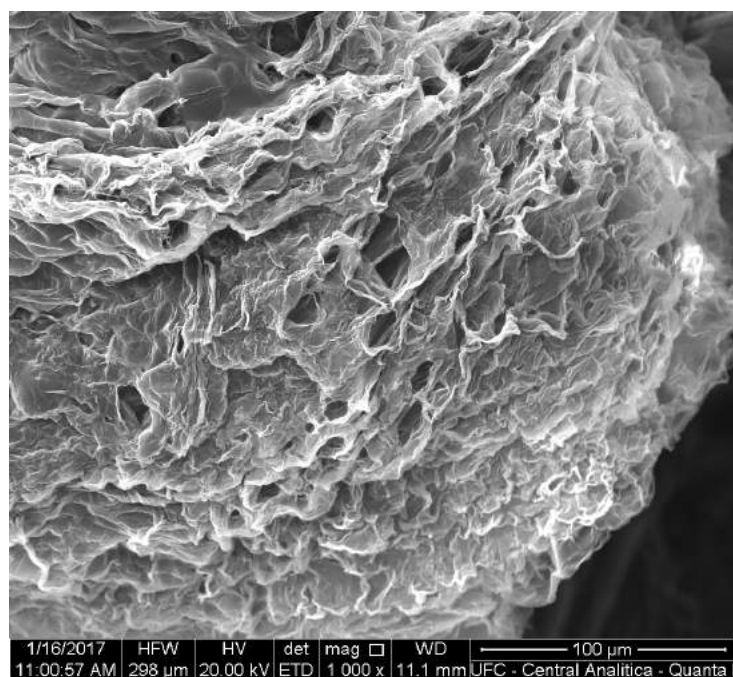


Figura 68 - Mapas de distribuição espacial dos elementos químicos presentes no Forth Gel[®], obtidos por MEV - EDS, com ampliação de 1000x.



A fotomicrografia exposta na Figura 69 mostra o aspecto do hidrogel Pam-Acril incorporado com o 2,4-D, com ampliações de 500x (a) e 3000x (b). Nessa imagem, pode-se observar que a morfologia do hidrogel muda após a incorporação do herbicida, visto que sua matriz apresentava uma superfície mais uniforme e depois da adição do 2,4-D, seu aspecto passou a apresentar uma forma escamosa, heterogênea e porosa, indicando assim, uma possível interação entre o agroquímico e o hidrogel. Outro fato observado é que a presença do herbicida abre os poros presentes na matriz polimérica e os deixa mais visíveis. Os mapas químicos de MEV-EDS, expostos na Figura 70, com ampliação de 1000x, mostram a distribuição dos átomos presentes no hidrogel Pam-Acril incorporado com 2,4-D. A forma como o herbicida 2,4-D está distribuído/organizado na amostra é observada por meio do cloro. Assim, analisando as imagens de MEV-EDS, vê-se que o cloro está distribuído de forma homogênea por toda a matriz do hidrogel Pam-Acril, fato este, que se mostra um ponto positivo, pois significa que o herbicida está interagindo com toda a estrutura do gel.

A Figura 71 mostra a fotomicrografia do hidrogel Pam-Acril após o processo de liberação do herbicida, com ampliações 500x (a) e 3000x (b). A morfologia desse material pós-liberação mostra estrutura parecida com a do Pam-Acril puro, porém com um aspecto enrugado e dobras na superfície da amostra. Uma possível explicação para essa modificação na morfologia do material deve-se ao fato de ainda permanecer herbicida na matriz do gel. Na Figura 72, observa-se os mapas químicos de MEV-EDS para o hidrogel pós-liberação, onde pode-se verificar que, mesmo após o hidrogel ancorado com o herbicida permanecer 30 dias imerso em água, ainda constam resíduos do 2,4-D espalhados por toda a matriz do Pam-Acril, fato evidenciado pela presença do cloro.

Figura 69 - Micrografias obtidas por MEV do Pam-Acril incorporado com o 2,4-D, ampliações de 500x (a) e 3000x (b).

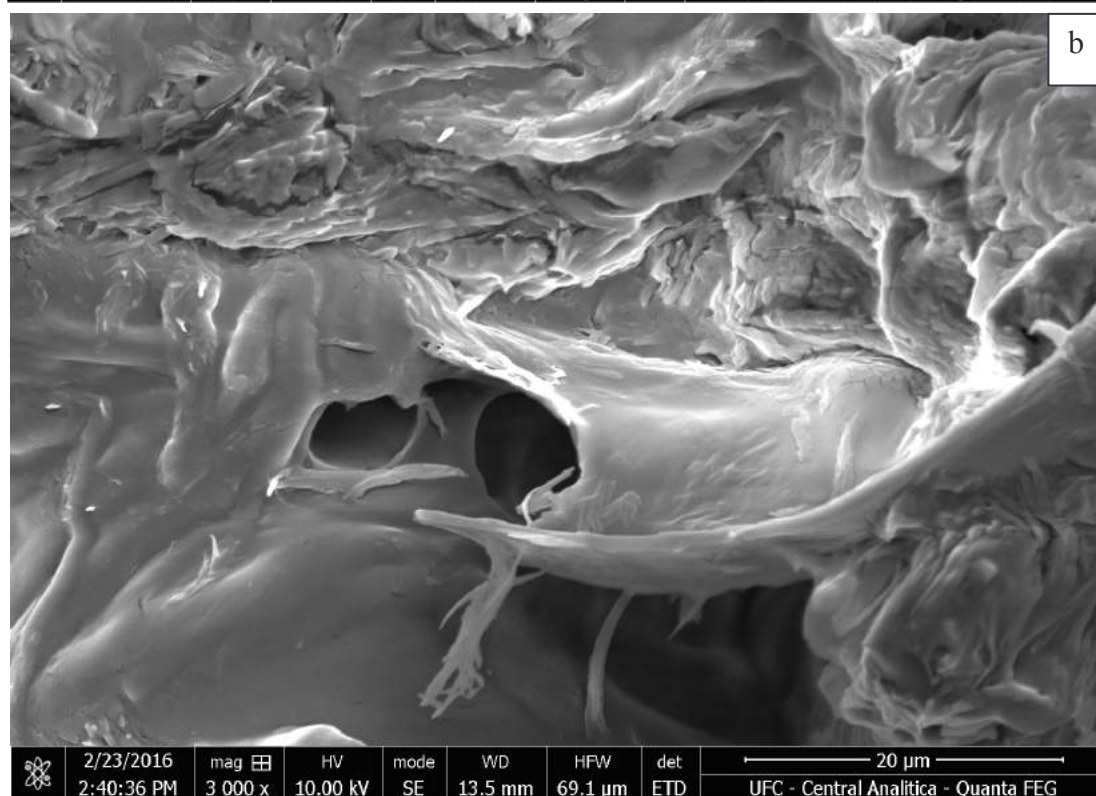
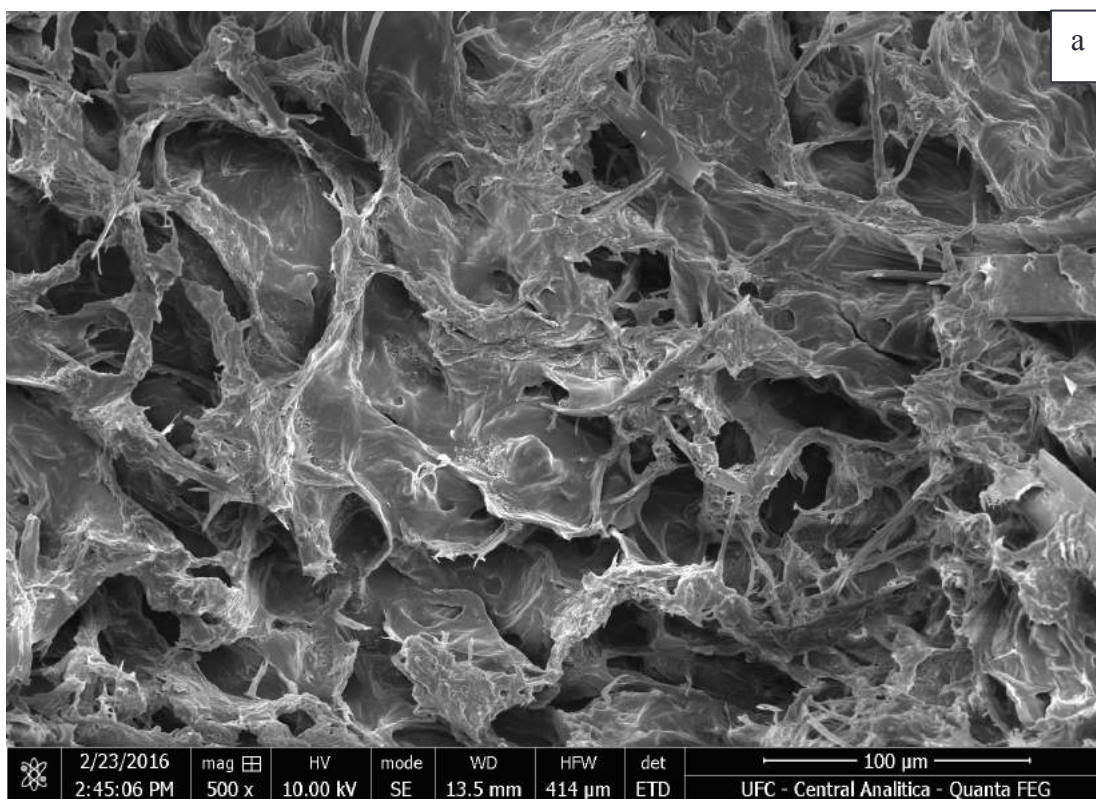


Figura 70 - Mapas de distribuição espacial dos elementos químicos presentes no Pam-Acrl incorporado com o 2,4-D, obtidos por MEV-EDS, com ampliação de 1000x.

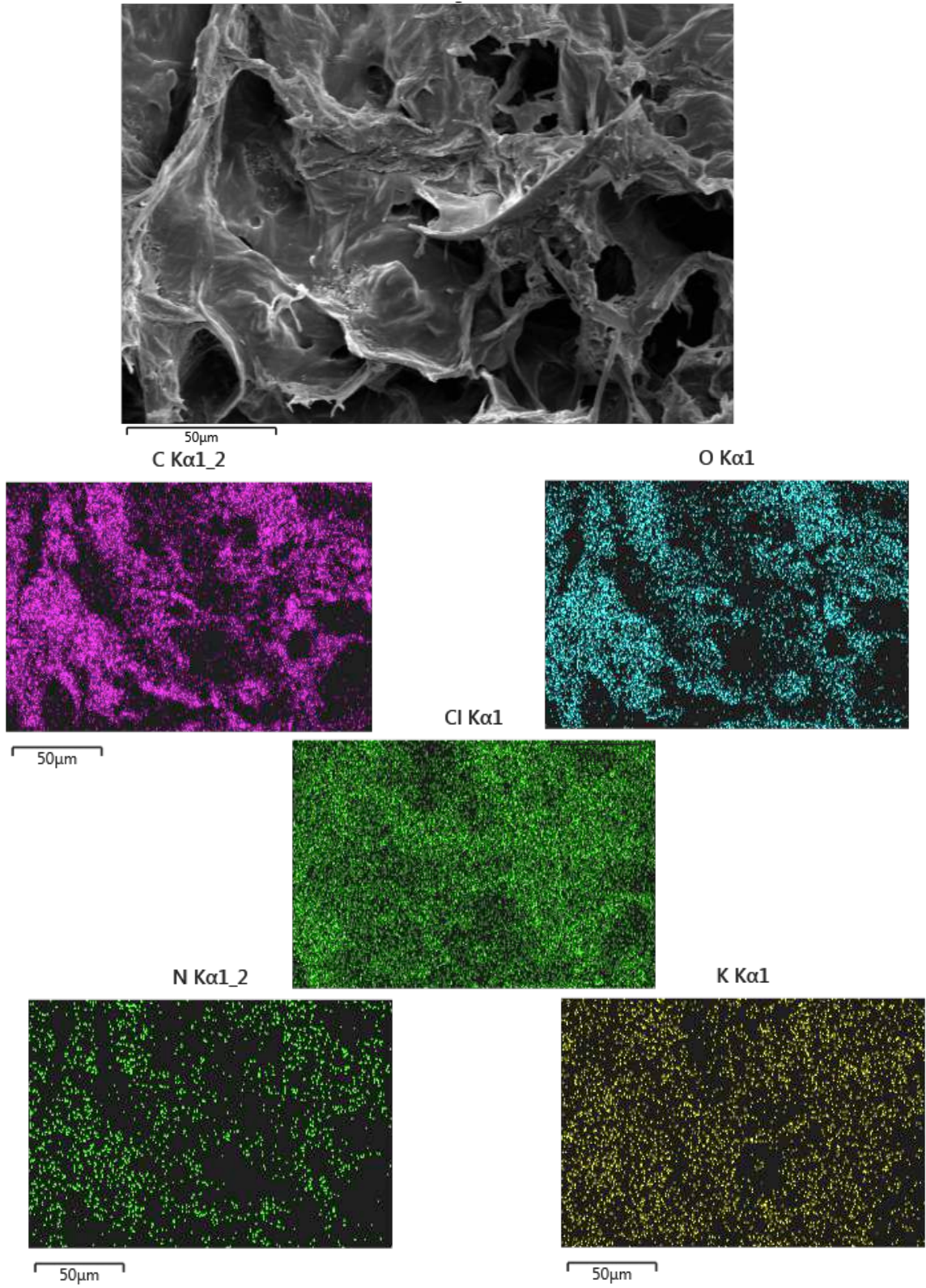


Figura 71 - Micrografias obtidas por MEV do Pam-Acril pós-liberação do 2,4-D, com ampliações de 500x (a) e 3000x (b).

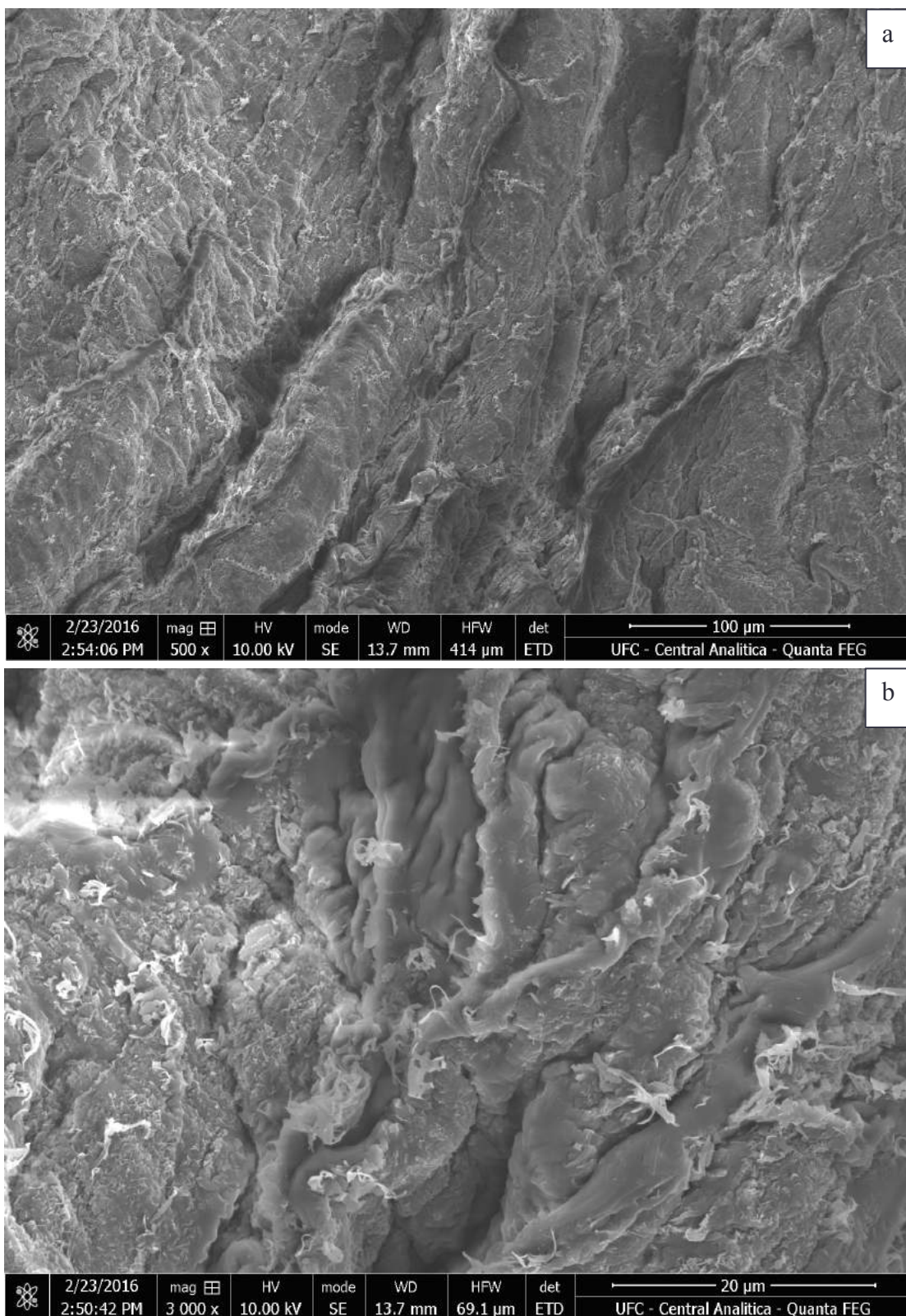
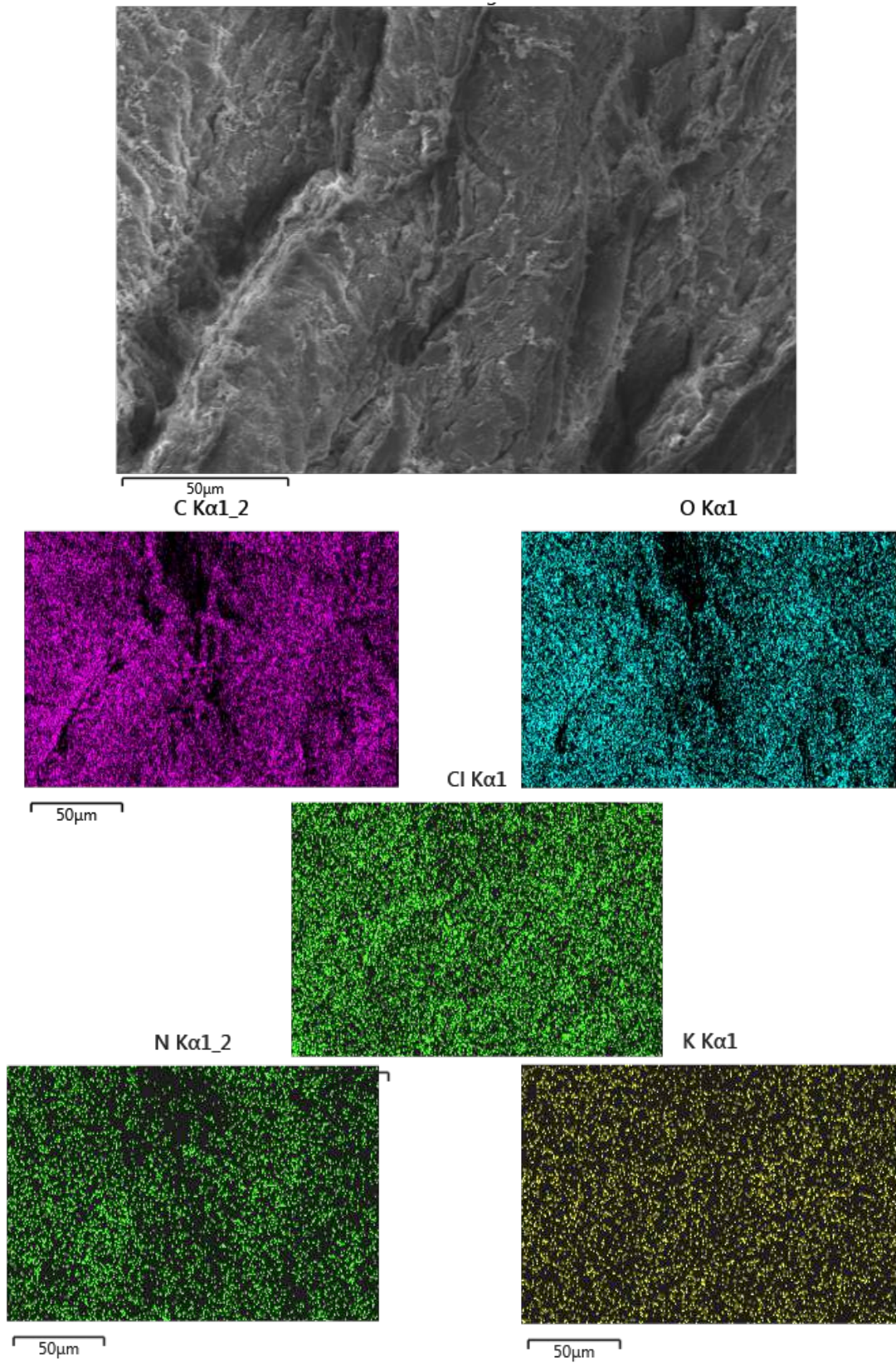


Figura 72 - Mapas de distribuição espacial dos elementos químicos presentes no Pam-Acrlil pós-liberação do 2,4-D, obtidos por MEV-EDS, com ampliação de 1000x.



Na Figura 73 observa-se a morfologia do Forth Gel[®] incorporado com o 2,4-D, ampliações de 500x (a) e 3000x (b). De acordo com essa imagem, pode-se notar uma estrutura agregada na superfície da matriz base, com diversos fragmentos aparentemente, pouco denso. A Figura 74 mostra o mapa de composição do hidrogel incorporado com o herbicida. Pode-se observar que o cloro está distribuído de forma homogênea por toda a matriz do hidrogel, indicando assim, uma possível interação entre o pesticida e o hidrogel comercial Forth Gel[®].

A Figura 75 mostra a fotomicrografia do Forth Gel[®] pós-liberação do 2,4-D, com ampliações de 500x (a) e 3000x (b). Estas imagens mostram uma morfologia bem peculiar, pois inicialmente observam poros discretos, presente no material puro. Após a liberação do pesticida, sua matriz apresenta vários poros bem delineados. Uma possível explicação para esse fenômeno, gira em torno de uma deformação inelástica, na qual o pesticida entrou na matriz do gel e ao sair sua estrutura permaneceu deformada. Um fator importante de se observar é que a parte não porosa é semelhante ao gel puro, mostrando homogeneidade na superfície. A Figura 76 mostra os mapas de distribuição espacial dos elementos químicos presentes no Forth Gel[®] pós-liberação. Esses mapas comprovam que mesmo após o período de liberação do 2,4-D em água, ainda encontra-se moléculas do herbicida na matriz, comprovado pela aparência do cloro.

Figura 73 - Micrografias obtidas por MEV do Forth Gel[®] incorporado com o 2,4-D, ampliações de 500x (a) e 3000x (b).

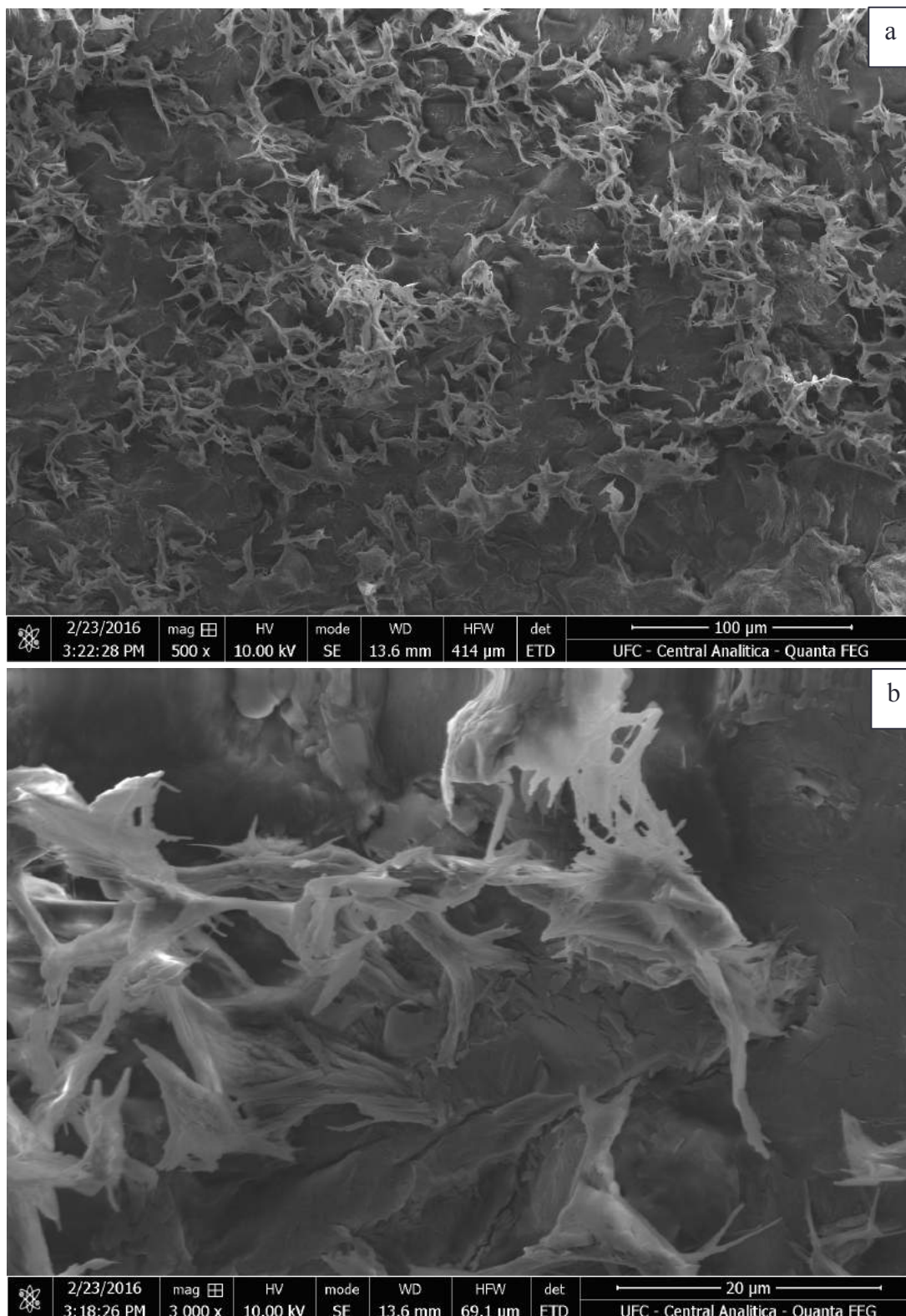


Figura 74 - Mapas de distribuição espacial dos elementos químicos presentes no Forth Gel[®] incorporado com 2,4-D, obtidos por MEV - EDS, com ampliação de 1000x.

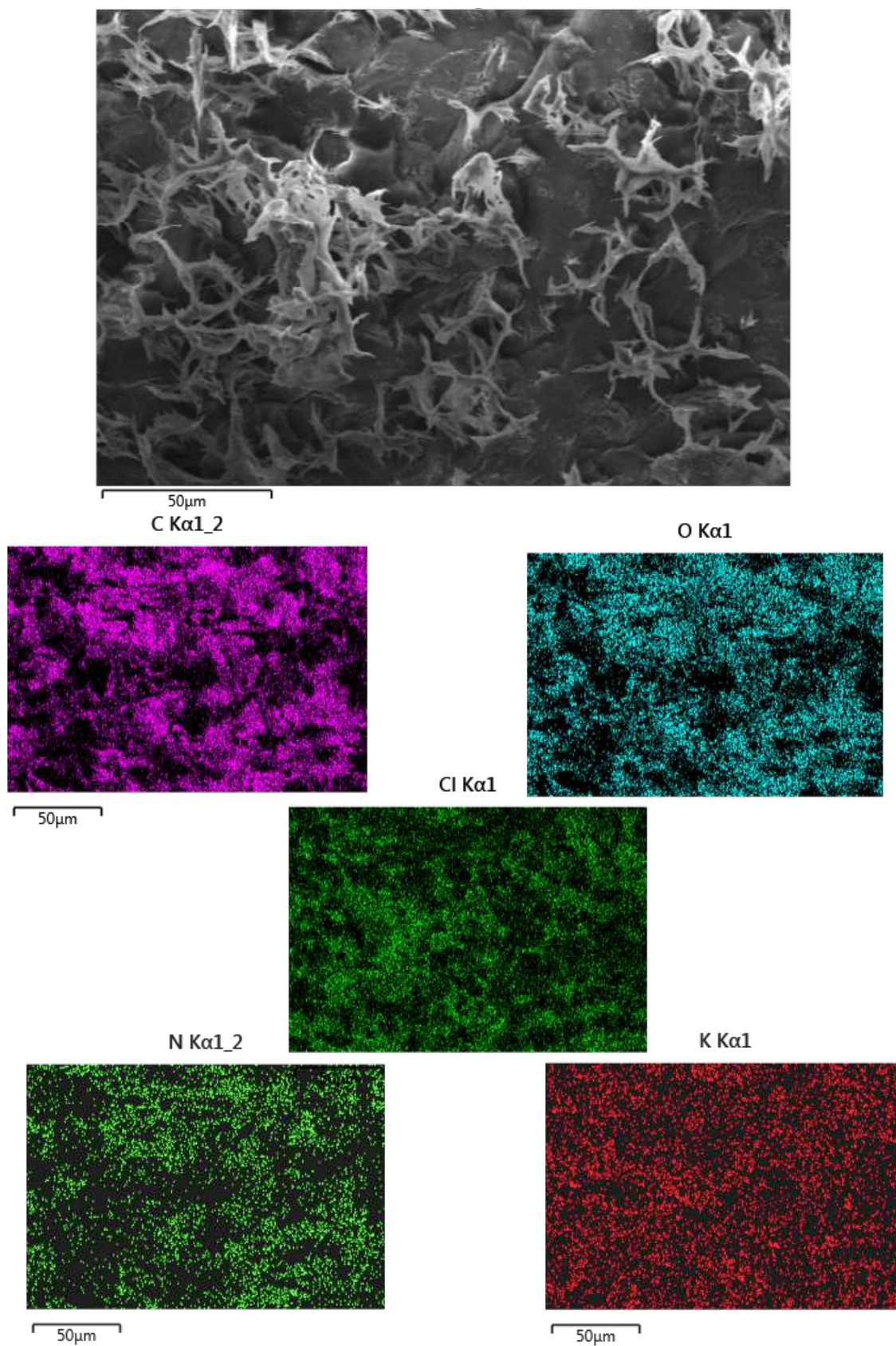


Figura 75 - Micrografias obtidas por MEV do Forth Gel[®] pós-liberação do 2,4-D, com ampliações de 500x (a) e 3000x (b).

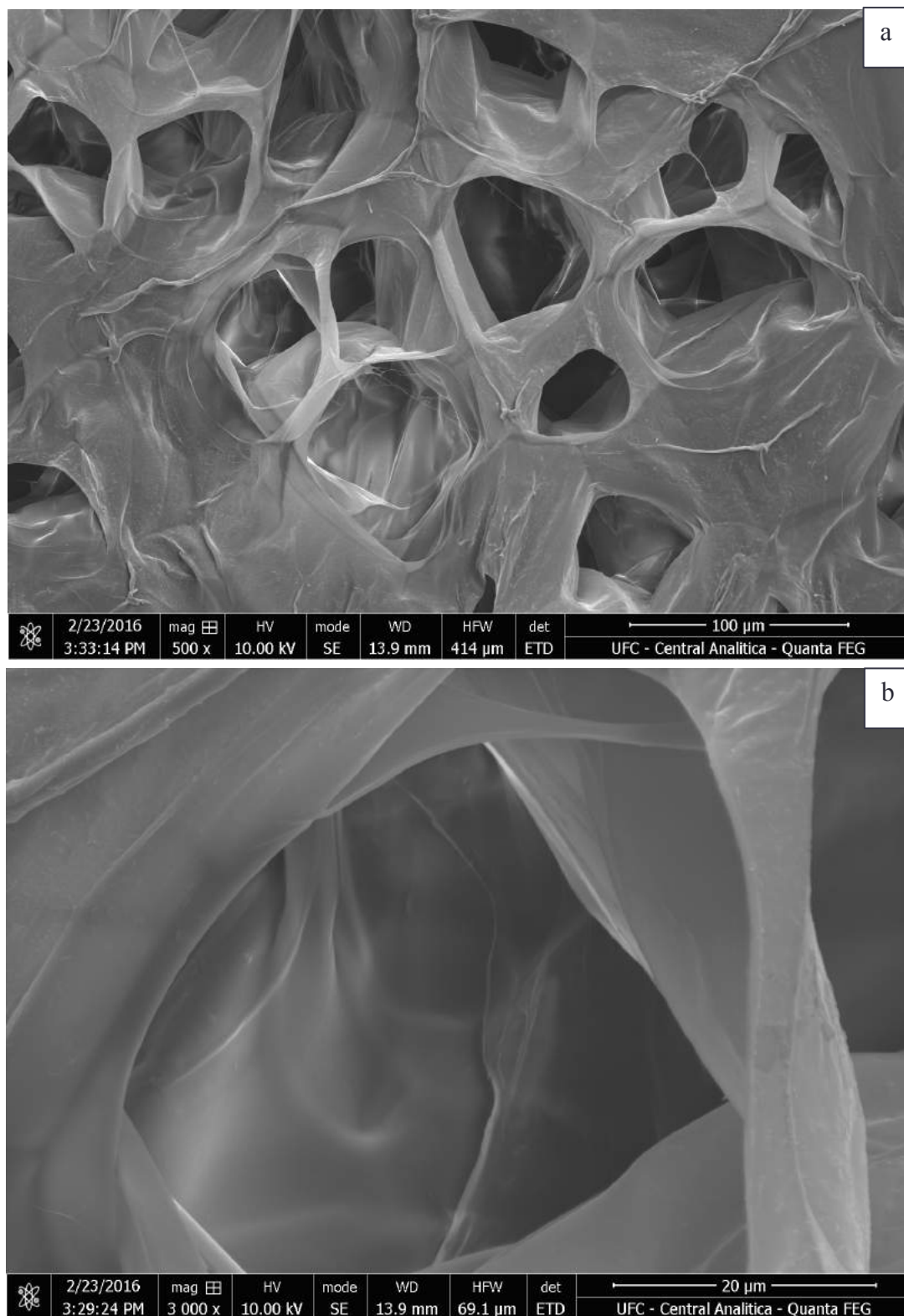
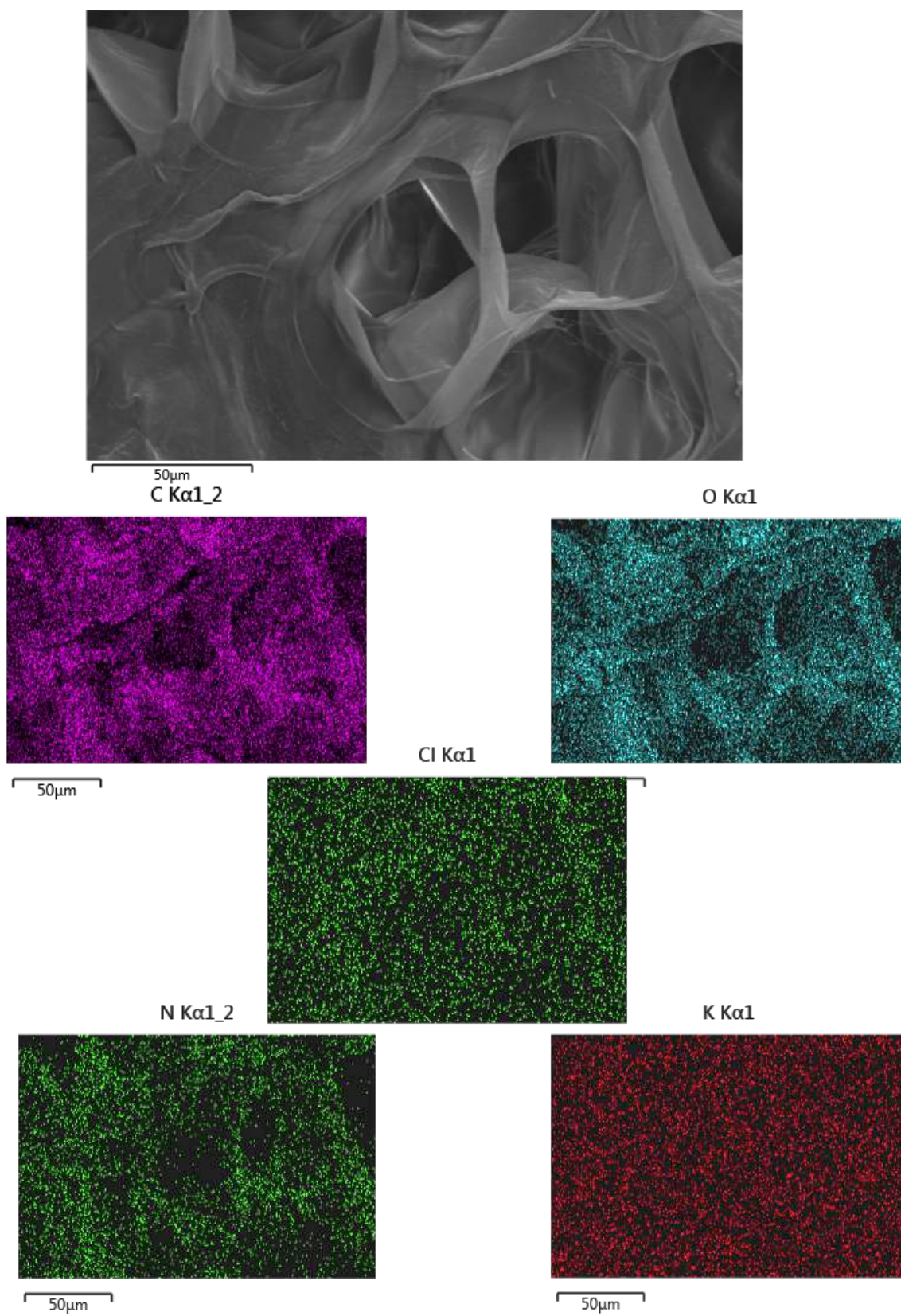


Figura 76 - Mapas de distribuição espacial dos elementos químicos presentes no Forth Gel[®] pós-liberação do 2,4-D, obtidos por MEV - EDS, com ampliação de 1000x.



A Figura 77 expõe as fotomicrografias obtidas pela técnica do MEV, no qual se analisou o hidrogel Pam-Acril incorporado com o herbicida atrazina, nas ampliações de 500x (a) e 3000x (b). Observamos uma estrutura enrugada, com dobras e leves poros, ou seja, uma morfologia semelhante ao Pam-Acril puro. Em adição, verificamos também, vários cristais aderidos ao longo da superfície do material, indicando possivelmente ser o herbicida cristalizado. Na Figura 78 podemos examinar a distribuição dos átomos de C, O, N, K e Cl, sendo este último derivado da estrutura química do herbicida. Nesta análise de EDS, concluímos que o herbicida está interagindo com toda a matriz, uma vez que, a distribuição do elemento cloro, está uniforme e aglutinada em toda a amostra.

Na Figura 79 temos as micrografias do Pam-Acril após a liberação do herbicida atrazina, com ampliações de 500x (a) e 3000x (b). Nesta imagem, observamos uma morfologia com leves cavidades, semelhantes às observadas no Pam-Acril puro e incorporado com o herbicida. Os mapas de distribuição espacial dos elementos químicos expostos na Figura 80, referentes ao Pam-Acril após a liberação da atrazina, demonstraram uma pequena quantidade de cloro, pertencente à estrutura da molécula do pesticida. Assim, verificamos que os dados estão de acordo com os estudos de liberação e FTIR, os quais indicaram a retenção do herbicida na matriz polimérica, mesmo após a permanência do material incorporado em água durante 15 dias.

Na imagem 81, referente às fotomicrografias do hidrogel comercial Forth Gel[®] incorporado com o herbicida atrazina, nas ampliações de 500x (a) e 3000x (b), não observamos cristais, mas verificamos várias cavidades e poros discretos. A Figura 82 expõe a distribuição espacial dos elementos químicos, no qual, podemos observar o cloro disposto sobre todo material polimérico, apontando uma interação entre o herbicida e o hidrogel.

As micrografias expostas na Figura 83, revelaram vários poros bem delineados, assim como, no Forth Gel[®] pós-liberação do herbicida 2,4-D. Esta morfologia, sinaliza uma interação profunda entre o herbicida e o hidrogel. No estudo de intumescimento, verificamos que a incorporação do herbicida favorece o aumento no grau de intumescimento do hidrogel, no qual justificamos este fenômeno, em virtude do alargamento dos poros, resultante do relaxamento da cadeia polimérica e aumento da elasticidade da rede. Portanto, podemos inferir esta suposição, como uma complementação para justificar a expansão e delineamento dos poros observados na imagem.

Figura 77 - Micrografias obtidas por MEV do Pam-Acrlil incorporado com o atrazina, ampliações de 500x (a) e 3000x (b).

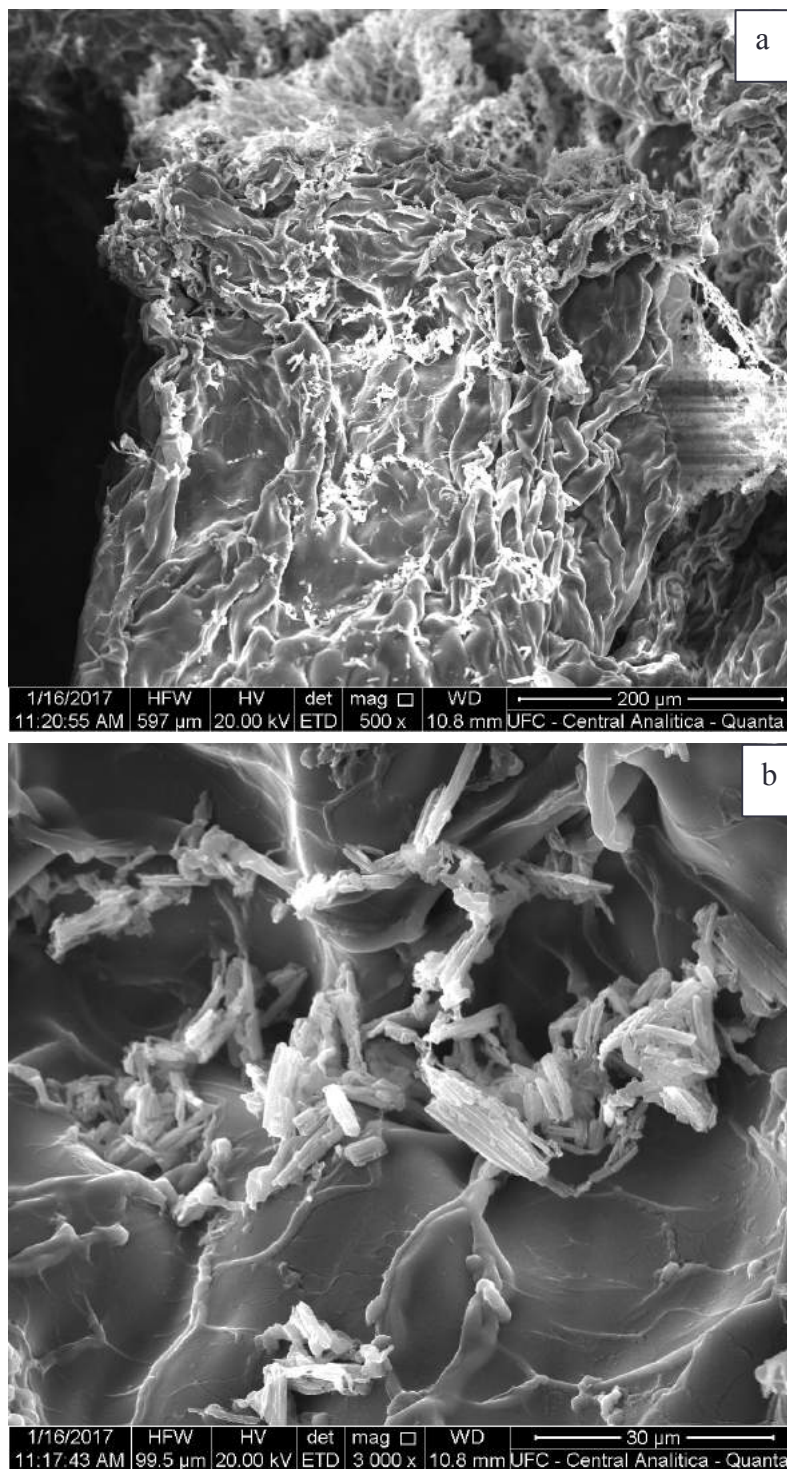


Figura 78 - Mapas de distribuição espacial dos elementos químicos presentes no Pam-Acrl incorporado com o atrazina, obtidos por MEV - EDS, com ampliação de 1000x.

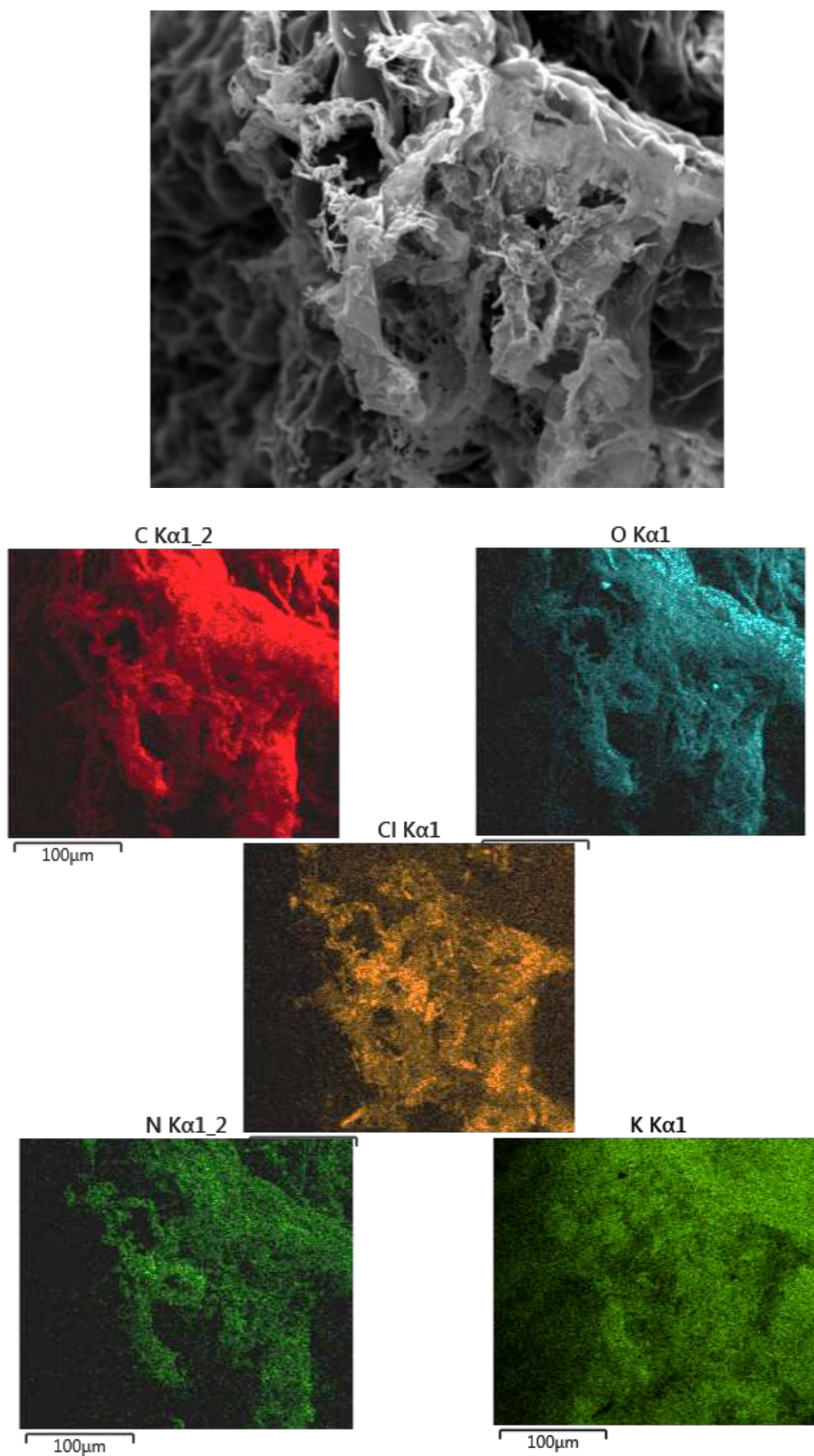


Figura 79 - Micrografias obtidas por MEV do Pam-Acril pós-liberação do atrazina, com ampliações de 500x (a) e 3000x (b).

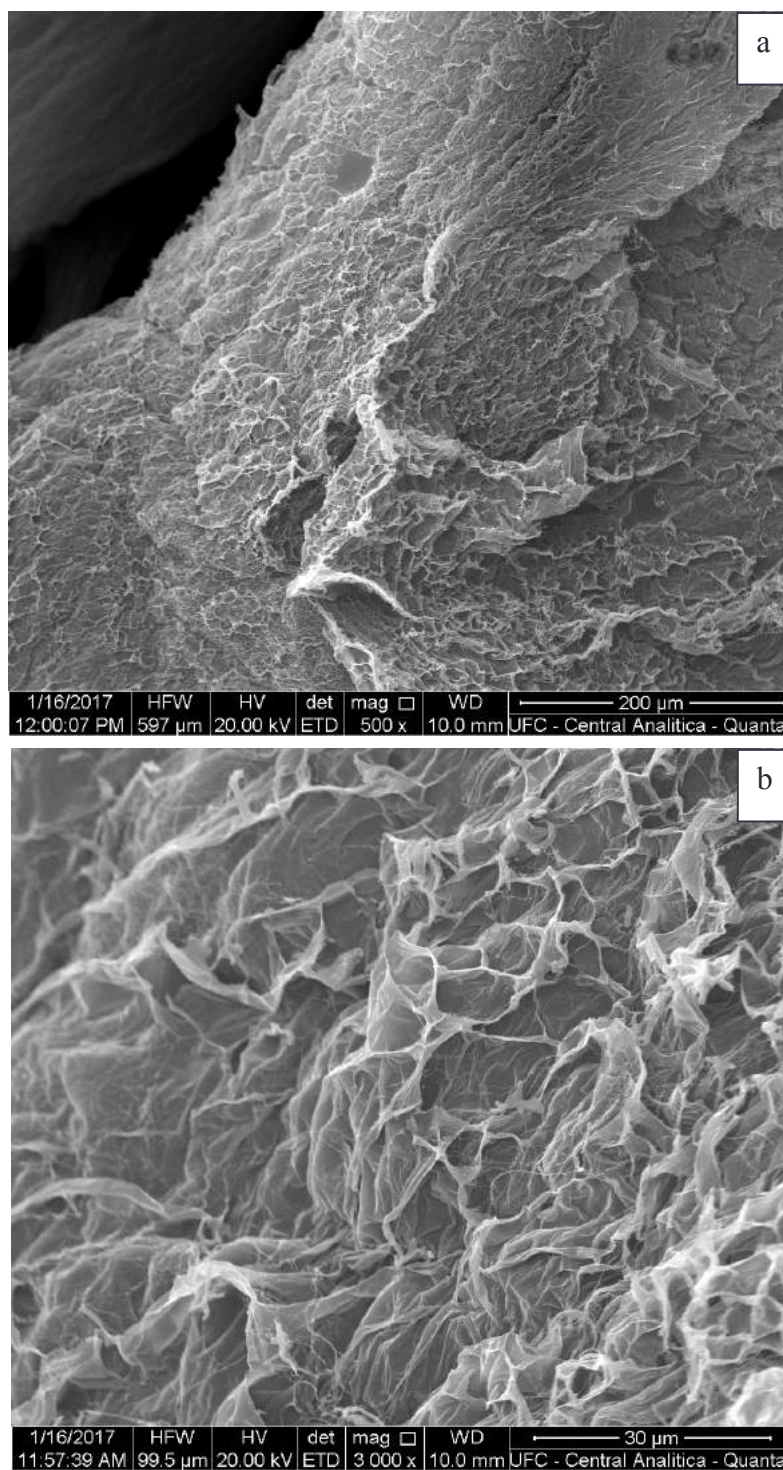


Figura 80 - Mapas de distribuição espacial dos elementos químicos presentes no Pam-Acrlil pós-liberação do atrazina, obtidos por MEV - EDS, com ampliação de 1000x.

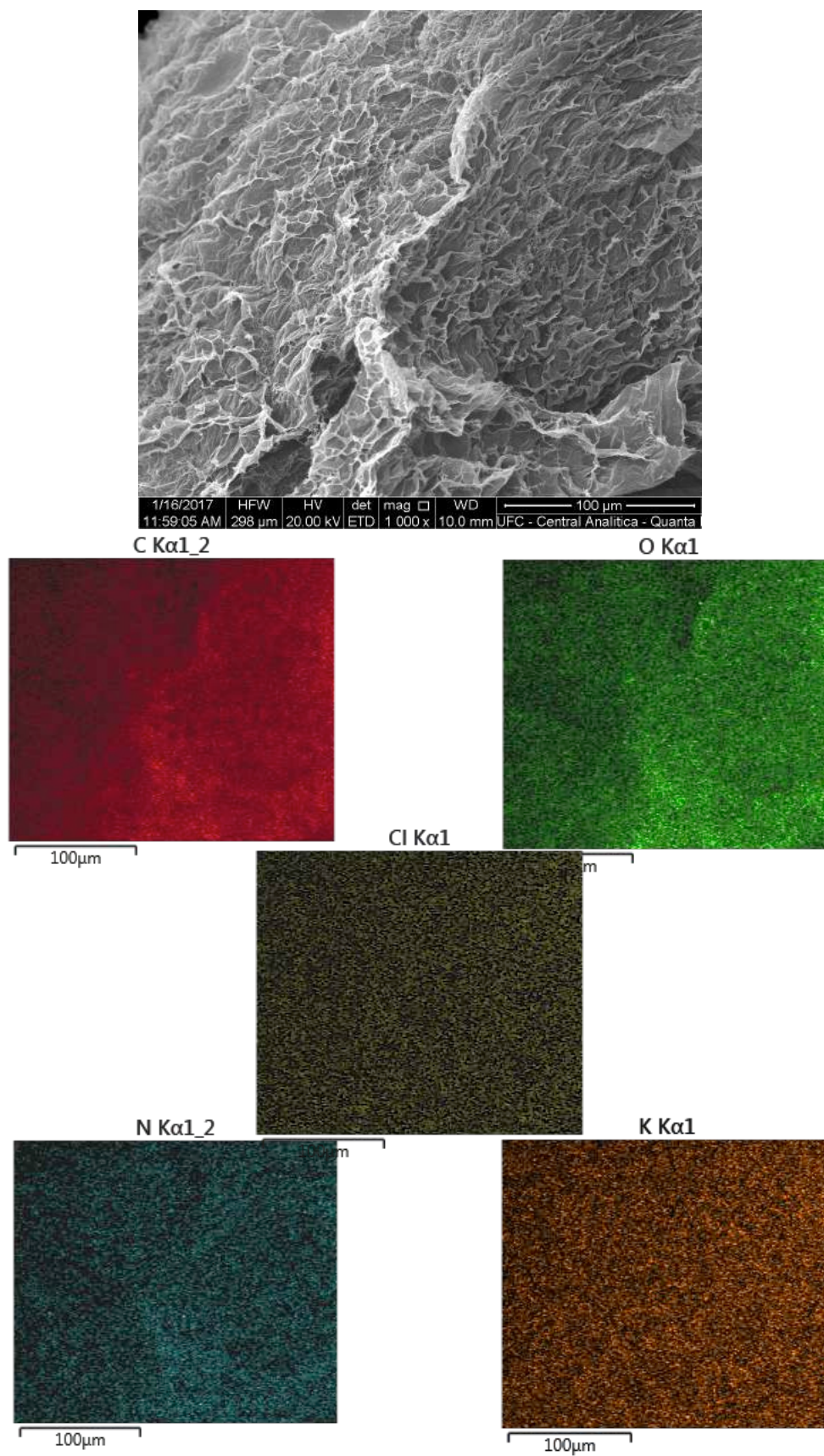


Figura 81 - Micrografias obtidas por MEV do Forth Gel[®] incorporado com o atrazina, ampliações de 500x (a) e 3000x (b).

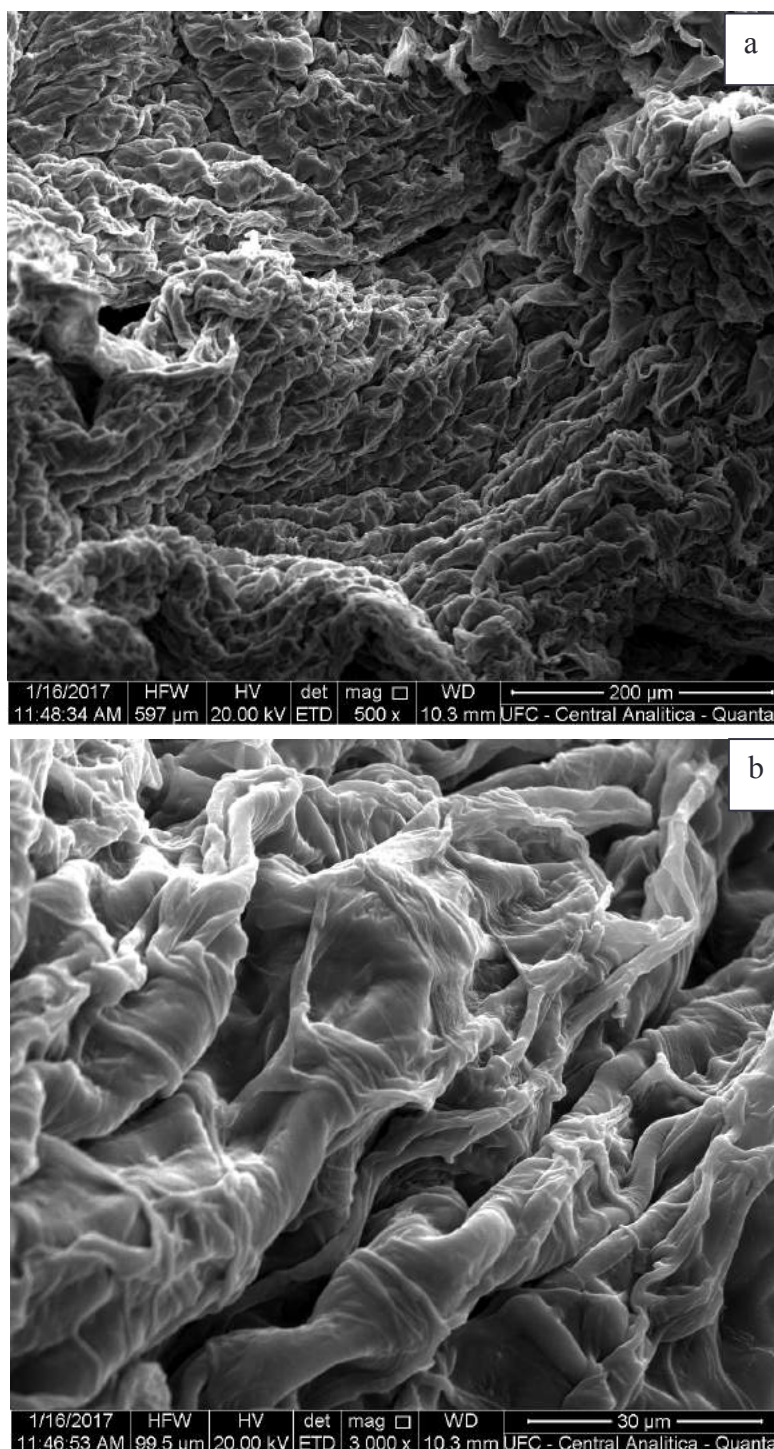


Figura 82 - Mapas de distribuição espacial dos elementos químicos presentes no Forth Gel[®] incorporado com o atrazina, obtidos por MEV - EDS, com ampliação de 1000x.

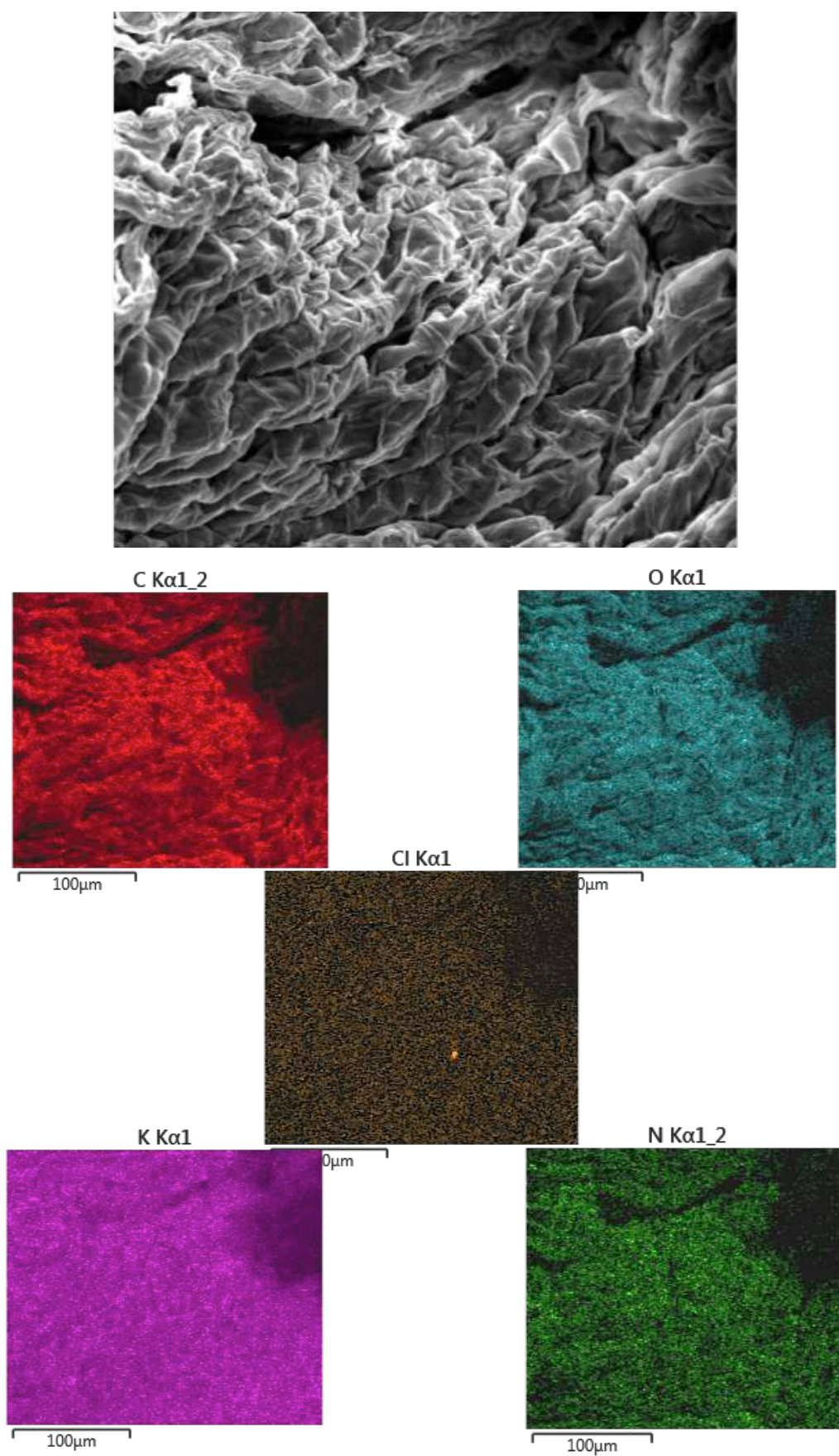
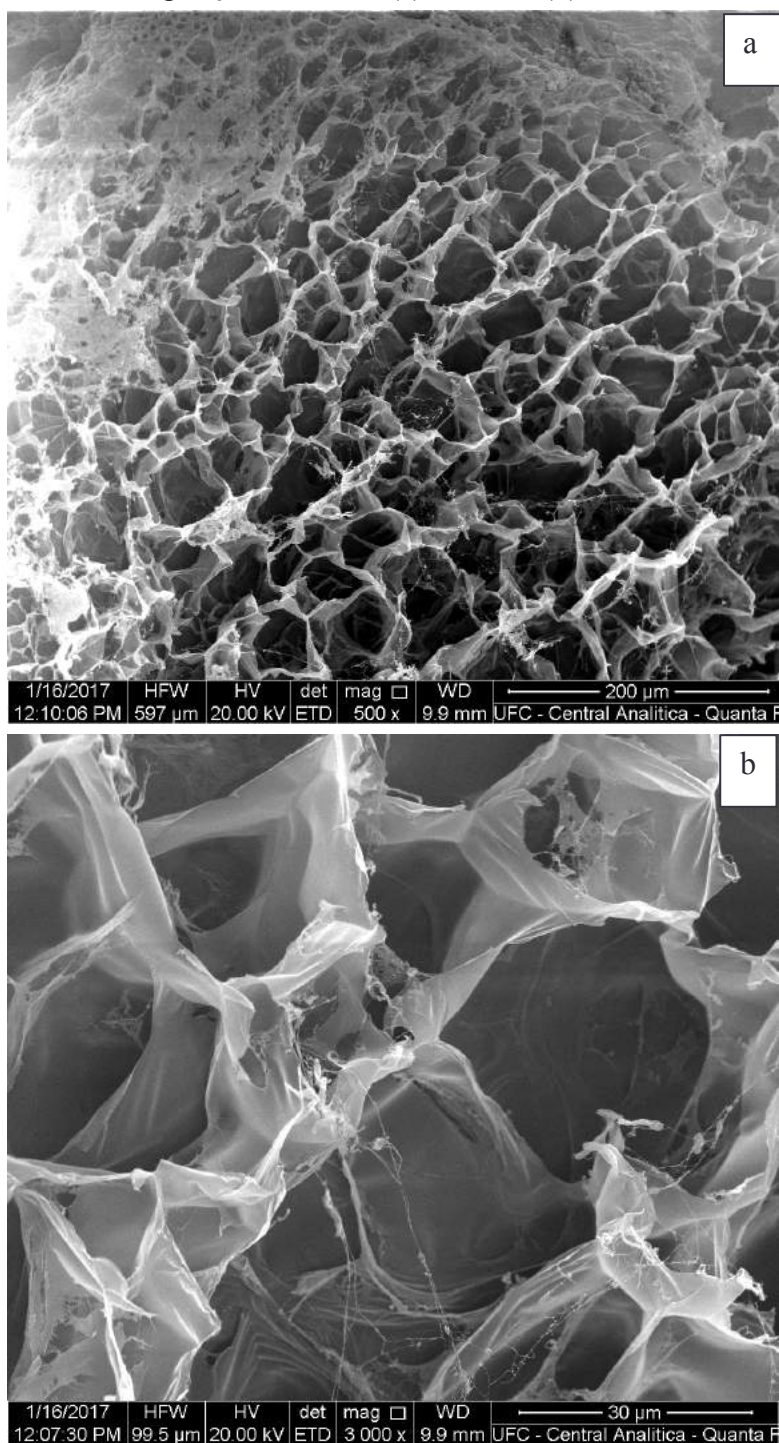


Figura 83 - Micrografias obtidas por MEV do Forth Gel[®] pós-liberação do atrazina, com ampliações de 500x (a) e 3000x (b).



Na Figura 84 podemos observar as fotomicrografias do copolímero Pam-Acrl incorporado com o pesticida metribuzim, nas resoluções de 500x (a) e 3000x (b). Esta imagem assemelha-se com o hidrogel Pam-Acrl ancorado com o herbicida 2,4-D, onde observamos um aspecto escamoso, heterogêneo e poroso, externando assim, uma possível interação entre o agroquímico e o hidrogel. Os mapas construídos através da espectrometria de energia dispersiva de raios X, expostos na Figura 85, mostram a distribuição dos elementos C, O, N, K e S, sendo o enxofre derivado da molécula do herbicida metribuzim. Neste caso, podemos observar que a molécula do pesticida encontra-se dispersa por toda a amostra, uniformemente.

Na Figura 86 temos a micrografia do hidrogel Pam-Acrl após a liberação do herbicida metribuzim, como podemos observar, a morfologia deste material apresentou aspectos diferentes da matriz original, no entanto, ainda verificamos pequenos poros no copolímero. Os mapas de EDS, expostos na Figura 87, confirmam a presença do enxofre, ou seja, podemos afirmar que ainda há pesticida retido na matriz polimérica.

A fotomicrografia exposta na Figura 88, mostra um material menos denso aglutinado na superfície da matriz polimérica, com várias dobras e aspecto enrugado. O mapa de composição desta amostra (Figura 89), revela o enxofre espalhado sobre toda a superfície do copolímero, indicando assim, uma possível aderência do agroquímico no hidrogel.

Como observado na Figura 90, a morfologia do Forth Gel[®] pós-liberação do herbicida metribuzim, apresentou poros mais visíveis e delineados do que no hidrogel puro. Este fenômeno pode ser verificado também nas Figuras 75 e 83. Uma possível explicação gira em torno de uma deformação na matriz polimérica, resultante do relaxamento da cadeia polimérica, ou seja, como as moléculas dos herbicidas são razoavelmente grandes, na medida que eles entram na estrutura do copolímero, acontece um alargamento dos poros e após os herbicidas serem liberados, seus poros continuam abertos. Na Figura 91 constata-se os mapas de composição química do Forth Gel[®], onde ainda percebemos uma distribuição uniforme do enxofre, isto é, provando que ainda há metribuzim fixado na matriz polimérica.

Figura 84 - Micrografias obtidas por MEV do Pam-Acrl incorporado com o metribuzim, ampliações de 500x (a) e 3000x (b).

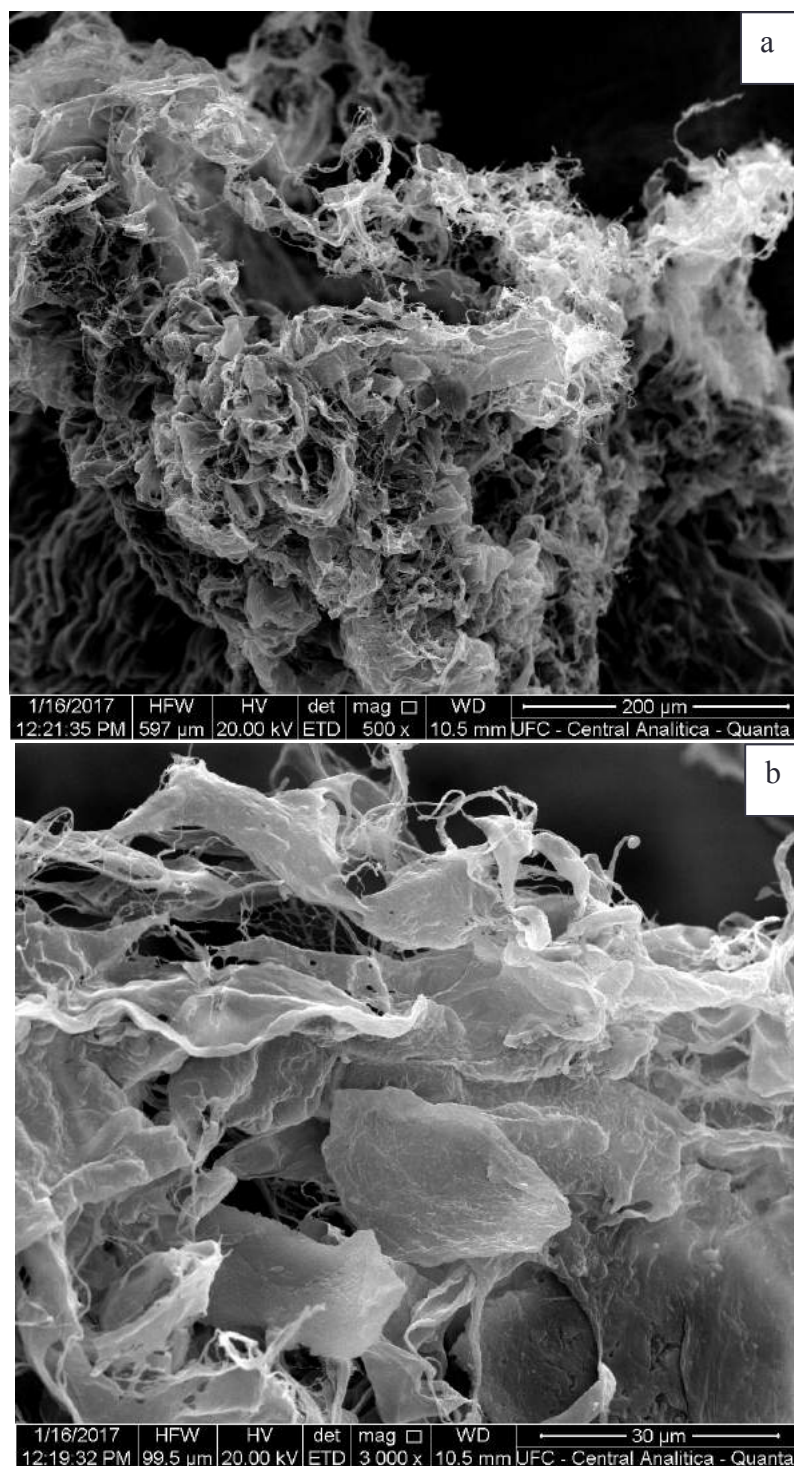


Figura 85 - Mapas de distribuição espacial dos elementos químicos presentes no Pam-Acrl incorporado com o metribuzim, obtidos por MEV - EDS, com ampliação de 1000x.

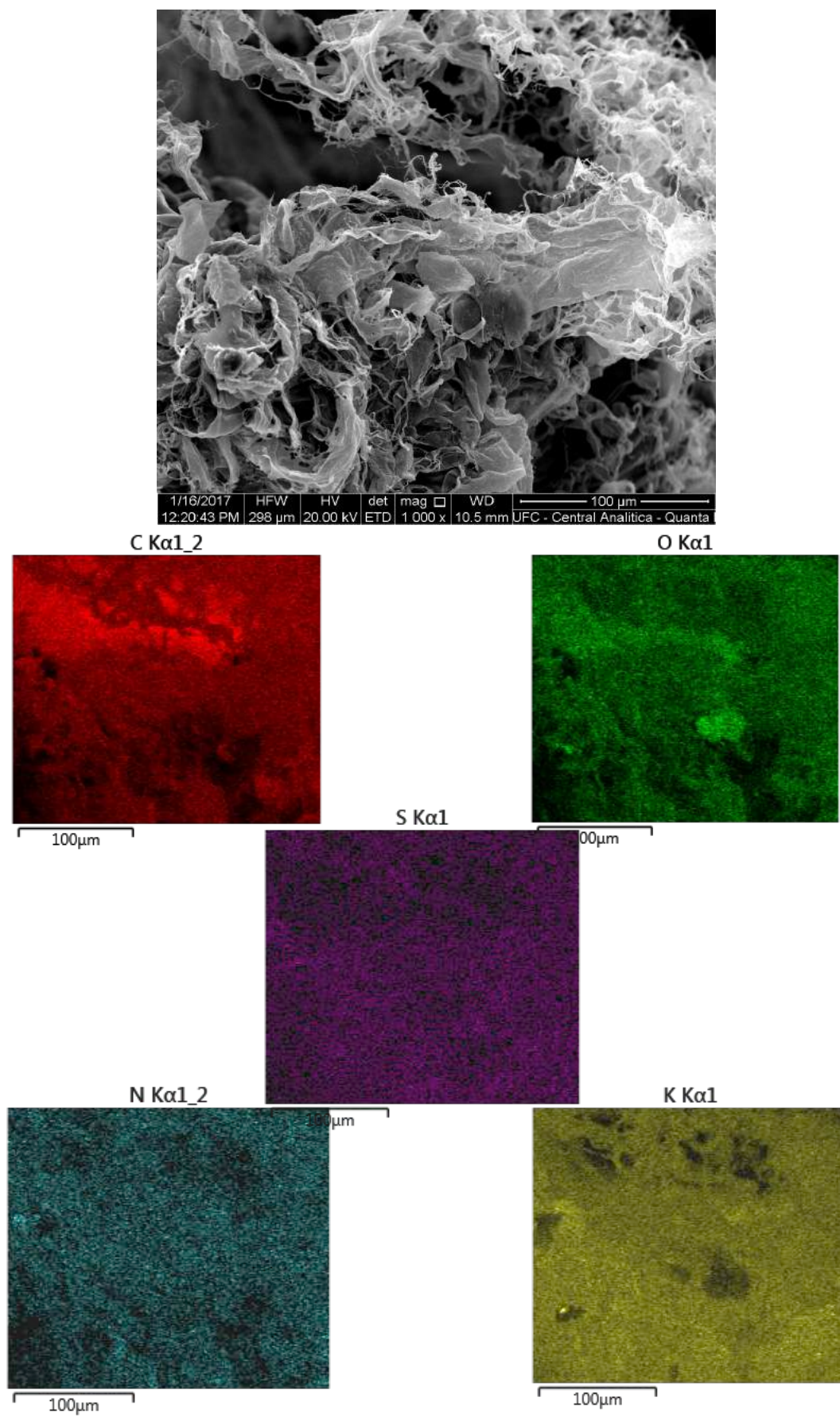


Figura 86 - Micrografias obtidas por MEV do Pam-Acrl pós-liberação do metribuzim, com ampliações de 500x (a) e 3000x (b).

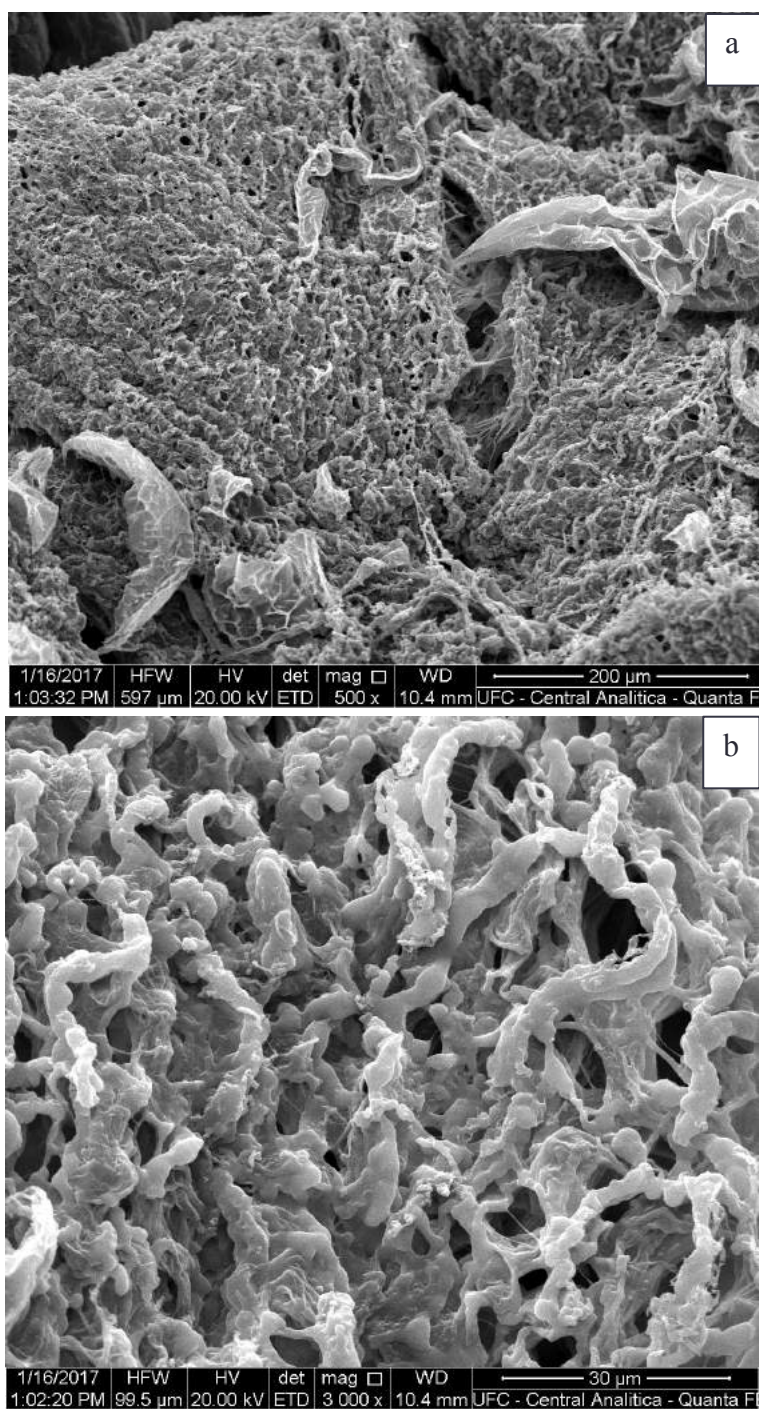


Figura 87 - Mapas de distribuição espacial dos elementos químicos presentes no Pam-Acrl pós-liberação do metribuzim, obtidos por MEV - EDS, com ampliação de 1000x.

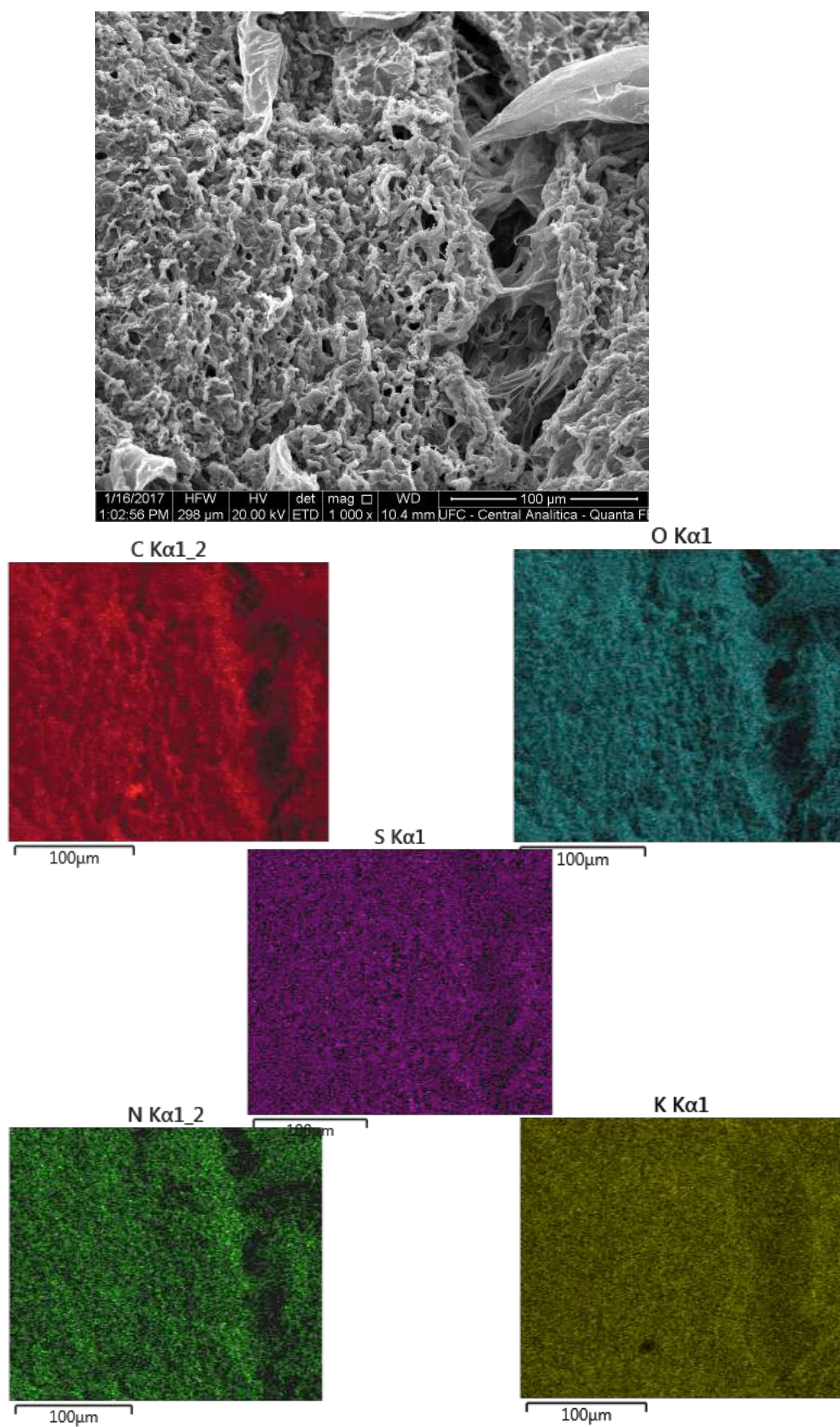


Figura 88 - Micrografias obtidas por MEV do Forth Gel[®] incorporado com o metribuzim, ampliações de 500x (a) e 3000x (b).

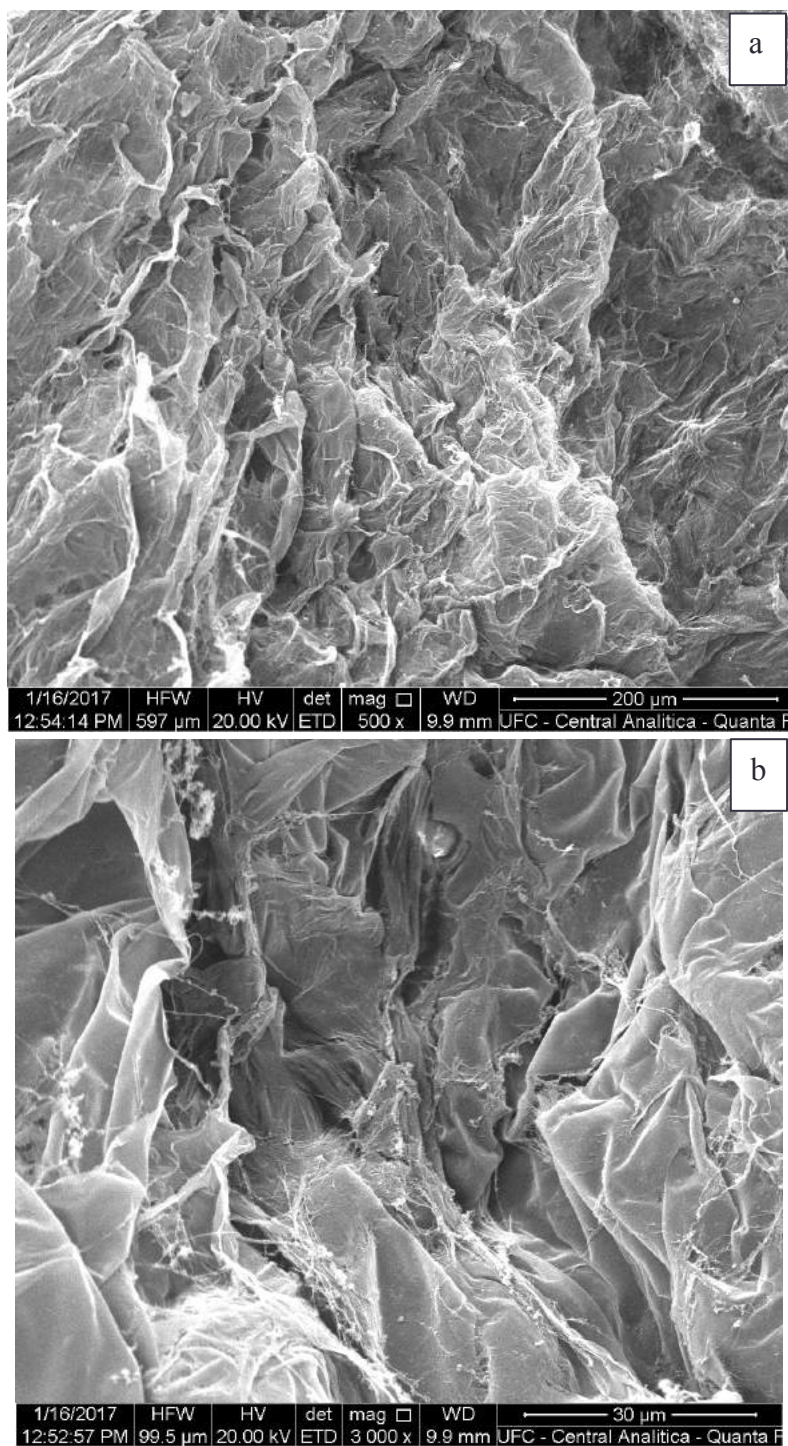


Figura 89 - Mapas de distribuição espacial dos elementos químicos presentes no Forth Gel[®] incorporado com o metribuzim, obtidos por MEV - EDS, com ampliação de 1000x.

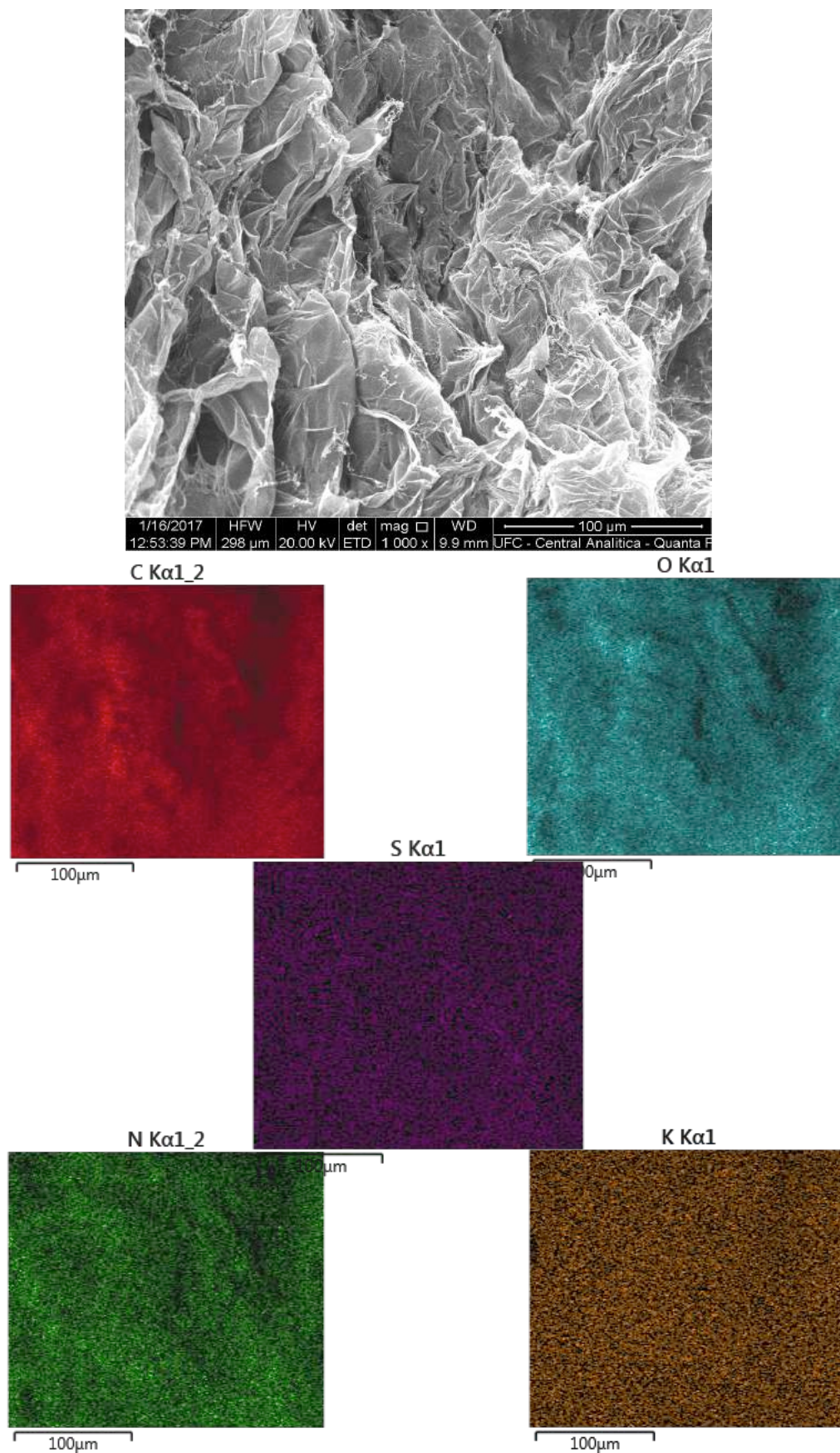


Figura 90 - Micrografias obtidas por MEV do Forth Gel[®] pós-liberação do metribuzim, com ampliações de 500x (a) e 3000x (b).

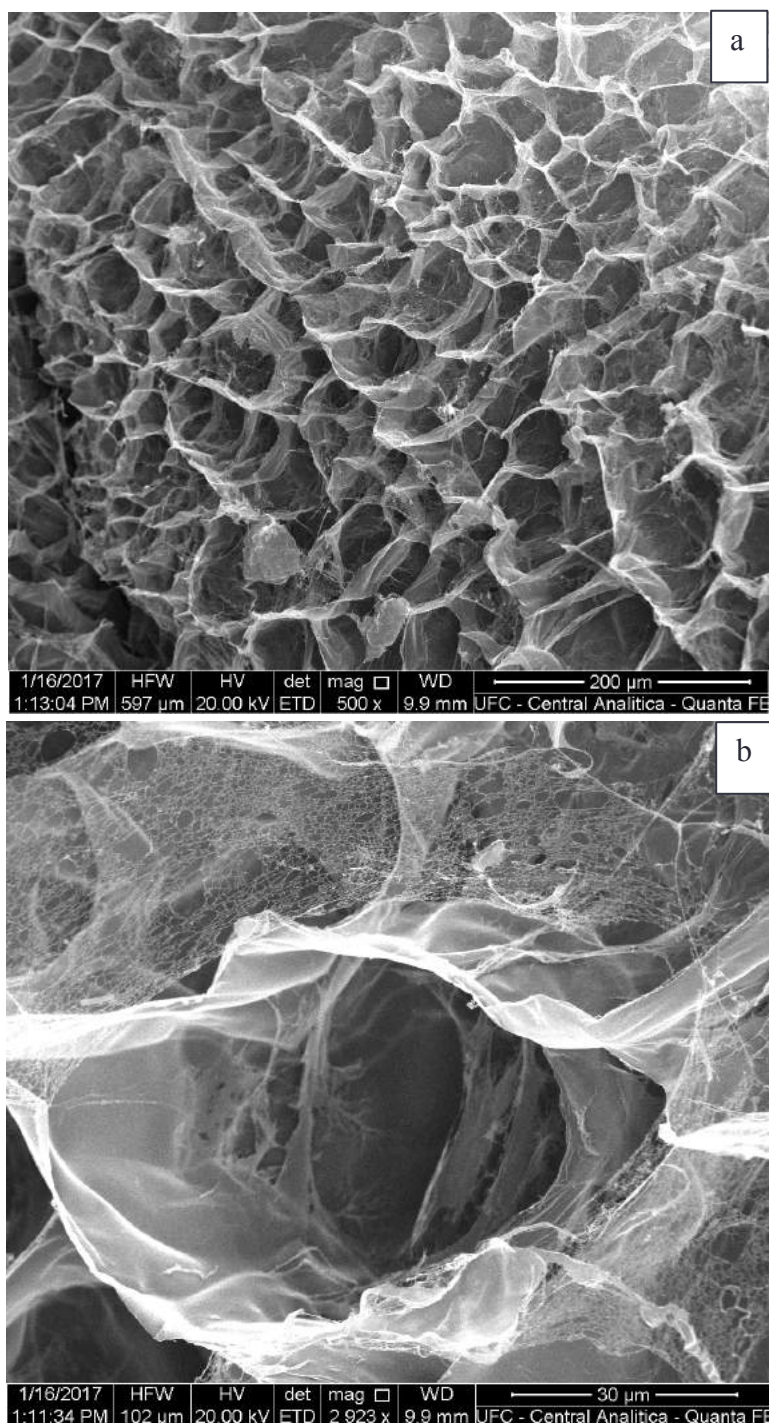
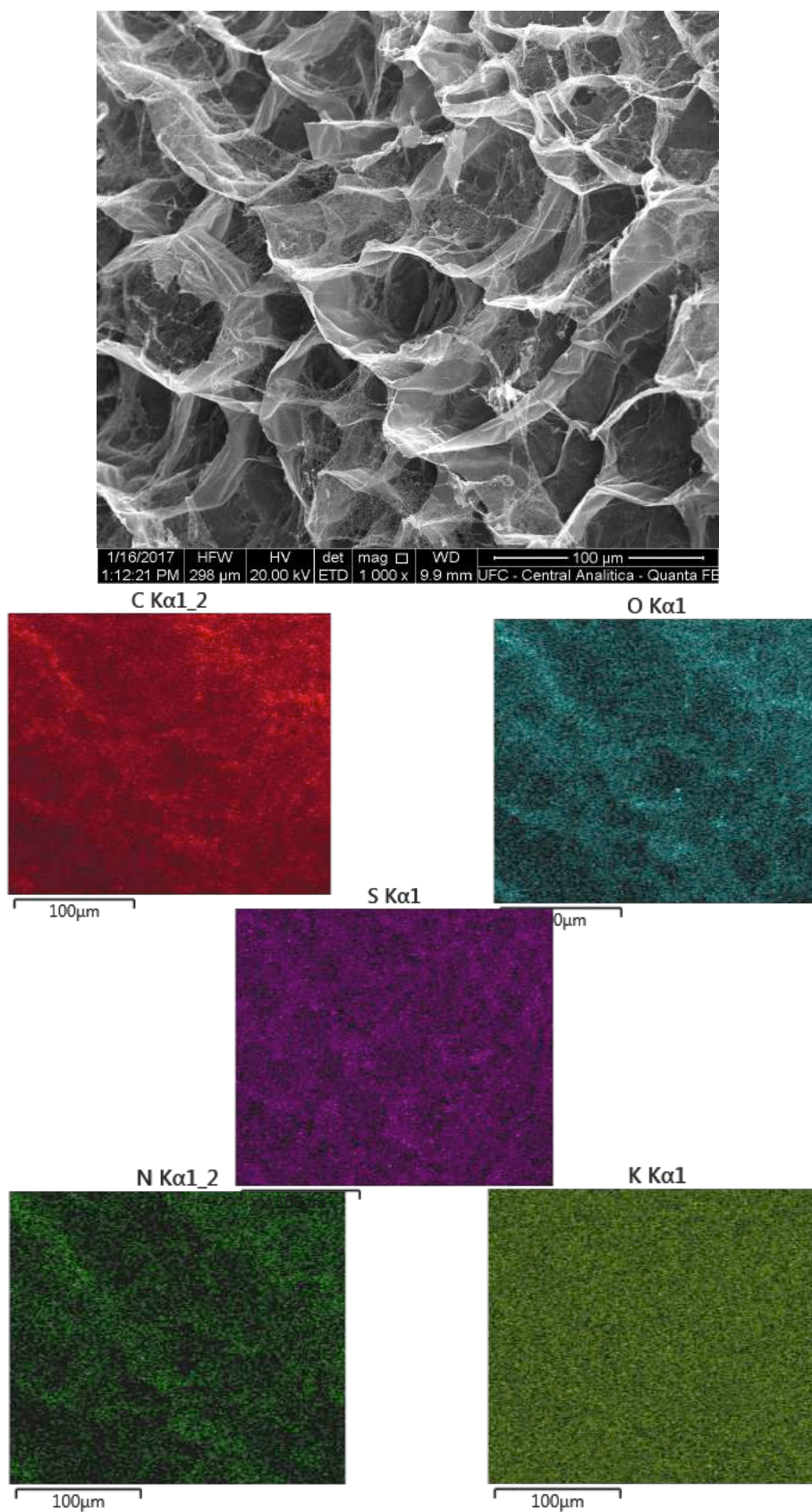


Figura 91 - Mapas de distribuição espacial dos elementos químicos presentes no Forth Gel[®] pós-liberação do metribuzim, obtidos por MEV - EDS, com ampliação de 1000x.



6. SUMÁRIO DE RESULTADOS

Foram avaliadas quatro metodologias de incorporação do herbicida 2,4-D na matriz do hidrogel Pam-Acrl. Utilizou-se um hidrogel disponível comercialmente, Forth Gel, constituído pelos mesmos monômeros, para comparar com o desempenho do Pam-Acrl. As metodologias de incorporação 3 (onde, acrescentou-se a solução do herbicida, de 1 em 1 mL, em um recipiente contendo 100 mg do hidrogel até observar-se o intumescimento máximo do gel) e 4 (no qual, após o procedimento da metodologia 3, o hidrogel intumescido é seco em estufa), mostraram ser mais viáveis.

Verificou-se que o aumento da concentração das soluções padrão de herbicida, usadas para incorporação, diminuí pela metade o intumescimento dos hidrogéis. Este fato, pode ser justificado pelo aumento da força iônica das soluções, com o aumento da concentração de pesticida, uma vez que a força iônica do meio é um dos fatores que inteferem na capacidade de absorção de água pelo hidrogel.

Para o hidrogel Pam-Acrl, utilizando-se soluções de 2,4-D, com concentração de 1 e 10 g/L para as metodologias de incorporação 3 e 4, observou-se uma liberação mais intensa nas primeiras três horas, e posteriormente uma liberação mais lenta que permaneceu por aproximadamente 14 dias.

Para o estudo de liberação do 2,4-D ancorado no hidrogel Pam-Acrl, utilizando a solução 100 g/L do herbicida para o processo de incorporação, utilizando a metodologia 3 e 4, obteve-se rápido equilíbrio no sistema de liberação, em aproximadamente 72 horas.

Para todos os sistemas de liberação do 2,4-D, metodologias de incorporação 3 e 4, utilizando-se a matriz polimérica do Forth Gel[®] como carreador, obteve-se equilíbrio em aproximadamente 72 horas.

Os testes de liberação dos herbicidas metribuzim e atrazina apresentaram uma liberação mais intensa nas duas primeiras horas. Obtivemos liberações menores que 100 %, principalmente quando utilizamos a solução 100 g/L na qual a liberação foi de aproximadamente 50 - 60%.

A metodologia de incorporação 3 proporcionou melhores resultados, mostrando diversas vantagens, tais como: libera maior quantidade de herbicida, de forma mais lenta; é um método de incorporação de insumos agrícolas bem simples, onde o próprio agricultor pode adicionar a quantidade de herbicida na matriz do hidrogel, de acordo com a sua necessidade; e possibilita a economia de gastos, pois não precisa usar estufa no processo de incorporação.

O hidrogel Pam-Acrl absorve aproximadamente o dobro de pesticida que o hidrogel comercial, Forth Gel[®]. Verificou-se que os hidrogéis ainda mantêm a sua capacidade de intumescimento após a liberação do herbicidas 2,4-D, metribuzim e atrazina.

O intumescimento do material P.A - 2,4-D - 100 g/L - M3 foi 6,3 % maior que o hidrogel puro. No entanto, o hidrogel P.A - 2,4-D - 100 g/L – M4 obteve um comportamento totalmente diferente, no qual sua capacidade de absorção de água foi reduzida, o que ocasionou, conseqüentemente, uma perda de 81% no grau de intumescimento do hidrogel.

O grau de intumescimento do hidrogel Pam-Acrl ancorado com o metribuzim usando a solução 10 g/L apresentou um aumento 20 % no grau de intumescimento total do hidrogel. Em adição, o grau de intumescimento do hidrogel incorporado com a solução 100 g/L, mostrou um acréscimo de 21 %.

O grau de intumescimento do F.G – atrazina – 10 g/L apresentou um aumento de 29,5 %, no entanto para o material F.G – atrazina – 100 g/L o acréscimo foi de 35,7 %.

Dados do FTIR e MEV-EDS comprovaram que os hidrogéis pós-liberação ainda apresentam herbicida em sua matriz.

A Tabela 12 mostra um resumo dos valores de liberação máxima dos herbicidas 2,4-D, metribuzim e atrazina incorporados nas matriz poliméricas dos hidrogéis Pam-Acrl e Forth Gel[®], utilizando-se as soluções padrão 1 g/l, 10 g/L e 100 g/L.

Tabela 12 - Resumo dos valores de liberação máxima dos herbicidas 2,4-D, metribuzim e atrazina incorporados nas matriz poliméricas dos hidrogéis Pam-Acrl e Forth Gel[®].

2,4-D				
	Metodologia 3		Metodologia 4	
Solução Padrão	Pam-Acrl	Forth Gel [®]	Pam-Acrl	Forth Gel [®]
1 g/L	96,54 ± 2,07%.	96,11 ± 2,33%	89,44 ± 0,07%.	73,01 ± 0,54%
10 g/L	92,51 ± 0,29%	91,47 ± 0,37 %	95,60 ± 0,85%	86,71 ± 0,40 %
100 g/L	91,85 ± 1,05 %	88,10 ± 0,52 %	99,25 ± 1,22%	95,22 ± 0,67%
	Metribuzim		Atrazina	
	Metodologia 3		Metodologia 3	
Solução Padrão	Pam-Acrl	Forth Gel [®]	Pam-Acrl	Forth Gel [®]
1 g/L	110,54 ± 4,17 %	116,66 ± 1,60 %	73,92 ± 3,10 %	83,93 ± 0,82 %
10 g/L	84,78 ± 1,05 %	60,81 ± 4,25 %	66,72 ± 3,30 %	93,80 ± 8,76 %
100 g/L	57,07 ± 3,56 %	50,35 ± 7,54 %	48,60 ± 5,42 %	69,16 ± 3,33 %

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados de liberação em água dos herbicidas ancorados na matriz polimérica dos hidrogéis Pam-Acrl e Forth Gel[®] apresentaram resultados favoráveis, indicando assim, a utilidade desses materiais como carreadores de pesticidas. O Pam-Acrl, conseqüentemente, apresentou um resultado melhor, em virtude da grande capacidade de absorção dos herbicidas 2,4-D, metribuzim e atrazina, quando comparado com o hidrogel comercial Forth Gel[®]. O fato do hidrogel Pam-Acrl apresentar uma proporção maior de monômeros acrilatos do que o Forth Gel[®] favorece o aumento no grau de intumescimento e conseqüentemente o aumento de absorção do herbicida.

O intumescimento do hidrogel Pam-Acrl é maior que o do hidrogel comercial Forth Gel[®], este fenômeno pode ser explicado devido ao fato do Pam-Acrl apresentar mais cargas iônicas, como mencionado na análise elementar, provenientes do grupo COO⁻ derivado do monômero acrilato de potássio. Estas cargas iônicas favorece a atração entre o polímero e a água. Outro fato que pode justificar este maior intumescimento do hidrogel Pam-Acrl é uma densidade de reticulação menor que a do Forth Gel[®]. A reticulação favorece a estabilização/insolubilidade da matriz, porém diminui o grau de intumescimento do hidrogel porque estes encruzamentos são caracterizados como pontos rígidos da cadeia polimérica. Assim, pode concluir que o Pam-Acrl apresenta mais grupos hidrofílicos e menor densidade de reticulação, por isso este hidrogel apresentou melhores resultados.

Estudos revelaram que o grau de intumescimento dos hidrogéis mantém-se após a liberação dos herbicidas, conservando, assim, sua característica principal, ou seja, a retenção de água no interior da matriz polimérica. Para os hidrogéis incorporados principalmente com os pesticidas metribuzim e atrazina, observou-se um aumento no grau de intumescimento dos géis. Um possível explicação seria, como a matriz polimérica dos hidrogéis superabsorventes apresentam pontos rígidos, causados pela reticulação da matriz, e os herbicidas apresentam uma estrutura molecular razoavelmente grande, a incorporação do pesticida na matriz pode ter alargado a cadeia polimérica, deixando-a mais relaxada e flexível. Assim, à medida que o agrotóxico foi sendo liberado, mais moléculas de água foram absorvidas.

Estudos de caracterização da FTIR e do MEV para os hidrogéis puro, incorporados com herbicida e após a liberação dos pesticidas, mostraram que a matriz polimérica não sofre degradação. Portanto, de acordo com os dados expostos ao longo deste trabalho, concluímos pontos vantajosos para aplicação de hidrogéis superabsorventes à base de acrilamida e acrilato de potássio, como carreadores dos herbicidas 2,4-D, metribuzim e atrazina.

REFERÊNCIAS

4-Amino-6-Tert-Butyl-4,5-Dihydro-3-Methythio-1,2,4-Trazin-5-One: METRIBUZIM. Sencor[®] 480. Fabricante: BAYER S/A. Disponível em: <https://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:xK7RA87jauAJ:https://www.agro.bayer.com.br/-/media/bcs-inter/ws_brazil/files/sencor/sencor-bula.pdf+&cd=2&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br>. Acesso em: 9 jan. 2017. Bula do agrotóxico.

4-Amino-6-Tert-Butyl-4,5-Dihydro-3-Methythio-1,2,4-Trazin-5-One: METRIBUZIM. Unimark 700 WG. Fabricante: UNITED PHOSPHORUS DO BRASIL LTDA. Disponível em: <<http://www.adapar.pr.gov.br/arquivos/File/defis/DFI/Bulas/Herbicidas/unimark700wg.pdf>>. Acesso em: 9 jan. 2017. Bula do agrotóxico.

6-Chloro-N²-Ethyl-N⁴-Isopropyl-1,3,5-Triazine-2,4-Diamine: ATRAZINA. PROOF[®]. Fabricante: Syngenta Proteção de Cultivos Ltda. Disponível em: <https://www.extrapratica.com.br/BR_Docs/Portuguese/Instructions/189.pdf>. Acesso em: 9 jan. 2017. Bula do agrotóxico.

6-Chloro-N²-Ethyl-N⁴-Isopropyl-1,3,5-Triazine-2,4-Diamine: ATRAZINA. SIPTRAN 500[®]. Fabricante: Sipcam Nichino Brasil S.A. Disponível em: < <http://www.sipcam-nichino.com.br/produtos-detalhes.asp?cod=29> >. Acesso em: 9 jan. 2017. Bula do agrotóxico.

ABD EL-REHIM, H. A.; HEGAZY, E. S. A.; ABD EL-MOHDY, H. L. Radiation synthesis of hydrogels to enhance sandy soils water retention and increase plant performance. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, p. 1360-1371, 2004.

ÁCIDO DICLOROFENOXIACÉTICO: 2,4-D. U46 BR[®]. Fabricante: NUFARM. Disponível em: < http://www.adapar.pr.gov.br/arquivos/File/defis/DFI/Bulas/Herbicidas/U_-_46_BR.pdf >. Acesso em: 13 mar. 2016. Bula do agrotóxico.

Agência Nacional De Vigilância Sanitária (ANVISA). **PROGRAMA DE ANÁLISE DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM ALIMENTOS (PARA)**. Brasília. 2013. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/58a5580041a4f6669e579ede61db78cc/Relatório+PARA+2011-12+-+30_10_13_1.pdf?MOD=AJPERES> Acesso em: 12 mar. 2016.

ALVES, M. G.; OLIVEIRA, P. F. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid alters intracellular pH and ion transport in the outer mantle epithelium of the bivalve *Anodonta cygnea*. **Aquatic Toxicology**, v. 154, p. 12–18, 2014

AMARANTE JUNIOR, O. P. *et al.* Revisão das propriedades, usos e legislação do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). **Caderno de Pesquisa**, v. 13, n. 1, p. 60-70, 2002.

Aplicação de hidrogéis incorporado com insumos agrícolas. Disponível em: <<http://sna.agr.br/ufla-desenvolve-produto-para-economia-de-agua-e-sustentabilidade-da-cafeicultura/>>. Acessado em: 21 abr. 2016.

AOUADA, F. A. **Síntese e caracterização de hidrogéis de poliacrilamida e metilcelulose para liberação controlada de pesticidas**. 2009. 124 f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP, 2009.

ASLAM, M. **Polymers as soil conditioners and seeding agents**. Pakistan Academy of Sciences: Islamabad, 1990.

AZEVEDO, T. L.; F. BERTONHA, A.; GONÇALVES, A. C. A. USO DE HIDROGEL NA AGRICULTURA. **Revista do Programa de Ciências Agro-Ambientais**, Alta Floresta, v.1, n.1, p. 23-31. 2002.

BAJPAI, A. K.; GIRI, A. Water sorption behaviour of highly swelling (carboxy methylcellulose-g-polyacrylamide) hydrogels and release of potassium nitrate as agrochemical. **Carbohydrate Polymers**, v. 53, p. 271-279, 2003.

BAJPAI, S. K.; SINGH, S. Analysis of swelling behavior of poly(methacrylamide-co-methacrylic acid) hydrogels and effect of synthesis conditions on water uptake. **Reactive and Functional Polymers**, v. 66, p. 431-440, 2006.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho**: Caracterização de compostos orgânicos. Viçosa: Editora UFV, 2007. 189 p.

BRASIL. MINISTÉRIO DA FAZENDA. Carga Tributária no Brasil – 2014 (Análise por Tributo e Bases de Incidência). **Receita Federal**: CETAD - Centro de Estudos Tributários e Aduaneiros. Brasília, 2015. 55p.

BEZERRA, M. N. **Hidrogéis superabsorventes compósitos de poli(acrilamida-co-acrilato de potássio) e carbonatos para aplicação agrícola**. 2015. 137 f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza – Ce, 2015.

BLEEKE, M. S.; SMITH, M. T.; CASIDA, J. E. Metabolism and toxicity of metribuzin in mouse liver. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 23, p. 123-130, 1985.

BORTOLIN, A. **Desenvolvimento de nanocompósitos baseados em hidrogéis aplicados à liberação de nutrientes agrícolas**. 2014. 75 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de São Carlos. São Carlos - SP, 2014.

CÉSPEDES, F. F. *et al.* Bentonite and anthracite in alginate-based controlled release formulations to reduce leaching of chloridazon and metribuzin in a calcareous soil. **Chemosphere**, v. 92, p. 918-924, 2013.

CHAUHAN, N. *et al.* Development of Chitosan Nanocapsules for the Controlled Release of Hexaconazole. **International Journal of Biological Macromolecules**, p. 1-32, 2016.

CRAVEIRO, A; CARNEIRO, M. **Biotecnologia agropecuária**. Documento do “Fórum de Competitividade da Cadeia Agroquímica”. Brasília: MDIC, 2006.

DANTAS, P. A. **Géis superabsorventes de propionato acetato de celulose e acetato de celulose: síntese, caracterização e liberação controlada de pesticida**. 2011. 125 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais). Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba – SP, 2011.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores [recurso eletrônico]**. Porto Alegre: Editora EDIPUCRS, 2007. 60 p.

DORKOOSH, F. A. *et al.* Preparation and NMR characterization of superporous hydrogels (SPH) and SPH composites. **Polymer**, v. 41, p. 8213-8220, 2000.

DUARTE, L. C. *et al.* Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **Instituto de Geociências, UFRGS**. Porto Alegre-RS, v. 30, n. 2, p. 3-15, 2003.

EL-MOHDY, H. L. A. *et al.* Control release of some pesticides from starch/(ethylene glycol-co-methacrylic acid) copolymers prepared by γ -irradiation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 122, p. 1500–1509, 2011.

Espectrofotometria. Disponível em: <<http://www.infoescola.com/quimica/espectrofotometria/>>. Acesso em: 21 abr. 2016.

Estrutura do ácido 2,4-D. Disponível em: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Ácido_diclorofenoxiacético>. Acesso em: 21 abr. 2016.

Estrutura do herbicida atrazina. Disponível em: <http://www.pesticideinfo.org/Detail_Chemical.jsp?Rec_Id=PC35042>. Acesso em: 9 jan. 2017.

Estrutura do herbicida metribuzim. Disponível em: <http://www.pesticideinfo.org/Detail_Chemical.jsp?Rec_Id=PC32796>. Acesso em: 9 jan. 2017.

Export News: O portal do exportador Brasileiro. Brasil é o maior produtor mundial de café. 2015. Disponível em: <<http://www.exportnews.com.br/2015/10/brasil-e-o-maior-produtor-mundial-de-cafe/>>. Acesso em: 15 maio 2016.

FLORY, P. J. **Principles of Polymer Chemistry**. Cornell University: Editora Ithaca, 1953. 672 p.

GALO, A. L.; COLOMBO, M. F. Espectrofotometria de longo caminho óptico em espectrofotômetro de duplo-feixe convencional: uma alternativa simples para investigações de amostras com densidade óptica muito baixa. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 488-492, 2009.

GONÇALVES, K. S. *et al.* Seletividade de herbicidas aplicados em pós-emergência em pinhão manso. **Rev. Brasileira de Herbicidas**, v. 10, n. 2, p. 110- 120, mai/ago, 2011.

GUILHERME, M. G. *et al.* Superabsorbent hydrogels based on polysaccharides for application in agriculture as soil conditioner and nutrient carrier: a review. **European Polymer Journal**, v. 72, p. 365–385, nov, 2015.

HIRSCH, M. M. **Obtenção e caracterização de formulações de liberação controlada de atrazina e avaliação dos perfis de liberação**. 2011. 59 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

IŞIKLAN, N. Controlled release study of carbaryl insecticide from calcium alginate and nickel alginate hydrogel beads. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 105, p. 718-725, 2007.

JIN, Y. *et al.* Exposure of mice to atrazine and its metabolite diaminochlorotriazine elicits oxidative stress and endocrine disruption. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 37, p. 782-790, 2014.

KULICKE, W. M.; NOTTELMANN, H. Structure and Swelling of Some Synthetic, Semisynthetic, and Biopolymer Hydrogels. **Advances in Chemistry Series**, v. 223, p. 15-44, 1989.

Liberação gradual de fertilizantes. Disponível em: <http://articulo.mercadolibre.com.br/MLV-461760142-sistema-hidrogel-para-cultivos-agricultura-y-jardines-_JM#redirectedFromSimilar>. Acesso em: 21 abr. 2016).

LIU, Z.; FU, Z.; JIN, Y. Immunotoxic effects of atrazine and its main metabolites at environmental relevant concentrations on larval zebrafish (*Danio rerio*). **Chemosphere**, v. 166, p. 212-220, 2017.

MAGALHÃES, A. S. G. **Síntese e caracterização de hidrogéis superabsorventes à base de acrilamida e acrilato de sódio**. 2009. 206 f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza – Ce, 2009.

MAHDAVINIA, G. R.; MARANDI, G. B. Release behavior of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide using novel porous polyacrylamide hydrogels. **E-POLYMERS**, n. 144, p. 1-13, dec, 2009.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, A. S. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. 2 ed. Piracicaba: Editora Potafós, 1997. 319 p.

MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos Materiais**. Rio de Janeiro: Editora E-papers Serviços Editoriais, 2002. 221 p.

MAQUEDA, C. *et al.* Characterization of sepiolite-gel-based formulations for controlled release of pesticides. **Applied Clay Science**, v. 46, p. 289-295, 2009.

MARTINHO, J. M. G. Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível. *Química*, v. 52, p. 44-48, 1994. Disponível em: <https://web.ist.utl.pt/ist10984/PDF/1994/Quimica%2052_44-48_1994.pdf>. Acessado em: 23 de abr. 2016.

MERZOUK, F. Z. C. *et al.* Chronic low level metribuzin exposure induces metabolic alterations in rats. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 106, p. 38-44, 2013.

Microscopia eletrônica de Varredura. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAMe8AE/microscopia-eletronica-varredura?part=7>>. Acessado em: 21 abr. 2016.

MOREIRA, J. C. *et al.* Avaliação integrada do impacto do uso de agrotóxicos sobre a saúde humana em uma comunidade agrícola de Nova Friburgo, RJ. **Ciência e Saúde Coletiva**. São Paulo, v. 7, n. 2, p. 299-311, 2002.

NWANI, C.D. *et al.* Mutagenic and genotoxic assessment of atrazine-based herbicide to freshwater fish *Channa punctatus* (Bloch) using micronucleus test and single cell gel electrophoresis. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 31, p. 314-322, 2011.

OLIVEIRA, J. L. **Preparo e caracterização de nanopartículas lipídicas sólidas como sistema carreador conjunto para os herbicidas atrazina e simazina visando futuras aplicações em agricultura**. 2015. 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais). Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2015.

PERFIL TÉCNICO: Iniciativa 2,4-D. Disponível em: <<https://www.iniciativa24d.com.br/media/upload/boletim-tecnico-24d-web.pdf>>. Acesso em: 14 mar. 2016).

Pulverização aérea. Disponível em: <<http://www.sistemafaep.org.br/mapa-apresenta-proposta-que-altera-regras-da-pulverizacao-aerea-nas-lavouras.html>>. Acesso em: 21 abr. 2016).

Pulverização tratorizada. Disponível em: <<http://www.academicwino.com/2013/09/pesticides-schools-vineyards.html/>>. Acesso em: 21 abr. 2016).

REZENDE, M. O. O.; JAVARONI, R. C. A.; LANDGRAF, M. D. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v.22, n.1, p. 58-64, 1999.

RIBEIRO, M. L. *et al.* Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: avaliação preliminar. **Química Nova**, v. 30, n. 3, 2007.

ROCHA, T. C. J.; SOARES, B. G.; COUTINHO, F. M. B. Principais copolímeros elastoméricos à base de butadieno utilizados na indústria automobilística. **Polímeros**, São Carlos, v. 17, n. 4, oct./dec, 2007.

ROSA, F.; BORDADO, J. M.; CASQUILHO, M. Polímeros Superabsorventes Potencialidades e Aplicações, Disponível em: <http://www.ordemengenheiros.pt/Portals/0/Ing98-DC_Quim8.pdf>. Acesso em: 21 abr. 2016.

RUDZINSKI, W. *et al.* Hydrogels as controlled release devices in agriculture. **Designed Monomers and Polymers**, v. 5, p. 39-65, 2002.

SABADINI, R. C. **Redes poliméricas de macromoléculas naturais como hidrogéis superabsorventes**. 2015. 149 f. Tese (Doutorado em Química). Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, 2015.

SARKAR, D. J.; SINGH, A. Base triggered release of insecticide from bentonite reinforced citric acid crosslinked carboxymethyl cellulose hydrogel composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 156, p. 303-311, 2017.

SEBASTIÃO, V; CANEVAROLO, J. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Editora Artliber, 2004. 448 p.

SHENG, W. *et al.* A facile route to fabricate a biodegradable hydrogel for controlled pesticide release. **RSC Advances**, v. 5, p. 13867-13870, jan, 2015.

SHI, Y. *et al.* Effects of STOCKOSORB and Luquasorb polymers on salt and drought tolerance of *Populus popularis*. **Scientia Horticulturae**, v. 124, p. 268–273, 2010.

SINGH, B.; SHARMA, D. K.; GUPTA, A. In vitro release dynamics of thiram fungicide from starch and poly(methacrylic acid)-based hydrogels. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, 2008.

SKOOG, D. A. *et al.* **Fundamentos de Química Analítica**. Editora Thomson, 8ª ed, 2005. 1124 p.

STAYNER, L. T. *et al.* Atrazine and nitrate in drinking water and the risk of preterm delivery and low birth weight in four Midwestern states. **Environmental Research**, v. 152, p. 294-303, 2017.

UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/469.htm>>. Acesso em: 9 jan. 2017).

TORRES, D. J. **Nanosílica modificada com ácido carboxílico para liberação controlada de herbicidas**. 2007. 68 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de Brasília, Brasília – DF, 2007.

VELASCO, L. O. M.; CAPANEMA, L. X. L. O SETOR DE AGROQUÍMICOS. **BNDES Setorial**. Rio de Janeiro, n. 24, p. 69-96, set, 2006.

VILARINHO, F. *Pesticidas*. Instituto Nacional de Saúde. 2011. Disponível em: <<http://repositorio.insa.pt/bitstream/10400.18/772/1/Pesticidas%202011.pdf>> Acesso em: 12 mar. 2016.

WANG, B. *et al.* Preparation, characterization and controlled release investigation of interpenetrating polymer networks of poly(acrylic acid)/triazole modified poly(vinyl alcohol). **International Journal of Pharmaceutics**. v. 331, p. 19-26. 2007.

YAN, Y. *et al.* Utilization of environmental waste cyanobacteria as a pesticide carrier: Studies on controlled release and photostability of avermectin. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 102, p. 341–347, feb, 2013.