



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102015016454-8 A2

(22) Data do Depósito: 08/07/2015

(43) Data da Publicação: 18/09/2018



(54) **Título:** PROCESSO PARA O PREPARO DE SISTEMAS POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS APLICADOS À LIBERAÇÃO CONTROLADA DE AGROQUÍMICOS E PRODUTOS

(51) **Int. Cl.:** A01N 25/10; A01N 25/12; A01N 25/34; A01P 17/00

(73) **Titular(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

(72) **Inventor(es):** TALES DA SILVA DAITX; RAQUEL SANTOS MAULER; LARISSA NARDINI CARLI

(85) **Data do Início da Fase Nacional:** 08/07/2015

(57) **Resumo:** PROCESSO PARA O PREPARO DE SISTEMAS POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS APLICADOS À LIBERAÇÃO CONTROLADA DE AGROQUÍMICOS E PRODUTOS. A presente invenção diz respeito a um processo para preparar sistemas poliméricos biodegradáveis aplicados na liberação controlada de agroquímicos. Mais especificamente, a presente invenção refere-se a um processo de obtenção de dois tipos de sistemas. No primeiro sistema, o agroquímico é misturado com um polímero biodegradável através de processamento no estado fundido sendo após granulado e/ou moldado para aplicação. No segundo tipo de sistema, o agroquímico é incorporado em nanopartículas que são misturadas com um polímero biodegradável através de processamento no estado fundido passando por granulação e/ou moldagem para aplicação. A presente invenção também se refere às possíveis formulações destes sistemas, que são preparadas com diferentes polímeros biodegradáveis misturados por processamento no estado fundido a agroquímicos ou nanopartículas contendo agroquímicos incorporados. Estes agroquímicos utilizados são (...)

Figuras

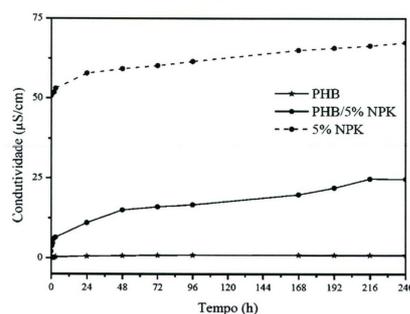


Figura 1a

PROCESSO PARA O PREPARO DE SISTEMAS POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS
APLICADOS À LIBERAÇÃO CONTROLADA DE AGROQUÍMICOS E PRODUTOS

Campo da Invenção

[001] A presente invenção descreve um método de preparação de sistemas poliméricos biodegradáveis aplicados à liberação controlada de agroquímicos. Com o intuito de alcançar um nível de maior controle na quantidade de agroquímicos liberados e obter um material com características de processamento mais fáceis são empregadas nanopartículas. Primeiramente, os agroquímicos são incorporados nas nanopartículas sendo posteriormente misturados através de processamento no estado fundido e granulados e/ou moldados para que possam servir de suportes para o acondicionamento de plantas. O método utilizado gera compostos com propriedades superiores aos obtidos a partir de uma simples mistura entre os agroquímicos e a matriz polimérica, apresentando melhores propriedades mecânicas e térmicas, facilitando o processamento e mantendo um maior controle na taxa de liberação dos compostos.

Estado da Técnica

[002] A crescente demanda mundial por alimentos e a procura por produtos de melhor qualidade levaram o setor agrícola brasileiro a um aumento exponencial de sua produção nos últimos 50 anos, sendo um dos principais produtores mundiais do setor. Atualmente, o Brasil é o maior consumidor de agroquímicos do mundo, porém cerca de 50 a 70% de todo agroquímico utilizado sofre perdas através de volatilização, escoamento para solos, rios e lençol freático, por exemplo. Para suprir o composto que é perdido, são realizadas aplicações em grandes escalas. Essas aplicações descontroladas são prejudiciais tanto ao meio ambiente, que sofre com o excesso de agroquímicos quanto para o produtor, que necessita aumentar a quantidade de produto aplicado.

[003] Distintos sistemas que realizam liberação controlada desses compostos são pesquisados atualmente. Dentre os mais utilizados, estão os sólidos

inorgânicos que são enriquecidos e misturados junto ao solo, e os sistemas poliméricos que recebem a adição dos agroquímicos como aditivo. Os sistemas poliméricos biodegradáveis apresentam como vantagem a degradação através da ação de microrganismos, liberando assim o princípio ativo com maior controle.

[004] Uma das classes de polímeros biodegradáveis mais importantes é a dos poli(hidroxicanoatos) (PHA). Estes poliésteres são sintetizados através de microrganismos que utilizam fontes de carbono como reserva de energia, podendo acumular-se em cerca de 30 a 80% de sua massa celular seca. Existem mais de 150 diferentes tipos de poliésteres pertencentes aos PHA, onde o poli(hidroxibutirato) doravante denominado de PHB é o principal polímero da família. Uma das características que faz do PHB um dos polímeros mais estudados atualmente é o fato de, além de ser biodegradável, é um termoplástico, permitindo assim a produção de suportes de agroquímicos em grande escala.

[005] Devido às estruturas desses polímeros possuem grupos funcionais bastante reativos, muitas vezes os agroquímicos podem interagir de maneira destrutiva durante o processamento, dificultando assim sua aplicação. Como alternativa para esse problema, tem-se a incorporação de nanopartículas inorgânicas na matriz polimérica. Através da inserção das cargas, propriedades distintas podem ser obtidas. Além de garantir um maior controle na taxa de liberação, também podem atuar como reforço nas propriedades da matriz. Também, com uma melhor interação, o agroquímico inserido na nanopartícula não irá mais interagir de maneira direta com o polímero.

[006] Além de conferir melhores propriedades ao material, a utilização de nanopartículas pode servir como uma proteção da matriz quando se faz necessária a utilização de algum aditivo. Devido a uma pequena interação entre a matriz e o aditivo, ou mesmo ao fato de o aditivo ser agressivo à matriz, a incorporação do mesmo em uma nanopartícula pode conferir a esse material uma maior possibilidade de utilização.

[007] Os nanocompósitos poliméricos mais apresentados na literatura utilizam argilas lamelares em escala nanométrica como carga. Uma das argilas mais utilizadas é a montmorilonita (MMT) e o tipo de processo utilizado para a incorporação dessas cargas é através de polimerização *in situ*, mistura em solução ou no estado fundido (BRUZAUD, S.; BOURMAUD, A., 2007; BOTANA, A. et al., 2010).

[008] A MMT é um tipo de filossilicato de forma lamelar composto por duas folhas tetraédricas de sílica, com uma folha central octaédrica de alumina, as quais se mantêm unidas por átomos de oxigênio comuns a ambas. As suas folhas possuem 1 nm de espessura e dimensões laterais de 30 nm a diversos μm , formando galerias onde estão presentes cátions trocáveis como Na^+ , Ca^+ , Li^+ , que podem ser utilizados na modificação das mesmas (RAY, S. S.; OKAMOTO, M.; 2003).

[009] A presença desses cátions trocáveis confere à montmorilonita uma ampla gama de aplicações. A possibilidade de incorporar na estrutura da argila diferentes grupos químicos faz com que estas sejam aplicadas em diferentes áreas, como na liberação controlada de compostos ativos, por exemplo, fármacos e agroquímicos (TEIXEIRA-NETO, É.; TEIXEIRA-NETO, Â. A., 2009; MITSUDOME, T. et al., 2008).

[010] Os agroquímicos podem ser classificados em duas categorias distintas: a dos agrotóxicos, que são agentes químicos utilizados para controle de pragas, e a dos fertilizantes, que atuam no suprimento de algum nutriente essencial para o desenvolvimento da planta (McKINLAY, R. et al., 2012, p. 181-206).

[011] Dentre os fertilizantes mais empregados estão os do tipo NPK, constituídos por sais de nitrogênio, fósforo e potássio. Esses componentes são de grande importância no crescimento das plantas, atuando em todo o seu desenvolvimento. O nitrogênio é um dos principais componentes das proteínas vegetais, agindo principalmente na realização da fotossíntese. O fósforo atua no crescimento de raízes e multiplicação das células, sendo o componente principal para maturação e formação de frutos, por exemplo. Já o potássio atua

como controlador de água, sendo essencial para o seu equilíbrio (PESSARAKLI, M., 2001).

[012] Os sistemas de liberação controlada mais utilizados atualmente são os aplicados na administração de fármacos e agroquímicos. Esses sistemas são normalmente compostos por sólidos inorgânicos ou matrizes poliméricas e minimizam a quantidade do princípio ativo aplicado (MEIER, M. M., 2004). Nos sistemas à base de sólidos inorgânicos normalmente são empregadas argilas do tipo lamelar, onde as moléculas do agroquímico são adsorvidas ou ligadas covalentemente entre as lamelas da mesma. Esse tipo de sistema melhora a estabilidade química do composto proporcionando um controle sobre a cinética de liberação, porém problemas com lixiviação podem fazer com que ocorram perdas por escoamento (TEIXEIRA-NETO, É.; TEIXEIRA-NETO, Â. A., 2009).

[013] Já os sistemas à base de matrizes poliméricas podem ser divididos em duas categorias distintas (DUBEY, S.; JHELUM, V.; PATANJALI, P. K., 2011). A primeira são os sistemas onde o agroquímico é revestido por membranas que servem apenas como proteção, já que o sistema é aplicado diretamente ao solo. No segundo tipo de sistema, os agroquímicos são dispersos uniformemente na matriz, fazendo com que se tenha uma maior possibilidade de aplicações como a produção de estruturas fixas para suporte das plantas. Nesse tipo de sistema a partir de matrizes poliméricas, a liberação também pode ser realizada com velocidade controlada, garantindo assim que a concentração seja mantida em níveis eficientes por um maior período de tempo e com redução significativa de toxicidade (KUMBAR, S.; DAVE, A.; AMINABHAVI, T., 2003).

[014] Foram encontradas no estado da técnica algumas patentes que descrevem o uso de nanopartículas em sistemas poliméricos para a liberação controlada de ingredientes ativos. Na patente WO2013158620/*Nanotechnology system for agricultural applications* (Lommel et al.), é proposto um sistema composto por nanopartículas impregnadas com um agroquímico. Estas nanopartículas podem ser aplicadas diretamente ao local desejado ou encontrarem-se suspensas ou ligadas, covalentemente ou não, a um

transportador sólido ou líquido. No caso de um sólido, o transportador compreende fibras à base de polímeros inertes ou biodegradáveis. Assim, diversas formas de aplicação são possíveis, como por exemplo pulverização, dispersão, revestimento, entre outros, dependendo da forma com que o ingrediente ativo se encontra imobilizado e do tipo de vegetal a ser tratado.

[015] Outra forma de controlar a liberação de agroquímicos é através do encapsulamento do agroquímico em uma estrutura do tipo *core-shell*, onde o componente ativo encontra-se no núcleo, e a camada de revestimento compreende um ou mais polímeros. Tais sistemas estão descritos nas patentes WO200748730 / *Nanoparticulate active ingrediente formulations* (Ingrid et al.) e WO200793232 / *Agrochemical nanoparticulate active ingrediente formulations* (Ingrid et al.), e compreendem nanopartículas com um diâmetro médio de 0,05 a 2,0µm. O ingrediente ativo está presente no núcleo amorfo em conjunto com um ou mais polímeros, solúveis ou insolúveis em água, e o invólucro consiste numa matriz estabilizada preparada a partir de uma solução. Tais invenções aplicam-se a processos de tratamento de sementes e/ou métodos para o controle da vegetação indesejada e/ou para controlar a infestação indesejada por insetos ou ácaros nas plantas e/ou para o controle de fungos fitopatogênicos.

[016] Em todos os casos acima citados, as invenções compreendem a obtenção de formulações contendo compostos ativos cuja liberação é controlada por estes estarem confinados em nanopartículas sólidas inorgânicas ou orgânicas, e o modo de preparo envolve o uso de solventes. A presente invenção se difere destas pelo fato de o método de obtenção ser baseado, primeiramente, na modificação da nanopartícula inorgânica com o agroquímico e posterior mistura da nanopartícula com a matriz polimérica no estado fundido.

[017] A obtenção de sistemas de liberação controlada através de processamento no estado fundido foi abordada na patente PI0900962-0 A2, 23/03/2009, "*Blendas poliméricas biodegradáveis e processo de liberação controlada de princípios ativos*" (Giacomelli et al.). Foram preparadas blendas que compreendem proteína isolada de soja e um poliéster biodegradável, o

princípio ativo (fármacos ou agroquímicos), um plastificante e água. Neste caso, ocorre o contato da blenda polimérica contendo o princípio ativo com o local no qual o mesmo deverá ser liberado. As blendas apresentaram uma morfologia imiscível, em que a matriz de proteína isolada de soja presente em maior quantidade apresentou-se como a fase contínua, e o PLA como a fase dispersa na matriz. Nestas blendas, o NPK apresentou-se regularmente disperso no polímero. Nos estudos de liberação controlada as blendas analisadas demonstraram um retardo de aproximadamente oito vezes em comparação à liberação de somente do nutriente, o que foi considerado potencialmente eficiente para o invento descrito.

[018] Em função das características individuais dos componentes utilizados na liberação controlada de agroquímicos, sua combinação pode trazer resultados significativos no teor de componentes liberados. A ação conjunta das duas espécies, além de contribuir para melhores características de processamento do polímero, pode aumentar a eficiência de redução no teor de componentes liberados.

[019] Algumas publicações científicas recentes também relatam a preparação de sistemas de liberação controlada de princípios ativos. Wang et al., Alginate/starch blend fibers and their properties for drug controlled release, Carbohydrate Polymers, v. 82, p. 842-847, 2010 prepararam blendas de alginato e amido em solução e posterior coagulação para formação de fibras, empregadas para a liberação controlada de fármacos. A quantidade de fármaco liberada foi controlada através da proporção de amido na blenda, e a taxa de liberação foi dependente da quantidade de fármaco incorporado à mistura polimérica.

[020] O trabalho de Bortolin et al, Nanocomposite PAAm/methyl cellulose/montmorillonite hydrogel: evidence of synergistic effects for the slow release of fertilizers, Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 61, p. 7431-7439, 2013, relata a preparação de hidrogéis compostos por polímeros hidrofílicos e montmorilonita para estudos de liberação controlada de fertilizantes, obtidos por polimerização *in situ*. A presença da argila influenciou

a morfologia do hidrogel, bem como o grau de inchamento em água e taxa de dessorção do fertilizante, permitindo um melhor controle na sua liberação.

[021] Recentemente, o trabalho de Rashidzadeh e Olad, *Slow-released NPK fertilizer encapsulated by NaAlg-g-poly(AA-co-AAm)/MMT superadsorbent nanocomposite*, *Carbohydrate Polymers*, v. 114, p. 269-278, 2014, menciona um novo material nanocompósito superabsorvente para liberação controlada de fertilizante NPK preparado via polimerização radicalar *in situ* de polímeros hidrofílicos e montmorilonita na presença de compostos fertilizantes, em que a MMT promoveu uma liberação do NPK de maneira mais controlada que o superabsorvente puro.

[022] Com o presente trabalho, pretende-se desenvolver sistemas poliméricos biodegradáveis aplicados à área agroindustrial, visando um controle sobre o teor de agroquímico liberado, de forma a minimizar os impactos ambientais decorrentes da utilização dos mesmos. Embora as invenções e trabalhos descritos acima apresentem diferentes sistemas com eficiente controle sobre a liberação de princípios ativos, a preparação dos materiais através de processamento no estado fundido, envolvendo a incorporação de nanopartículas inorgânicas modificadas com o agroquímico, ainda constitui um campo a ser explorado e nenhuma anterioridade com estas características foi encontrada, de forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

Sumário da Invenção

[023] A presente invenção diz respeito a um processo para preparar sistemas poliméricos aplicados à liberação controlada de agroquímicos. Mais especificamente, a presente invenção refere-se à preparação desses sistemas. O primeiro compreende a mistura no estado fundido do agroquímico com a matriz polimérica. O segundo consiste na preparação de nanocompósitos em duas etapas. Primeiramente, os agroquímicos são incorporados nas nanopartículas e, posteriormente, misturados com a matriz polimérica no estado fundido. A presente invenção também se refere às possíveis

formulações destes nanocompósitos, preparados a partir de polímeros biodegradáveis. A adição de nanopartículas permite um maior controle na taxa de liberação do composto ativo, bem como melhora as propriedades do material obtido. A modificação das nanopartículas com o composto ativo e a maior interação entre os componentes evita uma interação direta do agroquímico com o polímero, prevenindo a degradação acelerada do mesmo durante o processamento no estado fundido. Essa característica, aliada à interação favorável da matriz polimérica com as nanopartículas, pode promover uma melhoria nas propriedades térmicas e mecânicas dos materiais obtidos.

Descrição das Figuras

Na FIGURA 1 são apresentadas as curvas de condutividade iônica em função do tempo dos sistemas de poli(hidroxibutirato) com NPK preparados pelo método de extrusão: (a) PHB/5% NPK, (b) PHB/10% NPK e (c) PHB/20% NPK (Exemplos 1 a 3)

Na FIGURA 2 são apresentadas as curvas de condutividade iônica em função do tempo dos sistemas de poli(hidroxibutirato) com argila bentonítica modificada com NPK preparados pelo método de extrusão: (a) PHB/3% mBNT, (b) PHB/5% mBNT e (c) PHB/15% mBNT (Exemplos 4 a 6)

Descrição Detalhada da Invenção

[024] O processo para o preparo dos sistemas da presente invenção compreende as etapas de:

- a) Incorporação do agroquímico na nanopartícula;
- b) mistura física do agroquímico com o polímero ou do agroquímico incorporado na nanopartícula com o polímero;
- c) alimentação do misturador com a mistura obtida na etapa (b) de modo a obter o composto;
- d) granulação do composto obtido na etapa (c) e/ou moldagem do material obtido.

[025] As nanopartículas utilizadas na presente invenção compreendem argilas minerais (por exemplo haloisita, montmorilonita, bentonita, sepiolita, caulinita, wolastonita), sílica, magnetita, compostos de carbono (por exemplo grafite, grafeno, negro de fumo, nanotubos de carbono), entre outras.

[026] Os agroquímicos da presente invenção compreendem acaricidas, bactericidas, fertilizantes, fungicidas, herbicidas, nematicidas, pesticidas, repelentes de pragas, rodenticidas e/ou a combinação destes. A modificação das nanopartículas com os agroquímicos deve ser realizada a fim de se obter teores agroquímicos nas nanopartículas na faixa de 0,1 a 80%, preferencialmente 1 a 30%.

[027] Tanto o agroquímico puro quanto as nanopartículas modificadas devem ser incorporados na matriz polimérica em proporções tais que resulte na faixa de 0,5 a 20% em massa, preferencialmente 1 a 15% em massa, com base na massa total do sistema final obtido.

[028] Os agroquímicos puros ou as nanopartículas modificadas devem apresentar estabilidade térmica até 300° C, preferencialmente até 200° C, para que possam suportar o processo de mistura no estado fundido sem sofrer decomposição.

[029] Diversos polímeros podem ser empregados no preparo dos sistemas da presente invenção. Exemplos de polímeros de acordo com a presente invenção incluem, sem limitações, poli(hidroxicanoatos) como poli(hidroxibutirato) (PHB), poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (PHBV), entre outros; poli(ácido láctico) (PLA); poli(ϵ -caprolactona) (PCL); amido; quitosana; poli(esteramidas) (PEA); poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT); polibutileno tereftalato (PBT).

[030] Diversos equipamentos para mistura no estado fundido podem ser utilizados, como por exemplo, extrusora do tipo monorroscas ou do tipo dupla rosca, misturador intensivo ou misturador interno. A temperatura de processamento pode ser ajustada entre 60 e 250° C, podendo ser realizada entre 140 e 180° C. A velocidade de mistura pode ser ajustada entre 50 e 2000

rpm, mais especificamente de 80 a 150 rpm. O tempo de mistura pode variar de 1 a 15 minutos, podendo ser realizado de 3 a 7 minutos.

[031] Após o processamento, a mistura pode passar por um processo de granulação através de um peletizador ou moinho de facas. Opcionalmente, o material obtido pode ser moldado por injeção, compressão ou na forma de fios ou filmes planos ou tubulares.

[032] Para permitir uma melhor compreensão da presente invenção e demonstrar claramente os avanços técnicos obtidos, são apresentados abaixo exemplos, não limitantes, compreendendo sistemas poliméricos de liberação controlada de agroquímicos obtidos por meio do processo aqui descrito e exemplos comparativos, nos quais foram empregadas algumas condições antecipadas pelo estado da técnica.

Exemplos

[033] O agroquímico do tipo NPK, composto por sais de nitrogênio, fósforo e potássio, foi incorporado na nanopartícula bentonita, que possui forma predominantemente lamelar composta por duas folhas tetraédricas de sílica, com uma folha central octaédrica de alumina, as quais se mantêm unidas por átomos de oxigênio comuns a ambas. Entre as folhas da argila são formadas galerias contendo cátions trocáveis que podem ser utilizados para a modificação das mesmas. O processo de incorporação do NPK utilizado foi o de troca catiônica em uma solução aquosa e acidificada sob agitação constante durante 24 horas.

[034] O agroquímico e as nanopartículas modificadas foram misturados fisicamente, à temperatura ambiente, com a matriz polimérica em diferentes concentrações. Estas misturas foram adicionadas em um misturador interno Haake Rheomix 600p, à temperatura de 165° C e velocidade de 100 rpm durante 5 min. Após, estas misturas foram moídas em moinho de facas Seibt, obtendo-se a mistura final.

[035] As misturas foram moldadas na forma de filmes em uma prensa hidráulica Carver Monarch 3710, à temperatura de 190° C por 4 min utilizando

uma pressão de 3 lbf durante 30 s para posterior determinação de suas propriedades e eficiência na liberação dos compostos ativos.

[036] A estabilidade térmica dos sistemas foi determinada por termogravimetria realizada em um equipamento TA Instruments Q50. As amostras foram submetidas a aquecimento até 700° C a uma taxa de 20° C min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio.

[037] As características de cristalização e fusão foram analisadas através de calorimetria exploratória diferencial (DSC) utilizando um equipamento TA Instruments DSC Q-20. Todas as análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio. As amostras foram aquecidas de 30 a 200° C a uma taxa de 10° C min⁻¹, e resfriadas a esta mesma taxa. As medidas foram realizadas no primeiro resfriamento e no segundo ciclo de aquecimento.

[038] As propriedades dinâmico-mecânicas foram determinadas por análise dinâmico-mecânica em um equipamento TA Instruments QA800 operando no modo "*tension film*", utilizando uma amplitude de 0,1% e uma frequência de 1 Hz. As amostras foram analisadas em um intervalo de temperatura de -30° C até 120° C, com uma taxa de aquecimento de 3° C min⁻¹.

[039] A eficiência da liberação dos compostos nos Exemplos foi avaliada a partir dos filmes obtidos e seguindo-se as seguintes normas/metodologias:

- a) Condutometria: o teor de compostos ativos lixiviados foi determinado indiretamente através de medidas de condutividade iônica em um equipamento Digimed DM-31 de acordo com o método descrito por Calabria e colaboradores (CALABRIA, L. et al., 2012);
- b) Degradação em solo: a degradação dos componentes em solo foi realizada através de um solo simulado de acordo com a norma ASTM G160-03.

[040] A Tabela 1 apresenta as formulações dos sistemas desenvolvidos preparados por mistura no estado fundido. As propriedades térmicas e os teores de compostos ativos liberados são apresentados nas Tabelas 2 e 3. A

Tabela 2 apresenta os resultados os sistemas PHB/NPK e a Tabela 3 apresenta os resultados para os sistemas PHB/mBNT.

[041] Os componentes mencionados nas referidas Tabelas correspondem aos seguintes produtos:

i) Poli(hidroxibutirato) comercializado por Biomer Biopolyesters sob o nome Biomer[®] P226, contendo aditivos estabilizantes, com índice de fluidez de 9-13 g (10 min)⁻¹ e densidade 1,25 g cm⁻³.

ii) Argila Bentonita comercializada por Bentonit União Nordeste Ltda., composta predominantemente por montmorilonita na forma sódica (MMT-Na⁺).

iii) NPK comercializado por Bioflora, composto por 10% de nitrogênio sob a forma de diferentes compostos, 10% de fósforo sob a forma de P₂O₅ e 10% de potássio sob a forma K₂O.

TABELA 1

Sistema/ Componente	S1 (%)	S2 (%)	S3 (%)	S4 (%)	S5 (%)	S6 (%)
PHB	95	90	80	97	95	85
NPK	5	10	20	-	-	-
mBNT	-	-	-	3	5	15

TABELA 2

Sistema/ Parâmetro	Branco	S1	S2	S3
Propriedades térmicas				
T_c(°C)	116	108	111	109
T_m(°C)	158/168	150/161	152/163	151/162
T_p(°C)	313	304	299	297
Propriedades dinâmico-mecânicas				
Área tanδ	13,4574	11,4838	9,3775	*
Módulo	3,5	3,5	3,0	*

Armazenamento				
-25°C (GPa)				
Módulo				
Armazenamento	1,1	0,6	0,9	*
23°C (GPa)				

* Não foi possível moldar a amostra S3 para realização dos ensaios.

Redução de componentes liberados				
24 horas (%)	-	81	71	67
240 horas (%)	-	63	48	47

TABELA 3

Sistema/ Parâmetro	Branco	S4	S5	S6
Propriedades térmicas				
T_c(°C)	116	114	114	114
T_m(°C)	158/168	155/166	156/166	156/166
T_p(°C)	313	315	313	313
Propriedades dinâmico-mecânicas				
Área tanδ	13,4574	11,0755	14,4136	14,4395
Módulo				
Armazenamento -25°C (GPa)	3,5	2,9	3,7	3,2
Módulo				
Armazenamento 23 °C (GPa)	1,1	0,9	1,3	0,9
Redução de componentes liberados				
24 horas (%)	-	93	94	96
240 horas (%)	-	92	91	89

[042] Para os exemplos da Tabela 2, obtidos de acordo com a metodologia proposta na presente invenção, verifica-se uma diminuição nas propriedades térmicas quando comparadas a matriz e aos Exemplos da Tabela 3. Adicionalmente, ao comparar os Exemplos da Tabela 3 observa-se uma manutenção das propriedades térmicas em relação ao polímero puro, o que indica que os sistemas S4, S5 e S6 possuem uma maior estabilidade devido à incorporação dos compostos ativos na nanopartícula. Essa diferença de propriedades, dependente do tipo de interação dos compostos com o polímero, influencia na taxa com que os agroquímicos são liberados.

[043] As propriedades dinâmico-mecânicas também indicam que os sistemas S1, S2 e S3 sofreram degradação e possuem propriedades inferiores as do polímero puro. Os sistemas S4, S5 e S6 possuem propriedades que permitem serem moldados e trabalhados em uma região mais ampla de tempo e temperatura. As áreas sob as curvas de $\tan\delta$ mostram que os sistemas contendo nanopartículas modificadas com NPK são menos rígidos, facilitando assim os processos de moldagem dos materiais.

[044] Com base na Figura 1 pode ser visto nos sistemas S1, S2 e S3 uma grande redução no teor de compostos liberados. Em comparação ao agroquímico livre, nas primeiras 24 h de análise houve uma redução bastante significativa no teor de liberação. Diferentemente das amostras com NPK livre, a liberação dos compostos acontece gradativamente, onde a partir de aproximadamente 168 h o teor de liberação se torna constante. Ao final das 240 h de ensaio o teor total de redução foi de 47 a 63%, indicando que o sistema atua como controlador de liberação dos compostos.

[045] Para os sistemas S4, S5 e S6 (Figura 2) é possível observar que o teor de componentes liberados é bem controlado. Devido à melhor interação entre a argila e a matriz de PHB e, conseqüentemente, a menor degradação da mesma, o controle da liberação se tornou muito elevado durante toda a análise. Este tipo de sistema se mostrou muito eficaz, pois além do maior controle na liberação dos agroquímicos, a velocidade com que os componentes são

liberados é praticamente constante para todas as formulações obtidas. Ao final das 240 h de ensaio o teor total de redução foi de 89 a 92%, indicando que a argila modificada com NPK atua como controladora do processo de liberação dos compostos.

[046] A Tabela 4 apresenta o percentual de perda de massa dos sistemas S1 e S6, retirados do solo após períodos de 60 e 90 dias de ensaio de biodegradação. A diminuição da massa indica que o polímero foi biodegradado pelos microrganismos do solo, liberando os compostos ativos de maneira gradativa.

TABELA 4

Tempo/ Composições	60 dias	90 dias
PHB (%)	9	12
S1 (%)	5	22
S6 (%)	8	27

[047] Embora a invenção tenha sido descrita com base em exemplos, fica entendido que modificações poderão ser introduzidas por técnicos no assunto, permanecendo dentro dos limites do conceito inventivo.

Reivindicações

1. PROCESSO PARA O PREPARO DE SISTEMAS POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS APLICADOS À LIBERAÇÃO CONTROLADA DE AGROQUÍMICOS, **caracterizado pelo** fato de compreender as etapas de:

- a) Incorporação do agroquímico na nanopartícula
- b) mistura física do agroquímico com o polímero ou do agroquímico incorporado na nanopartícula com o polímero
- c) alimentação do misturador com a mistura obtida na etapa (b) de modo a obter o composto
- d) granulação do composto obtido na etapa (c) e/ou moldagem do material obtido

2. PROCESSO PARA O PREPARO DE SISTEMAS POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS APLICADOS À LIBERAÇÃO CONTROLADA DE AGROQUÍMICOS, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pela** etapa a) compreendendo nanopartículas modificadas com agroquímicos na faixa de 0,1 a 80%, preferencialmente 1 a 30% de modificação

3. PROCESSO PARA O PREPARO DE SISTEMAS POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS APLICADOS À LIBERAÇÃO CONTROLADA DE AGROQUÍMICOS, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado por** compreender argilas minerais, preferencialmente, haloisita, montmorilonita, bentonita, sepiolita, caulinita, wollastonita; sílica, magnetita, compostos de carbono, preferencialmente grafite, grafeno, negro de fumo, nanotubos de carbono

4. PROCESSO PARA O PREPARO DE SISTEMAS POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS APLICADOS À LIBERAÇÃO CONTROLADA DE AGROQUÍMICOS, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado por** compreender agroquímicos do tipo acaricidas, bactericidas, fertilizantes, fungicidas, herbicidas, nematicidas, pesticidas, repelentes de pragas, rodenticidas e/ou a combinação destes

5. PROCESSO PARA O PREPARO DE SISTEMAS POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS APLICADOS À LIBERAÇÃO CONTROLADA DE AGROQUÍMICOS, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado pela** obtenção de sistemas de liberação controlada através de processamento no estado fundido descrito na etapa (c)

utilizando por exemplo extrusora do tipo monorroscas ou do tipo dupla rosca, misturador intensivo ou misturador interno

6. PROCESSO PARA O PREPARO DE SISTEMAS POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS APLICADOS À LIBERAÇÃO CONTROLADA DE AGROQUÍMICOS, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado pela** temperatura de processamento ser entre 60 e 250° C, podendo ainda ser realizada entre 140 e 180° C, velocidade de mistura ajustada entre 50 e 2000 rpm, mais especificamente de 80 a 150 rpm, e tempo de mistura variando de 1 a 15 minutos, podendo ser realizado de 3 a 7 minutos

7. PROCESSO PARA O PREPARO DE SISTEMAS POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS APLICADOS À LIBERAÇÃO CONTROLADA DE AGROQUÍMICOS, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado por** apresentar teores de incorporação de agroquímicos em proporções tais que resulte na faixa de 0,5 a 20% em massa, preferencialmente 1 a 15% em massa, com base na massa total do sistema final obtido

8. PROCESSO PARA O PREPARO DE SISTEMAS POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS APLICADOS À LIBERAÇÃO CONTROLADA DE AGROQUÍMICOS, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pela** obtenção do material conforme etapa d) utilizando processo de granulação através de um peletizador ou moinho de facas

9. PROCESSO PARA O PREPARO DE SISTEMAS POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS APLICADOS À LIBERAÇÃO CONTROLADA DE AGROQUÍMICOS, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado pela** moldagem do material conforme etapa (d) utilizando processo de moldagem por injeção, compressão ou na forma de fios ou filmes planos ou tubulares

10. PROCESSO PARA O PREPARO DE SISTEMAS POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS APLICADOS À LIBERAÇÃO CONTROLADA DE AGROQUÍMICOS, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado por** compreender o uso de polímeros biodegradáveis como poli(hidroxialcanoatos) (poli(hidroxibutirato) (PHB), poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (PHBV), entre outros), poli(ácido láctico)

(PLA), poli(ϵ -caprolactona) (PCL), amido, quitosana, poli(esteramidas) (PEA), poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT), polibutileno tereftalato (PBT)

11. PRODUTOS DOS SISTEMAS POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS APLICADOS À LIBERAÇÃO CONTROLADA DE AGROQUÍMICOS, **caracterizado pelo** fato de serem preparados pelo processo como definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 10

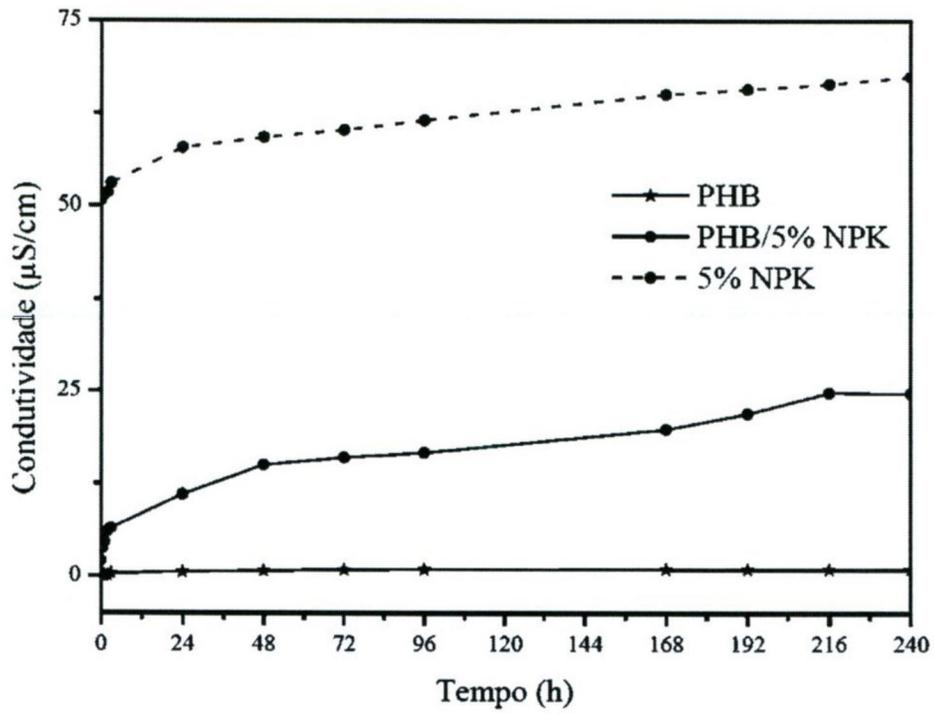
Figuras

Figura 1a

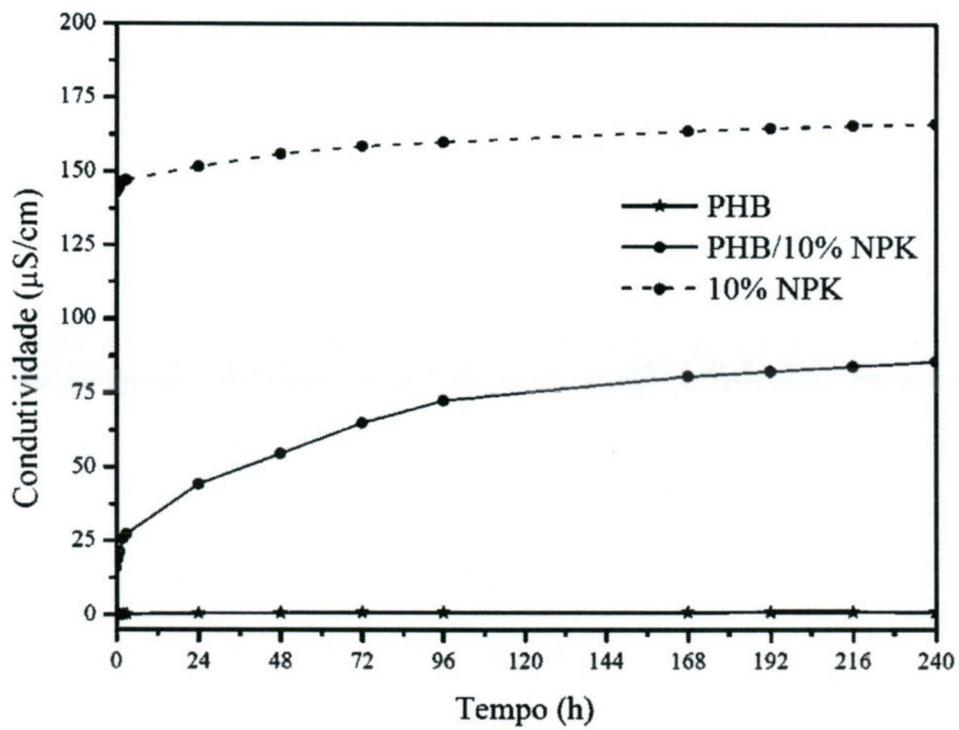


Figura 1b

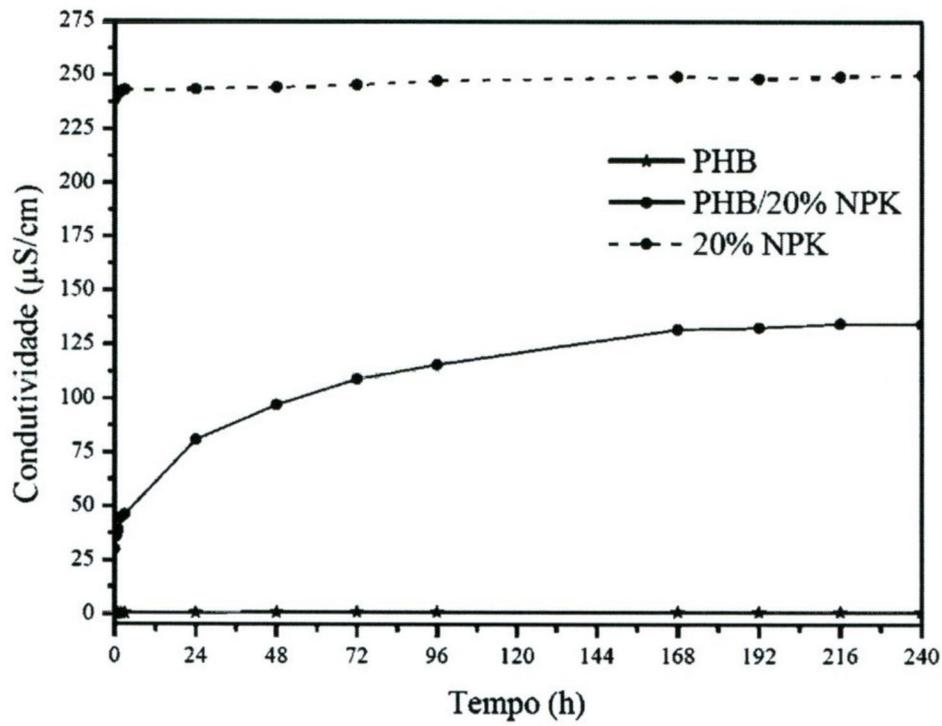


Figura 1c

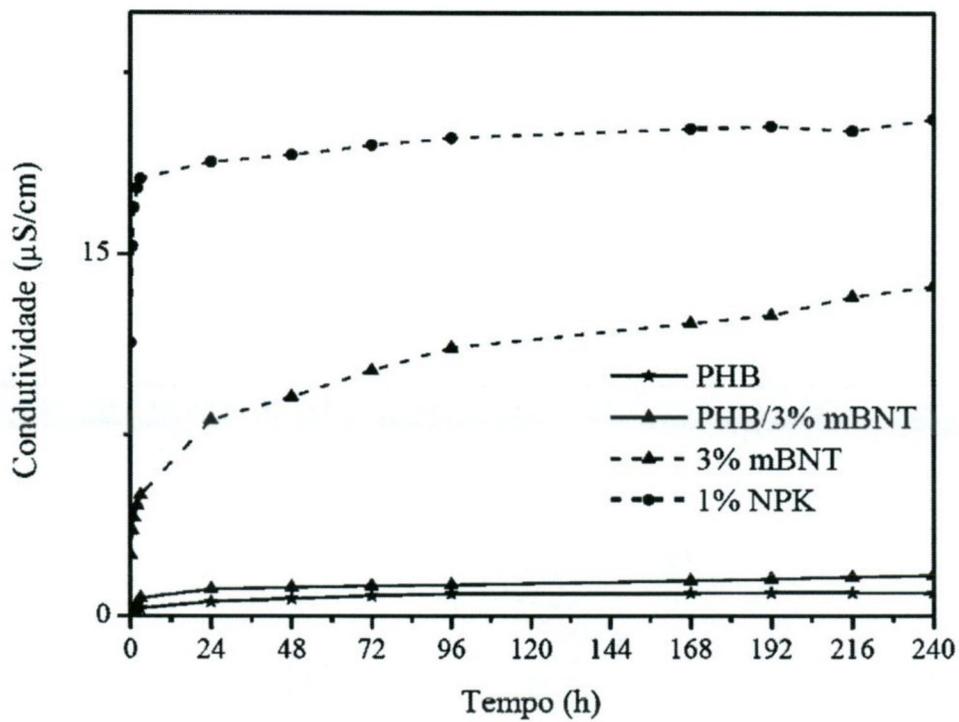


Figura 2a

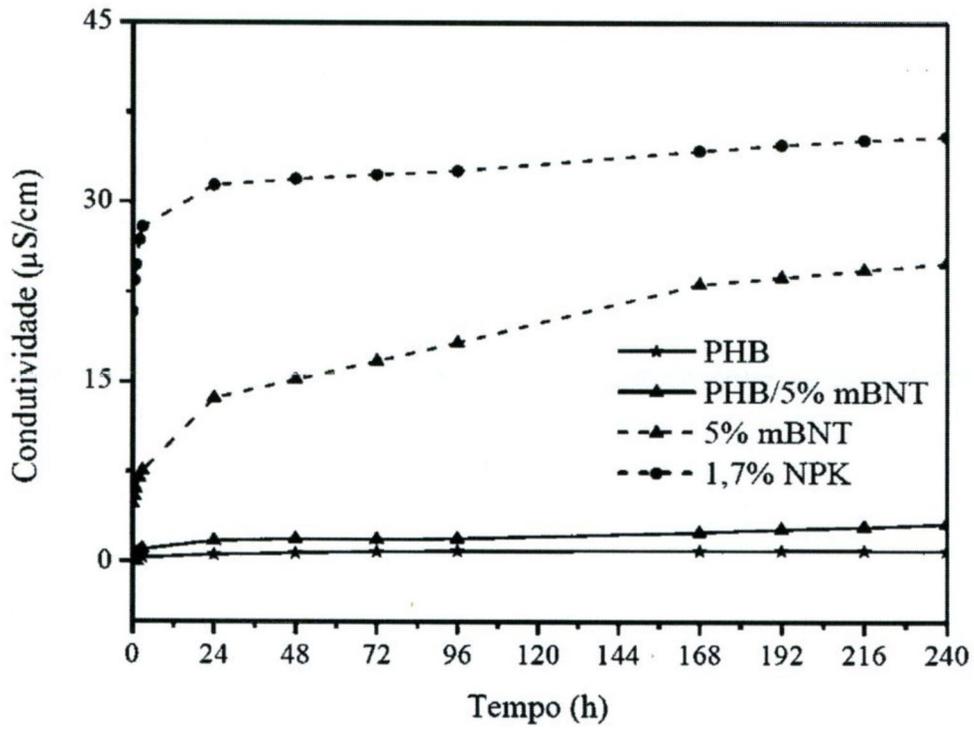


Figura 2b

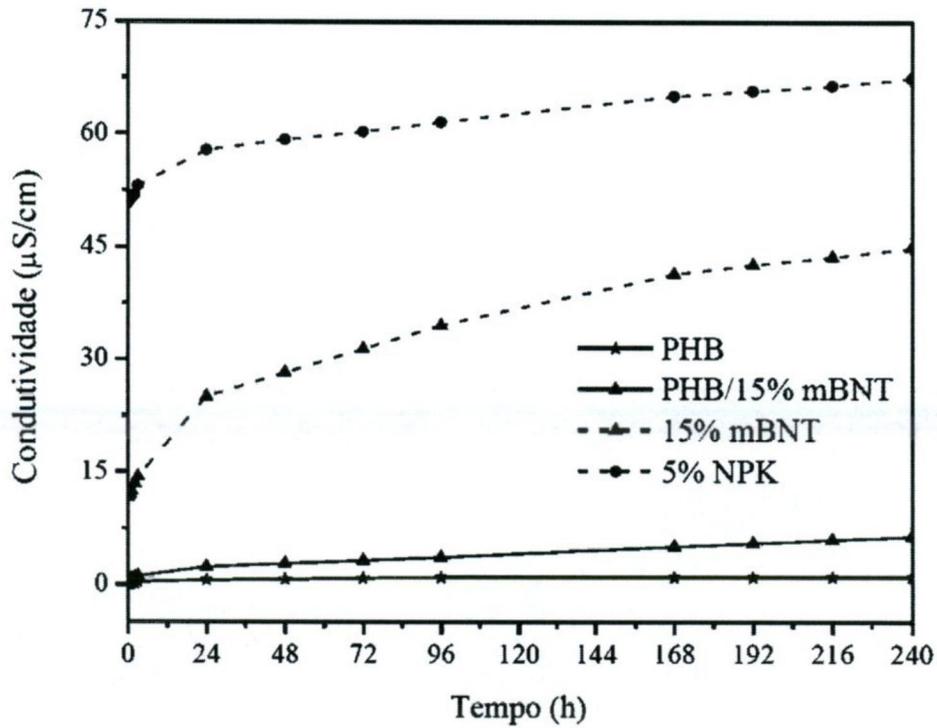


FIGURA 2c

Resumo

PROCESSO PARA O PREPARO DE SISTEMAS POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS

APLICADOS À LIBERAÇÃO CONTROLADA DE AGROQUÍMICOS E PRODUTOS

A presente invenção diz respeito a um processo para preparar sistemas poliméricos biodegradáveis aplicados na liberação controlada de agroquímicos. Mais especificamente, a presente invenção refere-se a um processo de obtenção de dois tipos de sistemas. No primeiro sistema, o agroquímico é misturado com um polímero biodegradável através de processamento no estado fundido sendo após granulado e/ou moldado para aplicação. No segundo tipo de sistema, o agroquímico é incorporado em nanopartículas que são misturadas com um polímero biodegradável através de processamento no estado fundido passando por granulação e/ou moldagem para aplicação. A presente invenção também se refere às possíveis formulações destes sistemas, que são preparadas com diferentes polímeros biodegradáveis misturados por processamento no estado fundido a agroquímicos ou nanopartículas contendo agroquímicos incorporados. Estes agroquímicos utilizados são de diversas naturezas desde que sejam resistentes ao processamento no estado fundido, podendo ou não possuírem compatibilidade com o polímero. A utilização de nanopartículas permite um maior controle sobre a taxa de agroquímicos liberados devido a melhor interação que essas partículas possuem com a matriz polimérica.