



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Faculdade de Engenharia - Câmpus de Ilha Solteira



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Comportamento de Nanoagroquímicos no Solo: Estudo da Lixiviação, Recuperação e Impactos na Germinação de Sementes

Luiz Aparecido Ferreira Cavalcante

Ilha Solteira – SP

2025

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Comportamento de Nanoagroquímicos no Solo: Estudo da Lixiviação, Recuperação e Impactos na Germinação de Sementes

Luiz Aparecido Ferreira Cavalcante

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais do Departamento de Física e Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Faculdade de Engenharia, Câmpus Ilha Solteira, como requisito para obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Área de concentração: Química de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Renato Grillo

Ilha Solteira - SP

2025

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvida pela Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação

- C377c Cavalcante, Luiz Aparecido Ferreira.
Comportamento de nanoagroquímicos no solo: estudo da lixiviação, recuperação e impactos na germinação de sementes / Luiz Aparecido Ferreira Cavalcante. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2025
101 f. : il.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Química dos Materiais, 2025

Orientador: Renato Grillo
Inclui bibliografia

1. Nanomateriais. 2. Suprapartículas. 3. Defensivo agrícola. 4. Solo. 5. Lixiviação. 6. Recuperação.

Elaborada por Raiane da Silva Santos - CRB-8/9999

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Comportamento de nanoagroquímicos no solo: Estudo da lixiviação, recuperação e impactos na germinação de sementes

AUTOR: LUIZ APARECIDO FERREIRA CAVALCANTE

ORIENTADOR: RENATO GRILLO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Ciência dos Materiais, área: Química dos Materiais pela Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 **RENATO GRILLO**
Data: 16/10/2025 08:20:40-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. RENATO GRILLO (Participação Presencial)
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Documento assinado digitalmente
 **CIBELY DA SILVA MARTIN SONVESSO**
Data: 16/10/2025 08:15:29-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. CIBELY DA SILVA MARTIN SONVESSO (Participação Presencial)
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Documento assinado digitalmente
 **THAIS SOTO BONI**
Data: 08/10/2025 06:46:08-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. THAÍS SOTO BONI (Participação Presencial)
Departamento de Fitossanidade, Engenharia Rural e Solos / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

A handwritten signature in blue ink, appearing to be "J. R. García", is shown.

Dr. JUAN RAFAEL GARCÍA (Participação Virtual)
Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica / Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas - CONICET/UNL



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

Prof. Dr. DANIEL ARAUJO GONÇALVES (Participação Virtual) Departamento de Química / Universidade Federal de Manaus - UFAM



Documento assinado digitalmente

DANIEL ARAUJO GONCALVES

Data: 08/10/2025 12:19:03-0300

Verifique em <https://validar.itu.gov.br>

Ilha Solteira, 06 de outubro de 2025

AGRADECIMENTOS

Em meio a esta jornada acadêmica, meus mais sinceros agradecimentos se voltam a primeiramente a Deus, por ter me sustentado e guiado em todos os momentos, iluminando meu caminho com fé e esperança.

À minha família que amo muito, por ser meu porto seguro. A minha Maria Cristina que nunca deixou de olhar por mim, mesmo nos dias mais difíceis me dando o apoio necessário para que eu nunca caísse. Ao Marcos Dantas mais que um padrasto um verdadeiro pai, um amigo em todas as horas, e onde estiver sempre estará me guiando. Ao meu pai Aparecido Arruda por todo apoio nessa jornada. A minha tia Ângela, sempre dando força em tudo. As minhas irmãs Renata e Vanessa, as minhas sobrinhas Thaislayne, Vitoria, Elloah e a pequena Julia e ao meu afilhado Arthur, que eu seja o exemplo a ser seguido em seus estudos para alcançarem os seus objetivos. Ao Gabriel por sempre estar presente nessa jornada, sendo aquele que posso contar com seu companheirismo, suporte, compreensão e carinho, para a realização dessa jornada.

Aos amigos, que transformaram esta trajetória em uma experiência não tão leve, mas com muitas energias boas e com muita felicidade, nos momentos de riso, pelos conselhos e pelo ombro amigo. Aos queridos amigos do Laboratório de Nanoquímica Ambiental, são mais que do que colegas de pesquisa, pois se tornaram uma família para mim. Em especial a Mariana Forini, por ser uma conselheira impagável. Agradeço a todos a ajuda, pelas discussões frutíferas e pelo ambiente colaborativo que tanto me inspirou a nunca desistir dos nossos sonhos.

Por fim, meu profundo reconhecimento ao meu orientador, Professor Dr. Renato Grillo, por sua paciência, sabedoria e incentivo. Realizando sonhos meus que pareciam impossíveis. Além de ser crucial para a conclusão de mais uma etapa dessa jornada. Agradeço por ter compartilhado seus conhecimentos, por ter acreditado em meu potencial e por ter me motivado a ir além e nunca desistir. Seu papel nesta conquista é imensurável.

Ao corpo docente e funcionários do Departamento de Física e Química da UNESP - Campus de Ilha Solteira.

Em especial a Professora Dr^a Maria Eugenia Taverna, por auxiliar nas análises de HPLC, através do INTEC (UNL, CONICET), Universidad Nacional del Litoral, Santa Fé – Argentina.

À CAPES, pela bolsa de estudos concedida (#88887.711226/2022-00, #88887.817709/2023-00). Além disso, este trabalho recebeu apoio da FAPESP (#2022/03219-2, #2023/00541-3, #2023/17369-9, 2025/02896-9) e CNPq (#310846/2022-6). O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

A conclusão desta tese de doutorado representa um marco importante em minha vida, e ela não seria possível sem a contribuição e o apoio de pessoas especiais a quem dedico minha mais profunda gratidão. A todos, meu sincero e muito obrigado.

LISTA DE ABREVEATURA E SIGLAS

AAS.....	Análise de Absorção Atômica
Al.....	Alumínio
ATZ.....	Atrazina
CS.....	Quitosana
DLS.....	Espalhamento Dinâmico de Luz
E.E (%).....	Eficiência de Encapsulamento (porcentagem)
EDS.....	Espectroscopia de Energia Dispersiva
F ₃ O ₄	Óxido de Ferro
Fe.....	Ferro
FTIR.....	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
HPLC.....	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
KBr.....	Brometo de Potássio
m/v.....	Massa/Volume
Macro	Macronutrientes
MEV.....	Microscopia Eletrônica de Varredura
Min.....	Minutos
mL.....	Mililitro
MN.....	Micronutrientes
MO.....	Matéria Orgânica
mV.....	milivolts
NCs.....	Nanocarreadores
Nm.....	Nanômetro
NPs.....	Nanopartículas
NTA.....	Análise de Rastreamento de Nanopartículas
PCL.....	Poly(ε-caprolactone)
PdI.....	Índice de polidispersão
pH.....	Potencial de hidrogênio
PZ.....	Potencial Zeta

RESUMO

A agricultura moderna enfrenta diversos desafios, como o aumento da demanda populacional por alimentos, alterações climáticas, uso excessivo de agroquímicos e a escassez de recursos hídricos. Nesse contexto, nanomateriais e suprapartículas têm se destacado como ferramentas promissoras, capazes de encapsular e promover a liberação controlada de ingredientes bioativos. O desenvolvimento de nanoformulações baseadas em nanomateriais com alta biocompatibilidade e biodegradabilidade tem avançado continuamente, visando reduzir os impactos ambientais. Entretanto, ainda se conhece pouco sobre a interação desses sistemas de liberação com o solo. Assim como os defensivos agrícolas convencionais, as nanopartículas podem se mover pelo solo e gerar riscos de contaminação ambiental. Por isso, é fundamental investigar as interações de nanoagroquímicos com o solo, de modo a desenvolver sistemas eficazes no campo, mas que não persistam por longos períodos ou sofram lixiviação excessiva. Neste estudo, diferentes nanocarreadores poliméricos de agroquímicos foram desenvolvidos, com e sem o herbicida atrazina (molécula modelo), para avaliar a mobilidade, recuperação no solo e efeito na germinação de sementes. Todos os sistemas foram constituídos por nanopartículas magnéticas de óxido de ferro, permitindo sua fácil recuperação no solo. No primeiro capítulo foi realizada uma revisão sobre as diferentes interações de nanoagroquímicos com o solo, concluindo que é necessário a implementação de métodos mais seguros e sustentáveis para detectar nanopartículas, que exige buscar por soluções inovadoras, como materiais biodegradáveis, que garantam a proteção dos ecossistemas. No segundo capítulo, cinco sistemas de liberação poliméricos, com e sem herbicida, foram preparados e caracterizados, e suas interações com o solo foram estudadas. Em resumo, os nanocarreadores apresentaram morfologia esférica observada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), com distribuição de tamanho de aproximadamente 600 nm analisada pelo espalhamento de luz dinâmico (DLS) e índice de polidispersão de 0,2. O potencial zeta variou de -19,2 mV a +13,9 mV, dependendo do revestimento e da presença de atrazina. Análises de rastreamentos de nanopartículas (NTA) indicaram tamanhos médios de cerca de 400 nm, enquanto o sistema supraparticulado apresentou distribuição de aproximadamente 10 μ m. A lixiviação foi avaliada por análises de absorção atômica (AAS) (íon de ferro) e Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (atrazina), e os efeitos sobre o solo e a germinação do painço (*Panicum miliaceum*) foram analisados, evidenciando que os nanocarreadores revestidos com quitosana (carga positiva) e as suprapartículas (sistema auto-montado) apresentaram

menor lixiviação, sugerindo potencial para reduzir o acúmulo de agroquímicos e nanopartículas no ambiente. No terceiro capítulo foram abordadas as conclusões finais e impacto e relevância científico-social do trabalho, mostrando que a nanotecnologia é uma ferramenta promissora para aumentar a produtividade agrícola e a sustentabilidade, oferecendo uma forma de controlar a liberação de herbicidas, reduzir a mobilidade de lixiviação e diminuir seu impacto no meio ambiente. Em resumo, este trabalho trouxe resultados significativos sobre a interação de nanoagroquímicos poliméricos com o solo, evidenciando como propriedades físico-químicas das nanopartículas (NPs), como revestimento com quitosana e estrutura supraparticulada, influenciam a mobilidade, a lixiviação e a recuperação desses sistemas. Os achados contribuem para a compreensão do comportamento ambiental de nanoagroquímicos, indicando estratégias promissoras para reduzir a contaminação do solo e otimizar a liberação controlada de bioativos, com potencial aplicação em práticas agrícolas mais sustentáveis e seguras.

Palavras chaves: Nanomateriais, Suprapartículas, Defensivo Agrícola, Solo, Lixiviação, Recuperação.

ABSTRACT

Modern agriculture faces several challenges, such as increased population demand for food, climate change, excessive use of agrochemicals, and water scarcity. In this context, nanomaterials and superparticles have emerged as promising tools capable of encapsulating and promoting the controlled release of bioactive ingredients. The development of nanoformulations based on nanomaterials with high biocompatibility and biodegradability has been continuously advancing, aiming to reduce environmental impacts. However, little is known about the interaction of these delivery systems with the soil. Like conventional pesticides, nanoparticles can move through the soil and generate risks of environmental contamination. Therefore, it is essential to investigate the interactions of nanoagrochemicals with the soil in order to develop effective systems in the field that do not persist for long periods or suffer excessive leaching. In this study, different polymeric nanocarriers of agrochemicals were developed, with and without the herbicide atrazine (model molecule), to evaluate mobility, recovery in the soil, and effect on seed germination. All systems were composed of magnetic iron oxide nanoparticles, allowing for easy recovery from the soil and serving as a tracer. The first chapter reviewed the different interactions of nanoagrochemicals with the soil, concluding that it is necessary to implement safer and more sustainable methods for detecting nanoparticles, which requires searching for innovative solutions, such as biodegradable materials, that guarantee the protection of ecosystems. In the second chapter, five polymeric delivery systems, with and without herbicide, were prepared and characterized, and their interactions with the soil were studied. In summary, the nanocarriers presented a spherical morphology observed through scanning electron microscopy (SEM), with a size distribution of approximately 600 nm analyzed by dynamic light scattering (DLS) and a polydispersity index of 0.2. The zeta potential ranged from -19.2 mV to +13.9 mV, depending on the coating and the presence of atrazine. Nanoparticle tracking analyses (NTA) indicated average sizes of approximately 400 nm, while the supraparticle system showed a distribution of approximately 10 μ m. Leaching was evaluated by atomic absorption spectroscopy (AAS) (iron ion) and high-performance liquid chromatography (HPLC) (atrazine), and the effects on soil and millet (*Panicum miliaceum*) germination were analyzed, showing that chitosan-coated nanocarriers (positive charge) and supraparticles (self-assembled system) showed less leaching, suggesting potential to reduce the accumulation of agrochemicals and nanoparticles in the environment. The third chapter addresses the final conclusions and the scientific and social impact and

relevance of the work, showing that nanotechnology is a promising tool to increase agricultural productivity and sustainability, offering a way to control herbicide release, reduce leaching mobility, and decrease its impact on the environment. In summary, this work yielded significant results on the interaction of polymeric nanoagrochemicals with soil, highlighting how the physicochemical properties of nanoparticles (NPs), such as chitosan coating and supraparticulate structure, influence the mobility, leaching, and recovery of these systems. The findings contribute to the understanding of the environmental behavior of nanoagrochemicals, indicating promising strategies to reduce soil contamination and optimize the controlled release of bioactive compounds, with potential application in more sustainable and safer agricultural practices..

Keywords: Nanomaterials, Supraparticles, Agricultural Defensive, Soil, Leaching, Recovery.

Sumário

INTRODUÇÃO GERAL	14
CAPITULO I.....	19
AGRICULTURA NANO-HABILITADA E SUAS INTERAÇÕES COM O SOLO ...	19
1. Introdução.....	21
2. Potenciais interações de nanoagroquímicos com o solo	25
2.1. Interações físico-químicas e biológicas.....	25
3. Destinos dos nanoagroquímicos no solo.....	27
3.1. Mobilidade e Lixiviação: Fatores determinantes do transporte vertical	27
3.2. Transformações Químicas: O ciclo de reatividade no solo.....	29
3.3. Persistência e Bioacumulação: Estabilidade a longo prazo e riscos na cadeia trófica	30
4. Potenciais riscos à comunidade microbiana do solo; bioacumulação e toxicidade das NPs em organismos aquáticos e terrestres.....	31
4.1. Persistência e bioacumulação no solo	33
4.2. Efeitos sobre organismos edáficos	35
4.3. Risco de transferência trófica via plantas e microrganismos	36
5. Conclusão.....	38
CAPITULO II.....	40
Avaliação do Comportamento de Nanoagroquímicos Magnéticos no Solo: Lixiviação, Recuperação e Influência na Germinação de Sementes	40
1. INTRODUÇÃO.....	42
2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	44
2.1. Materiais.....	44
2.1.1. Síntese e caracterização de nanocarreadores poliméricas magnéticas	45
2.1.2. Síntese e caracterização das suprapartículas poliméricas magnéticas	46
2.2. Recuperação dos nanocarreadores magnéticos no solo.....	46
2.2.1. Análises e Teste de lixiviação em colunas de solos	47
2.2.2. Análises de recuperação das propriedades dos nanocarreadores poliméricos magnéticos nas colunas de solo.....	48
2.3. Ensaio de Germinação.....	48
2.3.1. Análise de germinação	48
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
3.1. Caracterização dos nanocarreadores poliméricos e suprapartículas poliméricas magnéticas	49
3.2. Caracterização do solo do experimento inicial.....	52

3.2.1. Efeito dos Nanocarreadores na recuperação do solo.....	53
3.2.2. Efeito nos nanocarreadores e SPs em colunas de solo levando em consideração quantificação do íon ferro e atrazina	54
3.2.3. Recuperação dos nanocarreadores e suprapartículas após a lixiviação nas colunas de solos.....	58
3.3. Efeitos da germinação de sementes de painço em diferentes porções do solo	60
3.4. Caracterização do solo após a lixiviação e germinação do Painço	66
4. CONCLUSÃO.....	68
CAPÍTULO III	70
CONCLUSÕES FINAIS E IMPACTO E RELEVÂNCIA CIENTÍFICO-SOCIAL.....	70
1. Conclusões Finais	71
2. Impacto e relevância científico-social	74
PRODUÇÃO CIENTÍFICA RELACIONADA AO PROJETO	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

INTRODUÇÃO GERAL

O crescimento da população mundial é o ponto de partida para a crescente urgência em garantir a segurança alimentar. De acordo com a Organização das Nações Unidas (ONU), a população mundial em 2025 já superou a marca de 8 bilhões de pessoas, com a expectativa de atingir mais de 9,5 bilhões até 2050 (Jain *et al.*, 2023). Este aumento populacional, traz uma demanda de crescimento no consumo de alimentos em geral (Miladinov *et al.*, 2023, Kopittke *et al.*, 2019). Além disso, o problema se agrava, pela expansão das cidades, competindo por espaços com áreas produtivas (Covarrubias *et al.*, 2019; Kapucu *et al.*, 2024). Tendo em vista de tudo isso, a solução para atender às novas necessidades humanas não se restringe à expansão da fronteira agrícola, sendo um caminho limitado por restrições ambientais e legais (Naylor *et al.*, 2011; Kumari *et al.*, 2024). Estudos apontam que a fronteira agrícola brasileira, por exemplo, apresenta uma pequena área disponível legalmente, e para suprir as demandas futuras, o foco deve ser o aumento de produtividade por hectare, com substituição de pastagens de baixa produtividade por culturas agrícolas (soja, milho e cana-de-açúcar), que contribui diretamente no aumento da produção, sem a necessidade de abrir novas áreas de cultivo (Strassburg *et al.*, 2014; Barbosa *et al.*, 2023).

A agricultura tradicional demandada por produtividade tem uma grande intensificação, em um sistema que maximiza a produção em áreas limitadas, por conta de um meio de uso massivo de fertilizantes, pesticidas e tecnologia avançada (Abiri *et al.*, 2023; Gamage *et al.*, 2024). Com essa estratégia, embora seja eficaz, mas curto prazo para aumentar a oferta de alimentos, gera um paradoxo sistêmico que pode causar impactos ambientais significativos, especialmente sobre a saúde do solo (Pandian *et al.*, 2024). Com um problema que cria condições para a alta incidência das doenças e a redução da população microbiana essencial para a fertilidade (Marzouk *et al.*, 2025). Causando uma degradação física, química e biológica do solo, gerando um desequilíbrio causado pelas práticas convencionais, que anula os ganhos iniciais de produtividade (Derpsch *et al.* 2024). Com isso, há demanda e aplicação crescente dos insumos químicos para compensar a perda da fertilidade natural, não apenas elevando os custos na produção, além de um ciclo vicioso de deterioração ambiental e agronômica, além da necessidade de uso de insumos químicos vai além dos custos, temos que pensar também na disponibilidade destes ingredientes ativos (Kaur *et al.*, 2024; Zhou *et al.*, 2025).

O uso de defensivos agrícolas, como agrotóxicos e fertilizantes, é um elemento central da agricultura intensiva, mas também a principal fonte de contaminação (Ahmad *et al.*, 2024). Após de sua aplicação, parte desses produtos se perde no ambiente por meio dos processos como volatilização (perda para a atmosfera), transporte superficial e, de forma crítica, a lixiviação (Nuruzzaman *et al.*, 2025). A lixiviação é a mobilidade de um processo no qual a água se move através do perfil do solo, carregando nutrientes e compostos químico, para camadas profundas, atingindo o lençol freático, e também contaminando rios e lagos (Lucas *et al.*, 2018; Gmach *et al.*, 2020). Além de comprometer o potencial agrícola e empobrecer o solo, esse processo oferece riscos sanitários e ambientais devido ao contato de seres vivos com os resíduos gerados (Derpsch *et al.*, 2024). Mesmo tendo uma manutenção vegetal nativa, o manejo do solo adequado não é apontado como formas de mitigar esse processo, e resolvem em sua totalidade (Oishy *et al.*, 2025).

A nanotecnologia aponta como uma resposta promissora aos desafios colocados pela produção agrícola convencional. Assim pode oferecer um novo paradigma de eficiência e sustentabilidade (Saritha *et al.*, 2022; Ahmad *et al.*, 2024). Com a manipulação de materiais em escala de átomos e moléculas (Pokrajac *et al.*, 2021; Elzein *et al.*, 2024), a nanotecnologia permite desenvolver novas soluções que são mais precisas, eficientes e ambientalmente responsáveis. A nanoagrotecnologia tem a principal vantagem de residir na alta superfície/volume dos nanomateriais (Iavicoli *et al.*, 2017; Ijaz *et al.*, 2023). Com propriedades únicas que possibilita uma quantidade muito menor de matéria ativa que interaja de forma mais eficiente com as plantas e o solo, resultando em maior eficácia e redução da dose total de insumos (Shanmugavel *et al.*, 2023). Sendo assim, transcende as práticas convencionais ao permitir a liberação controlada de ativos, diminuindo a absorção de nutrientes e água, melhorando a qualidade dos produtos agrícolas (Stojanova *et al.*, 2025). Além disso, contribui para melhorar a fertilidade e estrutura do solo (Gamage *et al.*, 2023).

O nanoencapsulamento serve como base da “química verde” na agricultura, protegendo os ingredientes ativos contra a degradação e diminuindo as perdas para o ambiente (Izuafa *et al.*, 2025). Sendo encapsulado as substâncias ativas, como fertilizantes e pesticidas, em nanoestruturas, essa tecnologia pode impedir a perda por volatilização e de forma crucial, por lixiviação (Hamed *et al.*, 2024; Zainab *et al.*, 2024). Assim, sendo uma liberação sustentada e gradual, que ocorre ao longo do tempo, garantindo que o produto seja completamente absorvido pela planta, o que permite a

aplicação de menores doses, levando em consideração a redução de contaminantes ambiental (Bley *et al.*, 2017; Govil *et al.*, 2024). Com os desenvolvimentos de nanocarreadores e suprapartículas poliméricas como mostrado na Figura 1.A, estes representam um avanço significativo na engenharia de precisão para a entrega de ativos agrícolas (Machado *et al.*, 2024). Sendo assim, a tecnologia não se limita a encapsular as substâncias, mas adiciona um funcionalidades que podem revolucionar o manejo de insumos no campo (Xu *et al.*, 2024). A precisão avançada tem a incorporação de nanopartículas magnéticas, tipicamente de óxido de ferro, a esses sistemas poliméricos (Razzaq *et al.*, 2025). Essa associação confere uma nova funcionalidade ao nanocarreador (como capacidade magnética), indo além da liberação controlada (Figura 1.B) (Chauhan *et al.*, 2025). Por exemplo, a característica magnética permite a recuperação dos nanocarreadores em água e solo após sua aplicação (Baragaño *et al.*, 2021).

Enquanto a lixiviação é um problema de transporte de agroquímicos para o ambiente (Figura 1.C), a capacidade de direcionar e, potencialmente, remover o material residual por atração magnética representa uma abordagem inovadora para a mitigação da contaminação ambiental (Ghorbani *et al.*, 2024). Além disso, conta com uma capacidade de resposta a diferentes pHs, transformando a tecnologia de “liberação controlada” para “liberação inteligente e sob demanda” (Saji *et al.*, 2019). No ambiente de solo com química variável, esse mecanismo garante que o ativo seja liberado quando e onde a planta mais precisa, reduzindo as perdas e diminuindo a exposição de organismos não-alvo, o que representa um avanço significativo em relação aos sistemas das liberações convencionais (Hu *et al.*, 2024; Luhach *et al.*, 2024; Rosa *et al.*, 2025).

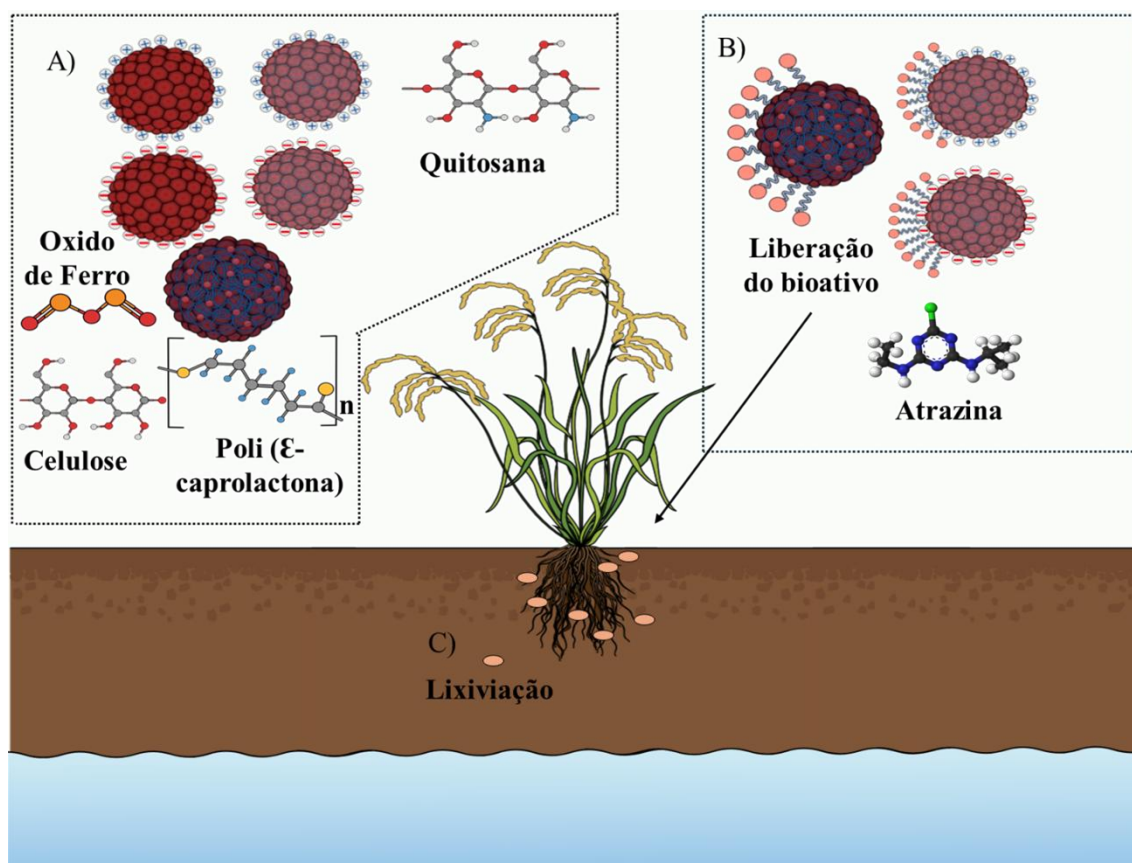


Figura 1. A) Estrutura dos nanocarreadores e suprapartículas poliméricas magnéticas, B) Sistema de liberação controlada e lenta do herbicida atrazina, C) Lixiviação do herbicida atrazina.

Na literatura já existe várias contribuições bem significativamente para o avanço da nanotecnologia aplicada à agricultura, com estudos de caso que demonstram o potencial e a viabilidade da tecnologia em condições controladas.

Assim, com o encapsulamento do herbicida atrazina em nanocarreadores, tanto poliméricos, quanto em nanopartículas de zeína, tem sido um tema central de estudo. Resultados vem demonstrando uma alta eficiência de encapsulação, superior a 90%, o que indica uma forte interação do ativo com o sistema carreador (Takashita *et al.*, 2021; Lei *et al.*, 2024; Sousa *et al.*, 2025). Essa eficácia garante que a maior parte do herbicida esteja protegida e seja entregue de forma controlada. Uma das maiores preocupações com o uso de defensivos agrícolas é seu impacto em organismos não-alvo (Grillo *et al.*, 2021; Forini *et al.*, 2021, Aktar *et al.*, 2009). Os estudos de ecotoxicidade com a atrazina encapsulada demonstraram que o produto apresentou um efeito tóxico mais lento e menos agressivo em macrófitas aquáticas em comparação com a atrazina não encapsulada, que é a formulação comercial (de Albuquerque *et al.*, 2020; Khoshnood *et al.*, 2024, Forini *et al.*, 2022). Por estes dados quantitativo é uma validação experimental direta do potencial

sustentável da tecnologia, demonstrando que o encapsulamento não apenas melhora a eficiência, mas também reduz o risco ecotoxicológico, um avanço crucial para a segurança ambiental (Mnyango et al, 2025; Yang *et al.*, 2025). Além das promessas, ainda existem análises completas da nanotecnologia na agricultura e exige a discussão dos desafios e incertezas que ainda persistem.

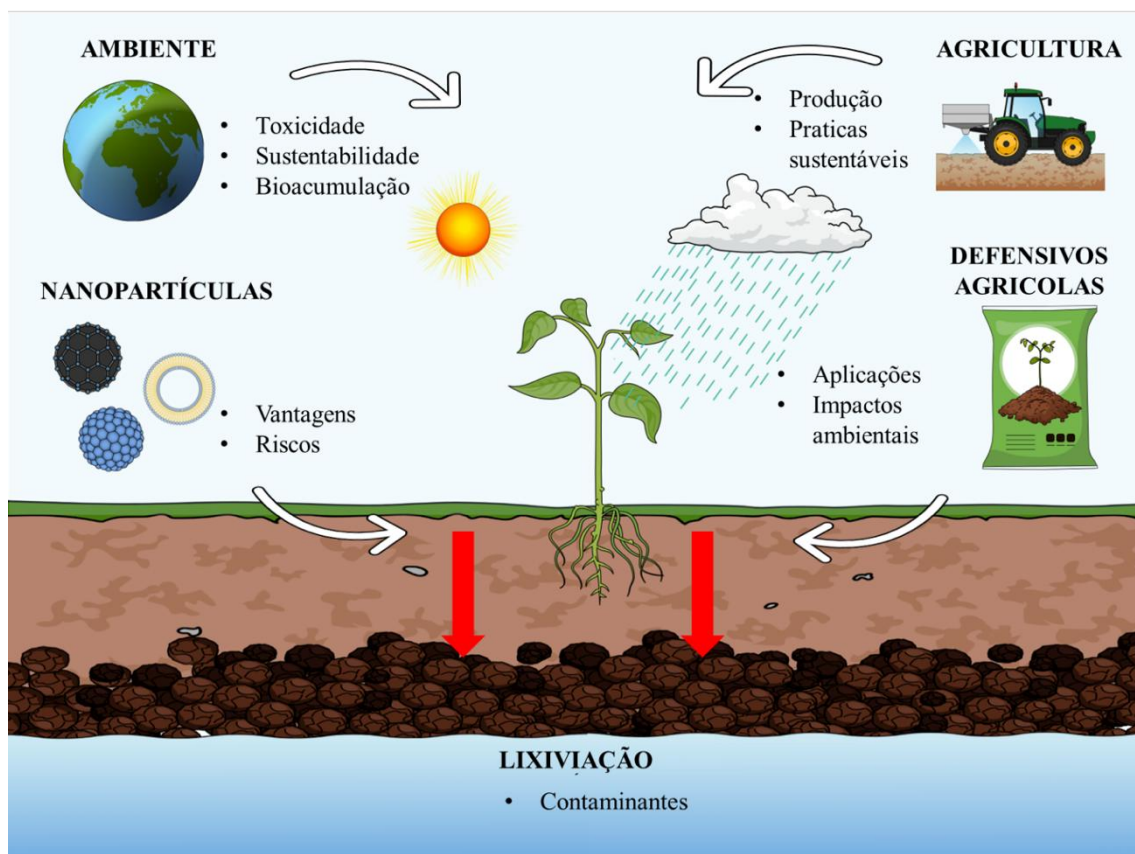
A principal incerteza não é a toxicidade em si, mas a falta de dados sobre os efeitos de longo prazo da nanoformulados no ambiente (Grillo, et al., 2021; Ale *et al.*, 2024). A pesquisa em nanotecnologia agrícola é relativamente recente, e uma revisão de mais de mil artigos publicados entre 2017 e 2025 revelou que apenas 26% dos estudos de aplicação no solo avaliaram o impacto sobre os microrganismos, que são componentes essenciais para a manutenção da fertilidade do solo (El-Ramady *et al.*, 2024).

Esta tese aborda o desenvolvimento e a avaliação de nanopartículas para a interação com o solo, em relação a sua liberação e lixiviação de defensivos agrícolas. No Capítulo 1, apresentamos uma discussão geral sobre nanopartículas e seus métodos para desenvolver um novo sistema. Em seguida, o Capítulo 2 detalha o preparo e a caracterização de suprapartículas (SPs) e nanocarreadores magnéticas, investigando sua capacidade de carregar o bioativo (atrazina) e sua eficácia em sistemas de lixiviação e na germinação de sementes de *Panicum miliaceum* (painço). Finalmente, o Capítulo 3 resume as conclusões, ressaltando os impactos e a relevância do estudo para o agronegócio.

CAPÍTULO I

AGRICULTURA NANO-HABILITADA E SUAS INTERAÇÕES COM O SOLO

Resumo Gráfico



Resumo

O uso de nanopartículas (NPs) tem despertado grande interesse na agricultura devido ao seu potencial em aumentar a eficiência dos insumos, mas também levanta preocupações sobre seus impactos ambientais. Este artigo de revisão analisa as interações e o destino das NPs no solo, destacando processos físico-químicos essenciais, como adsorção em minerais e matéria orgânica e formação de eco-coronas, que modulam biodisponibilidade e toxicidade. Propriedades intrínsecas das NPs — estrutura, carga superficial, tamanho e funcionalização — influenciam diretamente sua mobilidade, retenção e transformação no ambiente. Além disso, discutem-se os impactos biológicos, incluindo alterações na microbiota e na atividade enzimática do solo, bem como riscos de persistência e bioacumulação. Embora os nanoagroquímicos apresentem vantagens sobre formulações convencionais, como maior eficiência e liberação controlada, sua ecotoxicidade ainda requer avaliação com cautela. Os efeitos sobre organismos do solo, organismos aquáticos e possíveis rotas de transferência trófica também pode ser uma preocupação e devem ser melhor estudados. Por fim, esta revisão evidencia a necessidade de aprofundar estudos sobre segurança, destino e impacto ecológico dos nanocarreadores de agroquímicos no solo visando seu uso responsável em uma agricultura verdadeiramente sustentável

Palavras chaves: Nanoagroquímicos, solo, lixiviação, nanotecnologia, agricultura sustentável.

1. Introdução

A crescente população mundial, prevê para 2025 atingir 9,8 bilhões de pessoas, o que representa uma demanda de aproximadamente 50% na produção de alimentos (Rodríguez-Seijo *et al.*, 2025). Este cenário é desafiador e ocorre em um contexto de pressões ambientais potencializadas, com o aumento das emissões de gases de efeito estufa, com a degradação da qualidade do solo e o impacto das mudanças climáticas nas colheitas (Lira Saldivar *et al.*, 2018). Assim, as práticas agrícolas tradicionais, que atualmente dependem do uso intensivo de defensivos agrícolas, enfrentam limitações significativas e levantam várias preocupações sobre a contaminação ambiental e a sustentabilidade a longo prazo (Xin *et al.*, 2020).

Atualmente, o desenvolvimento materiais nano-habilitação (nano-enabled materials) para promover a liberação controlada de ingredientes ativos e reduzir a lixiviação de nutrientes e contaminantes vem surgindo com a promessa de gerar materiais mais sustentáveis para uso na agricultura (Eltaib *et al.*, 2025). Entre os diferentes tipos de nanomateriais que mais se destacam na agricultura estão os metálicos (Antunes *et al.*, 2024), os poliméricos (Zhang *et al.*, 2023), os baseados em argilas (Pal *et al.*, 2022) e os derivados de carbono (Patel *et al.*, 2020). Cada um desses materiais apresenta propriedades específicas que influenciam o tipo de sua aplicação, seu comportamento ambiental, seus efeitos adversos sobre organismos e seus riscos de bioacumulação em diferentes ecossistemas (Saleh *et al.*, 2020; Sajid 2020; Dinesh *et al.*, 2020)

Os nanomateriais metálicos são muito utilizados devido à sua capacidade antimicrobiana e à liberação controlada de insumos agrícolas (Samani *et al.*, 2025). Entre eles, destacam-se as nanopartículas de prata (Das *et al.*, 2025), de óxido de zinco (Ekanayake *et al.*, 2021) e de óxido de titânio (Soliman *et al.*, 2025). Apesar das vantagens do uso desses nanomateriais, sua ecotoxicidade é significativa, sobretudo porque essas partículas podem gerar espécies reativas de oxigênio e liberar íons metálicos tóxicos para microrganismos, plantas e animais (Shoults *et al.*, 2011; Das *et al.*, 2025). Tończyk *et al.* (2025) avaliaram o potencial ecotoxicológico de nanopartículas de prata derivadas do fungo *Gloeophyllum striatum*. A avaliação foi realizada usando organismos de ecossistemas aquáticos e de solo. Seus resultados sugerem que a presença de AgNPs pode ameaçar os organismos que habitam ecossistemas expostos e os efeitos adversos de AgNPs diferem dependendo da espécie do organismo. O crustáceo de água doce *Daphnia magna* foi considerado o mais sensível entre as espécies testadas, com valores de CE₅₀ variando de 0,026 a 0,027 µg/mL após 48 h de exposição. As plantas cultivadas foram as

menos afetadas pela presença de AgNPs, com valores de CE₅₀ acima da faixa de concentração de AgNPs testada. Além disso, observaram que o potencial ecotoxicológico variavam dependendo do esquema de síntese de AgNPs (Tończyk *et al.*, 2025).

Em contrapartida, os nanomateriais poliméricos têm ganhado espaço como alternativas mais seguras, principalmente os compostos por polímeros naturais ou sintéticos biodegradáveis, como quitosana (Sharma *et al.*, 2019) e poli (ácido láctico) (Yu *et al.*, 2017), esses materiais podem atuar como carreadores de nutrientes, pesticidas ou bioestimulantes, favorecendo o controle da liberação e a proteção contra degradação. A biodegradabilidade de nanopartículas poliméricas reduz os impactos negativos no ambiente, pois, tendem a se degradar em subprodutos menos tóxicos (Kamaly *et al.*, 2016). Um estudo realizado por Xin e seus colaboradores (2020) comparou os efeitos da NPs de polissuccinimida (PSI-NPs) com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs), nano-Ag e nano-TiO₂, e constataram que as NPs com PSI não apresentaram perturbação significativa comunidade microbiana, enquanto os demais NPs diminuíram biomassa microbiana e inibiram as atividades da desidrogenase, urease e fosfatase (Xin *et al.*, 2020).

Já os nanomateriais baseados em argilas também têm atraído interesse devido à sua abundância, baixo custo e propriedades naturais de adsorção e troca iônica (Naseer *et al.*, 2025). Argilas modificadas em escala nanométrica, como montmorilonita e bentonita, vêm sendo aplicadas na formulação de nanocompósitos destinados a encapsular fertilizantes e pesticidas, favorecendo a liberação controlada e a redução de perdas por lixiviação (Pereira *et al.*, 2015). Já os nanomateriais à base de carbono, como nanotubos de carbono (Schlogl *et al.*, 2024), fulerenos e óxidos de grafeno (Ahmadi *et al.*, 2024), possuem propriedades físico-químicas únicas tais como elevadas áreas superficiais e condutividade elétrica (Boopalan *et al.*, 2024), sendo utilizada em no transporte de agroquímicos (Khan *et al.*, 2025) e detecção de contaminantes no campo (Tonelli *et al.*, 2024). Contudo, sua elevada estabilidade química e resistência à degradação levantam preocupações quanto à persistência ambiental. Um estudo realizado por Li *et al.* (2024) mostraram o impacto coletivo do biochar, grafeno, nanotubos de carbono e enfatizaram que o acoplamento de nanotubos de carbono e microrganismos reduziu o desempenho da desnitrificação em 57,42% e observaram que esses materiais induziram alterações na estrutura da comunidade de microrganismos envolvidos na desnitrificação (Li *et al.*, 2024). Já Yasmeen *et al.* (2025) constatou que o nanotubo de carbono de paredes

múltiplas, utilizado em seu estudo, foi capaz de produzir sintomas tóxico nos microrganismos durante a incubação (Yasmeen *et al.*, 2024).

Neste contexto, a lixiviação é uma das principais causas de perda de eficiência dos defensivos agrícolas no campo (Navarro *et al.*, 20210). Além disso, a existência de solos que passaram por desmatamento, práticas de manejo inadequadas e as mudanças climáticas (tais como aumento do volume de precipitação) são fatores que aceleram este processo, resultando não apenas em perdas econômicas para o produtor, mas também contaminação do ambiente (Morgado *et al.*, 2024). A lixiviação é um fenômeno natural de caráter multifatorial, fortemente influenciado pelas propriedades físico-químicas do solo, como a concentração de matéria orgânica, o tipo de solo, o pH e a temperatura. Esses fatores determinam tanto a taxa de infiltração quanto a capacidade de retenção das substâncias (Li *et al.*, 2018).

A nanotecnologia surge como um elemento-chave para melhorar a gestão da lixiviação precisamente por sua capacidade de interagir com essas propriedades do solo diferentemente dos ativos convencionais (Houben *et al.*, 2013). Por exemplo, a manipulação de nanomateriais permite uma abordagem precisa e direcionada, o que pode suavizar as perdas e gerenciar os contaminantes (Pei *et al.*, 2017). No entanto, a interação entre as nanopartículas e a matriz do solo não é limitada ou unilateral, mas sim uma dinâmica complexa e bidirecional (Schwertfeger *et al.*, 2012). A literatura científica demonstra que as propriedades do solo, em particular o pH e a matéria orgânica, são cruciais para modificar a reatividade, longevidade e seletividade dos nanomateriais (Khanna *et al.*, 2021). Por exemplo, várias estratégias são empregadas para prevenir ou minimizar a formação da camada passiva, como modificação de superfície, revestindo as NPs com diversos materiais que pode estabilizar e prevenir a passivação, esses revestimentos eficazes incluem (polímeros, metais nobres, materiais a base de carbono), além, da modificação do pH, ligeiramente ácido que pode promover a dissolução da camada de óxido e aumentar a reatividade (Zhang *et al.*, 2021). Desta forma, o sucesso da aplicação de nanoagroquímicos no solo depende, portanto, de sua capacidade de se adaptar e interagir em sinergia com o ambiente existente, e não apenas de sua ação sobre ele. O desafio, assim, se desloca para a concepção de sistemas nanométricos que possam operar de forma otimizada sob as condições específicas de cada tipo de solo, reconhecendo as limitações impostas pela própria matriz que se busca tratar.

As interações entre nanomateriais e solo podem ter efeitos positivos, bem como trazer algumas preocupações. Nos efeitos positivos, temos uma liberação controlada de

defensivos agrícolas, para liberar nutrientes de forma lenta e aumentando a eficiência da absorção pelas plantas e reduzindo a perdas por lixiviação. Com diminuição de contaminação de água subterrâneas (Saurabh *et al.*, 2024). Também na melhoria da saúde do solo, com certos nanomateriais, como nanopartículas de óxido de zinco, podem atuar como micronutrientes, enquanto outros, como o biocarvão na forma nano, podem melhorar a estrutura e a capacidade de retenção de água do solo (Sharma *et al.*, 2024, Thabet *et al.*, 2024). Esses nanomateriais podem ser mais eficazes em doses menores, pois conseguem se direcionar melhor aos alvos, reduzindo a necessidade de aplicação em grandes volumes e, com isso diminuindo o impacto ambiental (Liu *et al.*, 2021). Além disso, estudos relacionados com nanossensores podem ser utilizados para monitorar a saúde do solo e detectar a presença de patógenos ou contaminantes em tempo real, permitindo uma intervenção muito mais rápida e eficaz (Butnariu *et al.*, 2019, Sadr *et al.*, 2023).

Por outro lado, nanoagroquímicos podem causar riscos potenciais de toxicidade para a microbiota do solo, dependendo de algumas composições e concentrações, podendo ser tóxicos para alguns microrganismos benéficos, como bactérias fixadoras de nitrogênio e fungos micorrízicos, que são fundamentais para a fertilidade do solo (Balkair *et al.*, 2016, Gupta *et al.*, 2024). Embora o solo possa reter muitos nanomateriais, ainda existe uma preocupação de que eles possam ser absorvidos pelas plantas em um longo prazo, com acúmulo na cadeia alimentar, gerando riscos à saúde humana e animal (Irem *et al.*, 2019, Ali *et al.*, 2023). A depender da mobilidade no ambiente e as condições do solo e das propriedades dos nanomateriais, podem se mover para águas subterrâneas ou superficiais, causando contaminação e impactando ecossistemas aquáticos (Iravani *et al.*, 2020, Nishu *et al.*, 2023). Portanto, estudos das interações entre solo e nanomateriais é de suma importância para que a nanotecnologia possa ser utilizada de forma segura e eficaz na agricultura.

Neste contexto, este trabalho de revisão tem como objetivo discutir os potenciais interações dos nanoagroquímicos com o solo, abordar seus possíveis destinos nesse ambiente e apresentar exemplos de aplicações em campo. Dessa forma, acreditamos que esta revisão poderá orientar futuros usos e aplicações de nanoagroquímicos no solo, de modo a maximizar os benefícios para as culturas, ao mesmo tempo em que contribui para a redução dos riscos potenciais ao ambiente.

2. Potenciais interações de nanoagroquímicos com o solo

2.1. Interações físico-químicas e biológicas

O pequeno tamanho, alta área superficial, reatividade química única são propriedades inerentes às nanopartículas que as diferem dos agroquímicos convencionais (Torrent *et al.*, 2019; Lyu *et al.*, 2025). Seja por meio de dispersões em aerossol ou em estado sólido, na pulverização de plantações, advindas dos resíduos da queima do diesel ou via descarte de efluentes contaminados, diversas são as formas pelas quais nanopartículas entram em contato com o solo (Keller *et al.*, 2013; Cornelis *et al.*, 2014a; Ju-Nam and Lead 2016). Nesse contexto, nanofertilizantes e nanopesticidas destinados, por exemplo, ao aumento da eficiência na produção de alimentos e ao controle de microorganismos patógenos em plantas, têm contribuído como a principal fonte de nanopartículas em ambiente edáfico (Mukherjee *et al.*, 2016; Chhipa 2017). Nanoagroquímicos podem minimizar a aplicação do ativo e, ainda melhorar a sua eficácia, reduzindo a degradação (Asadishad *et al.*, 2018). Devido às propriedades físico-químicas únicas, tanto do solo quanto das nanopartículas, características como transporte, biodisponibilidade e toxicidade dos ativos agrícolas, estão diretamente vinculadas à existência de fatores ambientais como a presença de matéria orgânica no solo, a capacidade de troca iônica e o pH do meio, por exemplo (Ahmed 2021). Seguindo esse raciocínio, para compreendermos e avaliarmos o destino das nanopartículas no solo e seu efeito na agricultura, convém que o impacto global das interações, entre essas nanopartículas e os componentes abióticos do solo em que se encontram, seja conhecida (Gao *et al.*, 2019).

De acordo com Ahmed e colaboradores (Ahmed 2021) os processos transformacionais aos quais as nanopartículas estão submetidas no ambiente, influenciam diretamente a extensão do transporte do ativo e seu destino, bem como o comportamento da NP e sua toxicidade no ambiente. Dentre os processos físico-químicos envolvidos citam-se abaixo aqueles de maior relevância nas interações NP-solo e que tem o potencial de impactar diretamente a agricultura:

i) Agregação: em decorrência das forças de van der Waals (Adamczyk and Weroński 1999) e de fatores como interações magnéticas, hidrofóbicas e forças de hidratação (Dwivedi *et al.* 2015; Sendra *et al.*, 2017), NPs estão sujeitas a se aglomerarem, formando agregados de tamanhos variados (Wang *et al.*, 2016b). Frequentemente, a formação de agregados de nanopartículas está vinculada a uma perda em termos de biodisponibilidade e reatividade para esses nanomateriais (Quik *et al.*, 2014). A literatura também menciona

que tanto a concentração de nanopartículas (Redjili et al, 2025, Baalousha *et al.*, 2009), quanto seu revestimento (Xu *et al.*, 2018), podem influenciar e determinar a velocidade de agregação no ambiente.

ii) Adsorção: os processos adsortivos são aqueles observados principalmente a partir da interação entre as nanopartículas e a matéria orgânica natural do solo. As propriedades das NPs, como tamanho, morfologia, carga superficial, química de superfície, potencial redox, porosidade, assim como as características do solo, podem influenciar a adsorção de NPs em matrizes biológicas complexas (Torrent *et al.*, 2019). A depender dos grupos funcionais presentes na superfície das nanopartículas essas interações podem ter resultados diferentes. Com base no trabalho de Gunsolus e colaboradores (Gunsolus *et al.*, 2015), além do de Souza e colaboradores (Jorge de Souza *et al.*, 2019), é possível afirmar que nanopartículas que não são funcionalizadas fortemente pela matéria orgânica do solo, são estabilizadas por ela. Por outro lado, caso a matéria orgânica seja rica da presença de compostos nitrogenados ou sulfurados, ligações coordenadas poderão se formar, implicando em uma maior adsorção das NPs. Essa adsorção resulta no bloqueio dos sítios de oxidação das nanopartículas (o que impede a liberação de íons), ou então pode reduzir a valência dos íons já liberados por meio da ação dos ácidos fúlvico e húmico (Gunsolus *et al.*, 2015). No solo, as nanopartículas também podem adsorver biomoléculas de diferentes origens. No caso de moléculas de proteína, por exemplo, há a possibilidade de que uma *eco-corona* (também chamada de coroa de proteínas) se forme ao redor da NP (Nasser *et al.*, 2020), alterando o tamanho, a carga superficial e estado de agregação das nanopartículas (Pind'akova *et al.*, 2017) e, consequentemente, alterando a disponibilidade dos nutrientes e nanoagroquímicos. Os estudos apontam para o fato de que os efeitos biológicos e ecotoxicológicos dessa interação, podem variar a depender tanto das características das nanopartículas, quanto da composição do meio e conformação das biomoléculas (Liu *et al.*, 2022, Liu *et al.*, 2022, Debroy *et al.*, 2023).

A irrigação e fertilização de terras agrícolas pode influenciar a condição redox do solo, que está relacionada à umidade, ao teor de oxigênio, ao conteúdo de oxidantes/redutores do solo. A condição redox do solo, assim como concentração de matéria orgânica, pH, força iônica, podem afetar o comportamento químico de dissolução e adsorção das NPs (Jiao *et al.*, 2021). O teor de umidade também pode ser um fator determinante na dissolução de NPs, assim como a textura do solo (Gao *et al.*, 2019). Além

disso, solos com pH alto mostraram baixa dissolução para CuO NP (Gao *et al.*, 2019) e ZnO NP (Umar *et al.*, 2023).

As interações biológicas entre as NPs e os componentes do solo são aspectos que precisam ser levados em consideração, uma vez que o solo é considerado o sumidouro final de NPs, o que pode afetar a saúde do solo (Dhanapal *et al.*, 2024, Sharma *et al.*, 2024) e impactar na comunidade microbiana (Li *et al.*, 2024). As atividades enzimáticas dos microrganismos do solo são indicadores da qualidade microbiológica do solo (Asadishad *et al.*, 2018), podendo contribuir para a degradação de compostos orgânicos, mineralização e reciclagem de nutrientes. Além disso, alterações no índice de diversidade das comunidades microbianas pode impactar no desenvolvimento de culturas agrícolas (Sharma *et al.*, 2024). As NPs podem interagir com colóides do solo e alterar a disponibilidade dos nutrientes para as plantas. NPs ZnO, por exemplo, podem interagir com compostos de fósforo (P) e alterar a disponibilidade de P e Zn (Li *et al.*, 2025), assim como podem modificar a comunidade microbiana e reduzir as atividades enzimáticas. Li e colegas (2025), mostraram que o efeito das NPs ZnO na comunidade microbiana foi mínimo, enfatizando o potencial sustentável das NPs ZnO para aplicação na agricultura. Dessa forma, estudos acerca da compreensão da interação entre NPs e os componentes do solo e os impactos na comunidade microbiana são extremamente necessários, uma vez que podem afetar positivamente e/ou negativamente a produtividade da cultura.

3. Destinos dos nanoagroquímicos no solo

3.1. Mobilidade e Lixiviação: Fatores determinantes do transporte vertical

O transporte de nanopartículas em meios porosos como o solo é um processo complexo, diferente da dinâmica de defensivos agrícolas convencionais. Ele é regido principalmente pela advecção, que é o transporte pelo fluxo da água, e pela dispersão das partículas. (Yusuf *et al.*, 2024). Embora o tamanho das nanopartículas seja muito menor do que o dos poros do solo, o que tornaria sua retenção individual improvável, sua mobilidade é controlada por interações físico-químicas com a matriz do solo (Konradt *et al.*, 2024). Essas interações podem resultar em deposições dinâmicas e até reversíveis. A modelagem desse processo é complexa, pois a advecção é influenciada ao longo do tempo, um fator que não é comumente observado no transporte de contaminantes em escala macro (Khanna *et al.*, 2021; Chakraborty *et al.*, 2025).

A mobilidade dos nanoagroquímicos depende tanto de suas propriedades intrínsecas quanto das características do solo (Prokisch *et al.*, 2025). O tamanho da

nanopartícula, por exemplo, é um fator crucial que determina sua capacidade de penetração nos poros do solo e, consequentemente, nos tecidos vegetais (Afzal *et al.*, 2024). Além disso, a agregação das nanopartículas, a tendência de se agruparem e pode reduzir a sua mobilidade e aumentar a retenção no solo (Xu *et al.*, 2022). A solubilidade do ingrediente bioativo também é modificada pelos nanocarreadores, permitindo uma liberação mais lenta e controlada, o que protege o composto (Xu *et al.*, 2025). A matéria orgânica do solo tem um papel importante, atuando como agente dispersante que pode aumentar a mobilidade das nanopartículas (Wang *et al.*, 2020).

Sendo assim, a lixiviação de agroquímicos convencionais é um problema bem documentado que causa perdas significativas do produto, resultando em aplicações repetidas e aumentando a contaminação de corpos d'água (Giuliano *et al.*, 2021). A nanotecnologia, no entanto, é projetada para reduzir essas perdas (Li *et al.*, 2024). Estudos mostram que os nanomateriais agrícolas, por meio de uma liberação lenta e controlada, vêm demonstrado a capacidade de reduzir a lixiviação do ingrediente bioativo, com uma diminuição de até 22,1% no potencial de lixiviação (Wang *et al.*, 2022).

Para nanoagroquímicos, a avaliação do potencial de lixiviação não se baseia apenas na solubilidade do ingrediente bioativo, mas principalmente na durabilidade e mobilidade do nanocarreador (Atanda *et al.*, 2025). Se o nanocarreador for móvel, ele pode facilitar o transporte do ingrediente bioativo ao longo do perfil do solo, de forma semelhante ao que ocorre com coloides naturais (Haydar *et al.*, 2024). Essa observação inverte a lógica tradicional de avaliação de risco: a formulação não apenas protege o ingrediente ativo, mas pode também alterar fundamentalmente seu destino no solo (Dourson *et al.*, 2013). Portanto, a avaliação de risco precisa ir além do ingrediente ativo isolado, considerando a formulação completa e sua interação com o ambiente (Gildemeister *et al.*, 2023).

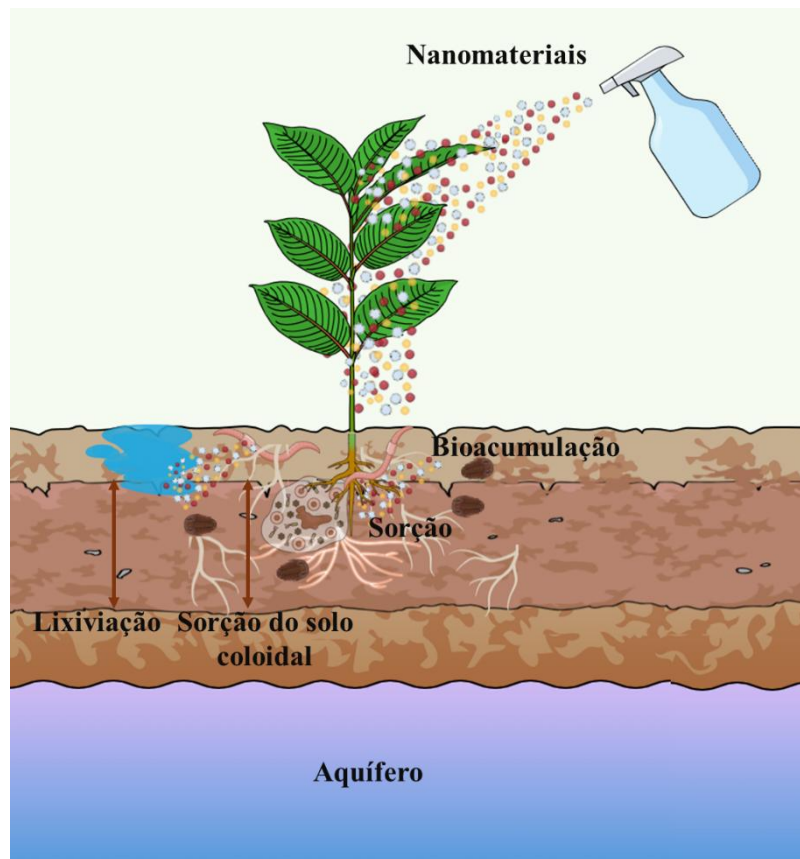


Figura 1: A mobilidade de agroquímicos e nanoagroquímicos no solo (Mridha *et al.*, 2025).

3.2. Transformações Químicas

Nanomateriais podem atuar em reações de oxirredução (redox) na matriz do solo. Um exemplo clássico é a nanopartícula de ferro de valência zero (nZVI), projetada para induzir reações redox que promovem a remediação ambiental. O ferro metálico, um doador de elétrons eficiente, transforma poluentes tóxicos como o cromo hexavalente (Cr(VI)) em substâncias menos perigosas e com menor mobilidade (Sharma *et al.*, 2022). Contudo, a alta reatividade que torna as nZVI eficazes também as torna suscetíveis à oxidação prematura em ambientes com oxigênio (Saleem *et al.*, 2020). Esse é um desafio significativo, pois a oxidação rápida pode esgotar a capacidade de remediação do nanomaterial, reduzindo sua eficácia a longo prazo (Nivethika *et al.*, 2025). Outro mecanismo crucial é a precipitação, que imobiliza o nanomaterial ou os contaminantes com os quais ele reage, diminuindo sua mobilidade no solo (Prakash *et al.*, 2023). A deposição contínua de nanopartículas pode até mesmo preencher os espaços porosos entre as partículas do solo, criando um filtro natural que retém nanopartículas futuras (Liang *et al.*, 2024). Em contra partida, a dissolução controlada de nanocarreadores, como as

nanopartículas poliméricas, garante a liberação gradual de seus conteúdos (Eltaib *et al.*, 2025).

A matriz do solo é um sistema dinâmico e complexo, onde múltiplos fatores afetam as transformações dos nanoagroquímicos. A matéria orgânica do solo, por exemplo, influencia não apenas a mobilidade, mas também atua como mediadora, facilitando a transferência de elétrons de nanopartículas metálicas para contaminantes orgânicos (Mukherjee *et al.*, 2022; Kou *et al.*, 2024). A atividade microbiana, juntamente com a umidade e a temperatura, pode ser crucial para a degradação de certas formulações. Em solos com condições ideais, a atividade microbiana pode acelerar a degradação de nanocarreadores baseados em polímeros naturais. No entanto, a interação de nanopartículas metálicas com a microbiota do solo pode alterar o ciclo biogeoquímico de elementos e impactar a diversidade microbiana, gerando consequências imprevistas para a saúde do solo (Kah *et al.*, 2016; Denardin *et al.*, 2020).

3.3. Persistência e Bioacumulação: Estabilidade a longo prazo e riscos na cadeia trófica

A constância dos nanoagroquímicos no solo é um tema complexo. Por um lado, o nanoencapsulamento garante a estabilidade e a liberação controlada do ingrediente bioativo, o que prolonga sua eficácia no campo e reduz a frequência de aplicação (Nuruzzaman *et al.*, 2016; Kumar *et al.*, 2019). Por outro lado, essa mesma persistência levanta preocupações ambientais significativas, como o potencial de bioacumulação e o acúmulo de nanopartículas na cadeia trófica (Yuan *et al.*, 2022; Nthunya *et al.*, 2025).

Para entender esses riscos, é fundamental distinguir três conceitos-chave:

- **Bioacumulação:** É a absorção de uma substância por um organismo, seja diretamente do ambiente (água, ar, solo) ou indiretamente através da alimentação (Chojnacka *et al.*, 2014; Paula *et al.*, 2016; Savoca *et al.*, 2021).
- **Bioconcentração:** Refere-se especificamente à absorção direta de uma substância a partir do ambiente circundante, sem envolver a ingestão de alimentos.
- **Biomagnificação:** Descreve o aumento progressivo da concentração de uma substância em organismos à medida que ela se move para níveis tróficos mais altos na cadeia alimentar (Wang *et al.*, 2016).

Tendo em vista estudos laboratoriais já demonstram evidências de bioacumulação de nanopartículas. Por exemplo, pesquisas utilizando nanopartículas de ouro como rastreadores demonstraram que essas partículas podem ser absorvidas e se acumular em

organismos do solo, como as minhocas (Alkilany *et al.*, 2010; Wei *et al.*, 2021; Petersen *et al.*, 2023).

A Tabela 1 representa um panorama com evidências de bioacumulação em seus efeitos observados com diferentes organismos-modelos.

Tabela 1: Evidências de bioacumulação e os efeitos em organismos-modelo da cadeia trófica.

Nanomaterial	Organismo- Modelo	Efeito/Observação	Referencias
Nanopartículas de ZnO e TiO ₂	Plantas de tomate	Penetração nos tecidos e translocação para planta	Rehman <i>et al.</i> , 2023
Nanopartículas de ZnO e CuO	Fauna do solo e plantas	Absorção e entrada na cadeia trófica	Rajput <i>et al.</i> , 2020
Nanoformulação de atrazina	Girinos	Avaliação da absorção e eliminação para entender a transferência trófica.	Lopes, <i>et al.</i> , 2025
Nanopartículas de ouro (Au)	Minhocas	Acúmulo nos tecidos após 28 dias de exposição.	Egbuna <i>et al.</i> , 2021

4. Potenciais riscos à comunidade microbiana do solo; bioacumulação e toxicidade das NPs em organismos aquáticos e terrestres

Está claro que nanotecnologia tem sido considerada uma importante ferramenta para agricultura, devido a sua capacidade em aumentar a eficiência no uso de insumos agrícolas e de reduzir impactos ambientais negativos (Grillo *et al.*, 2021). No entanto, preocupações aos possíveis riscos ambientais, decorrentes do uso dessa tecnologia tem crescido nos últimos anos (Huang *et al.*, 2024), principalmente no que se refere às interações com os ecossistemas terrestres e aquáticos (Shanmugam *et al.*, 2024; Alizadeh *et al.*, 2025). Os efeitos tóxicos das nanopartículas a médio e longo prazos, representando potenciais ameaças à saúde do solo (Das *et al.*, 2025), da água (Mousavi *et al.*, 2025), dos organismos vivos (Das *et al.*, 2025).

Microrganismos como bactérias, fungos, protozoários e actinobactérias são essenciais para a decomposição da matéria orgânica, a ciclagem de nutrientes, a formação de agregados do solo e o estímulo ao crescimento das plantas (Sharma *et al.*, 2025). Quando nanopartículas são aplicadas ao solo, seja como insumo ou como carreador de ativos, podem interagir com essa comunidade microbiana resultando em alterações propriedades físico-químicas do solo e modulam a estrutura das comunidades microbianas na rizosfera (Stekalovskaya *et al.*, 2024). Além disso, podem gerar um potencial toxicidade por meio da geração de espécies reativas de oxigênio, da liberação de íons metálicos em concentrações nocivas, comprometendo a integridade da membrana e a viabilidade dos microrganismos (Abishagu *et al.*, 2024). Ademais, também podem ocorrer modificações no pH do solo, influenciando a disponibilidade de nutrientes, afetando a funcionalidade do ecossistema edáfico (Sun *et al.*, 2021; Grillo *et al.*, 2021).

Os efeitos adversos causado pelas nanopartículas, não se restringe apenas ao ambiente terrestre. Pois, parte das nanopartículas aplicadas migra para os sistemas aquáticos, seja por escoamento superficial ou por lixiviação (Singh *et al.*, 2023; Rex *et al.*, 2023). Uma vez presentes em rios, lagos ou reservatórios, as partículas passam a interagir com organismos aquáticas, como o fitoplâncton e peixes (Babaei *et al.*, 2023; Uddin *et al.*, 2021), acarretando em uma bioaculação. Devido ao seu reduzido tamanho, as nanopartículas podem acumular em tecidos como fígado, brânquias e trato digestivo, provocando inflamação, estresse oxidativo e disfunções metabólicas (Lundin *et al.*, 2025).

Os organismos terrestres expostos às nanopartículas também podem ser afetados. Por exemplo, as plantas absorvem as nanopartículas pelas raízes, acumulando-as nos tecidos, o que pode tanto favorecer funções fisiológicas quanto causar toxicidade, como estresse oxidativo e redução do crescimento (Khalid *et al.*, 2022). Os Invertebrados do solo, podem sofrer acúmulo nos tecidos, influenciando sua reprodução e sobrevivência, comprometendo a fertilidade e a estrutura do solo (Stekalovskaya *et al.*, 2024). A nanotecnologia, apesar de representar um avanço significativo na agricultura, também traz riscos, tanto para comunidade microbiana do solo quanto para os organismos aquáticos e terrestres quando expostos a possíveis efeitos tóxicos e a processos de bioacumulação que podem comprometer a sustentabilidade ambiental e a saúde humana.

4.1. Persistência e bioacumulação no solo

Existem fatores a serem considerados, como a possibilidade de persistência dos nanomateriais e sua bioacumulação no solo, que podem acarretar em efeitos nocivos nas principais funções bacterianas do solo, e para além disso, podem afetar a estrutura da comunidade bacteriana do solo, como apontado por Grun (2018), isso porque o solo é o principal compartimento ambiental possível de se tornar a disposição final dos nanomateriais (Cornelis et. al., 2014) (Figura 2).

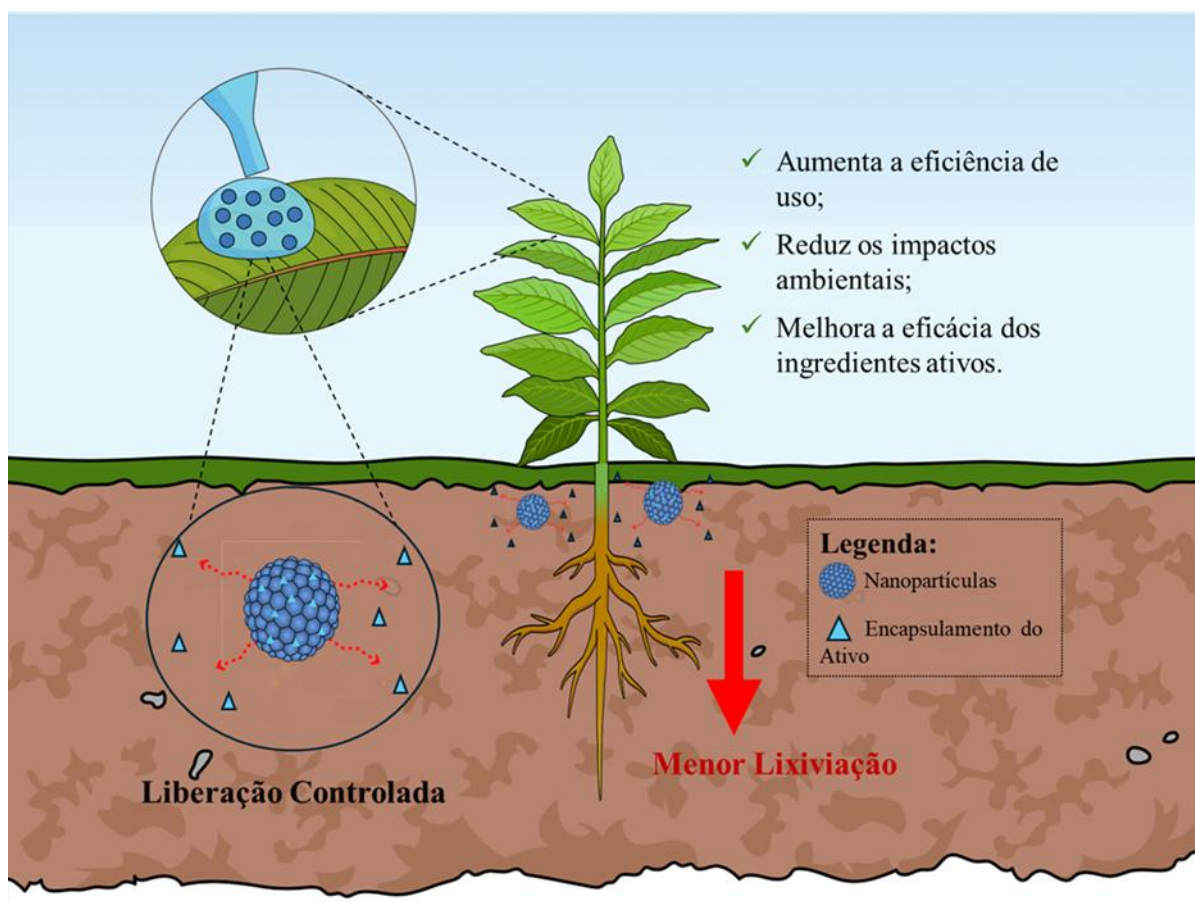


Figura 2: É demonstrado como esse nanomaterial pode ser eficaz em seu procedimento, em aplicação voltada diretamente para a planta alvo (Paschoalino *et al.*, 2010).

A Tabela 2 representa uma eficiência, persistência e efeitos sobre o solo, como suas aplicações e efeitos ocorridos.

Tabela 2: Análises e eficiência.

Nanopartículas	Resultados	Conclusões	Referencias
	Obtidos		
NPATZ: PCL - poli(epsilon-	Entrega de ativo otimizada	Aplicação em tempo prolongado e prejudica metabolismo de	Zhai <i>et al.</i> , 2020

caprolactona)	melhora a atividade herbicida	na comunidades bacterianas da rizosfera, porém induz genes nessas comunidades que auxiliam na degradação do ativo	
Reguladores de crescimento vegetal nanoestruturados (PGRs) - 28-homobrassinolida e etefon	Ambientalmente benignos, fotorresistentes, potencial mínimo de lixiviação e natureza não tóxica	Potencial para aplicação de culturas e otimização de crescimento com menor lixiviação	Nadeem <i>et al.</i> , 2024
(NPs) de 2,4-D/B-PEI	Auto-organizadas, com propriedades físico-químicas satisfatórias e baixos riscos para o meio ambiente	Potencial para aplicações agrícolas com menor riscos ao meio ambiente	Tang <i>et al.</i> , 2022
Nanopartículas de sílica mesoporosas, hidróxidos duplos em camadas, nanocristais de celulose e nanotubos de haloisita (Revisão)	A cinética de liberação varia de acordo com o tamanho, composição e forma do nanocompósito.	Estudos mostraram impactos positivos dos nanofertilizantes na produtividade agrícola, na eficiência do uso de nutrientes e na resistência a pragas, em comparação com formulações de fertilizantes convencionais.	Singh <i>et al.</i> , 2024
Nanomateriais à base de Ferro: NMs de Fe	Promove a produção de enzimas antioxidantes e metabólitos antioxidantes, além de regular a expressão de genes de defesa.	Reduz o estresse oxidativo e aumenta o crescimento e desenvolvimento de plantas sob estresse.	Hou <i>et al.</i> , 2024

O destino dos nanomateriais pode estar associado aos colóides do solo, uma vez que a fração das partículas coloidais é a maior parte do potencial móvel das partículas em solos, sendo eles em sua maioria argilas, e carbonatos frequentemente revestidos com matéria orgânica ou bactérias (Cornelis *et al.*, 2014), levando ao transporte das partículas pelo solo; podendo ocorrer, também, o processo de lixiviação, tais como as formulações

citadas por Grillo *et al.* (2021), que podem alterar a persistência dos ingredientes ativos no campo, sua lixiviação e sorção no solo. O destino e o comportamento dos nanomateriais em solo podem ser afetados pelos parâmetros físico-químicos e ambientais do mesmo, como o tipo de solo, pH, comunidade microbiana, tipo e quantidade de matéria orgânica, porosidade do solo entre outros fatores. (Grillo *et al.*, 2021).

A bioacumulação de nanopartículas no solo pode impactar direta ou indiretamente em três principais grupos de organismos, segundo Courtois (2019), os microrganismos, as plantas e os animais; no ecossistema do solo, o acúmulo de NPs pode ser tóxico aos microrganismos e as plantas, como mostra Kim *et al.* (2013), que constataram que a atividade enzimática do solo e a biomassa vegetal sofreram inibição devido a nanopartículas de cobre (NPs CuO), no entanto, a absorção e seus efeitos podem variar em função do tipo de NP, além das espécies das plantas que serão cobertas por ela. E, portanto, os nanomateriais possuem grande potencial para aplicação na agricultura, porém, devem ser testados, e bem caracterizados antes de seu uso, para evitar a persistência do mesmo no ambiente, em especial, nos solos.

4.2. Efeitos sobre organismos edáficos

Os organismos do solo e microrganismos são importantes por estarem na base da cadeia alimentar, isso mostra que eles podem agir contaminando toda a cadeia acima deles (Hou *et al.*, 2017), e por isso, estudar os efeitos das nanopartículas nestes organismos se faz tão necessário. Sabendo que, em contato com o solo, os nanomateriais podem sofrer transformações, se faz necessário entender como estes compostos irão interagir, de forma direta ou indireta, com os organismos edáficos e microrganismos. No caso de nanopesticidas, os compostos que os formam já são comumente usados, porém, a mudança de escala para nano pode alterar a forma que estes compostos interagem com os organismos, assim como já foi descoberto por alguns pesquisadores (Figura 3).

Na revisão feita por Grillo *et al.* (2021), foi verificada uma maior toxicidade em anelídeos dos nanopesticidas com atrazina em relação aos convencionais, além disso, também foi ressaltado maior toxicidade de nanopesticidas inorgânicos em colêmbolos em relação à formulação convencional. Isso pode ocorrer devido a maior capacidade de bioacumulação por organismos não-alvo, gerando efeitos que não podem ser previstos. No estudo feito por Hou *et al.* (2017), o uso de NPs CuO como biocida foi analisado, e visto que, em comparação com sua forma convencional, se mostrou 94 vezes mais tóxica para fungos, além de mostrar um stress oxidativo dependente da concentração e

possibilidade de absorção de íons pelos organismos pela dissolução, sugerindo toxicidade quanto aumentado sua concentração.

Na revisão feita por Courtois et al (2019) e Shoults-Wilson et al (2010), NPs Ag, comumente usadas como bactericida, foi investigado, uma vez que o solo pode ser contaminado com o uso excessivo deste composto, assim como os organismos e microrganismos presentes. No trabalho, o autor destaca estudos que indicaram maior toxicidade para a atividade microbiana do solo do que o uso de Ag convencional, porém, esta toxicidade pode variar de acordo com o tamanho, forma e revestimento na nanopartícula. Além disso, foi verificado uma relação dose-dependente para nematódeos minhocas, uma vez que pequenas doses não tiveram nenhum impacto negativo nestes animais, porém, doses maiores afetaram sua sobrevivência, assim como sua reprodução e a reprodução de seus descendentes. Por fim, também foi observado uma bioacumulação maior de NPs Ag, sugerindo que estes íons podem ser transferidos para níveis mais altos da cadeia trófica.

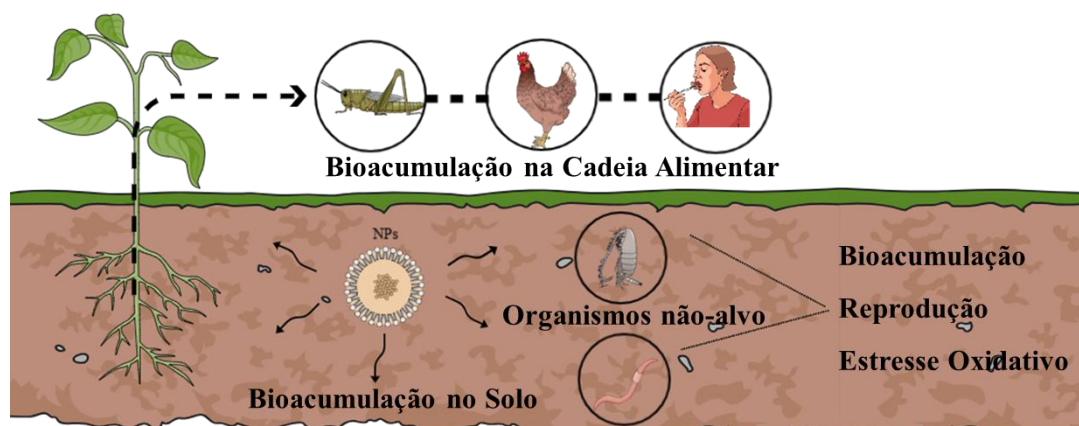


Figura 3: Demonstrado os efeitos de bioacumulação no solo, na cadeia alimentar e em organismos edáficos a partir de nanopartículas aplicadas no solo. No solo, o uso repetido de pesticidas pode levar à sua lixiviação e acumulação (Grillo *et al.*, 2021).

Os organismos edáficos expostos à solos tratados com nanopartículas apresentaram dificuldades reprodutivas (Courtois *et al.*, 2019), stress oxidativo nas células (Hou *et al.*, 2017) e bioacumulação em seus organismos (Grillo *et al.*, 2021). O consumo de plantas que foram submetidas à tratamento com nanopartículas podem acumular seus compostos e passá-los para toda a cadeia trófica (Tombuloğlu *et al.*, 2020).

4.3. Risco de transferência trófica via plantas e microrganismos

Para além da persistência no solo, as nanopartículas podem ainda acumular-se em organismos, sendo levadas a entrar na cadeia alimentar, pela transferência das mesmas

para animais e até mesmo humanos (Tombuloğlu et. al., 2020) (Figura 3). Em plantas, é visto que nanopartículas fabricadas podem induzir alterações em características morfoanatômicas, fisiológicas, bioquímicas e moleculares, pois após a absorção pelas plantas, as nanopartículas são transportadas para distintas partes e podem causar danos (Tripathi et. al., 2017), porque elas tendem a se acumular em agregados, e não em partículas individuais, elevando a possibilidade de aumentar seu ciclo no ecossistema através de vários níveis tróficos (Monica e Cremonini, 2009).

Alguns estudos mostram que algumas nanopartículas, tais como as de prata (Ag NPs) e de titânio (TiO₂ NPs) podem ser absorvidas através do sistema radicular das plantas, e levadas em direção às folhas, ou até mesmo frutas e grãos, (Yang et. al., 2019; Rui et. al., 2017), partes estas consumíveis por outros animais, que eleva a probabilidade de sua transferência para níveis tróficos superiores. Wu et. al. (2021) demonstraram, através de experimentos, a transferência de nanopartículas de prata e titânio, através da alimentação de caracóis por alfaces cultivadas em hidroponia expostas às NPs; observou-se que as NPs foram absorvidas pelas raízes e translouçadas para os brotos das plantas, e que não houve inibição significativa do crescimento das plantas; já nos caracóis, notou-se que houve uma grande concentração de Ag na glândula digestiva e nas fezes dos indivíduos que consumiram alfaces tratadas por NPs, em comparação aos animais que receberam tratamentos com Ag⁺; além disso, grande parte do Ti foi retido na glândula digestiva dos caracóis. O estudo de Wu et. al (2021) mostra a relevância de se considerar as aplicações de longo prazo de NPs, para compreender possíveis riscos ecológicos em ecossistemas.

Tangaa et. al. (2016) observou que existem fatores que afetam a transferência trófica de nanopartículas que contêm metais, alterando a forma em que elas são movidas entre níveis tróficos, sendo eles transformações ambientais das NPs, como dissolução, aglomeração e mudança na identidade, a absorção e acumulação em organismos presas, além do destino interno e localização das NPs na presa, além da fisiologia digestiva do predador. Wang et. al. (2024) revelou um efeito cascata dos nanomateriais formados por óxidos metálicos em consumidores tróficos superiores, uma vez que os conteúdos das NPs foram transferidos das folhas de tomateiro para *H. armigera*, uma espécie de lagarta, e levaram a redução do peso larval por estresse oxidativo, a danos patológicos intestinais e ao aumento de bactérias patogênicas, concomitantemente a diminuição de probióticos, evidenciando que a compreensão dos efeitos em cascata de nanofertilizantes e nanopesticidas em cadeias alimentares é essencial para avaliar a nanotoxicidade e riscos

ambientais. São apontados na literatura uma série de estudos que preconizam a necessidade de investigações mais aprofundadas a respeito da complexidade da teia alimentar e também da transferência trófica, bem como múltiplos estressores que podem afetar a magnitude do impacto das nanopartículas (Bouhadi *et. al.*, 2025; Lowry *et. al.*, 2010; Servin *et. al.*, 2013).

5. Conclusão

A crescente aplicação de nanomateriais em diversas áreas, especialmente na agricultura, traz consigo a necessidade de avaliar rigorosamente seus impactos ambientais. Embora os nanoagroquímicos sejam promissores, eles introduzem riscos complexos e multifacetados aos ecossistemas, incluindo efeitos sobre a comunidade microbiana do solo, potencial de bioacumulação na cadeia trófica e toxicidade para organismos aquáticos e terrestres.

A saúde do solo depende diretamente de sua microbiota, responsável por ciclos de nutrientes, decomposição da matéria orgânica e manutenção da estrutura do solo. A introdução de nanopartículas pode perturbar esse equilíbrio, comprometendo funções essenciais, como a fixação de nitrogênio e a ciclagem de carbono, com impactos negativos na fertilidade do solo e na produtividade agrícola (Borymski *et al.*, 2023). A toxicidade não está relacionada apenas à composição química das nanopartículas, mas também às suas propriedades físico-químicas (tamanho, carga, revestimento) e às condições do solo (pH, matéria orgânica).

A persistência das nanopartículas no ambiente aumenta o risco de bioacumulação em organismos do solo, como minhocas e colêmbolos, com potencial transferência trófica para níveis tróficos superiores e consequente biomagnificação, representando riscos à fauna e, possivelmente, à saúde humana (Shoults-Wilson *et al.*, 2011). Além disso, a lixiviação em solos agrícolas contribui para o transporte das nanopartículas a corpos d'água, onde podem apresentar alta toxicidade para diversos organismos aquáticos.

Embora os nanoagroquímicos ofereçam uma estratégia promissora para aumentar a eficiência de insumos e reduzir impactos ambientais, ainda existem desafios analíticos e regulatórios. A detecção e quantificação de nanomateriais em matrizes complexas como o solo permanecem limitadas, dificultando a distinção entre nanopartículas nativas e transformadas. Técnicas emergentes, como fracionamento por fluxo de campo (FFF), rastreamento de nanopartículas (NTA), espectroscopia e abordagens multi-ômicas,

oferecem novas possibilidades, mas é necessária a padronização de metodologias e equipamentos.

O desenvolvimento futuro dependerá de estudos de longo prazo em condições de campo, capazes de fornecer informações realistas sobre destino, mobilidade e impactos ecotoxicológicos das nanopartículas. Paralelamente, é essencial priorizar nanocarreadores biodegradáveis ou de base biológica, incluindo sistemas mais complexos, como beads poliméricos híbridos e suprapartículas, para viabilizar uma integração sustentável com práticas de agricultura regenerativa e circular.

Do ponto de vista regulatório, ainda há lacunas importantes, como diretrizes específicas sobre interações em solos, efeitos cumulativos de múltiplos nanomateriais e impactos em diferentes escalas ecológicas. Superar essas lacunas exige abordagens multidisciplinares que integrem ciência do solo, nanotecnologia, toxicologia e práticas agrícolas.

Em síntese, os nanoagroquímicos têm potencial para transformar os sistemas de produção de alimentos, mas sua implementação segura e sustentável dependerá do desenvolvimento de ferramentas analíticas robustas, da harmonização regulatória e da criação de materiais inovadores, concebidos com foco na resiliência ambiental e na proteção dos ecossistemas.

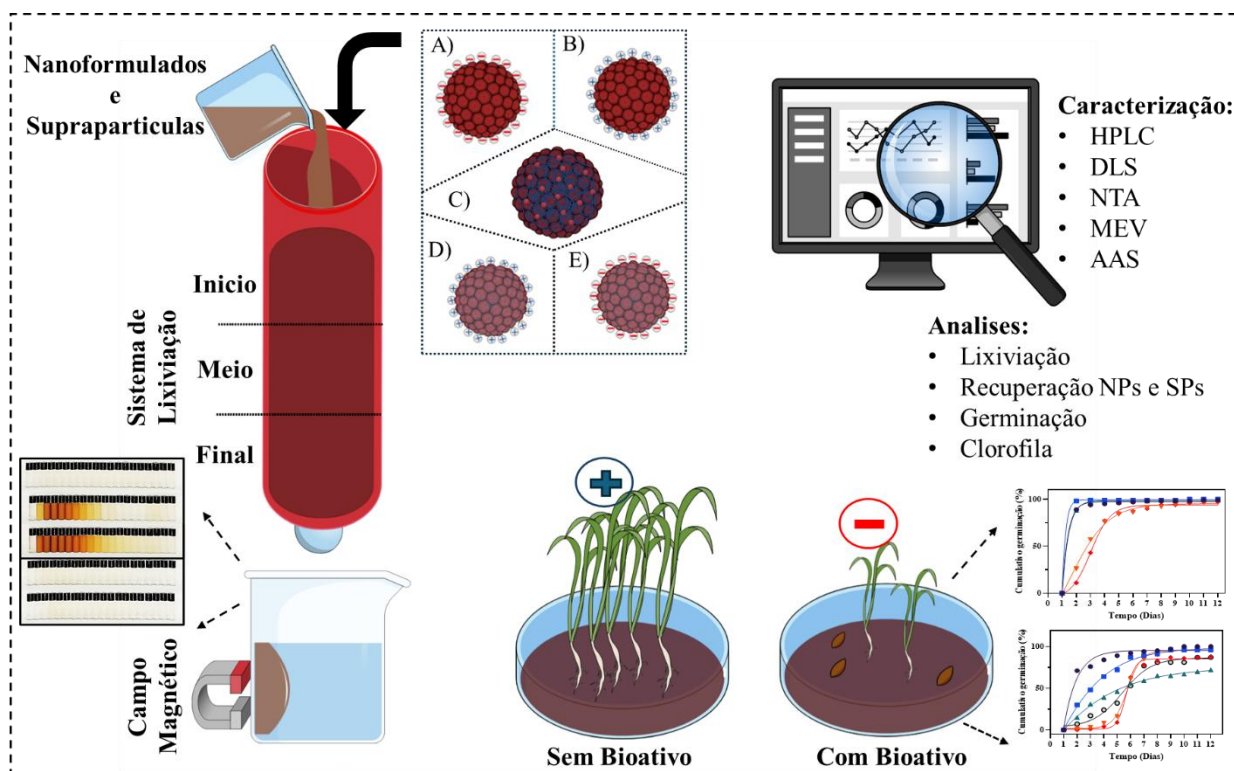
6. Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP (processos nº 2022/03219-2, 2025/02896-9), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq (processo nº 310846/2022-6) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES (Código de Financiamento 001).

CAPÍTULO II

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE NANOAGROQUÍMICOS MAGNÉTICOS NO SOLO: LIXIVIAÇÃO, RECUPERAÇÃO E INFLUÊNCIA NA GERMINAÇÃO DE SEMENTES

Resumo Gráfico



RESUMO

A mobilidade do defensivo agrícola no solo, como o herbicida atrazina, é uma preocupação ambiental significativa devido ao seu potencial de lixiviação e contaminação de recursos hídricos. Tecnologias voltadas para a agricultura têm buscado soluções promissoras para esse problema, entre elas os nanopesticidas, cuja encapsulação pode proteger os ativos e permitir sua liberação lenta, reduzindo a lixiviação e a contaminação ambiental. Neste trabalho, foram produzidos diferentes tipos de nanocarreadores poliméricos magnéticos, associados ou não ao herbicida atrazina, para avaliar sua capacidade de lixiviação, recuperação e efeito na germinação de sementes. Foram estudados nanocarreadores de poli- ϵ -caprolactona (PCL) magnéticos, contendo nanopartículas de óxido de ferro, sem e com revestimento de quitosana. As NPs e SPs apresentaram morfologia esférica confirmada por MEV, tamanho médio de $\cong 600$ nm e índice de polidispersão abaixo de 0,2, com eficiência de encapsulamento de 90% e liberação de $\cong 60\%$. Análises por NTA indicaram concentrações variando entre $1,05 \times 10^{10}$ e $2,21 \times 10^{10}$ NPs/mL. As suprapartículas apresentaram tamanho de $10 \mu\text{m}$ e liberação reduzida em relação ao sistema nanoparticulado. Nanocarreadores (NCs) com carga negativa apresentaram maior lixiviação no solo, enquanto os de carga positiva não. Nos sistemas com atrazina, observou-se a mesma lixiviação para as NPs negativas e houve reduzida lixiviação apenas nos NCs positivos, enquanto as suprapartículas negativas apresentaram forte interação com o solo. A espectroscopia de energia dispersa (EDS) confirmou a presença das $\text{Fe}_3\text{O}_4@OA$ NPs e FTIR nas formulações e indicou interações entre polímeros, NPs magnéticas, quitosana, atrazina e nanofibras de celulose (no caso das suprapartículas). Os NCs e SPs foram recuperados do solo por campo magnético. O efeito sobre a germinação de sementes de *Panicum miliaceum* (painço) foi avaliado em estufa, com análises de crescimento e clorofila, indicando que os nanocarreadores e suprapartículas reduziram a mobilidade da atrazina no solo. Essa redução na lixiviação contribui para o uso da nanoencapsulação como estratégia promissora em uma agricultura de precisão mais sustentável.

Palavras Chaves: Lixiviação, Suprapartículas, Nanocarreadores Poliméricos, Defensivo Agrícola, Agricultura Sustentável.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de nanoagroquímicos tem se mostrado uma alternativa promissora para reduzir o uso de produtos químicos convencionais na agricultura, por meio da liberação controlada e direcionada de ingredientes ativos. Atualmente, existem diversos tipos de nanoagroquímicos, dentre eles, destacamos os constituídos de materiais orgânicos (polímeros, lipídeos, proteínas), inorgânicos (metálicos e óxidos metálicos), carbonáceos (nanotubos de carbonos, quantum dots) e híbridos (mescla de vários sistemas), que permitem minimizar perdas de nutrientes na fertilização (Gogos *et al.*, 2012), aumentar a eficiência de herbicidas (Grillo *et al.*, 2021, Adegaye *et al.*, 2023) e reduzir a toxicidade ambiental associada, contribuindo para maior estabilidade na produção agrícola (Enserink *et al.*, 2013; Ma *et al.*, 2024). Um exemplo disso, é o uso de nanopartículas de sílica (SiO₂), que se ligam ao solo e permitem maior retenção de macronutrientes essenciais (fósforo, nitrogênio e potássio) e de água (Wong *et al.*, 2022; Bouhadi *et al.*, 2025).

No entanto, as mesmas propriedades que tornam as nanopartículas (NPs) atrativas — tamanho reduzido, elevada área superficial e diversidade estrutural — também podem gerar efeitos adversos aos organismos vivos (Federici *et al.*, 2007; Paschoalino *et al.*, 2010). A liberação descontrolada no ambiente pode resultar em transporte e acúmulo ao longo da cadeia alimentar, adsorção de biomoléculas e interferência em processos biológicos *in vivo*, além de promover reações químicas indesejáveis no meio ambiente (Quina *et al.*, 2004; Gao *et al.*, 2015). Devido ao seu tamanho nanométrico, as NPs podem penetrar facilmente em células vegetais e animais, interagir com tecidos foliares e afetar o crescimento, desenvolvimento e processos fisiológicos das plantas (Rico *et al.*, 2015; Rajput *et al.*, 2018; Jan *et al.*, 2022).

Estudos relatam toxicidade de diferentes classes de NPs, incluindo metálicas e óxidos metálicos (AgNPs, TiO₂NPs, ZnONPs), de carbono e poliméricas, com efeitos observados em microrganismos do solo, atividades enzimáticas, algas e bactérias aquáticas, resultando em alterações na biomassa microbiana, inibição enzimática, perda de clorofila e prejuízo ao processo fotossintético (Leung *et al.*, 2013; Simonin *et al.*, 2015; Doolette *et al.*, 2016; Asadishad *et al.*, 2018). Além disso, processos de lixiviação podem favorecer a contaminação de águas subterrâneas, ampliando o transporte e acúmulo ambiental (Hafez *et al.*, 2024; Botteon *et al.*, 2025). Ademais, o comportamento das NPs é fortemente influenciado pelas condições ambientais como pH, luz UV, força iônica e matéria orgânica do solo, afetando a sedimentação, adsorção, dissolução e agregação,

modificando suas características e toxicidade (Leung *et al.*, 2013). Por exemplo, Grillo e colaboradores em 2015, mostram que nanoherbicida podem reduzir a toxicidade em algas na presença de substância húmica aquática, mesmo sem afetar a estabilidade físico-química das nanopartículas.

Outro fator importante é o estudo das características físico-químicas dos nanoagroquímicos, tais como tamanho e carga de superfície. Por exemplo, no trabalho de Lohse *et al.* (2017), foi mostrado que o tamanho das nanopartículas de ouro (Au NPs) afetou diretamente sua agregação e retenção em colunas de solo. Observou-se que as NPs com tamanho médio de 10 nm eram mais propensas a se agregar e a serem retidas nos poros do solo devido à sua maior área de superfície, enquanto nanopartículas maiores, de 100 nm, apresentaram maior mobilidade e potencial de lixiviação em solos arenosos. Além disso, a carga de superfície das nanopartículas (potencial zeta) desempenha um papel determinante na interação com o solo e no potencial de lixiviação (movimentação para camadas mais profundas). Em geral, nanopartículas com carga negativa (NPs⁻) tendem a ser repelidas pela matéria orgânica e pela argila do solo, que também possuem carga negativa. Essa repulsão pode fazer com que essas partículas se movam mais facilmente através do perfil do solo, aumentando o risco de contaminação das águas subterrâneas (Wang *et al.*, 2022).

Alguns artigos, como os de Bolan *et al.* (1999) e Umar *et al.* (2023), discutem como a repulsão eletrostática entre as NPs negativas e os coloides do solo facilita sua mobilidade e lixiviação. Por outro lado, nanopartículas com carga positiva (NPs⁺) são atraídas por partículas de argila e matéria orgânica do solo. Essa atração eletrostática faz com que elas se liguem mais fortemente ao solo, reduzindo sua lixiviação. Fellet *et al.* (2023) e Wang *et al.* (2022) demonstram que a carga positiva aumenta a adsorção das nanopartículas aos coloides do solo, o que pode ser benéfico uma vez que permite a liberação do ingrediente bioativo na zona radicular. Em outro estudo, nanopartículas de zinco foram revestidas com quitosana, um polímero catiônico, e pode-se estender a liberação de zinco, reduzir a toxicidade no solo e diminuir seu acúmulo excessivo nas plantas (Rosa *et al.*, 2025). Portanto a modulação da superfície química das NPs também é um fator importante a se considerar quando se deseja reduzir o escoamento de agroquímicos no solo, bem como aumentar a eficiência da entrega de nutrientes e melhorar o manejo de pragas (Hafez *et al.*, 2024).

Entretanto, apesar de vários esforços nesta área, ainda persistem lacunas quanto ao destino, transporte e biodisponibilidade de nanoagroquímicos em diferentes matrizes

ambientais (Lowry *et al.*, 2012; Koedrith *et al.*, 2021; Alkhaza'leh *et al.*, 2025). Isso se dá muito pela dificuldade em caracterizar estas interações mediante a matriz complexa do solo e pela ausência de equipamentos analíticos para quantificá-las. Neste sentido, faz-se necessário buscar nanoestruturas que possam ser rastreadas no ambiente, como é o caso das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (Fe_3O_4 NPs) (Forini *et al.*, 2021). Essas NPs podem ser também utilizadas tanto para melhorar a eficiência de insumos agrícolas quanto para o monitoramento da saúde das plantas e do solo, uma vez que são tipicamente compostas por óxidos de ferro derivados de cloretos de ferro II e III. Além disso, podem ser sintetizadas em diferentes tamanhos, formatos e com distintos revestimentos de superfície, o que possibilita a modificação de suas propriedades físico-químicas e a otimização de sua aplicação em áreas específicas.

Neste estudo, foram preparados nanocarreadores poliméricos magnéticos ($PCL@OAF_3O_4_NCs$), contendo ou não o herbicida atrazina como molécula modelo. Parte dos sistemas foi recoberta com quitosana (CS), polímero catiônico responsável por conferir carga positiva à superfície (Grillo *et al.*, 2012). Além disso, foram produzidas suprapartículas, resultantes da automontagem dos nanocarreadores contendo atrazina, com o objetivo de avaliar possíveis alterações na mobilidade no solo. Os sistemas apresentaram cargas superficiais distintas: negativa na ausência de revestimento e positiva quando recobertos com CS (Cavalcante, 2021). O comportamento no solo foi investigado por meio de experimentos de recuperação das nanopartículas e ensaios de mobilidade em colunas de solo. Adicionalmente, avaliou-se o efeito dos nanocarreadores na germinação de sementes de *Panicum miliaceum* (painço), espécie selecionada devido ao rápido desenvolvimento e fácil manejo.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Materiais

O reagentes utilizados neste trabalho foram: poli- ϵ -caprolactona (PCL) - Sigma®, atrazina (ATZ, grau de pureza 95%) - Pestanal®, clorofórmio - Synth®, Myritol® 318 - Spectratec, poli(álcool vinílico) (PVA) - Sigma®, cloreto de ferro (III) hexahidratado - Sigma®, cloreto de ferro (II) tetra hidratado - Sigma®, quitosana (MM 27 kDa, grau de desacetilação: 75-85%) - Sigma®, celulose microcristalina - Sigma® e ácido sulfúrico (pureza 95%) - Synth®. A água ultrapura foi obtida por meio do sistema

Direct-Q® 3 (Millipore), com resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ (25°C). Os demais reagentes foram adquiridos em grau analítico de fornecedores locais.

2.1.1. Síntese e caracterização de nanocarreadores poliméricos magnéticos

O preparo dos nanocarreadores poliméricos magnéticos foi realizado conforme descrito por Cavalcante (2021). O método consiste em duas fases: uma orgânica e outra aquosa. A fase orgânica é constituída por *PCL*, *Fe₃O₄ NPs*, solvente orgânico (clorofórmio) e triglicerídeos de ácido cáprico e caprílico - Miglyol® 810. A fase aquosa é composta por água Água Ultrapura e PVA. Após a dissolução das duas fases, a fase orgânica foi inserida na fase aquosa e, em seguida, submetida ao sonificador de ponteira ultrassônico - Ecos-sonics®. Posteriormente, o solvente orgânico foi evaporado sob pressão reduzida em evaporador rotativo - MA120 - Marconi®. A formulação de NCs foi concentrada até um volume final de 20 mL. Logo após, foi realizado o revestimento dos NCs com uma solução de CS, na proporção de 1:1, conforme descrito por Grillo *et al.* (2012).

A caracterização dos nanocarreadores foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM-EVO-LS-15, Carl Zeiss) a fim de avaliar a morfologia das nanopartículas. A técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) foi utilizada para análise da distribuição de tamanho e do índice de polidispersão (PdI) dos nanocarreadores, e a técnica de microeletroforese capilar foi empregada para quantificar o potencial zeta (carga de superfície). Além disso, as formulações foram caracterizadas pela técnica de rastreamento de nanopartículas (NTA), com uma célula NanoSight Pro (532 nm) equipada com uma câmera sCMOS de alta sensibilidade e o software NanoSight Pro (NS Xplore). A suspensão dos nanocarreadores foi diluída em água Água Ultrapura (1:200, v/v), e cinco injeções foram realizadas a 25°C , com vídeos de 60 s coletados para cada injeção. Assim, por intermédio de um feixe de laser que atravessa o compartimento da amostra, as partículas em suspensão espalham a luz, sendo visualizadas por um microscópio acoplado a uma câmera de vídeo. Esta câmera captura o movimento browniano das partículas.

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) das formulações *PCL@OAF₃O₄_NCs*, com e sem revestimento, foi realizada para evidenciar as integrações químicas entre os componentes da formulação. Para isso, pastilhas de brometo de potássio (KBr) foram preparadas e maceradas juntamente com a amostra. A

análise foi realizada em espectrofotômetro FTIR (Nicolet 5DXB FT-IR), na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , utilizando 128 varreduras por amostra, com resolução de 2 cm^{-1} .

2.1.2. *Síntese e caracterização das suprapartículas poliméricas magnéticas*

As nanofibras de celulose foram sintetizadas seguindo a metodologia descrita por Dong *et al.* (2016). Em seguida, foram preparadas suprapartículas poliméricas magnéticas a partir da combinação de 35% de nanofibras de celulose e 65% de nanocarreadores poliméricos magnéticos. As nanofibras foram utilizadas para ancorar os nanocarreadores. A formação das suprapartículas ocorreu sobre uma superfície super-hidrofóbica, obtida conforme descrito por He *et al.* (2018), utilizando casca de ovo, ácido esteárico e óxido de zinco em etanol, aplicados como revestimento sobre substratos de vidro. Para a análise morfológica, as amostras foram previamente recobertas com uma fina camada de ouro. As suprapartículas obtidas foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia de Dispersão de Energia (SEM-EDS, EVO LS-15, Carl Zeiss).

2.2. *Recuperação dos nanocarreadores magnéticos no solo*

O solo é um material resultante de diversos processos físicos e químicos que dificultam a compreensão do destino de nanomateriais no ambiente. Para o preenchimento das colunas do sistema de lixiviação foram coletados solos da camada superficial de 0 a 0,40 metros profundidade, em áreas da Fazenda de Ensino, no Setor de Produção Vegetal – Fazenda Cerrado – localizada no município de Selvíria – MS (20°20'05"S e 51°24'26"W, altitude de 335 metros) – classificado como LATOSSOLO VERMELHO distrófico típico (Demattê, 1980), atualizado de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação (Santos *et al.*, 2025), esse material foi retirado de uma reserva ambiental sem manejo de agricultura. Antes da condução dos experimentos, os atributos químicos do solo foram caracterizados no Laboratório de Fertilidade do Solo de acordo com Raij *et al.* (2001) – UNESP/FEIS.

Como o solo apresenta propriedades magnéticas naturais, estas foram previamente removidas com o auxílio de um campo magnético simples, utilizando um ímã de neodímio (50 × 50 × 24 – N50). Assim, todos os testes subsequentes foram realizados sem a interferência das propriedades magnéticas intrínsecas do solo. Diferentes concentrações das formulações de nanocarreadores foram aplicadas ao solo acondicionado em placas de Petri. Após a secagem, os nanocarreadores foram recuperados com o uso de um ímã de neodímio e, em seguida, quantificados. Esse ensaio

inicial permitiu verificar a possibilidade de utilização dos nanocarreadores nos experimentos posteriores.

2.2.1. Análises e Teste de lixiviação em colunas de solos

A mobilidade dos nanocarreadores (NCs) e das suprapartículas (SPs) foi investigada a partir da difusão das partículas em colunas com 20 cm de comprimento e 6 cm de diâmetro interno, preenchidas com 16 cm de solo (80 g por coluna). Inicialmente, as colunas foram saturadas com Água Ultrapura pela base, permitindo a ascensão gradual ao longo de todo o comprimento.

O ensaio foi conduzido com três tratamentos: (i) controle, contendo apenas Água Ultrapura; (ii) aplicação de NCs magnéticos ($PCLFe_3O_4@OA_NCs$) sem revestimento de quitosana (CS); e (iii) aplicação de NCs revestidos com CS. Para os NCs sem revestimento, foram utilizadas duas condições: 10 mL ($1,25 \times 10^{11}$ NPs/mL) e 15 mL ($1,88 \times 10^{11}$ NPs/mL). Para os NCs revestidos com CS, as concentrações foram 10 mL ($1,05 \times 10^{11}$ NPs/mL) e 15 mL ($1,58 \times 10^{11}$ NPs/mL). Para os NCs contendo atrazina ($PCLFe_3O_4@OA_ATZ_NCs$), as concentrações aplicadas foram: sem revestimento de CS – 10 mL ($2,06 \times 10^{11}$ NPs/mL) e 15 mL ($3,09 \times 10^{11}$ NPs/mL); com revestimento de CS – 10 mL ($2,21 \times 10^{11}$ NPs/mL) e 15 mL ($3,32 \times 10^{11}$ NPs/mL). Além disso, foram aplicados 27 mg de SPs de $PCLFe_3O_4@OA_ATZ$ (0,29 mg/mL) que é referente a concentração de ATZ. A primeira aplicação (chuva) foi realizada com 15 mL, e as subsequentes com 10 mL de Água Ultrapura.

A mobilidade e a recuperação dos NCs e SPs foram avaliadas por meio da quantificação do ferro e da atrazina. A concentração de íons de ferro foi determinada por Espectrometria de Absorção Atômica (AAS, Agilent 55 AA). As amostras coletadas após a lixiviação, bem como as formulações, foram digeridas em HNO_3 5% por 2 h a 80 °C. Após o resfriamento, foram diluídas em HNO_3 1% (v/v) até atingir 2 mL. A quantificação do Fe foi realizada por curvas de calibração utilizando solução padrão previamente validada.

A quantificação da atrazina foi realizada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), em um sistema Waters HPLC-UV/Visível equipado com coluna YMC-Triart C18 (5 μ m, 4,6 $\times$ 250 mm) e detector UV-Vis Waters 2489. O tempo de retenção foi de 5,32 min. A fase móvel foi composta por acetonitrila/água (70:30 v/v) acidificada com ácido acético, com vazão de 1,0 mL $\cdot$ min⁻¹. A coluna foi mantida a 25 °C e o comprimento de onda de detecção ajustado em 221 nm. A curva de calibração foi

construída na faixa de 0–100 mg·L⁻¹, com cinco padrões (1, 5, 30, 60 e 100 mg·L⁻¹). O limite de detecção (LOD) e o limite de quantificação (LOQ) foram de 0,3 mg·L⁻¹ e 1 mg·L⁻¹, respectivamente, determinados segundo Miller e Miller (2010).

2.2.2. *Análises de recuperação das propriedades dos nanocarreadores poliméricos magnéticos nas colunas de solo*

Após a lixiviação, o solo foi retirado das colunas e deixado para secar à temperatura ambiente (25 °C) por 10 dias. Em seguida, cada coluna foi dividida em três partes iguais (superior, média e inferior) para análise da recuperação dos nanocarreadores e suprapartículas magnéticas presentes no solo. Para isso, cada porção de solo foi exposta a um campo magnético simples, utilizando um ímã de neodímio (50 × 50 × 24 - N50), e posteriormente pesada, permitindo a confirmação da presença e a quantificação dos NCs e SPs recuperados.

2.3. *Ensaio de Germinação*

O solo recuperado das colunas foi utilizado em um ensaio de germinação, com o objetivo de avaliar possíveis efeitos da lixiviação dos NCs e SPs no crescimento das sementes. Para isso, sementes de *Panicum miliaceum* (painço), adquiridas em mercado local, foram empregadas como organismo-teste. As sementes foram inicialmente imersas em água Água Ultrapura por 24 h para quebra de dormência. Em seguida, o solo de cada coluna foi dividido em três camadas (superior, média e inferior), sendo cada porção utilizada em triplicata. As amostras foram acondicionadas em placas de Petri, nas quais as sementes foram distribuídas para germinação.

O experimento foi conduzido em incubadora (Solid Steel – SSGF) sob temperatura controlada de 25 °C, com fotoperíodo de 12 h claro/12 h escuro, durante 12 dias. A germinação foi considerada quando observada a protrusão da radícula (> 1 mm). Após o período experimental, foram avaliados o índice de germinação, comprimento radicular, comprimento aéreo e teor de clorofila.

2.3.1. *Análise de germinação*

As sementes foram estudadas com base na contagem de porcentagem de germinação (G%) e taxa de sobrevivência (Ranal *et al.* 2006) com a contagem diária de sementes germinadas e não germinadas, usando a Equação 1:

$$G\% = \frac{(ni*100)}{n} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde "Ni" corresponde ao número de sementes germinadas no final do experimento, e "n" é o número de sementes usadas para cada amostra. No cálculo para determinar a porcentagem de taxas de sobrevivência, os valores para "Ni" são substituídos pelo número de sementes que sobrevivem no final do experimento. Além disso, o índice de tolerância (Tindex) também foi estimado a partir dos valores da taxa de sobrevivência das sementes e calculado de acordo com a Equação 2:

$$Tindex = \frac{SSTs}{SSCs} \quad \text{Eq. 2.}$$

Onde "SSTs" é a porcentagem de sobrevivência de sementes expostas ao solo para cada tratamento no final do experimento e, "SSCs" é a porcentagem de sobrevivência de sementes no final do experimento exposto ao solo controle.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização dos nanocarreadores poliméricos e suprapartículas poliméricas magnéticas

Os nanocarreadores magnéticos apresentaram morfologia predominantemente esférica, com superfície lisa e sem a presença de agregados em ambas as formulações (Figura 1-A,B). Pela técnica de DLS, foi possível analisar o tamanho dos nanocarreadores poliméricos magnéticos, que apresentaram diâmetro médio de aproximadamente 648 nm para *PCLFe₃O₄@OA_NCs* e 592 nm para *PCLFe₃O₄@OA_CS_NCs*, além do índice de polidispersão e do potencial zeta, conforme demonstrado nas Figuras 1-C,D.

Os espectros vibracionais obtidos por FTIR (Figura 1-E) evidenciaram uma banda larga em torno de 500–650 cm⁻¹, frequentemente observada e indicativa da presença da ligação Fe–O, característica de óxidos de ferro como a magnetita (Fe₃O₄) (Tessarolli *et al.*, 2019). No espectro do PCL, observaram-se bandas de absorção em 2952 e 2863 cm⁻¹ atribuídas ao estiramento do grupamento C–H, a banda em 1724 cm⁻¹ referente ao estiramento da carbonila (C=O) do grupo éster do PCL e bandas entre 1238 e 1162 cm⁻¹ atribuídas ao estiramento da ligação C–O–C (Bezerra *et al.*, 2017). Nas amostras de nanocarreadores de *PCLFe₃O₄@OA_CS*, considerando-se que a quantidade de quitosana utilizada é pequena em relação aos demais reagentes, nenhuma banda adicional foi detectada. Contudo, em todos os nanocarreadores híbridos foi observada a banda em 611 cm⁻¹, atribuída à ligação Fe–O.

A técnica de NTA demonstrou concentrações de partículas com diâmetro médio de 473,0 nm e concentração de $1,25 \times 10^{10}$ NPs/mL para $PCLFe_3O_4@OA_NCs$; 365,0 nm e $1,05 \times 10^{10}$ NPs/mL para $PCLFe_3O_4@OA_CS_NCs$; 388,0 nm e $2,06 \times 10^{10}$ NPs/mL para $PCLFe_3O_4@OA_ATZ_NCs$; e 306,0 nm com concentração de $2,21 \times 10^{10}$ NPs/mL para $PCLFe_3O_4@OA_ATZ_CS_NCs$. A capacidade do NTA de detectar subpopulações representa um ponto relevante para sistemas em que haja aglomeração ou presença de diferentes espécies de partículas (Sousa *et al.*, 2018). Mesmo em concentrações relativamente baixas, a análise pelo NTA fornece uma estimativa útil do número de partículas em suspensão, com informações sobre dosagem e eficiência nos processos de separação ou retenção (Silva *et al.*, 2014).

As demais caracterizações dos nanocarreadores poliméricos magnéticos contendo o herbicida atrazina, com e sem revestimento de quitosana, foram descritas previamente em Cavalcante, 2021. A eficiência de encapsulação da atrazina foi de 93,15%, e os ensaios de liberação foram lentos em relação a atrazina não encapsulada.

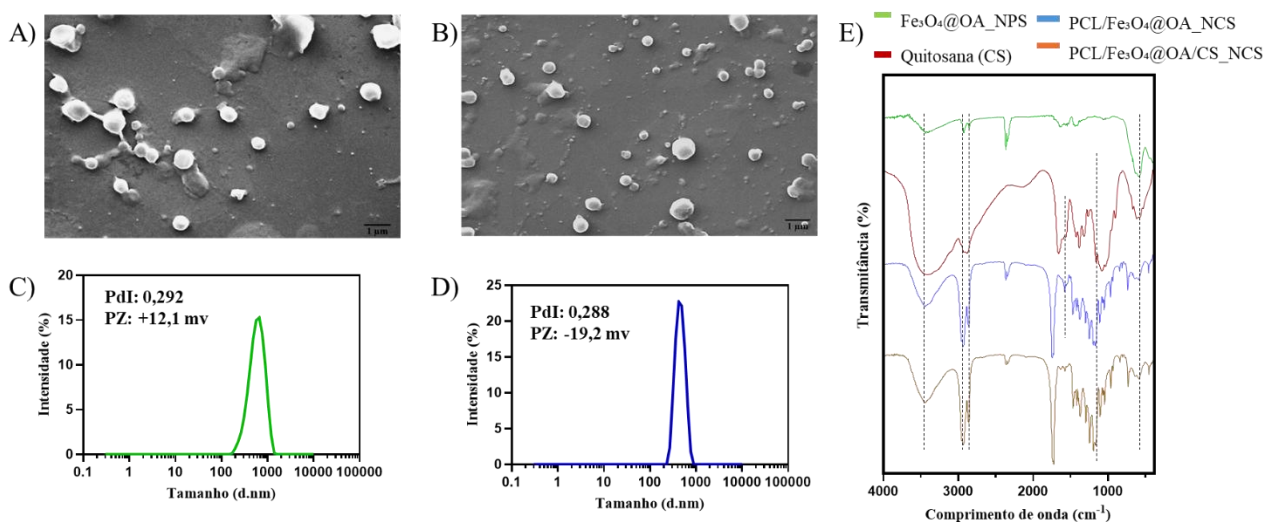


Figura 1: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): A) $PCLFe_3O_4@OA_CS_NCs$, B) $PCLFe_3O_4@OA_NCs$; Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS): C) $PCLFe_3O_4@OA_CS_NCs$, D) $PCLFe_3O_4@OA_NCs$; E) Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Suprapartículas (SPs) são estruturas hierárquicas formadas pela automontagem de nanopartículas individuais em partículas maiores, geralmente na escala micrométrica, mantendo a organização e algumas propriedades das nanopartículas originais. Neste contexto, nanocarreadores poliméricos magnéticos com atrazina foram gotejados sobre uma superfície superhidrofóbica e secos por evaporação, o que levou ao aumento das frações sólidas até a consolidação completa em uma suprapartícula esférica.

Micrografias em função do tempo de evaporação até a formação das $PCLFe_3O_4@OA_ATZ_SPs$ foram registradas por microscopia estereoscópica, mostrando que o processo de formação das SPs ocorreu em aproximadamente 90 minutos (Figura 2-A), além de evidenciar uma diminuição no diâmetro de contato das gotas durante o processo de evaporação (Figura 2-A₁). Também foi possível visualizar, por MEV, a morfologia esférica, sem agregados, das suprapartículas magnéticas contendo o herbicida (Figura 2-B). Além disso, a presença de ferro foi evidente na estrutura interna das $PCLFe_3O_4@OA_ATZ_SPs$ (Figura 2-C). Destaca-se que nanofibras de celulose foram utilizadas neste processo a fim de melhorar a interação dos nanocarreadores. Já as suprapartículas obtidas a partir dos nanocarreadores poliméricos magnéticos com revestimento de quitosana não se formaram devido à carga da superfície e à falta de interação entre as NPs.

Os espectros vibracionais de FTIR (Figura 2-E) mostraram comprimentos de onda característicos e suas associações com grupos funcionais da celulose: 3600–3000 cm^{-1} (vibrações de estiramento O–H), indicando a presença de ligações de hidrogênio e grupos hidroxila (OH); 2900 cm^{-1} (vibrações de estiramento C–H), típicas de grupos metileno (CH_2) e metil (CH_3); 1700–1600 cm^{-1} (vibrações de deformação angular O–H), podendo ser afetadas por ligações de hidrogênio; 1430 cm^{-1} (vibração de estiramento C–O e deformação angular O–H), indicando a presença de glicosídeos; 1370 cm^{-1} (vibração de estiramento C–H), podendo ser usada para analisar o grau de cristalinidade da celulose; 1160–1030 cm^{-1} (vibrações de estiramento C–O–C), características de ligações glicosídicas na estrutura da celulose; e 897 cm^{-1} (vibração de estiramento C–O e deformação angular C–H), associada à celulose e a outros polissacarídeos (Sun *et al.*, 2014). Na amostra de suprapartículas, foi observada ainda uma banda em 611 cm^{-1} atribuída à ligação Fe–O, além de bandas em 3600–3000 cm^{-1} (vibrações de estiramento O–H) e em 1370 cm^{-1} (vibração de estiramento C–H).

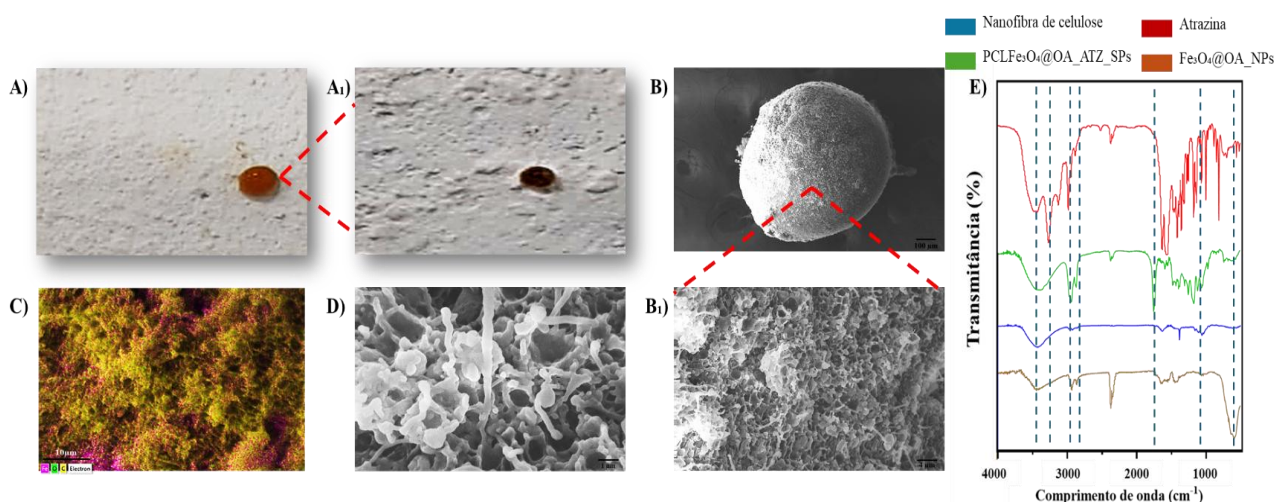


Figura 2: A) Micrografia do processo de automontagem de partículas coloidais primárias em SPs, A1) SPs após a secagem; Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): B) SPs de PCLFe₃O₄@OA_ATZ, B1) da superfície da SPs, C) MEV-EDS da região interna do SP, D) da parte interna da SPs e E) Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

3.2. Caracterização do solo do experimento inicial

O solo utilizado neste estudo foi um Latossolo Vermelho Distrófico, caracterizado por coloração vermelha intensa devido ao elevado teor de óxidos de ferro presentes. As argilas desse solo apresentam composição predominante de óxidos de ferro, alumínio, silício e titânio (Zanoni *et al.*, 2021). Desta forma, para evitar interferências nos experimentos com nanocarreadores magnéticos, as propriedades magnéticas naturais do solo foram removidas por exposição a um campo magnético simples (ímã de neodímio, 50 × 50 × 24–N50). Posteriormente, o solo foi caracterizado quanto ao teor de macro e micronutrientes, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Análise de Solo Latossolos Vermelho.

P – resina mg/dm ³	M.O. g/dm ³	pH	K mmolc/dm ³	Ca mmolc/dm ³	Mg mmolc/dm ³	H+Al mmolc/dm ³	Al mmolc/dm ³	SB mmolc/dm ³	CTC mmolc/dm ³
8	25	4,3	1,6	10	8	42	20	19,6	61,6
V %	Ca/CTC %	Mg/CTC %	M %	B mg/dm ³	Cu mg/dm ³	Fe mg/dm ³	Mn mg/dm ³	Zn mg/dm ³	
32	16	13	51	0,27	2,8	64	21,0	3,3	

3.2.1. Efeito dos Nanocarreadores na recuperação do solo

Foi realizado um teste no solo, com aplicação de diferentes volumes de NCs magnéticos, com e sem revestimento de CS, a fim de estudar seu comportamento e a recuperação das partículas (Figura 3-A,B). Em cada placa de Petri, foram colocados 50 g de solo e tarados em seguida. Posteriormente, foram adicionadas as formulações de NCs, com e sem revestimento de CS, e a massa úmida foi determinada (Figura 3-C). As amostras foram então secas em temperatura ambiente e pesadas novamente, obtendo-se a massa seca (Figura 3-D).

Considerando que ocorreu aglomeração do solo com as formulações, foi realizada uma lavagem com água Água Ultrapura (Suplementar-1) para promover a dissociação dos NCs. Com isso, foi possível observar as propriedades magnéticas das partículas também em um sistema hídrico. Após a lavagem e a remoção de uma porcentagem do solo agregado aos NCs, as amostras foram secas novamente em temperatura ambiente e pesadas. Observou-se maior interação dos NCs magnéticos revestidos com CS ao longo de todo o experimento (Figura 3-E).

Os NCs revestidos com quitosana, sendo este um polímero catiônico, alteram sua carga superficial, medida pelo potencial zeta, de negativa para positiva. Com essa mudança na carga superficial, ocorre maior interação com os componentes do solo ou contaminantes (Sousa *et al.*, 2025). Além disso, o revestimento com CS melhora a estabilidade das nanopartículas, reduzindo a agregação ao fornecer estabilização estérica e repulsão eletrostática (Katas *et al.*, 2013). A estabilidade das partículas como coloide depende da repulsão eletrostática entre elas, sendo mais estáveis em pH ácido (aproximadamente 5–6) (Malik *et al.*, 2023).

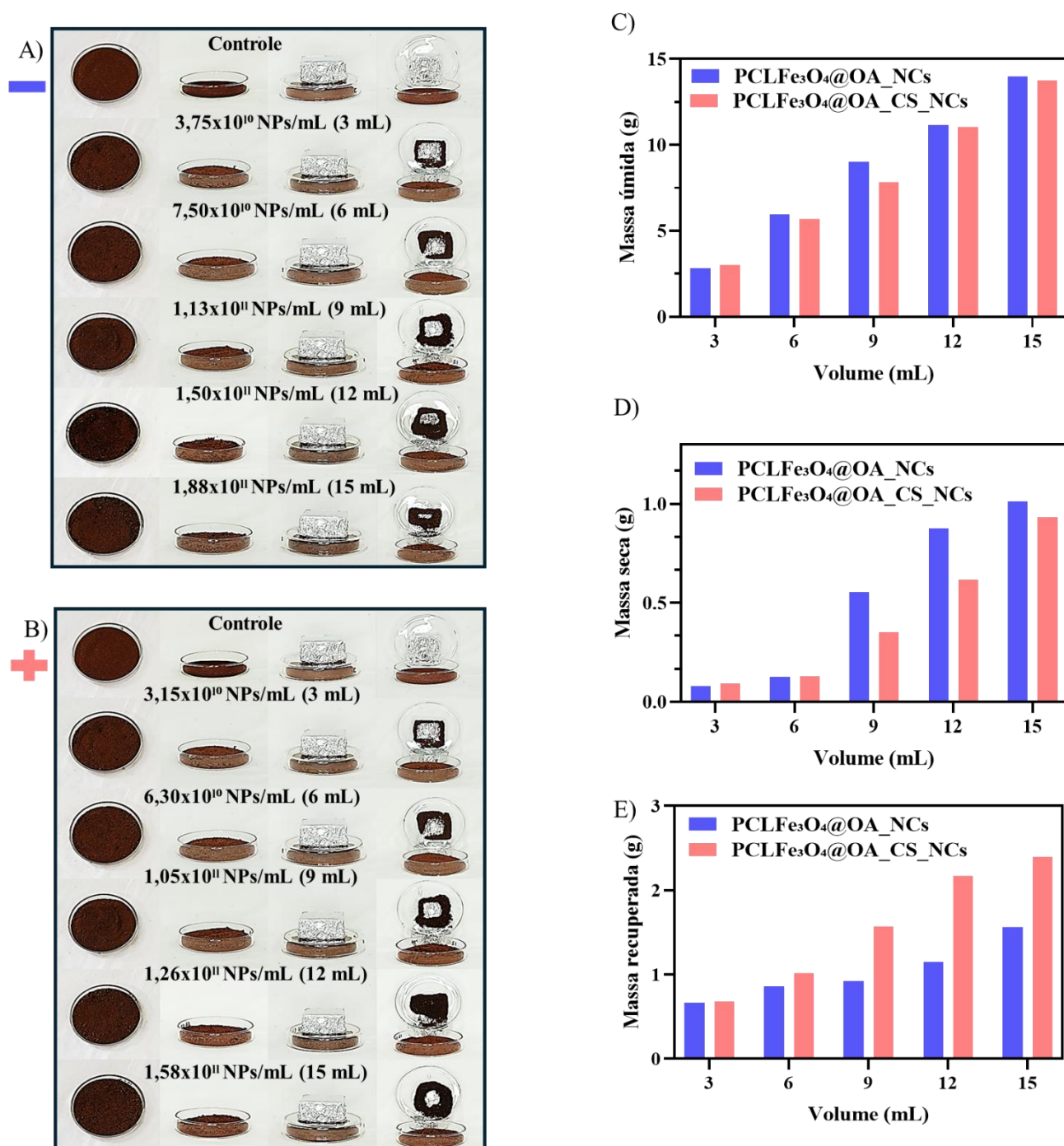


Figura 3: Ensaio de recuperação dos nanocarreadores poliméricos magnéticos: A) $PCLFe_3O_4@OA_NCs$, B) $PCLFe_3O_4@OA_CS_NCs$, C) Pesagem da massa úmida após aplicação dos volumes; D) Pesagem das massas secas em temperatura ambiente, E) Recuperação dos nanocarreadores poliméricos magnéticos após retirada do solo.

3.2.2. Efeito nos nanocarreadores e SPs em colunas de solo levando em consideração quantificação do íon ferro e atrazina

A avaliação da interação e do transporte de nanocarreadores poliméricos magnéticos, com e sem revestimento de quitosana, em colunas de solo é crucial para

determinar sua eficácia na remediação e prever seu destino ambiental. A presença de óxidos de ferro nativos no solo pode influenciar diretamente a mobilidade, a estabilidade e a degradação dessas nanopartículas, e a lixiviação do ferro dos próprios nanocarreadores é um aspecto crucial a ser investigado. Neste estudo, observou-se que houve lixiviação dos $\text{PCLFe}_3\text{O}_4@\text{OA_NCs}$ sem o revestimento de CS, enquanto o mesmo não ocorreu com os NCs revestidos de CS (Figura 4-A). Sabendo que o PCL é um polímero biocompatível e biodegradável, a carga superficial dos NCs é um fator crítico que pode influenciar sua mobilidade e retenção no solo (Sousa *et al.*, 2022). Com a carga positiva da CS, ocorre atração eletrostática com os sítios carregados negativamente nas partículas do solo (argilominerais e matéria orgânica). Dessa forma, a atração aumenta a adsorção e retenção dos NCs na coluna de solo, reduzindo sua mobilidade e potencial de lixiviação (Figura 4-A) (Ramírez *et al.*, 2025). Assim, o revestimento de CS pode melhorar a estabilidade dos NCs e reduzir a agregação, fornecendo estabilização estérica e repulsão eletrostática, sendo benéfico em solos ricos em ferro, já que a presença de óxidos de ferro nativos pode dificultar a dispersão dos NCs não revestidos (Thakur *et al.*, 2011). Na Figura 4-B, foram obtidas as concentrações dos íons de ferro através da análise por AAS, demonstrando que houve lixiviação dos NCs sem revestimento de CS, comprovando que a carga superficial pode alterar a mobilidade. Observou-se uma lixiviação de 60% (Figura 4-C).

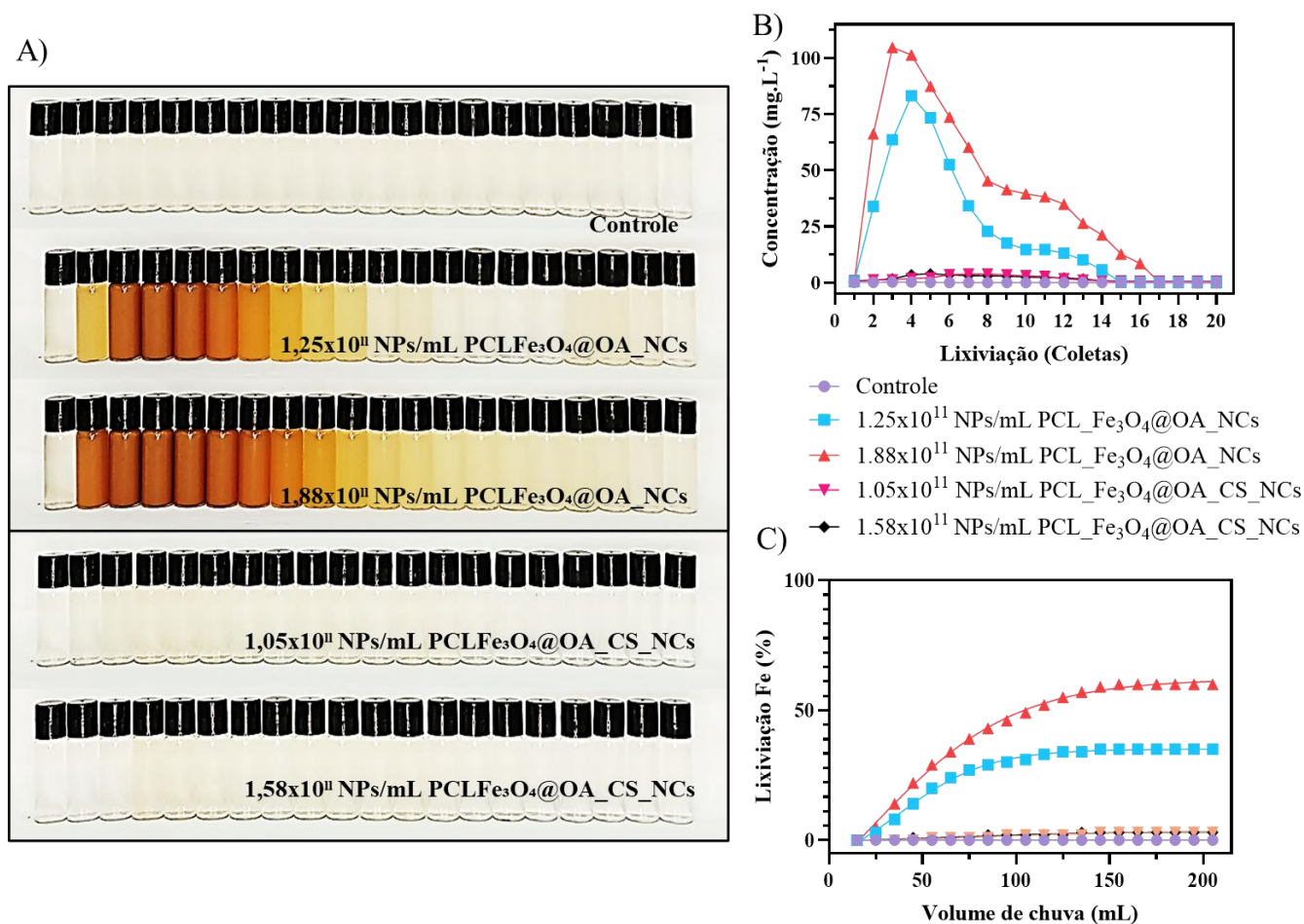


Figura 4: A) Lixiviação das colunas de solos com diferentes tratamentos, B) Análise de Absorção Atômica referente a concentração de Ferro, C) Porcentagem da lixiviação.

Com a presença da atrazina encapsulada nos NCs magnéticos, com ou sem revestimento de quitosana, observa-se uma modificação significativa no perfil de lixiviação da própria atrazina na coluna de solo. A encapsulação é uma estratégia desenvolvida precisamente para alterar o comportamento do ingrediente ativo no ambiente, incluindo sua mobilidade (Castanha *et al.*, 2023). Com a presença da ATZ, houve lixiviação dos NCs com e sem revestimento de CS (Figura 5-A), diferentemente do observado para os NCs com revestimento de CS sem o herbicida (Figura 4-A). No entanto, foi observada uma concentração de ferro lixiviado associada a essa mobilidade (Figura 5-B). Mesmo assim, os NCs com revestimento de CS apresentaram lixiviação inferior à dos NCs sem revestimento de CS (Figura 5-C).

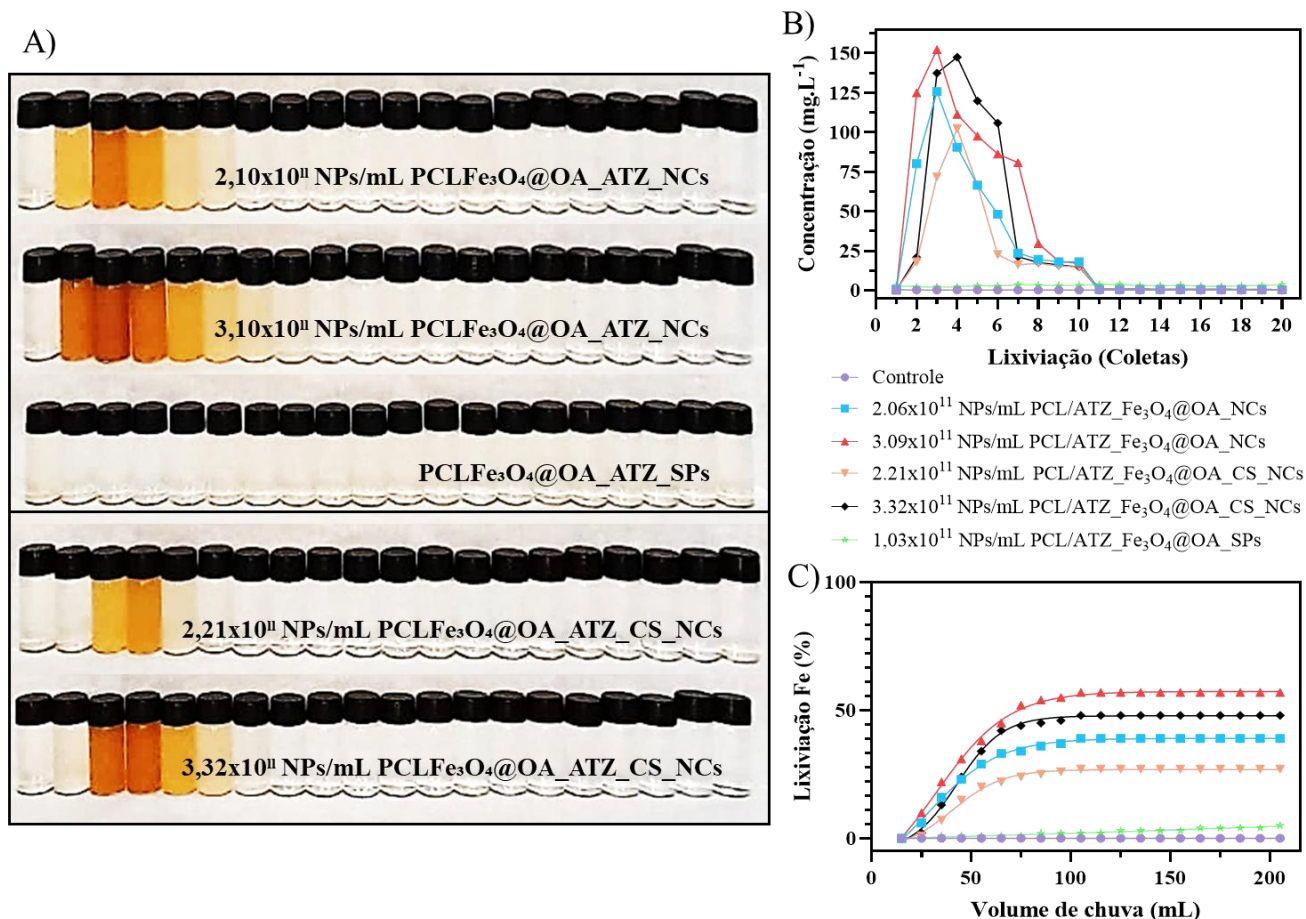


Figura 5: A) Lixiviação das colunas de solos com diferentes tratamentos, B) Análise de Absorção Atômica concentração de Ferro, C) Porcentagem da lixiviação.

Estudos em colunas de solo revelaram que o uso dessas NCs reduziu a mobilidade da atrazina no solo em comparação com as formulações convencionais do herbicida. Isso ocorre porque a atrazina, ao ser encapsulada, tem seu perfil de liberação alterado, sendo liberada de forma controlada e sustentada, governada pela relaxação das cadeias poliméricas. Dessa forma, a liberação lenta e prolongada impede que uma grande quantidade de atrazina seja rapidamente lixiviada para camadas mais profundas do solo ou para a água subterrânea, como ocorreria com a atrazina livre (Figura 6) (Pereira *et al.*, 2014). Além disso, ao comparar o perfil de liberação conforme descrito em Cavalcante (2021), observa-se que os NCs com revestimento de CS apresentam um índice de liberação satisfatório, enquanto as SPs exibem uma liberação menor em comparação aos NCs.

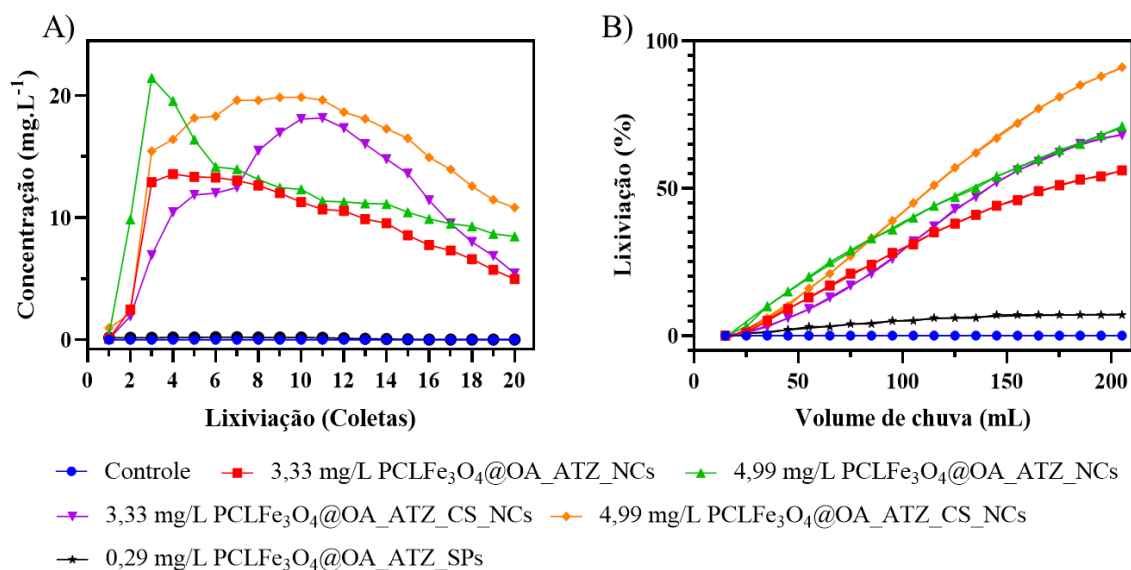


Figura 6: Análise referente a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência: A) Concentração de ATZ, B) Porcentagem de ATZ liberada.

3.2.3. Recuperação dos nanocarreadores e suprapartículas após a lixiviação nas colunas de solos

Após a lixiviação, foram feitos testes nas colunas de solo, dividindo em três partes (início, meio e final), nas quais cada porção do material foi colocada em placas de Petri e, em seguida, com o auxílio de uma tampa de relógio, posicionou-se uma forma de campo magnético (ímã de neodímio). Dessa forma, foi possível analisar se houve ou não a lixiviação dos nanocarreadores poliméricos magnéticos pela capacidade magnética das formulações. Na Figura 7, observa-se que houve lixiviação para os nanocarreadores sem o revestimento de CS, conforme analisado as chuvas (Figura 4-A), devido à carga superficial exibida pelo PZ negativo, com valores aproximadamente de -15,3 a -27,0 mV (Zelenková *et al.*, 2018).

As NPs magnéticas são conhecidas por serem sensíveis à lixiviação de ferro (cátions Fe³⁺), principalmente em ambientes ácidos (Pogorilyi *et al.*, 2014). Os polímeros, por sua vez, apresentam degradação lenta. A camada não revestida pode ser comprometida devido ao estresse estrutural induzido pela agregação, resultando em sua exposição a microambientes ácidos, onde o pH pode variar aproximadamente de 4,5 a 6,8 (Ayala *et al.*, 2013), o que expõe o núcleo magnético e facilita o processo de lixiviação de íons de ferro (Cao *et al.*, 2025).

Com o revestimento de CS, observa-se consistentemente um PZ positivo dos nanocarreadores, com valores variando de +8 a +15 mV (Zelenková *et al.*, 2018). Esse

revestimento influencia o sistema de lixiviação, sendo inerentemente dependente do pH. Além disso, os grupos amino da CS são carregados positivamente em pH ácido (abaixo do pKa, aproximadamente 6,2) (Samah *et al.*, 2023). O pH é um fator ambiental crítico que influencia o comportamento dos nanocarreadores, incluindo adsorção e agregação (Yassim *et al.*, 2023). Em solos ácidos, o pH mais baixo torna a carga positiva da CS mais evidente, resultando em interações eletrostáticas mais fortes e, potencialmente, em uma melhor retenção. Já em solos neutros ou alcalinos, onde os grupos amino da CS podem ser desprotonados, a carga positiva diminui, reduzindo sua capacidade de interagir eletrostaticamente com os componentes do solo e afetando a estabilidade e a retenção (Román-Doval *et al.*, 2023).

Assim, há uma consideração crítica para aplicação em campo, uma vez que os nanocarreadores estão ligados às condições específicas de pH do solo. Observa-se que os nanocarreadores tendem a não lixiviar facilmente nas colunas de solo, devido à combinação das propriedades físico-químicas da quitosana com as interações com os componentes do solo (Grillo *et al.*, 2014), apresentando uma maior concentração de nanocarreadores entre o início e o meio das divisões dessas colunas (Figura 7-K).

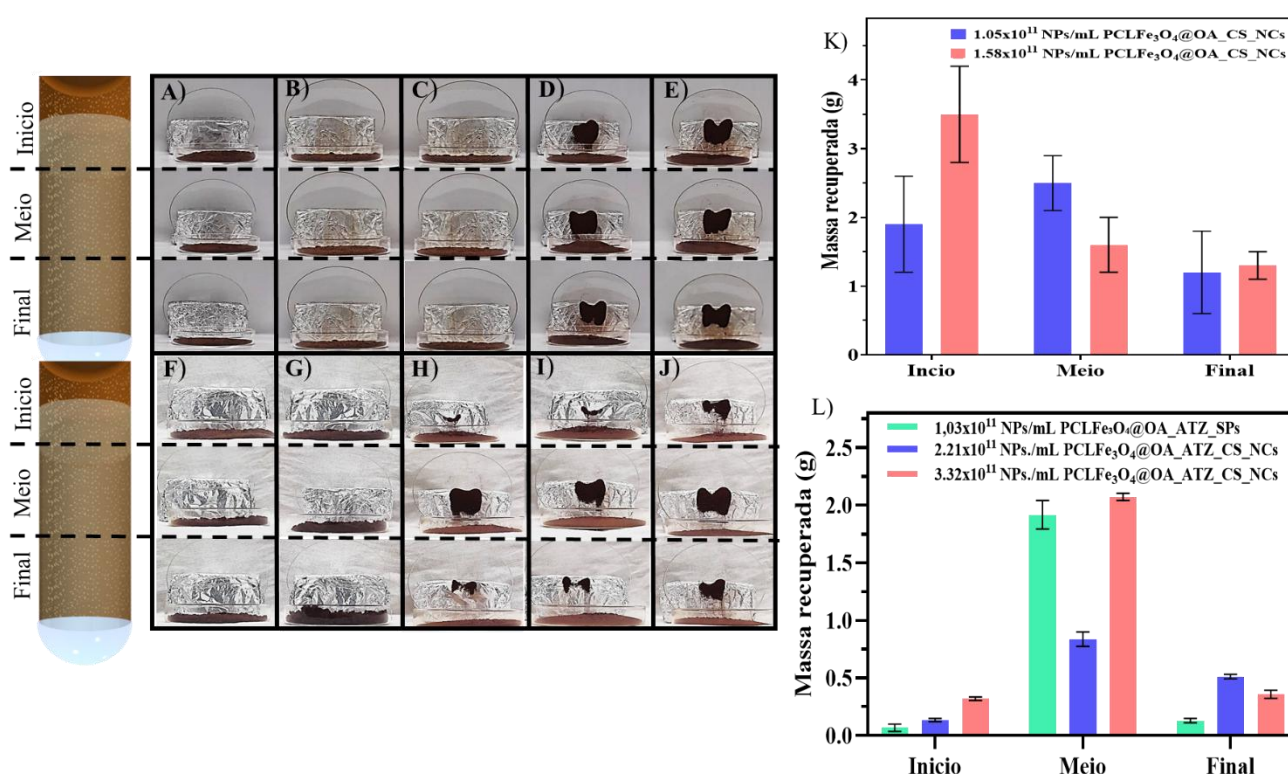


Figura 7: A) Controle B) $1,25 \times 10^{11}$ NPs/mL PCL_NCs , C) $1,88 \times 10^{11}$ NPs/mL PCL_NCs , D) $1,05 \times 10^{11}$ NPs/mL PCL/CS_NCs , E) $1,58 \times 10^{11}$ NPs/mL PCL/CS_NCs , F) $2,06 \times 10^{11}$ NPs/mL PCL/ATZ_NCs , G) $3,09 \times 10^{11}$ NPs/mL PCL/ATZ_NCs , H) $2,21 \times 10^{11}$ NPs/mL $PCL/ATZ/CS_NCs$, I) $3,32 \times 10^{11}$ NPs/mL $PCL/ATZ/CS_NCs$, J) 10^{11} NPs/mL $PCL/ATZ/CS_NCs$

PCL/ATZ_SPs e K e L) Massa das recuperação dos NCs e SPs magnéticos depois da lixiviação.

Por outro lado, os nanocarreadores magnéticos, com e sem revestimento de CS, contendo o herbicida atrazina, apresentam comportamento distinto. A atrazina é um herbicida que apresenta forte adsorção (ligação) às partículas do solo, principalmente à matéria orgânica e às argilas. Essa forte interação é um fator crucial para a sua persistência no ambiente, ou seja, por quanto tempo ela permanece no solo sem se degradar ou ser transportada. Ao reduzir a lixiviação, o potencial de contaminação das águas subterrâneas por atrazina também é mitigado (Correia et al., 2006; Campos et al., 2024). A persistência da atrazina no solo, apesar de reduzir a lixiviação, ainda é uma preocupação ambiental devido à sua taxa de degradação lenta e ao potencial de escorrência superficial (transporte pela superfície) para corpos d'água.

Como observado na Figura 5-A, houve lixiviação em ambas as formulações, com exceção das suprapartículas poliméricas magnéticas contendo atrazina. Essa lixiviação deve-se ao herbicida livre (não encapsulado), considerando que mais de 90% do herbicida estava encapsulado. A quitosana pode interagir com a atrazina (Campos *et al.*, 2024), o que explica um pequeno percentual de lixiviação.

Mesmo ocorrendo lixiviação dos nanocarreadores revestidos com CS, uma grande parte permaneceu no solo, permitindo sua recuperação com o uso do campo magnético (Figura 7). Em termos de comparação, observou-se uma lixiviação aproximada de 40% (Figura 7-L). Notou-se ainda que, enquanto a Figura 7-K apresenta uma maior concentração de nanocarreadores na parte inicial da coluna, na Figura 7-L a concentração maior encontra-se na parte média da coluna.

3.3. Efeitos da germinação de sementes de painço em diferentes porções do solo

O íon de ferro foi quantificado em todas as frações da coluna de solo (início, meio e final), apresentando diferentes concentrações nessas frações, com o intuito de investigar o efeito na germinação de *Panicum miliaceum* (painço), um cereal rico em nutrientes, presentes em dietas humanas e animais (Mohan *et al.*, 2023).

O mesmo ensaio foi realizado em colunas de solo com diferentes concentrações de atrazina, analisando-se o acúmulo da germinação, que apresentou grande diferença entre os tipos de tratamento: as amostras foram analisadas com e sem encapsulamento da atrazina, com e sem revestimento de quitosana, e também em relação às suprapartículas que continham atrazina em sua composição.

Na Figura 8-A, pode-se observar que praticamente todas as sementes germinaram nos primeiros dias, com exceção da parte inicial, na qual as $PCLFe_3O_4@OA_CS_NCs$ levaram mais tempo para germinar. Já na Figura 8-B, nota-se que, para todos os tratamentos, houve um processo de germinação mais lento em comparação ao controle. Isso pode ser atribuído à presença de atrazina retida no solo, uma vez que este herbicida pode inibir a germinação de sementes e o crescimento do embrião vegetal. A germinação do painço é mais sensível à atrazina do que a de trigo, nabo, cenoura, milho e mostarda, sendo que, em baixas concentrações, a atrazina pode não impedir a germinação, mas reduzir significativamente a altura da planta (Pereira *et al.*, 2014).

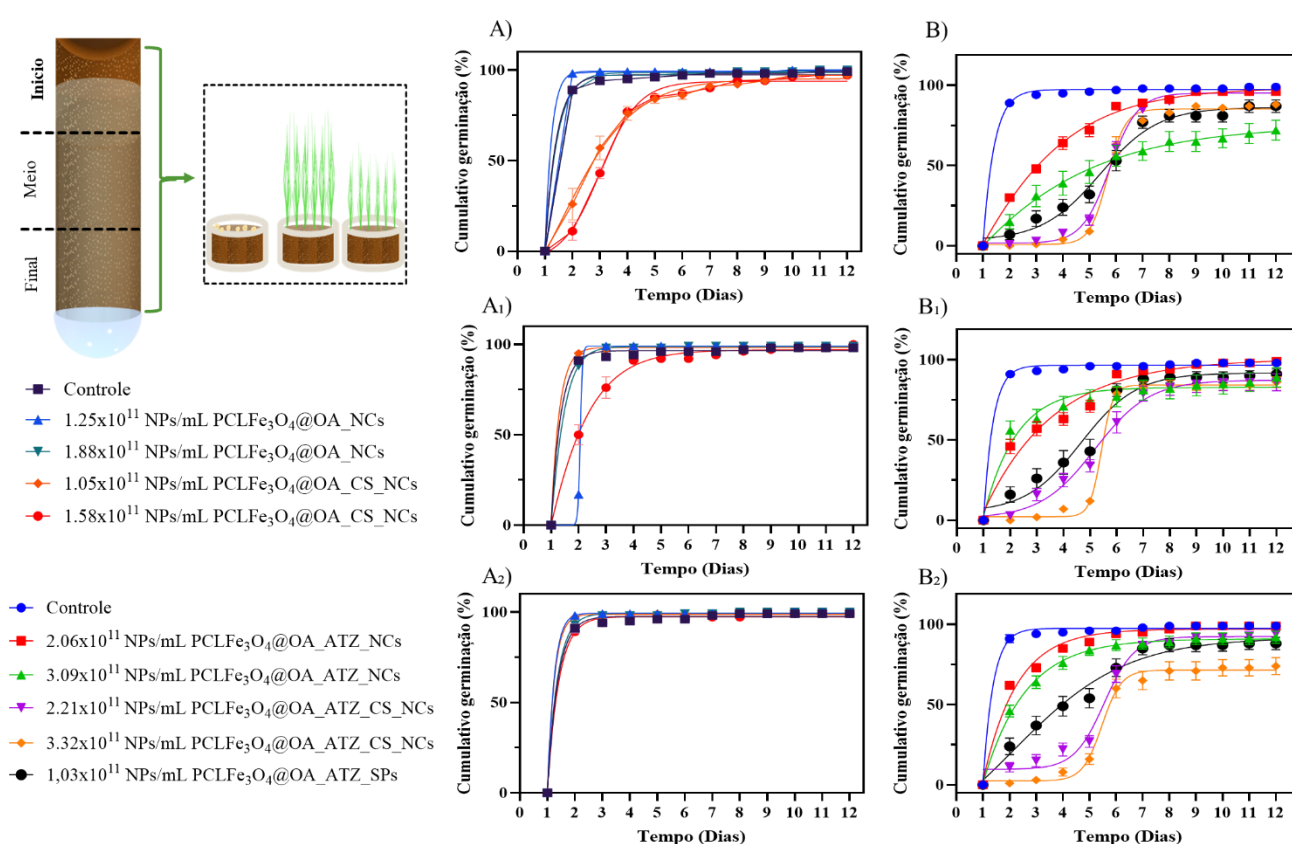


Figura 8: Cumulativo de germinação (%) $PCLFe_3O_4@OA_NCs$ e $PCLFe_3O_4@OA_CS_NCs$: A) Inicial, A₁) Meio e A₂) Final; Cumulativo de germinação (%) $PCLFe_3O_4@OA_ATZ_NCs$ e $PCLFe_3O_4@OA_ATZ_CS_NCs$: B) Inicial, B₁) Meio e B₂) Final.

O efeito dos tratamentos sobre os parâmetros dos embriões vegetais (comprimento do caule e da raiz) foi analisado. As sementes de painço submetidas aos diferentes tratamentos estão representadas nas Figuras 9 e 10. Nelas, obteve-se o comprimento da parte aérea e da raiz do painço exposto ao solo tratado com $PCLFe_3O_4@OA_NCs$, contendo atrazina (ATZ) ou não encapsulada, com e sem revestimento de quitosana (CS).

Observou-se que o comprimento da parte aérea e da raiz do painço exposto ao solo tratado com $PCLFe_3O_4@OA_CS_NCs$ (Figuras 9-F, G) foi influenciado pela presença considerável de CS. Isso pode levar à agregação dos nanocarreadores, reduzindo a biodisponibilidade e a eficácia biológica. Embora a CS não seja explicitamente descrita como retardante da germinação do painço, essa redução pode ocorrer devido à combinação de altas concentrações e à toxicidade das nanopartículas de óxido de ferro não revestidas, sugerindo que excesso de material pode não ser benéfico para a germinação, resultando em desempenho inferior (Abdel-Aziz *et al.*, 2019).

Por outro lado, os $PCLFe_3O_4@OA_NCs$ sem revestimento de CS apresentaram melhor desempenho no crescimento dos embriões vegetais, sendo essa melhora evidente em todas as frações do solo tratado, com diferenças significativas em relação aos demais tratamentos, incluindo o controle e os $PCLFe_3O_4@OA_CS_NCs$.

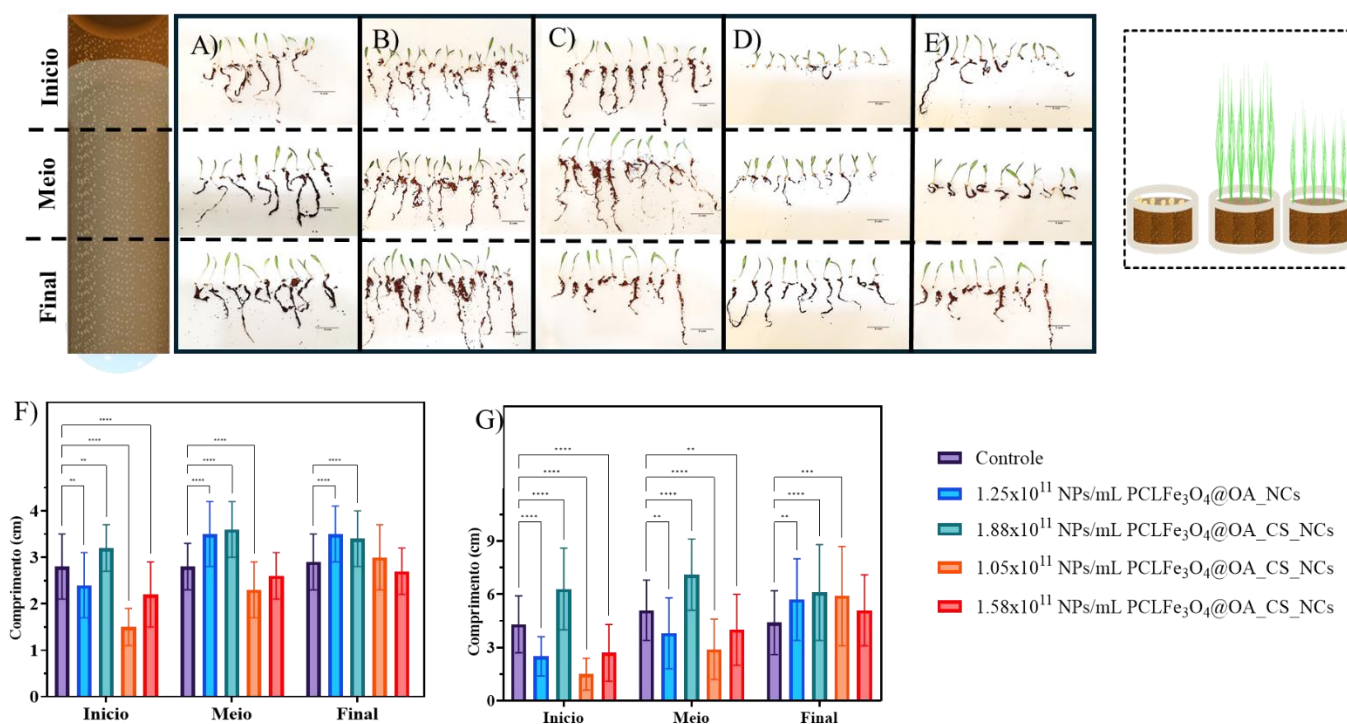


Figura 9: Germinação da semente painço: A) Controle B) $1,25 \times 10^{11}$ NPs/mL PCL_NCs , C) $1,88 \times 10^{11}$ NPs/mL PCL_NCs , D) $1,05 \times 10^{11}$ NPs/mL PCL/CS_NCs , E) $1,58 \times 10^{11}$ NPs/mL PCL/CS_NCs , F) Comprimento da parte aérea e, G) Comprimento da parte das raízes. Os asteriscos indicam o nível de significância estatística, com um asterisco (*) indicando um valor de $p \leq 0,05$, três asteriscos (***) indicando um valor de $p \leq 0,001$ e quatro asteriscos (****) indicando um valor de $p \leq 0,0001$ e "ns" revelando que não houve diferença significativa entre os tratamentos.

Na figura 10-G e H, observa-se que houve um diferencial no comportamento de comprimento do embrião vegetal para todos os tratamentos em comparação ao controle.

Isso pode ser interferência da ATZ. Tendo em vista que, os nanocarreadores poliméricos magnéticos contendo atrazina, demonstra uma toxicidade para os organismos não-alvo. Em comparação com a atrazina livre (Pereira *et al.* 2014). Porém o painço é altamente sensível à atrazina convencional, que reduz a germinação e o crescimento do embrião vegetal, afetando a sua atividade amilase e o metabolismo respiratório (Zhang *et al.* 2024). Para o painço, dificilmente se encontra estudos diretos fornecidos, a tendência geral com efeitos reduzidos em culturas não-alvo (milho, soja) que sugere uma via promissora para mitigar a fitotoxicidade conhecida da atrazina na germinação do painço.

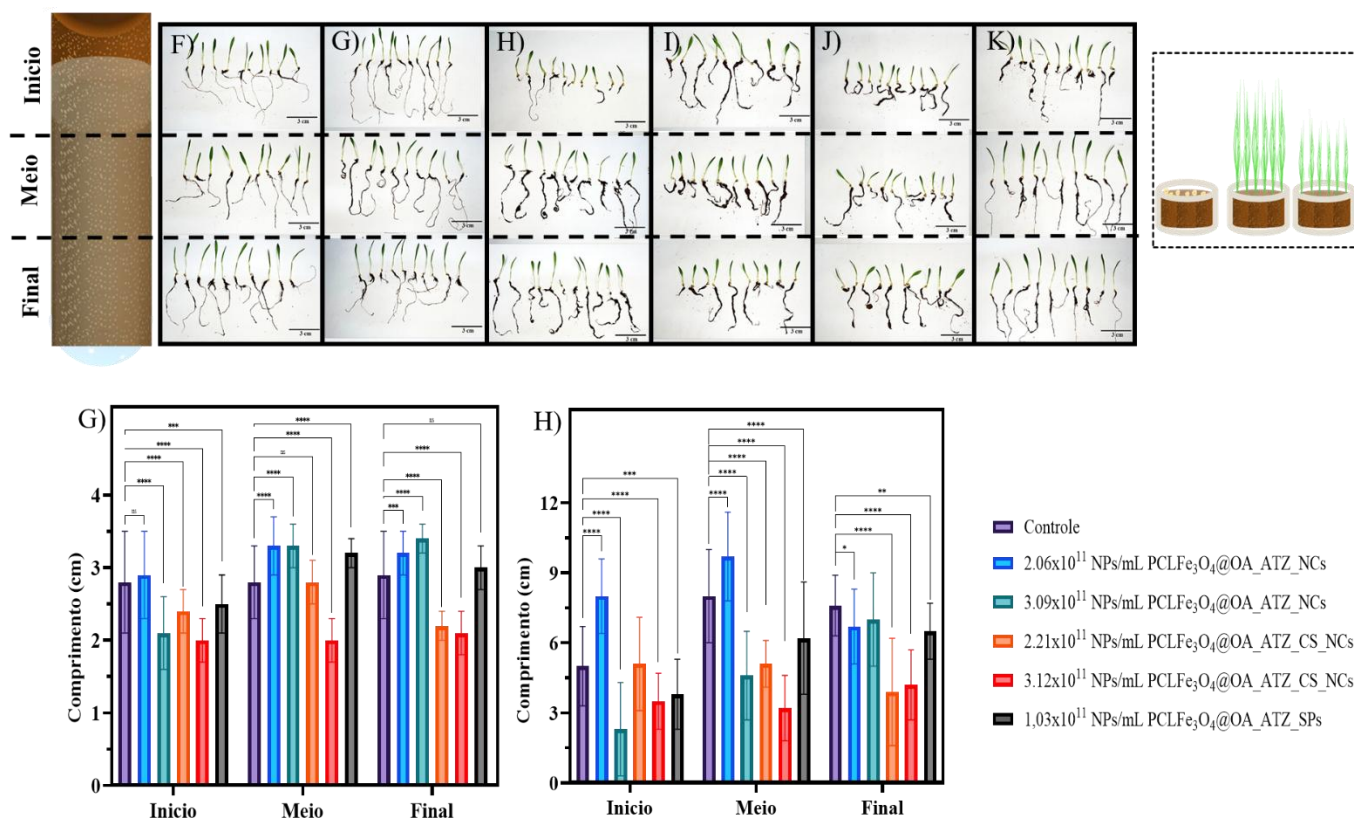


Figura 10: Germinação da semente painço: A) Controle, B) $2,06 \times 10^{11}$ NPs/mL PCL/ATZ_NC_s, C) $3,09 \times 10^{11}$ NPs/mL PCL/ATZ_NC_s, D) $2,21 \times 10^{11}$ NPs/mL PCL/ATZ_CS_NC_s, E) $3,32 \times 10^{11}$ NPs/mL PCL/ATZ_CS_NC_s, F) PCL/ATZ_SP_s, G) Comprimento da parte aérea e H) Comprimento da parte das raízes. Os asteriscos indicam o nível de significância estatística, com um asterisco (*) indicando um valor de $p \leq 0,05$, três asteriscos (***) indicando um valor de $p \leq 0,001$ e quatro asteriscos (****) indicando um valor de $p \leq 0,0001$ e "ns" revelando que não houve diferença significativa entre os tratamentos.

O índice de germinação (Figura 11-A) em todas as frações da coluna de solo foi de 99%, em comparação à germinação (Figura 11-B), que no controle ficou acima de

99%, mostrando uma diferença estatística para todos os tratamentos, com valor de $p < 0,0001$. Enquanto isso, o tratamento controle apresentou a maior taxa de germinação.

Ao analisar a fração inicial do solo, a porcentagem de germinação (%G) das sementes no solo tratado com $1,88 \times 10^{11}$ NPs/mL de *PCLFe₃O₄@OA_NCs* apresentou menor porcentagem de germinação do que o controle, assim como $3,32 \times 10^{11}$ NPs/mL de *PCLFe₃O₄@OA_ATZ_CS_NCs* na fração final.

A taxa de sobrevivência das sementes (Figura 11-C) foi maior para $1,25 \times 10^{11}$ NPs/mL de *PCLFe₃O₄@OA_NCs* em comparação ao controle. Na Figura 11-D, observa-se que o controle teve uma taxa de sobrevivência maior em comparação aos demais tratamentos nas diferentes frações do solo, sendo a menor taxa observada para $3,32 \times 10^{11}$ NPs/mL de *PCLFe₃O₄@OA_ATZ_CS_NCs*, seguida das suprapartículas com 60%, que se movem mais lentamente e se arranjam na estrutura do solo. Comparado ao controle, todas as camadas do solo apresentaram diferenças estatísticas básicas, com valor de $p < 0,001$.

Essa resposta pode estar relacionada ao fato de que os NCs e SPs liberam atrazina mais lentamente, levando a uma maior disponibilidade de ATZ nas frações do solo. Esses tratamentos se destacam quando analisada a taxa de sobrevivência das sementes de painço, mostrando efeito mais pronunciado para *PCLFe₃O₄@OA_NCs* em todas as camadas do solo, com taxa de sobrevivência de 95%, seguido do controle com 90%. *PCLFe₃O₄@OA_ATZ_NCs* apresentou taxa de sobrevivência de 95%, enquanto *PCLFe₃O₄@OA_ATZ_CS_NCs* teve 55%, seguido das SPs com 60%, que se movimentam mais lentamente e se distribuem na estrutura do solo.

A análise de clorofila permite identificar quais tratamentos tiveram maior eficiência em relação à taxa de fotossistema vegetal, considerando presença ou ausência de revestimento de CS e encapsulamento de ATZ, representados nos nanocarreadores poliméricos magnéticos e nas suprapartículas. Os resultados demonstraram relevância para cada tratamento em relação ao controle.

Sem ATZ, o índice de clorofila demonstrou aumento no sistema fotossintético vegetal, indicando efeito benéfico para a planta, com exceção de *PCLFe₃O₄@OA_CS_NCs* ($1,58 \times 10^{11}$ NPs/mL) na parte inicial, e de *PCLFe₃O₄@OA_CS_NCs* ($1,05 \times 10^{11}$ e $1,58 \times 10^{11}$ NPs/mL) na parte do meio (Figura 11-E).

Já com a adição de ATZ (Figura 11-F), praticamente todas as análises de clorofila demonstraram perda na eficiência do sistema fotossintético. A atrazina é um composto

algistático que inibe a atividade fotossintética ao interferir na transferência de elétrons durante a reação do fotossistema II (Bhat *et al.*, 2022), resultando em índice menor em comparação com os tratamentos sem encapsulamento de ATZ.

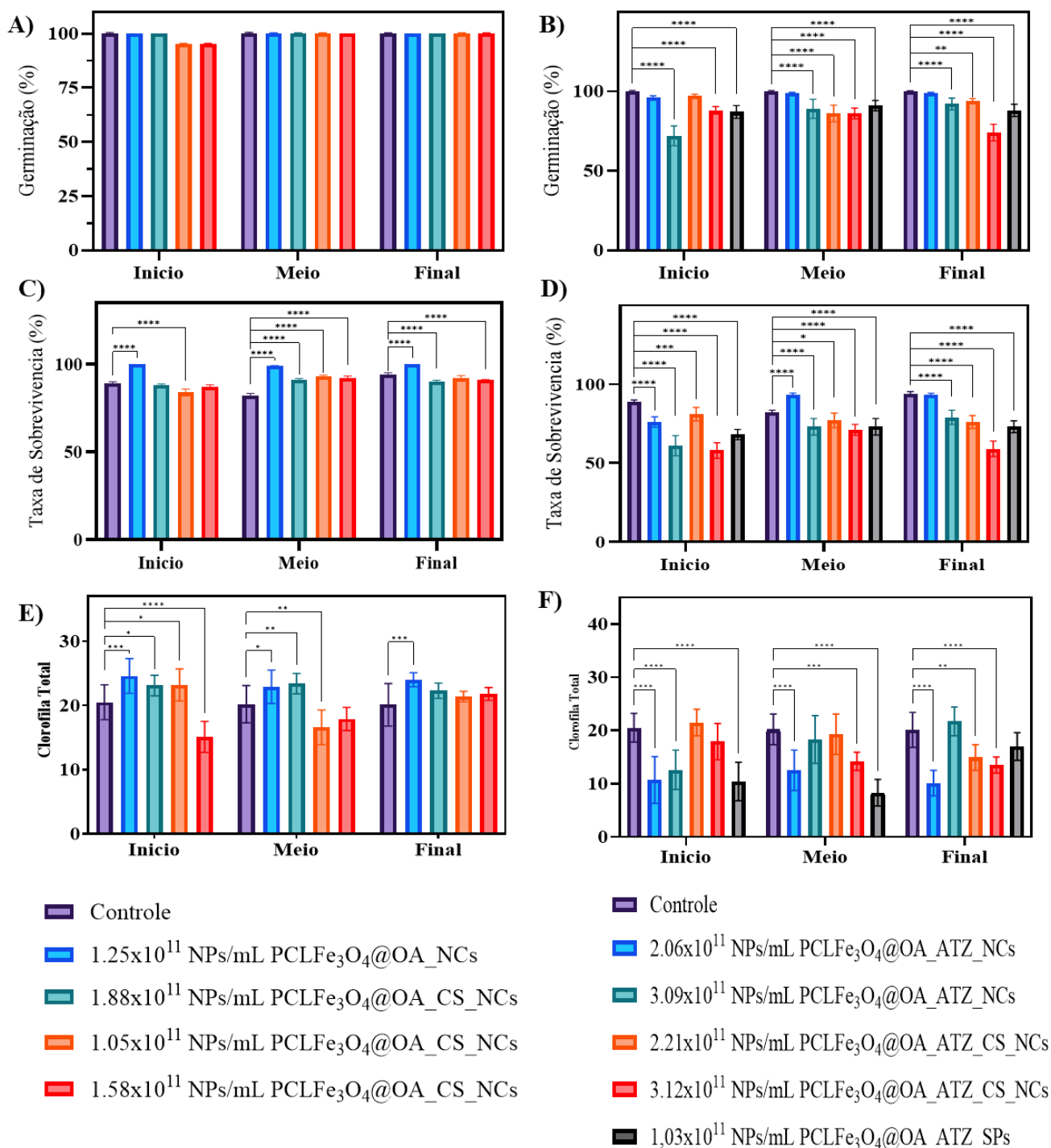


Figura 11: Efeito do painço para todas as frações do solo tratadas com água (controle), $PCLFe_3O_4@OA_NCs$, $PCLFe_3O_4@OA_CS_NCs$, $PCLFe_3O_4@OA_ATZ_NCs$, $PCLFe_3O_4@OA_ATZ_CS_NCs$ e $PCLFe_3O_4@OA_ATZ_SPs$: A e B) Germinação (%), C e D) Taxa de Sobrevivência (%), E e F) Índice de Clorofila Total. Os asteriscos indicam o nível de significância estatística, com um asterisco (*) indicando um valor de $p \leq 0,05$,

três asteriscos (***) indicando um valor de $p \leq 0,001$ e quatro asteriscos (****) indicando um valor de $p \leq 0,0001$ e "ns" revelando que não houve diferença significativa entre os tratamentos.

3.4. Caracterização do solo após a lixiviação e germinação do Painço

Após a lixiviação e a germinação, esses solos foram analisados para quantificar as alterações ocorridas durante todo o experimento. Ao final do experimento foram avaliados micro e macronutrientes dos solos. No qual se observou, que houve uma mudança bem significativa para alguns elementos presentes no solo, como a Matéria Orgânica (M.O.), Íons de Ferro (Fe), Alumínio (Al). Que reduziu a quantidade de M.O. em todas as frações do solo, para os *PCLFe₃O₄@OA_NC*. Seguido do controle. O *PCLFe₃O₄@OA_CS_NC* praticamente se manteve (Figura 12-A). Na Figura 12-B também houve uma redução dos íons de ferro *PCLFe₃O₄@OA_NC*, devido a sua carga superficial negativa que em contato com o solo tem uma lixiviação e como consequência carrega os íons de ferro já existente no solo, o *PCLFe₃O₄@OA_CS_NC* com a carga positiva tem uma interação maior com o solo e assim evita a lixiviação dos íons de ferro. Já com o encapsulamento de atrazina, houve basicamente uma alteração na mobilidade. O Material Orgânico (Figura 12-A₁) basicamente reduziu para todos tratamentos com exceção do $1,05 \times 10^{11}$ NPs/mL *PCLFe₃O₄@OA_CS_NC*. Já na Figura B₁, a atrazina livre (não encapsulada) fez com que houvesse lixiviação nos ensaios contendo os nanocarreadores poliméricos magnéticos com isso reduzindo os íons de ferro, as suprapartículas mesmo contendo atrazina não houve um grande percentual de liberação de íon de ferro. O alumínio pode ser um dos principais fatores responsáveis pela baixa performance de plantas economicamente importantes em solos ácidos. Das espécies de alumínio, a forma Al^{3+} é comprovadamente tóxica e o sintoma inicial, e mais nocivo de sua toxicidade, é a inibição do crescimento da raiz (12-C, C₁) (Echart *et al.* 2001; Ofoe *et al.* 2023).

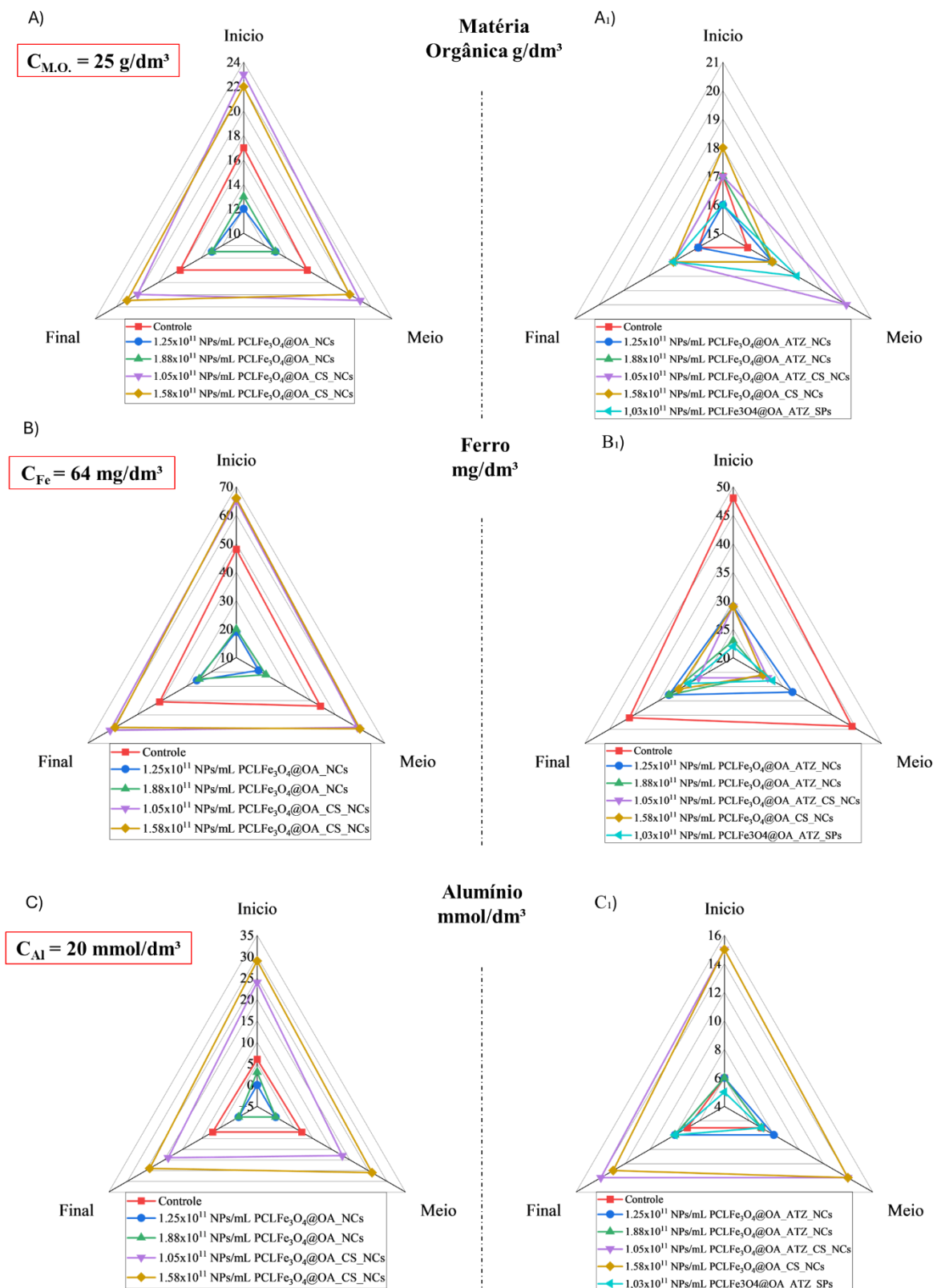


Figura12: Análise do solo para todas as frações do solo tratadas com água (controle), $PCLFe_3O_4@OA_NCs$, $PCLFe_3O_4@OA_CS_NCs$, $PCLFe_3O_4@OA_ATZ_NCs$, $PCLFe_3O_4@OA_ATZ_CS_NCs$ e $PCLFe_3O_4@OA_ATZ_SPs$: A, A₁) Matéria Orgânica, B, B₁) Íon de Ferro, C, C₁) Alumínio

4. Conclusão

Os nanocarreadores, têm mostrado resultados promissores na última década, com o potencial de aumentar a eficácia de defensivos agrícolas e reduzir sua toxicidade. O desenvolvimento de quatro tipos de nanocarreadores poliméricos magnéticos foram desenvolvidos para aprimorar a aplicação de herbicidas. Dois desses nanocarreadores foram carregados com o herbicida atrazina, e outros dois foram produzidos sem ele. A superfície desses nanocarreadores foi modificada para ter cargas superficiais distintas: dois tinham carga negativa, enquanto os outros dois foram revestidos com quitosana, adquirindo carga positiva. Além disso, também foram desenvolvidas suprapartículas magnéticas com o mesmo herbicida. Uma das descobertas mais importantes do estudo foi a alta eficiência de encapsulamento dos nanocarreadores que continham atrazina, atingindo mais de 90%. Esse resultado demonstra uma forte interação entre o herbicida e o sistema de liberação, o que é crucial para garantir a entrega controlada e eficaz do composto. Os nanocarreadores foram caracterizados para avaliar seu tamanho, PDI e potencial zeta. Os resultados foram os seguintes: Nanocarreadores com carga negativa (sem quitosana): Tamanho: $648,7 \pm 15,4$ nm (sem atrazina) e $659,6 \pm 7,4$ nm (com atrazina) PDI: $0,288 \pm 0,018$ e $0,251 \pm 0,026$, Potencial Zeta: $-19,2 \pm 0,7$ mV e $-21,9 \pm 0,6$ mV. Nanocarreadores com carga positiva (com quitosana): Tamanho: $592,2 \pm 20,5$ nm (sem atrazina) e $650,0 \pm 39,6$ nm (com atrazina), PDI: $0,292 \pm 0,025$ e $0,260 \pm 0,027$, Potencial Zeta: $+12,1 \pm 0,4$ mV e $+13 \pm 1,0$ mV. A capacidade de controlar a carga dos nanocarreadores se mostrou fundamental para sua interação com o solo e para a possibilidade de recuperação das partículas. O estudo de lixiviação mostrou que a carga dos nanocarreadores influencia diretamente a sua mobilidade no solo. Os nanocarreadores de carga negativa apresentaram maior facilidade de lixiviação em comparação com os de carga positiva, indicando que a carga superficial é um fator decisivo na retenção das partículas pelo solo. Quando a atrazina encapsulada foi adicionada, a lixiviação ocorreu mais rapidamente nos sistemas de carga negativa. Curiosamente, a lixiviação foi mínima nos nanocarreadores de carga positiva que continham atrazina. A análise de recuperação do solo confirmou que os nanocarreadores de carga negativa não foram recuperados, sugerindo uma lixiviação completa, enquanto os de carga positiva foram retidos. Em contraste, as suprapartículas magnéticas de carga negativa não lixiviaram, mas houve liberação do herbicida atrazina no solo, conforme análise por HPLC. Esse resultado sugere que, embora a suprapartícula em si não tenha se movido, o herbicida foi liberado

e lixiviou. Os ensaios em sementes de painço revelaram que, mesmo após a lixiviação dos nanocarreadores, a presença de atrazina levou a um atraso na germinação e a uma redução na fotossíntese das plantas, confirmando que o herbicida teve seu efeito mesmo em baixas concentrações. Além disso, análises posteriores mostraram mudanças significativas nos níveis de macro e micronutrientes do solo, indicando um impacto mais amplo da aplicação dos nanocarreadores na composição do ambiente.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP (processos n^o 2022/03219-2, 2025/02896-9/2023/00541-3 e 2023/17369-9), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq (processo n^o 310846/2022-6) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES (Código de Financiamento 001). Agradecemos também ao Laboratório e Microscopia de Ilha Solteira (LaMIS) pelas análises de microscopia.

CAPÍTULO III

CONCLUSÕES FINAIS E IMPACTO E RELEVÂNCIA CIENTÍFICO-SOCIAL

1. Conclusões Finais

Os sistemas de liberação controlada de agroquímicos vem representam um avanço significativo para a agricultura, já os permitem que os insumos sejam liberados de forma mais eficiente, quanto na aplicação e na quantidade ideais (Vejan *et al.*, 2021; Ravindran *et al.*, 2025). Com isso, minimiza perdas, reduz a frequência de aplicação e, consequentemente, diminui os custos e o impacto ambiental (Yadav *et al.*, 2023). Nos últimos anos, a pesquisa está cada vez mais se concentrado no desenvolvimento de nanocarreadores inteligentes, que podem responder a estímulos específicos do ambiente, como mudanças de pH, temperatura ou umidade, para liberar o agroquímico encapsulado (Camara *et al.*, 2019; Rezaei *et al.*, 2022). Tendo um grande desafio na aplicação desses nanocarreadores em larga escala na agricultura, se faz necessário a utilização de materiais renováveis e de baixo custo para a sua fabricação (Yaqoob *et al.*, 2020). Os materiais poliméricos está se destacado nesse campo, e a poli-ε-caprolactona (PCL) é um exemplo promissor (Ntrivala *et al.*, 2025). Pois o PCL é um poliéster biodegradável e biocompatível, que oferece propriedades adequadas para a encapsulação de agroquímicos. E por outro lado a sua degradação no solo é um ponto positivo, pois não deixa resíduos permanentes (França *et al.*, 2028). No entanto, o uso de PCL, como de outros polímeros de fontes não renováveis ainda são comuns. Tendo em vista uma busca por alternativas que utilizem materiais de origem biológica, como polissacarídeos (amido, celulose) ou proteínas, que está sendo uma das principais fontes de pesquisa. Assim com a combinação desses materiais renováveis com polímeros sintéticos, pode ser uma estratégia eficiente para alcançar o equilíbrio entre desempenho e sustentabilidade (Samir *et al.*, 2022; Donkor *et al.*, 2023).

A presente Tese, como já descrito nos capítulos anteriores, mostra o desenvolvimento de um sistema de liberação para o herbicida atrazina. O herbicida atrazina é amplamente utilizado na agricultura. Seu principal mecanismo de ação é inibir a fotossíntese em plantas daninhas de folhas largas e algumas gramíneas, sendo especialmente eficaz em culturas como milho, cana-de-açúcar e sorgo (Wang *et al.*, 2018). Seu uso varia significativamente, através da regulamentação ao redor do mundo, pois reflete as preocupações sobre seus impactos ambientais e na saúde humana (Wu *et al.*, 2023). Tendo eu uso comercializado nos Estados Unidos e no Brasil, já a União Europeia a atrazina está banida desde 2004, devido a sua persistência no meio ambiente e a contaminação de águas subterrâneas (Sass et al, 2006). A herbicida atrazina é

persistente em sua capacidade de se acumular no meio ambiente, tem uma meia-vida relativamente longa no solo, significativamente ela pode permanecer por meses no solo, e com fácil lixiviação em corpos d'águas (Jablonowski *et al.*, 2009). Uma das soluções foi através de nanocarreadores, neste caso o nanocarreadores poliméricos, encapsulando o herbicida atrazina e fazendo uma redução das doses, diminuindo a lixiviação, protegendo o bioativo e uma liberação inteligente através de estímulos específicos (pH do solo ou presença de enzimas) (Ding *et al.*, 2023; George *et al.*, 2025).

Considerando o potencial dos nanopesticidas em aumentar a eficácia e reduzir a toxicidade agrícola, foram sintetizados quatro tipos de nanocarreadores poliméricos magnéticos. O ato incluiu sistemas com e sem atrazina, subdivididos em superfícies de carga negativa ou positiva (revestidas com quitosana). Além da suprapartículas magnéticos com herbicidas atrazina. Ambos nanocarreadores contendo herbicida atrazina, tem uma alta eficiência de encapsulamento, maior de 90%, demonstrando uma boa interação do herbicida com o sistema carreador. Os nanocarreadores sem quitosana ($PCL_Fe_3O_4@OA$ e $PCL/ATZ_Fe_3O_4@OA$) apresentaram uma distribuição de tamanhos de $648,7 \pm 15,4$ nm e $659,6 \pm 7,4$ nm, com PdI de $0,288 \pm 0,018$ e $0,251 \pm 0,026$, potencial zeta de $-19,2 \pm 0,7$ mV e $-21,9 \pm 0,6$ mV. Já os nanocarreadores com quitosana ($PCL_Fe_3O_4@OA$ e $PCL/ATZ_Fe_3O_4@OA$) apresentaram uma distribuição de tamanhos de $592,2 \pm 20,5$ nm e $650,0 \pm 39,6$ nm, PdI de $0,292 \pm 0,025$ e $0,260 \pm 0,027$, potencial zeta de $+12,1 \pm 0,4$ mV e $+13 \pm 1,0$ mV. Os nanocarreadores mostrou-se bem satisfatórios com sua interação ao solo, e assim sendo possível recupera-los.

No sistema de lixiviação, observou que os nanocarreadores com carga negativa, lixivia com uma maior facilidade, comparada com a carga positiva, sem a adição do herbicida atrazina. Já com o herbicida atrazina encapsulada modifica a estrutura, fazendo com que a lixiviação ocorresse mais rápido (Bhatti *et al.*, 2022). Mesmo considerando a fração de herbicida não encapsulada, observou-se uma redução significativa na lixiviação do sistema. Isso se deve à interação do nanocarreador de carga positiva com o solo, que promove maior retenção da atrazina. Nas análises de recuperação dos solos, nota-se que não temos a presença dos nanocarreadores com a carga negativa, indicando que houve a lixiviação por completo. No qual com a carga positiva houve a recuperação dos nanocarreadores. E contra partida obteve testes com suprapartículas que também tem a carga negativa, e não houve a lixiviação, mais houve liberação do herbicida atrazina, analisado no HPLC. Os testes em sementes de painço revelaram um resultado interessante: mesmo com a lixiviação dos nanocarreadores, aqueles que continham o

herbicida atrazina levaram mais tempo para germinar e apresentaram um baixo desempenho no seu sistema de fotossíntese (Calvo et al., 2025). As análises do solo, por sua vez, demonstraram mudanças significativas nas concentrações de macro e micronutrientes.

Para conciliar a necessidade de aumentar a produtividade agrícola com a de diminuir os impactos ambientais, a nanotecnologia tem se tornado uma ferramenta essencial nos últimos anos. Sua relevância reside, por exemplo, na capacidade de permitir a liberação controlada dos nanocompostos bioativos. Os polímeros, está se destacando como um material promissor na construção de nanocarreadores sustentáveis, para fabricar nanocápsulas para o transporte do herbicida atrazina, com aplicações em experimentos com plantas-alvo e não-alvo. Nossos resultados demonstram a eficácia da formulação no processo da mobilidade da lixiviação, além de fornecer informações as suas interações com o solo e com a água, além do comportamento de germinação. Acreditamos que este trabalho pode servir de base para as pesquisas futuras, reduzindo o uso de herbicidas na agricultura, e com uma ampla visão no aprimoramento da sustentabilidade.

2. Impacto e relevância científico-social

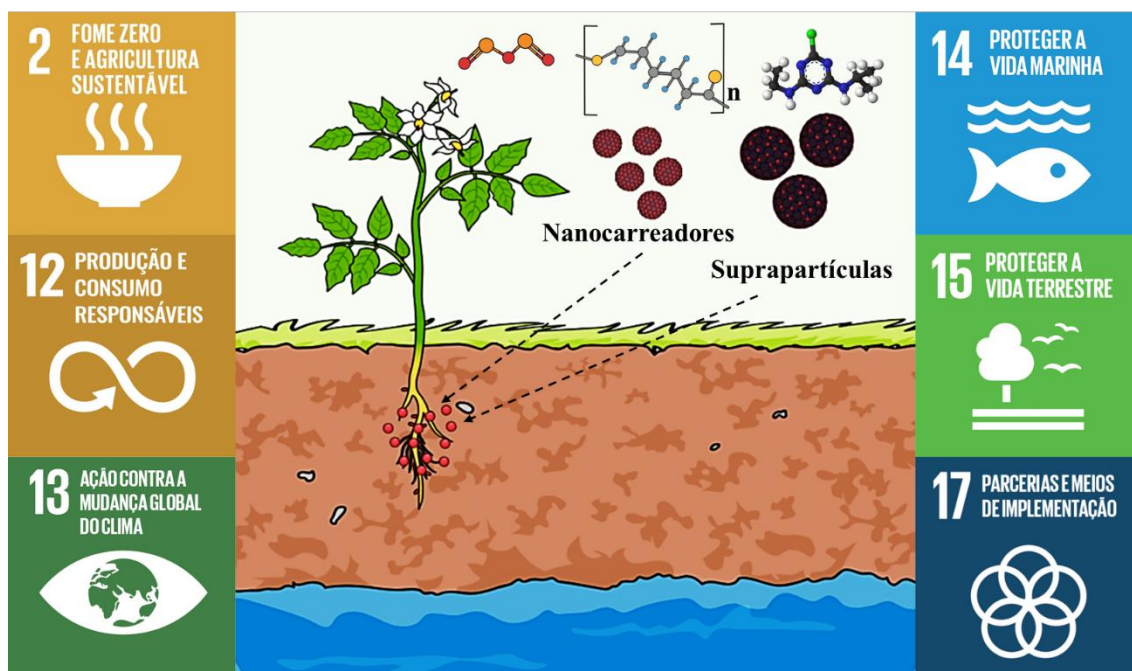


Figura 1. Esquema de ciclo sustentável dos nanocarreadores e suprapartículas poliméricas magnéticas e metas da ODS: números 02, 12, 13, 14, 15 e 17.

Nosso estudo técnico-científico contribui para o avanço da agricultura moderna ao desenvolver novos sistemas nanoparticulados e suprapartículas para a liberação de bioativos. Os impactos científicos, sociais e ambientais desta pesquisa estão diretamente alinhados aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), reforçando nosso compromisso com as metas estabelecidas pela (Figura 2) (ONU) (Cf, 2015). O ODS 2, "Fome Zero e Agricultura Sustentável", tem como objetivo em acabar com a fome e todas as formas de má nutrição até 2030, promovendo a segurança alimentar e o acesso a alimentos nutritivos para todos. Promovendo uma agricultura sustentável, com apoio aos pequenos produtores com insumos e garantindo a produtividade e a resiliência dos sistemas alimentares. ODS 12, Consumo e Produção Responsáveis", tem como meta assegurar padrões de produção e de consumo sustentáveis, visando a diminuição da pegada ecológica através do uso mais eficiente dos recursos naturais e da redução da geração de resíduos, promovendo um crescimento econômico e social sustentável para o bem-estar de todos. ODS 13, Ação Contra a Mudança Global do Clima, estabelece a enfrentar as alterações climáticas causadas pelo homem e seus impactos. ODS 14, "Vida na Água e Proteger a Vidas Marítimas", conservar e promover o uso sustentável dos oceanos, dos mares, dos recursos marinhos e águas subterrâneas, para o desenvolvimento sustentável. As principais metas incluem a redução da poluição aquática, e evitar ao

máximo a contaminação das águas. ODS 15, Proteger a Vida Terrestre", proteger, restaurar e promover o uso sustentável dos ecossistemas terrestres. Com metas que incluem a gestão sustentável das florestas, o combate à desertificação, a detenção e reversão da degradação da terra e a interrupção da perda de biodiversidade. ODS 17, "Parcerias e Meios de Implementação", foca em fortalecer a colaboração global para atingir os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), promovendo a mobilização de recursos financeiros e tecnológicos, a cooperação internacional e a criação de parcerias entre governos, setor privado e sociedade civil. E este trabalho pode servir como exemplo para futuros pesquisadores, dando estímulos e exploração de novos nanocarreadores, com uma liberação controlada para diferentes contextos agrícolas. Além de contribuir para minimizar os impactos ambientais e dos seres vivos, aumentando a produção agrícola.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA RELACIONADA AO PROJETO

Artigos completos publicados em periódicos

De Lima, P. H. C.; Shiroma Buri, M. C.; Mendonça, R. S.; Favara, G. M.; Biscalchim, É. R.; Forini, M. M. L. H.; Cavalcante, L. A. F.; Grillo, R.. (2025). Sustainable Lignin Nanoparticles for Herbicide Delivery Systems: Preparation, Characterization, and Effects on Target and Nontarget Plants. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, v. -, p. -, 2025. DOI: 10.1021/acssuschemeng.5c05651

Antunes, D. R.; Forini, M. M. L. H.; Biscalchim, É. R.; Lima, P. H. C.; Cavalcante, L. A. F.; Teixeira Filho, M. C. M.; Tripathi, D. K.; Caballero, J. P.; Grillo, R. (2024). Polysaccharide-based sustainable hydrogel spheres for controlled release of agricultural inputs. International Journal of Biological Macromolecules, 2024. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2024.135202

Antunes, D. R., Forini, M. M., Coqueiro, Y. A., Pontes, M. S., Lima, P. H., Cavalcante, L. A. F., & Grillo, R. (2024). Effect of hyaluronic acid-stabilized silver nanoparticles on lettuce (*Lactuca sativa* L.) seed germination. Chemosphere, 364, 143080. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2024.143080

Forini, M. M. L., Antunes, D. R., Cavalcante, L. A. F., Pontes, M. S., Biscalchim, E., Sanches, A. O., Santiago, E. F., Fraceto, L., Grillo, R. (2020). Fabrication and characterization of a novel herbicide delivery system with magnetic collectability and its phytotoxic effect on photosystem II of aquatic macrophyte. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020. DOI: 10.1021/acs.jafc.0c03645

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abdel-Aziz, H. (2019). Effect of Priming with Chitosan Nanoparticles on Germination, Seedling Growth and Antioxidant Enzymes of Broad Beans. *Catrina: The International Journal of Environmental Sciences*. 18. 81-86. DOI: 10.21608/cat.2019.28609.

Abiri, R., Rizan, N., Balasundram, S. K., Shahbazi, A. B., Abdul-Hamid, A. (2023). Application of digital technologies for ensuring agricultural productivity. *Heliyon*. Volume 9, Issue 12. 2023. e22601. ISSN 2405-8440. DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e22601.

Abishagu, A., Kannan, P., Sivakumar, U., Manikanda Boopathi, N., & Senthilkumar, M. (2024). Metal nanoparticles and their toxicity impacts on microorganisms. *Biologia*, 79(9), 2843-2862. DOI: 10.1007/s11756-024-01760-z

Afzal, S., Singh, N. K., Lal, A. F., Sohrab, S., Singh, N., Gupta, P. S., Mishra, S. K., Adeel, M., Faizan, M. (2024). Nanostructure and plant uptake: Assessing the ecological footprint and root-to-leaf dynamics, *Plant Nano Biology*, Volume 10, 2024, 100122. ISSN 2773-1111. DOI: 10.1016/j.plana.2024.100122.

Ahmad, F., Ahmad, F. A., Alsayegh, A. A., Zeyaulah, M., AlShahrani, A. M., Muzammil, K., Saati, A. A., Wahab, S., Elbendary, E. Y., Kambal, N., Abdelrahman, M. H., Hussain, S. (2024). Pesticides impacts on human health and the environment with their mechanisms of action and possible countermeasures. *Heliyon*. Volume 10, Issue 7. 2024. e29128. ISSN 2405-8440. DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e29128.

Ahmad, Z., Niyazi, S., Firdoos, A., Wang, C., Manzoor, M. A., Ramakrishnan, M., Upadhyay, A., Ding, Y. (2024). Enhancing plant resilience: Nanotech solutions for sustainable agriculture. *Heliyon*. Volume 10, Issue 23, 2024. e40735. ISSN 2405-8440. DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e40735.

Ahmadi, S. Z., Zahedi, B., Ghorbanpour, M., & Mumivand, H. (2024). Comparative morpho-physiological and biochemical responses of *Capsicum annuum* L. plants to multi-walled carbon nanotubes, fullerene C60 and graphene nanoplatelets exposure under water deficit stress. *BMC Plant Biology*, 24(1), 116. DOI: 10.1186/s12870-024-04798-y

Aktar, M.W., Sengupta, D., Chowdhury, A. (2009). Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards. *Interdiscip Toxicol*. 2009. PMID: 21217838; PMCID: PMC2984095. DOI: 10.2478/v10102-009-0001-7

Ale, A., Andrade, V. S., Gutierrez, M. F., Ayeche, A., Monserrat, J. M., Desimone, M. F., Cazenave, J. (2024). Metal-based nanomaterials in aquatic environments: What do we know so far about their ecotoxicity? *Aquatic Toxicology*. Volume 275. 2024. 107069, ISSN 0166-445X. DOI: 10.1016/j.aquatox.2024.107069

Ali, Q., Zia, M. A., Kamran, M., Shabaan, M., Zulfiqar, U., Ahmad, M., Iqbal, R., Maqsood, M. F. (2023). Nanoremediation for heavy metal contamination: A review. *Hybrid Advances*, Volume 4, 2023, 100091, ISSN 2773-207X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2023.100091>.

Alizadeh, M., Qarachal, J. F., & Sheidaee, E. (2025). Understanding the ecological impacts of nanoparticles: risks, monitoring, and mitigation strategies. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 10(1), 6. DOI: 10.1007/s41204-024-00403-7

Alkhaza'leh, H., Rahbeh, M., Hamadneh, I., AL-Mashakbeh, H., Albalawna, Z. (2025). Nanoparticles in Soil Reclamation: A Review of Their Role in Reducing Soil Compaction. *Air, Soil and Water Research*. 2025;18. DOI: 10.1177/11786221241311725.

Alkilany, A.M., Murphy, C. J. (2010). Toxicity and cellular uptake of gold nanoparticles: what we have learned so far. *J Nanopart*. 2313-2333. PMID: 21170131; PMCID: PMC2988217. DOI: 10.1007/s11051-010-9911-8

Asadishad, B., Chahal, S., Akbari, A., Cianciarelli, V., Azodi, M., Ghoshal, S., Tufenkji, N. (2018). Amendment of Agricultural Soil with Metal Nanoparticles: Effects on Soil Enzyme Activity and Microbial Community Composition. *Environmental Science & Technology*. 2018. 52 (4), 1908-1918. DOI: 10.1021/acs.est.7b05389.

Atanda, S. A., Shaibu, R. O., Agunbiade, F. O. (2025). Nanoparticles in agriculture: balancing food security and environmental sustainability. *Discov Agric* 3, 26 (2025). DOI: 10.1007/s44279-025-00159-x

Ayala, V., Herrera, A.P., Latorre-Esteves, M. (2013). Effect of surface charge on colloidal stability and in vitro absorption of iron oxide nanoparticles coated with carboxymethyl dextran. *J Nanopart Res* 15, 1874. 2013. DOI: 10.1007/s11051-013-1874-0

Baalousha, M. (2009). Aggregation and disaggregation of iron oxide nanoparticles: Influence of particle concentration, pH and natural organic matter. *Science of The Total Environment*, Volume 407, Issue 6, 2009, Pages 2093-2101, ISSN 0048-9697. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.11.022>

Babaei, M., Tayemeh, M. B., Jo, M. S., Yu, I. J., & Johari, S. A. (2022). Trophic transfer and toxicity of silver nanoparticles along a phytoplankton-zooplankton-fish food chain. *Science of the Total Environment*, 842, 156807. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.156807

Balkhair, K. S., Ashraf, M. A. (2016). Field accumulation risks of heavy metals in soil and vegetable crop irrigated with sewage water in western region of Saudi Arabia, *Saudi Journal of Biological Sciences*, Volume 23, Issue 1, Supplement, 2016, Pages S32-S44, ISSN 1319-562X. DOI: 10.1016/j.sjbs.2015.09.023.

Baragaño, D., Gallego, J. L. R., Menéndez-Aguado, J. M., Marina, M. A., Sierra, C. (2021). As sorption onto Fe-based nanoparticles and recovery from soils by means of wet high intensity magnetic separation. *Chemical Engineering Journal* Volume 408. 2021. 127325, ISSN 1385-8947 DOI: 10.1016/j.cej.2020.127325.

Baranwal, J., Barse, B., Fais, A., Delogu, G. L., Kumar, A. (2022). Biopolymer: A Sustainable Material for Food and Medical Applications. *Polymers (Basel)*. 2022 Feb 28;14(5):983. DOI: 10.3390/polym14050983

Barbosa, F. R. G. M., Duarte, V. N., Staduto, J. A. R. Kreter, A. C. (2023). Land-Use Dynamics for Agricultural and Livestock in Central-West Brazil and its Reflects on the Agricultural Frontier Expansion. *Cleaner and Circular Bioeconomy*. Volume 4. 2023. 100033. ISSN 2772-8013. DOI: 10.1016/j.clcb.2022.100033

Bezerra, E. B., França, D. C. de, Morais, D. D. de S, Ferreira, E. S. B., Araújo, E. M., Wellen, R. M. R. (2017). Rheological behavior of Bio-PE and PCL in the presence of PEGAA and PEGMA. *Matéria (Rio J)* [Internet]. 2017;22(1):e11798. Available from: DOI: 10.1590/S1517-707620170001.0130.

Bhatt, P., Engel, B.A., Reuhs, M., Simsek, H. (2023). Cyanophage technology in removal of cyanobacteria mediated harmful algal blooms: a novel and eco-friendly method. *Chemosphere* 315, 137769. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.137769.

Bhatti, P., Duhan, A., Monika, P. A., Beniwal, R. K., Kumawat, P., Yadav, D. B. (2022). Ultimate fate and possible ecological risks associated with atrazine and its principal metabolites (DIA and DEA) in soil and water environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Volume 248. 2022. 114299, ISSN 0147-6513. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2022.114299.

Bley, H., Gianello, C., Santos, L. da S., Selau, L. P. R. (2017). Nutrient Release, Plant Nutrition, and Potassium Leaching from Polymer-Coated Fertilizer. *Revista Brasileira De Ciência Do Solo*, 41. DOI: 10.1590/18069657rbcs20160142

Boopalan, M., Ganesh, C. R., & Arumugam, S. (2024). Introduction to the carbon-based nanomaterials and its unique electrochemical and physicochemical properties. Carbon-Based Nanomaterials in Biosystems: Biophysical Interface at Lower Dimensions. DOI: 10.1016/B978-0-443-15508-6.00004-XObtenha direitos e conteúdo

Borymski, S., Markowicz, A., Nowak, A., Matus, K., Dulski, M., Sułowicz, S. (2023). Copper-oxide nanoparticles exert persistent changes in the structural and functional microbial diversity: A 60-day mesocosm study of zinc-oxide and copper-oxide nanoparticles in the soil-microorganism-nanoparticle system. Microbiol Res. 2023 Sep;274:127395. DOI: 10.1016/j.micres.2023.127395.

Botteon, C. E. A., Pereira, A. do E. S., de Castro, L. P., Justino, I. A., Fraceto, L. F., Bastos, J. K., Marcato P. D. (2025). Toxicity assessment of biogenic gold nanoparticles in crop seeds and zebrafish embryos: implications for agricultural and aquatic ecosystems. ACS Omega. 2025. 10 (1), 1032-1046. DOI: 10.1021/acsomega.4c08287.

Bouhadi, M., Javed, Q., Jakubus, M., Elkouali, M., Fougrach, H., Ansar, A., Ban, S. G., Ban, D., Heath, D., Černe, M. (2025). Nanoparticles for Sustainable Agriculture: Assessment of Benefits and Risks. Agronomy, 15(5), 1131. DOI: 10.3390/agronomy15051131.

Bouhadi, M., Javed, Q., Jakubus, M., Elkouali, M., Fougrach, H., Ansar, A., Ban, S. G., Ban, D., Heath, D., Černe, M. (2025). Nanoparticles for Sustainable Agriculture: Assessment of Benefits and Risks. Agronomy 2025, 15, 1131. DOI: 10.3390/agronomy15051131

Butnariu, M., Butu, A. (2019). Plant Nanobionics: Application of Nanobiosensors in Plant Biology. In: Prasad, R. (orgs.) Plant Nanobionics. Nanotechnology in Life Sciences. Springer, Cham. DOI: 10.1007/978-3-030-16379-2_12

Cabrera, A., Cendón, D. I., Aparicio, V., Currell, M. J. (2024). Intensive agriculture, a pesticide pathway to >100 m deep groundwater below dryland agriculture, Cordoba Pampas, Argentina. Journal of Hydrology. Volume 643. 2024. 131989. ISSN 0022-1694. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2024.131989.

Calvo, B. O., Juárez, Á. B., Lagorio, M. G. (2025).Evaluating photosystem II efficiency in *Parachlorella kessleri* under atrazine exposure using chlorophyll a fluorescence analysis. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. Volume 267. 2025. 113167, ISSN 1011-1344. DOI: 10.1016/j.jphotobiol.2025.113167.

Camara, M. C., Campos, E. V. R., Monteiro, R. A., do Espirito Santo Pereira, A., de Freitas Proença, P. L., Fraceto, L. F. (2019). Development of stimuli-responsive nano-based pesticides: emerging opportunities for agriculture. *J Nanobiotechnology*. 2019 Sep 21;17(1):100. 0533-8. PMID: 31542052; PMCID: PMC6754856. DOI: 10.1186/s12951-019-

Campos, F. A., Aguiar, A. C. R., Silva, F. C. B. da, Medeiros, V. S., Alves, J. J. L., Brito, A. S. de, Andrade, R. D. A., Freire, A. P., Fuzeti, H. M. F., Freitas, B. D. S. de. (2024). Degradation and controlled release of biopolymer-supported atrazine. *Observatory of the Latin American Economy*, 22(7), e5738. DOI: 10.55905/oelv22n7-122.

Cao, Z., Gao, H., Xu, Y. (2025). Self-Assembled Nanoplatfrom with pH/NIR Light-Responsive Drug Delivery for Combined Therapy of Glioma in vitro. *Int J Nanomedicine*. 2025 Jul 15; 20:9055-9072. DOI: 10.2147/IJN.S531102.

Castanha, R. F., Santo Pereira, A. D. E., Villarreal, G. P. U., Vallim, J. H., Pertrini, F. S., Jonsson, C. M., de Castro, V. L. S. S. (2023). Ecotoxicity studies of two atrazine nanoformulations: from stability assessment in media to effects on aquatic organisms. *Environmental Pollution* , 335 , 122235. DOI: 10.1016/j.envpol.2023.122235.

Cavalcante, L.A.F. Magnetic nanocarriers for controlled herbicide release: preparation, characterization, and ecotoxicological evaluation in macrophytes. Dissertation (Master's in Materials Science) - São Paulo State University. Ilha Solteira School of Engineering. Area of knowledge: Agricultural Engineering. (2021). (68)

Cf, O. D. D. S. (2015). Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development. United Nations, New York.

Chakraborty, K., Ebihara, A. (2025). Geoclimatic modeling and assessment of pesticide dynamics in Indian soil. *Sci Rep* 15, 6665 (2025). DOI: 10.1038/s41598-025-90849-9

Chauhan, P., Kumar, D., Sharma, R. (2025). Biogenic magnetic iron oxide nanoparticles for multifunctional applications in environmental remediation and biomedical field. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Volume 13, Issue 2. 2025. 115646. ISSN 2213-3437. DOI: 10.1016/j.jece.2025.115646

Chojnacka, K., M. Mikulewicz, M. (2014). Bioaccumulation. Philip Wexler. *Encyclopedia of Toxicology* (Third Edition). Academic Press. 2014. Pages 456-460. ISBN 9780123864550. DOI: 10.1016/B978-0-12-386454-3.01039-3

Cornelis, G., Hund-Rinke, K., Kuhlbusch, T., van den Brink, N., Nickel, C. (2014). Fate and bioavailability of engineered nanoparticles in soils: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44 (24), 2720–2764. DOI: 10.1080/10643389.2013.829767

Correia, F. V., Langenbach, T. (2006). Dynamics of atrazine distribution and degradation in a red-yellow argisol under humid tropical climate conditions. *Rev Bras Ciênc Solo* [Internet]. 2006: 183–92. Available from: DOI: 10.1590/S0100-06832006000100018.

Courtois P, Rorat A, Lemiere S, Guyoneaud R, Attard E, Levard C, Vandenbulcke F. (2019). Ecotoxicology of silver nanoparticles and their derivatives introduced in soil with or without sewage sludge: A review of effects on microorganisms, plants and animals. *Environ Pollut*. 2019 Oct;253:578-598. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.07.053.

Covarrubias, M., & Boas, I. (2019). Building a sustainable food city in Barcelona: insights into the urban nexus of water, energy, and food. *Journal of Integrative Environmental Sciences*, 17 (2), 1–19. DOI: 10.1080/1943815X.2019.1675715

Das, D., Ingti, B., Paul, P., Jamatia, J. P., Ete, T., Khan, T., & Kalita, J. (2025). Soil microbial dynamics in response to the impact of nanoparticles on agricultural implications. *Discover Soil*, 2(1), 58. DOI: 10.1007/s44378-025-00087-8

de Albuquerque, F. P., de Oliveira, J. L., Moschini-Carlos, V., Fraceto, L. F. (2020). An overview of the potential impacts of atrazine in aquatic environments: Perspectives for tailored solutions based on nanotechnology. *Science of The Total Environment*. Volume 700. 2020. 134868, ISSN 0048-9697. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.134868

Debroy, A., Nirmala, M. J., & Mukherjee, A. (2023). Ecotoxicological significance of bio-corona formation on micro/nanoplastics in aquatic organisms. *RSC advances*, 13(33), 22905-22917. DOI: <https://doi.org/10.1039/D3RA04054B>

Demattê, J. L. I. (1980). Levantamento detalhado dos solos do campus experimental de Ilha Solteira. Piracicaba: ESALQ, USP, 1980. 114 p.

Denardin, L. G. de O., Alves, L. A., Ortigara, C., Winck, B., Coblinski, J. A., Schmidt, M. R., Carlos, F. S., Toni, C. A. G. de., Camargo, F. A. de O., Anghinoni, I., Clay, D. (2020). How different soil moisture levels affect microbial activity. *Rural Science*, 50 (6), e20190831. <https://doi.org/10.1590/0103-8478cr20190831>

Derpsch, R., Kassam, A., Reicosky, D., Friedrich, T., Calegari, A., Basch, G., Gonzalez-Sanchez, E., dos Santos, D. R. (2024). Nature's laws of declining soil

productivity and Conservation Agriculture. *Soil Security*. Volume 14. 2024. 100127, ISSN 2667-0062. DOI: 10.1016/j.soisec.2024.100127.

Dhanapal, A. R., Thiruvengadam, M., Vairavanathan, J., Venkidasamy, B., Easwaran, M., & Ghorbanpour, M. (2024). Nanotechnology approaches for the remediation of agricultural polluted soils. *ACS omega*, 9(12), 13522-13533. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c09776>

Dinesh, R., Anandaraj, M., Srinivasan, V., & Hamza, S. (2012). Soil-engineered nanoparticles and their potential implications for microbial activity. *Geoderma*, 173 , 19-27. DOI: 10.1016/j.geoderma.2011.12.018

Ding, Y., Wang, Q., Zhu, G. (2023). Application and prospects of nanopesticides in agriculture. *J Nanopart Res* 25, 159 (2023). DOI: 10.1007/s11051-023-05811-5

Donkor, L., Kontoh, G., Yaya, A., Bediako, J. K., Apalangya, V. (2023). Bio-based and sustainable food packaging systems: relevance, challenges, and prospects. *Applied Food Research*. Volume 3, Issue 2. 2023. 100356, ISSN 2772-5022. DOI: 10.1016/j.afres.2023.100356

Doolette, C. L., Gupta, V. V. S. R., Lu, Y., Payne, J. L., Batstone, D. J. (2016). Quantifying the Sensitivity of Soil Microbial Communities to Silver Sulfide Nanoparticles Using Metagenome Sequencing. *PLOS ONE* 11(8): e0161979. 2016. DOI: 10.1371/journal.pone.0161979.

Dourson, M. L., Gadagbui, B., Griffin, S., Garabrant, D. H., Haws, L. C., Kirman, C., Tohyama, C. (2013). The importance of problem formulations in risk assessment: a case study involving dioxin-contaminated soil. *Regul Toxicol Pharmacol*. 2013 Jul;66(2):208-16. doi: 10.1016/j.yrtph.2013.03.010

Echart, C. L., Cavalli-Molina, S. (2001). Aluminum phytotoxicity: effects, tolerance mechanism and its genetic control. *Ciência Rural*, 31(3), 531–541. DOI: 10.1590/S0103-84782001000300030.

Egbuna, C., Parmar, V.K., Jeevanandam, J., Ezzat, S.M., Patrick-Iwuanyanwu, K.C., Adetunji, C.O., Khan, J., Onyeike, E.N., Uche, C.Z., Akram, M., Ibrahim, M.S., El Mahdy, N.M., Awuchi, C.G., Saravanan, K., Tijjani, H., Odoh, U.E., Messaoudi, M., Ifemeje, J.C., Olisah, M.C., Ezeofor N.J., Chikwendu, C.J., Ibeabuchi, C.G. (2021). Toxicity of Nanoparticles in Biomedical Application: Nanotoxicology. *J Toxicol*. 2021 Jul 30;2021: 9954443. DOI: 10.1155/2021/9954443.

Ekanayake, S. A., & Godakumbura, P. I. (2021). Synthesis of a dual-functional nanofertilizer by embedding ZnO and CuO nanoparticles on an alginate-based hydrogel. *ACS omega*, 6(40), 26262-26272. DOI: 10.1021/acsomega.1c03271

El-Ramady, H., Prokisch, J., Sári, D., Singh, A., Ghazaryan, K., Rajput, V. D., Brevik, E. C. (2024). Nanotechnology in the soil system: An ecological approach towards sustainable management. *Applied Soil Ecology*. Volume 204. 2024. 105669, ISSN 0929-1393. DOI: 10.1016/j.apsoil.2024.105669

Eltaib, L. (2025). Polymeric Nanoparticles in Targeted Drug Delivery: Unveiling the Impact of Polymer Characterization and Fabrication. *Polymers (Basel)*. 2025 Mar 21;17(7):833. PMID: 40219222; PMCID: PMC11991310. DOI: 10.3390/polym17070833

Elzein, B. (2024). Nano Revolution: "Tiny tech, big impact: How nanotechnology is driving SDGs progress". *Heliyon*. Volume 10, Issue 10. 2024. e31393. ISSN 2405-8440. DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e31393.

Enserink, M., Hines, P. J., Vignieri, S. N., Wigginton, N. S., Jake S. Yeston, J. S. (2013). The Pesticide Paradox. *Science* 341, 728–729 (2013). DOI: 10.1126/science.341.6147.728

Fatehbashar zad, P., Fatehbashar zad, P., Sillanpää, M., & Shamsi, Z. (2021). Investigation of bioimpacts of metallic and metallic oxide nanostructured materials: Size, shape, chemical composition, and surface functionality: A review. *Particle & Particle Systems Characterization*, 38(10), 2100112. DOI: 10.1002/ppsc.202100112

Federici, G., Shaw, B. J., Handy, R. D. (2007). Toxicity of titanium dioxide nanoparticles to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): Gill injury, oxidative stress, and other physiological effects. *Aquatic Toxicology*. Volume 84, Issue 4. 2007. Pages 415-430. ISSN 0166-445X. DOI: 10.1016/j.aquatox.2007.07.009.

Forini, M. M. L., Antunes, D. R., Cavalcante, L. A. F., Pontes, M. S., Biscalchim, É. R., Sanches, A. O., Santiago, E. F., Fraceto, L. F., Grillo, R. (2020). Fabrication and Characterization of a New Herbicide Delivery System with Magnetic Collectability and Its Phytotoxic Effect on Photosystem II of Aquatic Macrophytes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2020 68 (40), 11105-11113. DOI: 10.1021/acs.jafc.0c03645.

Forini, M. M. L.; Pontes, M. S.; Antunes, D. R.; de Lima, P. H. C.; Santos, J. S.; Santiago, E. F.; Grillo, R. Nano-Enabled Weed Management in Agriculture: From Strategic Design to Enhanced Herbicidal Activity. *Plant Nano Biol.* **2022**, 1, 100008. <https://doi.org/10.1016/j.plana.2022.100008>.

França, D. C., Morais, D. D., Bezerra, E. B., Araújo, E. M., Wellen, R. M. R. (2018). Photodegradation Mechanisms on Poly(ϵ -caprolactone) (PCL). *Materials Research*, 21(5), e20170837. DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2017-0837

Gamage, A., Gangahagedara, R., Gamage, J., Jayasinghe, N., Kodikara, N., Suraweera, P., Merah, O. (2023). Role of organic farming for achieving sustainability in agriculture. *Farming System*. Volume 1, Issue 1. 2023. 100005, ISSN 2949-9119. DOI: 10.1016/j.farsys.2023.100005.

Gamage, A., Gangahagedara, R., Subasinghe, S., Gamage, J., Guruge, C., Senaratne, S. Randika, T., Rathnayake, C., Hameed, Z., Madhujith, T., Merah, O. (2024). Advancing sustainability: The impact of emerging technologies in agriculture. *Current Plant Biology*. Volume 40. 2024. 100420. ISSN 2214-6628. DOI: 10.1016/j.cpb.2024.100420.

Gao, X., Rodrigues, S. M., Spielman-Sun, E., Lopes, S., Rodrigues, S., Zhang, Y., & Lowry, G. V. (2019). Effect of soil organic matter, soil pH, and moisture content on solubility and dissolution rate of CuO NPs in soil. *Environmental science & technology*. 2019, 53, 9, 4959–4967. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b07243>

Gao, Y., Yang, T. & Jin, J. (2015). Nanoparticle pollution and associated increasing potential risks on environment and human health: a case study of China. *Environ Sci Pollut Res* 22, 19297–19306 (2015). DOI: 10.1007/s11356-015-5497-0.

George, M., Krishnakumar, A., Anju, T.R. (2025). Applications of Nanotechnology in Modern Agriculture. In: Al-Khayri, J.M., Anju, T.R., Jain, S.M. (eds.) *Applications of Nanotechnology in Modern Agriculture*. *Nanotechnology in Plant Sciences*, vol. 3. Springer, Cham. DOI: 10.1007/978-3-031-90506-3_14

Ghorbani, A., Emamverdian, A., Pehlivan, N., Zargar, M., Razavi, S. M., Chen, M. (2024). Nano-enabled agrochemicals: mitigating heavy metal toxicity and enhancing crop adaptability for sustainable crop production. *J Nanobiotechnology*. 2024 Mar 5;22(1):91. DOI: 10.1186/s12951-024-02371-1. PMID: 38443975; PMCID: PMC10913482.

Gildemeister, D., Moermond, C. T. A., Berg, C., Bergstrom, U., Evandri, L. B. M. G., Franceschin, M., Kolar, B., Montforts, M. H. M. M., Vaculik, C. (2023). Improving the regulatory environmental risk assessment of human pharmaceuticals: Required changes in the new legislation. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. Volume 142, 2023. 105437, ISSN 0273-2300. DOI: 10.1016/j.yrtph.2023.105437.

Giuliano, S., Alletto, L., Deswarte, C., Perdrieux, F., Daydé, J., Debaeke, P. (2021). Reducing herbicide use and leaching in agronomically performant maize-based cropping

systems: An 8-year study. *Science of The Total Environment*. Volume 788, 2021, 147695, ISSN 0048-9697. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.147695.

Gmach, M. R., Cherubin, M. R., Kaiser, K., & Cerri, C. E. P.. (2020). Processes that influence dissolved organic matter in the soil: a review. *Scientia Agricola*, 77(3), e20180164. DOI: 10.1590/1678-992X-2018-0164

Gogos, A., Knauer, K., Bucheli, T. D. (2012). Nanomaterials in Plant Protection and Fertilization: Current Status, Expected Applications, and Research Priorities. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2012 60 (39), 9781-9792. DOI: 10.1021/jf302154y

Govil, S., Long, N. V. D., Escribà-Gelonch, M., Hessel, V. (2024). Controlled-release fertiliser: Recent developments and perspectives. *Industrial Crops and Products*. Volume 219. 2024. 119160. ISSN 0926-6690. DOI: 10.1016/j.indcrop.2024.119160.

Grillo, R., Rosa, A. H., Fraceto, L. F. (2014). Poly(ϵ -caprolactone) nanocapsules containing the herbicide atrazine: effect of chitosan coating agent on the physicochemical stability and release profile of the herbicide. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 11, 1691–1700. 2014. DOI: 10.1007/s13762-013-0358-1.

Grillo, R.; Fraceto, L. F.; Amorim, M. J. de B.; Scott-Fordsmand, J. J.; Schoonjans, R.; Chaudhry, Q. (2021). Ecotoxicological and regulatory aspects of environmental sustainability of nanopesticides. *Journal of Hazardous Materials*, v. 404, pt. A, art. 124148, fev. 2021. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124148. ISSN 0304-3894

Grillo, R.; Mattos, B. D.; Antunes, D. R.; Forini, M. M. L.; Monikh, F. A.; Rojas, O. J. *Foliage Adhesion and Interactions with Particulate Delivery Systems for Plant Nanobionics and Intelligent Agriculture*. *Nano Today*, 2021, 38, 101078. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2021.101078>.

Grün, AL., Emmerling, C. Efeitos de longo prazo de concentrações ambientalmente relevantes de nanopartículas de prata nos principais filos bacterianos de solo argiloso. *Environ Sci Eur* 30, 31 (2018). DOI: 10.1186/s12302-018-0160-2

Guo, G., Ji, L., Shen, X., Wang, B., Li, H., Hu, J., Yang, D., Dong, A. (2016). Self-assembly of transition-metal-oxide nanoparticle supraparticles with designed architectures and their enhanced lithium storage properties. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(41), 16128-16135. DOI: 10.1039/c6ta07184h

Gupta, M., Dwivedi, V., Kumar, S., Patel, A., Niazi, P., & Yadav, VK (2024). Lead toxicity in plants: mechanistic insights into toxicity, plant physiological responses, and mitigation strategies. *Plant Signaling and Behavior*, 19 (1). DOI: <https://doi.org/10.1080/15592324.2024.2365576>

Hafez, M., Farid, H. (2024). Nanoparticles in Sustainable Agriculture: Recent Advances, Challenges, and Future Prospects. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 55. 1-16. DOI: 10.1080/00103624.2024.2339950.

Hamed, R., Jodeh, S., Alkowni, R. (2024). Nano bio fertilizer capsules for sustainable agriculture. *Sci Rep*. 2024 Jun 13;14(1):13646. PMID: 38871758; PMCID: PMC11176377. DOI: 10.1038/s41598-024-62973-5

Hameed, H., Nagaraju, V., Marimuthu, S., Balakrishnan, M., Raviraj, A., Ambrose, K. (2024). A Review on Nano Enabled Controlled Release Fertilizers and their Nutrient Release Mechanisms. *Journal of Agricultural Engineering (India)*. 61. 722-733. DOI: 10.52151/jae2024615.1881.

Haydar, M. S., Ghosh, D., Roy, S. (2024). Slow and controlled release nanofertilizers as an efficient tool for sustainable agriculture: Recent understanding and concerns. *Plant Nano Biology*. Volume 7, 2024, 100058, ISSN 2773-1111. DOI: 10.1016/j.plana.2024.100058.

He, J.; He, J.; Yuan, M.; Xue, M.; Ma, X.; Hou, L.; Zhang, T.; Liu, X.; Qu, M. (2018). *Advanced Engineering Materials*. 2018, 20 (9). DOI: 10.1002/adem.201701180.

Hou, D., Cui, X., Liu, M., Qie, H., Tang, Y., Xu, R., Zhao, P., Leng, W., Luo, N., Luo, H., Lin, A., Wei, W., Yang, W., Zheng, T. The effects of iron-based nanomaterials (Fe NMs) on plants under stressful environments: Machine learning-assisted meta-analysis. *Journal of Environmental Management*, 2024. ISSN: 0301-4797. DOI: 10.1016/j.jenvman.2024.120406

Hou, D., Cui, X., Liu, M., Qie, H., Tang, Y., Xu, T., Zhao, P., Leng, W., Luo, N., Luo, H., Lin, A., Wei, W., Yang, W., Zheng, T. (2024). The effects of iron-based nanomaterials (Fe NMs) on plants under stressful environments: Machine learning-assisted meta-analysis. *J Environ Manage*. 2024 Mar;354:120406. DOI: 10.1016/j.jenvman.2024.120406.

HOU, Jing et al. Ecotoxicological effects and mechanism of CuO nanoparticles to individual organisms. *Environmental Pollution*, [s.l.], v. 221, p. 209-217, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2016.11.066>

Houben, D., Evrard, L., Sonnet, P. (2013). Mobility, bioavailability and pH-dependent leaching of cadmium, zinc and lead in a contaminated soil amended with biochar. *Chemosphere*, Vol. 92, Issue 11, 2013, Pages 1450-1457, ISSN 0045-6535. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.03.055>.

Hu, S., Yang, L-L., Yan, C., Xiao, Y., Jin, Z., Gan, X., Zhang, B., Wu, W. (2024). pH and redox dual-responsive ZIF-8-based nanoplatform for targeted pathogens and environmental protection. *Chemical Engineering Journal*. Volume 498. 2024. 154844. ISSN 1385-8947. DOI: 10.1016/j.cej.2024.154844.

Huang, X., Auffan, M., Eckelman, M. J., Elimelech, M., Kim, J. H., Rose, J., & Alvarez, P. J. (2024). Trends, risks and opportunities in environmental nanotechnology. *Nature Reviews Earth & Environment*, 5(8), 572-587. DOI: 10.1038/s43017-024-00567-5

Iavicoli, I., Leso, V., Beezhold, D. H., Shvedova, A. A. (2017). Nanotechnology in agriculture: Opportunities, toxicological implications, and occupational risks. *Toxicol Appl Pharmacol*. 2017 Aug 15;329:96-111. Epub 2017 May 26. PMID: 28554660; PMCID: PMC6380358. DOI: 10.1016/j.taap.2017.05.025

Ijaz, M., Khan, F., Ahmed, T., Noman, M., Zulfiqar, F., Rizwan, M., Chen, J., Siddique, K. H. M., Li, B. (2023). Nanobiotechnology to advance stress resilience in plants: Current opportunities and challenges. *Materials Today Bio*. Volume 22. 2023. 100759. ISSN 2590-0064. DOI: 10.1016/j.mtbio.2023.100759

Iravani, S. (2020). Nanomaterials and nanotechnology for water treatment: recent advances. *Inorganic Chemistry and Nanometal*, 51 (12), 1615–1645. DOI: <https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1852253>

Irem, S., Islam, E., Maathuis, F. J. M., Niazi, N. K., Li, T. (2019). Assessment of potential dietary toxicity and arsenic accumulation in two contrasting rice genotypes: Effect of soil amendments, *Chemosphere*, Volume 225, 2019, Pages 104-114, ISSN 0045-6535. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.202>.

Izuafa, A., Chimbekujwo, K. I., Raji, R. O., Oyewole, O. A., Oyewale, R. O., Abioye, O. P. (2025). Application of nanoparticles for targeted management of pests, pathogens and disease of plants. *Plant Nano Biology*, Volume 13, 2025. 100177, ISSN 2773-1111. DOI: 10.1016/j.plana.2025.100177

Jablonowski, N., Köppchen, S., Hofmann, D., Schaeffer, A., Burauel, P. (2009). Persistence of C-14-labeled atrazine and its residues in a field lysimeter soil after 22 years. *Environmental pollution* (Barking, Essex: 1987). 157. 2126-31. DOI: 10.1016/j.envpol.2009.02.004.

Jain, N., Kourampi, I., Umar, T. P., Almansoor, Z. R., Anand, A., Ur Rehman M. E., Jain, S., Reinis, A. (2023). Global population surpasses eight billion: Are we ready

for the next billion? AIMS Public Health. 2023 Oct 25;10(4):849-866. PMID: 38187896; PMCID: PMC10764969. DOI: 10.3934/publichealth.2023056

Jan, N., Majeed, N., Ahmad, M., Lone, W. A., John, R. (2022). Nano-pollution: Why it should worry us, Chemosphere, Volume 302, 2022, 134746. ISSN 0045-6535. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.134746.

Jiao, C., Dong, C., Xie, C., Luo, W., Zhang, J., Fan, S., ... & Zhang, Z. (2021). Dissolution and retention process of CeO₂ nanoparticles in soil with dynamic redox conditions. Environmental Science & Technology, 55(21), 14649-14657. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c04660>

Kah, M., Weniger, A. K., Hofmann, T. (2016). Impacts of (nano)formulations on the fate of an insecticide in soil and consequences for the assessment of environmental exposure. Environmental Science and Technology 2016 50 (20), 10960-10967. DOI: 10.1021/acs.est.6b02477

Kamaly, N., Yameen, B., Wu, J., & Farokhzad, O. C. (2016). Degradable controlled-release polymers and polymeric nanoparticles: mechanisms of controlling drug release. Chemical reviews, 116(4), 2602-2663. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00346

Kapucu, N., Ge, Y., Rott, E., Isgandar, H. (2024). Urban resilience: Multidimensional perspectives, challenges and prospects for future research. Urban Governance. Volume 4, Issue 3. 2024. Pages 162-179. ISSN 2664-3286. DOI: 10.1016/j.ugj.2024.09.003.

Katas, H., Raja, M. A., Lam, K. L. (2013). Development of Chitosan Nanoparticles as a Stable Drug Delivery System for Protein/siRNA. Int J Biomater. 2013; 2013:146320. DOI: 10.1155/2013/146320.

Kaur, S., Bedi, M., Singh, S., Kour, N., Bhatti, S. S., Bhatia, A., Kumar, M., Kumar, R. (2024). Chapter Eight - Monoculture of crops: A challenge in attaining food security. Editor(s): Ashita Sharma, Manish Kumar, Puneet Sharma. Advances in Food Security and Sustainability. Elsevier. Volume 9. 2024. Pages 197-213. ISSN 2452-2635. ISBN 9780443219078. DOI: 10.1016/bs.af2s.2024.07.008

Khalid, M. F., Iqbal Khan, R., Jawaid, M. Z., Shafqat, W., Hussain, S., Ahmed, T., & Alina Marc, R. (2022). Nanoparticles: the plant saviour under abiotic stresses. Nanomaterials, 12(21), 3915. DOI: 10.3390/nano12213915

Khan, T., Hashmi, K., Jabeen, S., Joshi, S., Khan, A. R., & Ahmad, M. I. (2025). Carbon-Based Nanomaterials in Crop Plant Disease Management. In Emerging Carbon Nanomaterials for Sustainable Agricultural Practices: Synthesis, Plant Growth,

Performance, Production and Protection (pp. 271-301). Singapore: Springer Nature Singapore. DOI: 10.1007/978-981-97-5104-4_14

Khanna, K., Kohli, S. K., Handa, N., Kaur, H., Ohri, P., Bhardwaj, R., Yousaf, B., Rinklebe, J., Ahmad, P. (2021). Enthralling the impact of engineered nanoparticles on soil microbiome: A concentric approach towards environmental risks and cogitation. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Volume 222, 2021, 112459, ISSN 0147-6513. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2021.112459

Khoshnood, Z. (2024). A review on toxic effects of pesticides in Zebrafish, *Danio rerio* and common carp, *Cyprinus carpio*, emphasising Atrazine herbicide. *Toxicology Reports*. Volume 13. 2024. 101694, ISSN 2214-7500. DOI: 10.1016/j.toxrep.2024.101694.

Koedrith, P., Rahman, M. M., Jang, Y. J., Shin, D. Y., Seo, Y. R. (2021). Nanoparticles: Weighing the Pros and Cons from an Eco-genotoxicological Perspective. *J Cancer Prev*. 2021 Jun 30;26(2):83-97. DOI: 10.15430/JCP.2021.26.2.83.

Konradt, N., Schneider, L., Bianga, S., Schroden, D., Janknecht, P., & Krekel, G. (2024). Retenção de nanopartículas projetadas em processos de tratamento de água potável: experimentos em laboratório e em escala piloto. *Applied Nano*, 5 (4), 279-310. DOI: 10.3390/applnano5040018

Kopittke, P. M., Menzies, N. W., Wang, P., McKenna, B. A., Lombi, E. (2019). Soil and the intensification of agriculture for global food security. *Environment International*. Volume 132. 2019. 105078. ISSN 0160-4120. DOI: 10.1016/j.envint.2019.105078

Kou, B., Yuan, Y., Zhu, X., Ke, Y., Wang, H., Yu, T., Tan, W. (2024). Effect of soil organic matter-mediated electron transfer on heavy metal remediation: Current status and perspectives, *Science of The Total Environment*, Volume 917, 2024, 170451, ISSN 0048-9697. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2024.170451.

Kumar, S., Nehra, M., Dilbaghi, N., Marrazza, G., Hassan, A. A., Kim, K. H. (2019). Nano-based smart pesticide formulations: Emerging opportunities for agriculture. *J Control Release*. 2019; 294:131-153. Epub 2018 Dec 13. PMID: 30552953. DOI: 10.1016/j.jconrel.2018.12.012.

Kumari, A., Sharma, H., Kumari, A., Sharma, P., Pathak, N., Singh, R., Al-Tawaha, A. R., Pandey, D. K., Shekhawat, M. S., Mandal, S. (2024). Chapter 3 - Current understanding and interface between micro- and macronutrients in the plant–soil system: an overview. Editor(s): Azamal Husen. In *Plant Biology, Sustainability and Climate*

Change. *Essential Minerals in Plant-Soil Systems*. Elsevier. 2024. Pages 53-92. ISBN 9780443160820. DOI: 10.1016/B978-0-443-16082-0.00014-X

Lei, Y., Lee, Y. (2024). Nanoencapsulation and delivery of bioactive ingredients using zein nanocarriers: approaches, characterization, applications, and perspectives. *Food Sci Biotechnol*. 2024 Jan 10;33(5):1037-1057. PMID: 38440671; PMCID: PMC10908974. DOI: 10.1007/s10068-023-01489-6

Leung, K., Stella, W., Djuricic, B. (2013). A Comprehensive Review on the Aquatic Toxicity of Engineered Nanomaterials. *Reviews in Nanoscience and Nanotechnology*. 2. 79-105. DOI: 10.1166/rnn.2013.1025.

Li, A., Yao, J., Li, N., Shi, C., Bai, M., Wang, Z., & Chen, J. (2025). Effect of biochar, graphene, carbon nanotubes, and nanoparticles on microbial denitrification: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 55(2), 99-122. DOI: 10.1080/10643389.2024.2386086

Li, H., Guo, Y., Liang, A., Xu, X., Hao, Y., Shang, H., ... & Xing, B. (2024). Commonly used engineered nanomaterials improve soil health via suppressing soil-borne fusarium and positively altering soil microbiome. *ACS ES&T Engineering*, 4(4), 915-927. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsestengg.3c00501>

Li, J., Wang, F., Liu, J., Bashir, S., Ma, S., Cao, M., ... & Sun, K. (2025). ZnO Nanofertilizer Reduced Organic Phosphorus Transformation and Altered Microbial Function in Soil for Sustainable Agriculture. *ACS nano*, 19(7), 6942-6954. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.4c14457>

Li, X., Shen, X., Jiang, W., Xi, Y., Li, S. (2024). Comprehensive review of emerging contaminants: Detection technologies, environmental impact, and management strategies. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Volume 278. 2024, 116420. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2024.116420

Li, Y., Pei, G., Qiao, X. (2018). Remediation of cadmium-contaminated water and soil using vinegar waste biochar. *Environ Sci Pollut Res* 25, 15754–15764. 2018. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1762-3>

Liang, A., Liu, C., Branicio, P. S. (2024). Transport of colloids in bicontinuous nanoporous media. *Langmuir* 2024 40 (21), 10868-10883. DOI: 10.1021/acs.langmuir.4c00037

Lira-Saldivar, R. H., Méndez Argüello, B., De los Santos Villareal, G., & Vera Reyes, I. (2018). Potencial de la nanotecnología en la agricultura. *Acta Universitaria*, 28(2), 9-24. DOI: 10.15174/au.2018.1575.

Liu, C., Zhou, H., Zhou, J. (2021). The Applications of Nanotechnology in Crop Production. *Molecules*. 2021 Nov 23;26(23):7070. doi: 10.3390/molecules26237070. PMID: 34885650; PMCID: PMC8658860.

Liu, S., Junaid, M., Liao, H., Liu, X., Wu, Y., Wang, J. (2022). Eco-corona formation and associated ecotoxicological impacts of nanoplastics in the environment. 0048-9697/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155703>

Liu, S., Zhang, X., Zeng, K., He, C., Huang, Y., Xin, G., Huang, X. (2022). Insights into eco-corona formation and its role in the biological effects of nanomaterials from a molecular mechanisms perspective. 0048-9697/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159867>

Liu, Y., Li, Y., Pan, B., Zhang, X., Zhang, H., Steinberg, C. E. W., Qiu, H., Vijver, M. G., Peijnenburg, W. J. G. M. (2021). Application of low dosage of copper oxide and zinc oxide nanoparticles boosts bacterial and fungal communities in soil. *Science of The Total Environment*. Volume 757. 2021. 143807. ISSN 0048-9697. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2020.143807](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143807).

Lopes, A. T. C., Benvindo-Souza, M., Sotero, D. F., Pedroso, T. M. A., Tomaz, A. A., Costa, A. G., Gois, R. dos S. A., Vieira, T. B., Bastos, R. P., de Melo, Silva, E. D. (2025). Sublethal effects of atrazine concentrations exposure on tadpoles of *Dendropsophus minutus*: Evaluation of redox status, micronuclei frequencies and comet assay as biomarkers. *Aquat Toxicol*. 2025 Feb; 279:107260. DOI: [10.1016/j.aquatox.2025.107260](https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2025.107260).

Lopes, C. V. A., & Albuquerque, G. S. C. de. (2018). Efficient nanostructured materials to reduce nutrient leaching and overcome environmental contaminants, 42(117), 518–534. DOI: [10.1590/0103-1104201811714](https://doi.org/10.1590/0103-1104201811714)

Lowry, G. V., Gregory, K. B., Apte, S. C., Lead, J. R. (2012). Nanomaterial Transformations in the Environment. *Environmental Science and Technology* 2012 46 (13), 6893-6899. DOI: [10.1021/es300839e](https://doi.org/10.1021/es300839e).

Lowry, G. V., Hotze, E. M., Bernhardt, E. S., Dionysiou, D.D., Pedersen, J. A., Wiesner, M. R., Xing, B. (2010). Environmental occurrences, behavior, fate, and ecological effects of nanomaterials: an introduction to the special series. *J Environ Qual*. 2010 Nov-Dec;39(6):1867-74. DOI: [10.2134/jeq2010.0297](https://doi.org/10.2134/jeq2010.0297).

Lucas, G. P., Vela, N., Navarro, S. (2018). Environmental Risk of Groundwater Pollution by Pesticide Leaching through the Soil Profile. DOI: 10.5772/intechopen.82418.

Luhach, V., Yadav, J., Barala, P., Sangwan, P., Suhag, S., Hooda, V. (2025). The future of herbicide application: controlled-release formulations for enhanced agricultural sustainability. *Designed Monomers and Polymers*, 28 (1), 24–43. DOI: 10.1080/15685551.2025.2508142

Lundin, L., & Keiter, S. H. (2025). Zebrafish as a Model to Investigate Nanoparticles. *Nanosafety: A Comprehensive Approach to Assess Nanomaterial Exposure on the Environment and Health*, 365-400. DOI: 10.1007/978-3-031-93871-9_14

Lyu, Y., Guo, Z., Li, Z., Zhao, F. G., Lynch, I., White, J. C., & Zhang, P. (2025). Prediction of Metal Nanoparticle Interactions with Soil Properties: Machine Learning Insights into Soil Health Dynamics. *ACS nano*. 2025, 19, 23, 21629–21643. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.5c04197>

Ma, Y., Javier, R., Lingjuan, L., Wei, D., Zhicheng, J., Bi, S. (2024). Natural-based UV-shielding additives to protect photosensitive pesticides: Production of nanoparticles from the co-self-assembly of lignin and tannin. *Nano Today*. 60. 102550. DOI: 10.1016/j.nantod.2024.102550.

Machado, T. O., Grabow, J., Sayer, C., de Araújo, P. H. H., Ehrenhard, M. L., Wurm, F. R. (2022). Biopolymer-based nanocarriers for sustained release of agrochemicals: A review on materials and social science perspectives for a sustainable future of agri- and horticulture. *Advances in Colloid and Interface Science*. Volume 303. 2022. 102645. ISSN 0001-8686. DOI: 10.1016/j.cis.2022.102645.

Malik, M. A., Gupta, S., Varghese, T., Jahageerda, S., Nayak, S. K., Reang, D., Prabhakaran, A. (2023). Chitosan-hypothalamic hormonal analogue nanoconjugates enhanced the reproductive performance in Indian major carp, *Labeo rohita*. *Frontiers in Marine Science*, 10, 1311158. DOI: 10.3389/fmars.2023.1311158

Manfron, S., Thomé, A., Cecchim, I., Reddy, K. R. (2020). Application of zero-valent iron (nFeZ) nanoparticles in the remediation of contaminated soils and groundwater: A review. *Quim Nova*. 2020. 43(5):623–31. DOI: 10.21577/0100-4042.20170523

Martínez, G., Merinero, M., Pérez-Aranda, M., Pérez-Soriano, E. M., Ortiz, T., Villamor, E., ... & Alcudía, A. (2020). Environmental impact of nanoparticles'

application as an emerging technology: A review. *Materials*, 14(1), 166. DOI: 10.3390/ma14010166

Marzouk, S. H., Kwaslema, D. R., Omar, M. M., Mohamed, S. H. (2025). "Harnessing the power of soil microbes: Their dual impact in integrated nutrient management and mediating climate stress for sustainable rice crop production" A systematic review. *Heliyon*. Volume 11, Issue 1. 2025. e41158. ISSN 2405-8440. DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e41158.

Miladinov, G. (2023). *Sec. Population, Environment, and Development*. Volume 5 – 2023. DOI: 10.3389/fhumd.2023.1121662

Miller, J. N., Miller, J. C. (2010) *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 6th ed.; Pearson Education Limited: Harlow, 2010.

Mnyango, J. I., Nyoni, B., Phiri, C., Fouda-Mbanga, B. G., Amusat, S. O., Maringa, A., Yalala-Ndlovu, B., Hlabano-Moyo, B., Tywabi-Ngeva, Z., Hlangothi, S. P. (2025). Sustainable wastewater treatment: Mechanistic, environmental, and economic insights into biochar for synthetic dye removal. *Next Materials*. Volume 9. 2025. 100974, ISSN 2949-8228. DOI: 10.1016/j.nxmate.2025.100974.

Mohan, N., Ahlawat, J., Sharma, L., Prateek, P. A., Rao, P., Redhu, M., Singh, V., Rani, N., Kumari, K., Jogender, K. T., Yadav, S. (2023). Engineered nanoparticles a novel approach in alleviating abiotic and biotic stress in millets: A complete study. *Plant Stress*, Volume 10, 2023. 100223. ISSN 2667-064X. DOI: 10.1016/j.stress.2023.100223.

Morgado, M. R., Pires, R. F., Dantas, S. C. (2024). Biliometric analysis on nanomaterials applied to the fertilizer industry. *Research, Society and Development*, v. 13, n. 1, e11613144827, 2024 (CC BY 4.0) | ISSN 2525-3409 | DOI: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v13i1.44827>

Mousavi-Kouhi, S. M. (2025). Phytoremediation of nanoparticles, as future water pollutants, using aquatic and wetland plants: Feasibility, benefits and risks, and research gaps. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-30. DOI: 10.1007/s11356-025-36135-7

Mridha, D., Lamsal, B., Antonangelo, J. A. (2025). Nanotechnology in agriculture: Innovations for sustainability and greenhouse gas mitigation-A review. *Science of The Total Environment*. Volume 995. 2025. 180065, ISSN 0048-9697. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2025.180065.

Mukherjee, S., Sarkar, B., Aralappanavar, V. K., Mukhopadhyay, R., Basak, B. B., Srivastava, P., Marchut-Mikołajczyk, O., Bhatnagar, A., Semple, K. T., Bolan, N. (2022).

Biochar-microorganism interactions for organic pollutant remediation: Challenges and perspectives. *Environmental Pollution*. Volume 308. 2022. 119609, ISSN 0269-7491. DOI: 10.1016/j.envpol.2022.119609.

Nadeem, F., Asif Hanif, M., AlMasoud, N., Alomar, T. S., Younis A. (2024). Efficient nanostructured materials to reduce nutrient leaching to overcome environmental contaminants. *Sci Rep* 14, 4772 2024. DOI: 10.1038/s41598-024-54049-1.

Naseer, A., Younas, F., Munir, R., Sardar, MF, Noreen, S., & Cui, Z. (2025). Clay-based nanocomposite materials used in wastewater treatment: recent advances, cost analysis, and future prospects. *Separation & Purification Reviews*, 54 (2), 149-166. DOI: 10.1080/15422119.2024.2369872

Nasser, F., Constantinou, J., Lynch, I. (2020). Nanomaterials in the Environment Acquire an "Eco-Corona" Impacting their Toxicity to *Daphnia Magna*-a Call for Updating Toxicity Testing Policies. *Proteomics*. 2020 May;20(9):e1800412. DOI: 10.1002/pmic.201800412. Epub 2019 Dec 6. PMID: 31750982

Nawadkar, A., Chaskar, J., Tiwari, A., & Chaskar, A. (2024). Controlled release of nanofertilizers: a promising approach for efficient delivery of nutrients in plants. *Journal of Crop Improvement*, 38(3), 189-218. DOI: 10.1080/15427528.2024.2336259

Naylor, R. (2011). Expanding the frontiers of agricultural development. *Food Sec.* 3, 233–251. 2011. DOI:10.1007/s12571-011-0123-6

Ningthoujam, R., Singh, Y. D., Babu, P. J., Tirkey, A., Pradhan, S., Sarma, M. (2022). Nanocatalyst in remediating environmental pollutants. *Chemical Physics Impact*. Volume 4. 2022. 100064, ISSN 2667-0224. DOI: 10.1016/j.chphi.2022.100064.

Nishu, S. K. (2023). Smart and innovative nanotechnology applications for water purification. *Hybrid Advances*. Volume 3, 2023. 100044. ISSN 2773-207X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2023.100044>.

Nivethika, D., Raji, P. (2025). Eco-engineered Multifunctional ZnFe₂O₄ Nanoparticles: Catalysts for Clean Environments and Crime Scene Clarity. 2025. *Phys. Scr.* 100 085970. DOI: 10.1088/1402-4896/adf7dd

Nthunya, L. N., Mosai, A. K., López-Maldonado, E. A., Bopape, M., Dhibar, S., Nuapia, Y., Ajiboye, T. O., Buledi, J. A., Solangi, A. R., Sherazi, S. T. H., Ndungu, P. N., Mahlangu, O. T., Mamba, B. B. (2025). Unseen threats in aquatic and terrestrial ecosystems: Nanoparticle persistence, transport and toxicity in natural environments. *Chemosphere*. Volume 382. 2025. 144470. ISSN 0045-6535. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2025.144470

Ntrivala, M. A., Pitsavas, A. C., Lazaridou, K., Baziakou, Z., Karavasili, D., Papadimitriou, M., Ntagkopoulou, C., Balla, E., Bikiaris, D. N. (2025). Polycaprolactone (PCL): the biodegradable polyester shaping the future of materials – a review on synthesis, properties, biodegradation, applications and future perspectives. *European Polymer Journal*. Volume 234. 2025. 114033. ISSN 0014-3057. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2025.114033.

Nuruzzaman, M. D., Rahman, M. M. Liu, Y., Naidu, R. (2016). Nanoencapsulation, Nano-Guard for Pesticides: A New Window for Safe Application. *Journal of agricultural and food chemistry*. 64. DOI: 10.1021/acs.jafc.5b05214

Nuruzzaman, M., Bahar, M., Naidu, R. (2025). Diffuse soil pollution from agriculture: Impacts and remediation. *Science of The Total Environment*. Volume 962. 2025. 178398, ISSN 0048-9697. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2025.178398

Ofoe, R., Thomas, R. H., Asiedu, S. K., Wang-Pruski, G., Fofana, B., Abbey L. (2023). Aluminum in plant: Benefits, toxicity and tolerance mechanisms. *Front Plant Sci*. 2023 Jan 13; 13:1085998. DOI: 10.3389/fpls.2022.1085998.

Oishy, M. N., Shemonty, N. A., Fatema, S. I., Mahbub, S., Mim, E. L., Raisa, M. B. H., Anik, A. H. (2025). Unravelling the effects of climate change on the soil-plant-atmosphere interactions: A critical review. *Soil & Environmental Health*. Volume 3, Issue 1. 2025. 100130. ISSN 2949-9194. DOI: 10.1016/j.sch.2025.100130

Pal, A., Kaur, P., Dwivedi, N., Rookes, J., Bohidar, H. B., Yang, W., ... & Manna, P. K. (2022). Clay-Nanocomposite based smart delivery systems: a promising tool for sustainable farming. *ACS Agricultural Science & Technology*, 3(1), 3-16. DOI: 10.1021/acsagscitech.2c00140

Pandian, K., Mustaffa, M. R. A. F., Mahalingam, G., Paramasivam, A., Prince, A. J., Gajendiren, M., Mohammad, A. R. R., Varanasi, S. T. (2024). Synergistic conservation approaches for nurturing soil, food security and human health towards sustainable development goals. *Journal of Hazardous Materials Advances*. Volume 16. 2024. 100479. ISSN 2772-4166. DOI: 10.1016/j.hazadv.2024.100479.

Parisi, C., Vigani, M., Rodríguez-Cerezo, E. (2015). Agricultural Nanotechnologies: What are the current possibilities?. *Nano Today*, Volume 10, Issue 2. 2015. Pages 124-127. ISSN 1748-0132. DOI: 10.1016/j.nantod.2014.09.009.

Paschoalino, M. P., Marcone, G. P. S., & Jardim, W. F. (2010). Nanomaterials and the environmental issue. *Química Nova*, 33(2), 421–430. DOI: 10.1590/S0100-40422010000200033.

Patel, D. K., Kim, H. B., Dutta, S. D., Ganguly, K., & Lim, K. T. (2020). Carbon nanotubes-based nanomaterials and their agricultural and biotechnological applications. *Materials*, 13(7), 1679. DOI: 10.3390/ma13071679

Paula, D. P., David A. Andow, D. A. (2016). Uptake and bioaccumulation of Cry toxins by an aphidophagous predator. *Environmental Pollution*. Volume 209. 2016. Pages 164-168. ISSN 0269-7491. DOI: 10.1016/j.envpol.2015.11.036.

Pei, G., Zhu, Y., Cai, X., Shi, W., Li, H. (2017). Surfactant flushing remediation of o-dichlorobenzene and p-dichlorobenzene contaminated soil. *Chemosphere*. Vol. 185, 2017. Pages 1112-1121, ISSN 0045-6535. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.098>.

Pereira, A. E., Grillo, R., Mello, N. F., Rosa, A. H., Fraceto, L. F. (2014) Application of poly(epsilon-caprolactone) nanoparticles containing atrazine herbicide as an alternative technique to control weeds and reduce damage to the environment. *J Hazard Mater*. 2014 Mar 15; 268:207-15. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.01.025.

Pereira, E. I., Giroto, AS, Bortolin, A., Yamamoto, CF, Marconcini, J. M., de Campos Bernardi, AC, & Ribeiro, C. (2015). Prospects for nanocomposites for slow and controlled release of agrochemicals: Fertilizers and pesticides. *Nanotechnologies in food and agriculture*, 241-265. DOI: 10.1007/978-3-319-14024-7_11

Petersen, E., Barrios, A. C., Bjorkland, R., Goodwin, D. G., Li, J., Waissi, G., Henry, T. (2023). Evaluation of bioaccumulation of nanoplastics, carbon nanotubes, fullerenes, and graphene family materials. *Environment International*. Volume 173. 2023. 107650. ISSN 0160-4120. DOI: 10.1016/j.envint.2022.107650

Pind'akova, L., Kašparkova, V., Kejlova, K. (2017) Behaviour of silver nanoparticles in simulated saliva and gastrointestinal fluids. *Int J Pharm* 527(1–2):12–20. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.05.026>

Pogorilyi, R., Melnyk, I., Zub, Y., Carlson, S., Daniel, G., Svedlindh, P. Seisenbaeva, G. Kessler, V. (2014). New product from old reaction: Uniform magnetite nanoparticles from iron-mediated synthesis of alkali iodides and their protection from leaching in acidic media. *RSC Advances*. 4. 22606. DOI: 10.1039/c4ra02217c.

Pokrajac, L., Abbas, A., Chrzanowski, W., Dias, G. M., Eggleton, B. J., Maguire, S., Maine, E., Malloy, T., Nathwani, J., Nazar, L., Sips, A., Sone, J., Berg, A., Weiss, P. S., Mitra, S. (2021). Nanotechnology for a Sustainable Future: Addressing Global Challenges with the International Sustainable Nanotechnology Network. *ACS Nano* 2021 15 (12), 18608-18623. DOI: 10.1021/acsnano.1c10919

Prakash, P., Smitha, C. S. (2023). " Nano-Phytoremediation of Soil Heavy Metals: A Critical Review" *Pollutants* 3, n.º 3: 360-380. DOI: 10.3390/pollutants3030025

Prokisch, J., Ferroudj, A., Labidi, S., El-Ramady, H., & Brevik, EC (2024). Biological nanoagrochemicals for crop production as an emerging way to cope with heat and associated stresses. *Nanomaterials*, 14 (15),1253. <https://doi.org/10.3390/nano14151253>

Quina, F. H. (2004). Nanotechnology and the environment: perspectives and risks. *Química Nova*, 27(6), 1028–1029. DOI: 10.1590/S0100-40422004000600031.

Rago, S. D., Morandi, F., Pizzetti, F., Rossi, F. (2025). Advances in controlled release systems for sustainable crop production: A review of nano-, micro-, and macro-formulations, *Advanced Agrochem*, 2025. ISSN 2773-2371. DOI: 10.1016/j.aac.2025.05.004

Raij, B. V., [et al.] (2001). Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais - 2001. p. 189-199.

Rajput, V. D., Minkina, T., Sushkova, S. (2018). Effect of nanoparticles on crops and soil microbial communities. *J Soils Sediments*, 18, 2179–2187, 2018. <https://doi.org/10.1007/s11368-017-1793-2>

Rajput, V., Minkina, T., Sushkova, S. (2020). ZnO and CuO nanoparticles: a threat to soil organisms, plants, and human health. *Environ Geochem Health* 42 , 147–158 (2020). DOI: 10.1007/s10653-019-00317-3

Raliya, R., Saharan, V., Dimkpa, C., & Biswas, P. (2017). Nanofertilizer for precision and sustainable agriculture: current state and future perspectives. *Journal of agricultural and food chemistry*, 66(26), 6487-6503. DOI: 10.1021/acs.jafc.7b02178

Ramírez, L., Corral, D., Betanzo, I., Rodarte, D., Chauhan, K., Vazquez-Duhalt, R. (2025). Effect of surface properties of chitosan-based nanoparticles on skin diffusion rate. *Biopolymers*, 116: e70006. DOI: 10.1002/bip.70006.

Ranal, M. A., Santana, D. G. de. (2006). How and why to measure the germination process? *Brazilian Journal of Botany*, 29(1), 1–11. DOI: 10.1590/S0100-84042006000100002.

Ravindran, A., Manivannan, A. C., Kandaiah, R., Kulanthaisamy, M., Indirathankam, S. C., Nachimuthu, G., Panneerselvan, L., Palanisami, T. (2025). Advancements and challenges in controlled-release fertilisers: An approach to integrate biopolymer-based strategies. *Industrial Crops and Products*. Volume 233. 2025. 121349. ISSN 0926-6690. DOI: 10.1016/j.indcrop.2025.121349

Razzaq, S., Zhou, B. (2025). Revolutionizing crop production with iron nanoparticles for controlled release of plant growth regulators and abiotic stress resistance. *Plant Nano Biology*. Volume 13. 2025. 100172, ISSN 2773-1111. DOI: 10.1016/j.plana.2025.100172

Redjili, S., Ghodbane, H., Bourzami, R., Mayouf, F., Chebli, D., Boudechicha, A., Djelloul, C. (2025). Green synthesis of silver oxide nanoparticles: Eco-friendly approach for sustainable solutions. *Industrial Crops and Products*, Volume 223, 2025. 120168. ISSN 0926-6690. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.120168>.

Rehman, F., Paker, N. P., Khan, M., Zainab, N., Ali, N., Munis, M. F. H., Iftikhar, M., Chaudhary, H. J. (2023). Assessment of application of ZnO nanoparticles on physiological profile, root architecture and antioxidant potential of *Solanum lycopersicum*. *SciencerDirect*, 53, 102874, 2023. DOI: 10.1016/j.bcab.2023.102874.

Ren, L., Li, W., Li, Q., Zhang, D., Fang, W., Yan, D., Li, Y., Wang, Q., Jin, X., Cao, A. (2022). Metolachlor metal-organic framework nanoparticles for reducing leaching, ecotoxicity and improving bioactivity. *Pest Manag Sci*. 2022 Dec;78(12):5366-5378. DOI: 10.1002/ps.7159.

Rex M, C., Anand, S., Rai, P. K., & Mukherjee, A. (2023). Engineered nanoparticles (ENPs) in the aquatic environment: an overview of their fate and transformations. *Water, Air, & Soil Pollution*, 234(7), 462. DOI: 10.1007/s11270-023-06488-1

Rezaei, A., Rafieian, F., Akbari-Alavijeh, S., Kharazmi, M. S., Jafari, S. M. (2022). Release of bioactive compounds from delivery systems by stimuli-responsive approaches; triggering factors, mechanisms, and applications. *Advances in Colloid and Interface Science*. Volume 307. 2022. 102728, ISSN 0001-8686. DOI: 10.1016/j.cis.2022.102728.

Rico, C. M., Barrios, A. C., Tan, W. (2015). Physiological and biochemical response of soil-grown barley (*Hordeum vulgare* L.) to cerium oxide nanoparticles. *Environ Sci Pollut Res* 22, 10551–10558. 2015. DOI: 10.1007/s11356-015-4243-y.

Rodríguez-Seijo, A., Santás-Miguel, V., Arenas-Lago, D., ARIas-Estévez, M., Pérez-Rodríguez, P. (2025). Use of nanotechnology for safe agriculture and food production: Challenges and limitations. *Pedosphere*, Volume 35, Issue 1, 2025, Pages 20-32, ISSN 1002-0160. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pedsph.2024.09.005>.

Román-Doval, R., Torres-Arellanes, S. P., Tenório-Barajas, A. Y., Gómez-Sánchez, A., Valencia-Lazcano, A. A. (2023). Chitosan: Properties and its application in

agriculture in the context of molecular weight. *Polymers*, 2023, 15, 2867. DOI: 10.3390/polym15132867.

Rosa, A. R. T., do Valle, R. F. Jr., da Silva, M. V., Perini, H. F., Oliveira, C. J. F., Rosa, R. C., Shimano, A. C., Silva, A. C. A., de Moraes, L. C. (2025). Nano- and Microstructured Systems for Controlled Release of Agricultural Inputs: Innovations for Efficiency and Sustainability. *J Agric Food Chem*. 2025 May 7;73(18):10681-10691. DOI: 10.1021/acs.jafc.4c12980

Rosa, A. R. T., do Valle, R. F., da Silva, M. V., Perini, H. F., Oliveira, C. J. F., Rosa, R. C., Shimano, A. C., Silva, A. C.A., de Moraes, L. C. (2025). Nano- and Microstructured Systems for Controlled Release of Agricultural Inputs: Innovations for Efficiency and Sustainability. *J Agric Food Chem*. 2025;73(18):10681-10691. DOI: 10.1021/acs.jafc.4c12980.

Ruffini Castiglione Monica & Roberto Cremonini (2009) Nanoparticles and higher plants, *Caryologia*, 62:2, 161-165, DOI: 10.1080/00087114.2004.10589681

Rui, M.; Ma, C.; Tang, X.; Yang, J.; Jiang, F.; Pan, Y.; Xiang, Z.; Hao, Y.; Rui, Y.; Cao, W.; Xing, B. Phytotoxicity of Silver Nanoparticles to Peanut (*Arachis hypogaea* L.): Physiological Responses and Food Safety. *ACS Sustainable Chem. Eng*. 2017, 5, 6557–6567, DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b00736

Sadr, S., Lotfalizadeh, N., Ghafouri, S. A., Delrobaei, M., Komeili, N., Hajjafari, A. (2023), Nanotechnology innovations for increasing the productivity of poultry and the prospective of nanobiosensors. *Vet Med Sci*. 2023 Sep;9(5):2118-2131. doi: 10.1002/vms3.1193. Epub 2023 Jul 11. PMID: 37433046; PMCID: PMC10508580.

Saji, V. S. (2019). "Supramolecular concepts and approaches in corrosion and biofouling prevention." *Corrosion Reviews* , vol. 37, no. 3, 2019, pp. 187-230. DOI: 10.1515/correv-2018-0105

Sajid, M., Ilyas, M., Basheer, C., Tariq, M., Daud, M., Baig, N., & Shehzad, F. (2015). Impact of nanoparticles on human and environment: review of toxicity factors, exposures, control strategies, and future prospects. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(6), 4122-4143. DOI: 10.1007/s11356-014-3994-1

Saleem, H., Zaidi, S. J. (2020). Developments in the Application of Nanomaterials for Water Treatment and Their Impact on the Environment. *Nanomaterials* (Basel). 10(9):1764. PMID: 32906594; PMCID: PMC7558965. DOI: 10.3390/nano10091764

Saleh, T. A. (2020). Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities. *Environmental Technology & Innovation*, 20, 101067. DOI: 10.1016/j.eti.2020.101067

Samah, B., Tahtat, D., Assia, nacer-k., Mahlous, M., Hammache, Y., Guittoum, A., Kebbouche-Gana, S. (2023). Chitosan nanoparticles with controlled size and zeta potential. *Polymer Engineering & Science*. 63. 1011-1021. DOI: 10.1002/pen.26261.

Samani, F. N., Ghavam, M., Tavili, A., & Mirzaei, R. (2025). The effect of foliar spraying of silver and iron nanoparticles as fertilizers on the quantity, quality, and antimicrobial properties of *Melissa officinalis* L. essential oil. *PLoS One*, 20(6), e0323296. DOI: 10.1371/journal.pone.0323296

Samir, A., Ashour, F. H., Hakim, A. A. A. (2022). Recent advances in biodegradable polymers for sustainable applications. *npj Mater Degrad* 6, 68 (2022). DOI: 10.1038/s41529-022-00277-7

Santos, H. G. dos. [et al.] (2025). *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos – 6. ed., rev. e ampl. – Brasília, DF: Embrapa, 2025. 393 p. ISBN 978-65-5467-104-0.*

Saritha, G. N. G., Anju, T., Kumar, A. (2022). Nanotechnology - Big impact: How nanotechnology is changing the future of agriculture?, *Journal of Agriculture and Food Research*. Volume 10. 2022. 100457, ISSN 2666-1543. DOI: 10.1016/j.jafr.2022.100457.

Sarma, H., Narayan, M., Peralta-Videa, J. R., Lam, S. S. (2022). Exploring the significance of nanomaterials and organic amendments — Prospect for phytoremediation of contaminated agroecosystem. *Environmental Pollution*. Volume 308. 2022, 119601, ISSN 0269-7491. DOI: 10.1016/j.envpol.2022.119601

Sass, J. B., Colangelo, A. (2006). European Union bans atrazine, while the United States negotiates continued use. *Int J Occup Environ Health*. 2006 Jul-Sep;12(3):260-7. PMID: 16967834. DOI: 10.1179/oeh.2006.12.3.260.

Saurabh, K., Prakash, V., Dubey, AK. (2024). Aumentando a sustentabilidade na agricultura com nanofertilizantes. *Discov Appl Sci*, 6, 559 (2024). DOI: <https://doi.org/10.1007/s42452-024-06267-5>

Savoca, D., Pace, A. (2021). Bioaccumulation, Biodistribution, Toxicology and Biomonitoring of Organofluorine Compounds in Aquatic Organisms. *Int J Mol Sci*. 2021 Jun 11;22(12):6276. PMID: 34207956; PMCID: PMC8230574. DOI: 10.3390/ijms22126276

Schlogl, A. E., de Sousa, M. S., de Oliveira, A. M., Santos, I. J. B., & de Oliveira Junior, E. N. (2024). Carbon nanotubes fertilizers: properties and applications. In

Nanofertilizer Synthesis (pp. 233-246). Elsevier. DOI: 10.1016/B978-0-443-13535-4.00015-8

Schwertfeger, D. Hendershot, W. H. (2012). Comparing chemistries of leached and unleached soils enriched with copper, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Volume 31, Edição 10, 1 de outubro de 2012, Páginas 2253–2260,

Servin, Alia D. et al. Synchrotron verification of TiO₂ accumulation in cucumber fruit: a possible pathway of TiO₂ nanoparticle transfer from soil into the food chain. *Environmental Science & Technology*, v. 47, n. 20, p. 11592-11598, 2013.

Shanmugam, K., Sakthivel, E., Rajendran, J., & Jeyaraman, P. (2024). Nanoparticles in Aquatic Ecosystems: Origins, Destiny, and Ecological Consequences. *Environ. Sci. Arch*, 3(1), 111-124. DOI: 10.3390/toxics10060326

Shanmugavel, D., Rusyn, I., Solorza-Feria, O., Kamaraj, S-K. (2023). Sustainable SMART fertilizers in agriculture systems: A review on fundamentals to in-field applications. *Science of The Total Environment*. Volume 904. 2023. 166729, ISSN 0048-9697. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.166729.

Sharma, A., Sood, K., Kaur, J., & Khatri, M. (2019). Biocompatible chitosan nanoparticles loaded with agrochemicals for insect pest management. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 18, 101079. DOI: 10.1016/j.bcab.2019.101079

Sharma, D., Astapati, A. D., Dey, S., Bhattacharjee, D., Singha, D. M., & Nath, S. (2025). Microbial Interactions in Soil Ecosystems: Facilitating Plant Growth, Nutrient Cycling, and Environmental Dynamics. In *Microbial Allies* (pp. 21-48). Springer, Cham. DOI: 10.1007/978-3-031-90530-8_2

Sharma, P., Singh, S. P., Parakh, S.K., Tong, Y. W. (2022). Health hazards of hexavalent chromium (Cr (VI)) and its microbial reduction. *Bioengineered*. 2022 Mar;13(3):4923-4938. PMID: 35164635; PMCID: PMC8973695. DOI: 10.1080/21655979.2022.2037273.

Sharma, R., Kumar, V. (2024). Nano enabled agriculture for sustainable soil, *Waste Management Bulletin*. Volume 2, Issue 1. 2024. Pages 152-161. ISSN 2949-7507. DOI: 10.1016/j.wmb.2024.01.002.

Shen, M., Liu, S., Jiang, C., Zhang, T., & Chen, W. (2023). Recent advances in stimuli-response mechanisms of nano-enabled controlled-release fertilizers and pesticides. *Eco-Environment & Health*, 2(3), 161-175. DOI: 10.1016/j.eehl.2023.07.005

Shoults-Wilson, W. A., Reinsch, B. C., Tsyusko, O. V., Bertsch, P. M., Lowry, G. V., & Unrine, J. M. (2011). Effect of silver nanoparticle surface coating on

bioaccumulation and reproductive toxicity in earthworms (*Eisenia fetida*). *Nanotoxicology*, 5(3), 432-444. DOI: 10.3109/17435390.2010.537382

Shoults-Wilson, W. A., Reinsch, B. C., Tsyusko, O. V., Bertsch, P. M., & Unrine, J. M. (2011). Effect of silver nanoparticle surface coating on bioaccumulation and reproductive toxicity in earthworms (*Eisenia fetida*). *Nanotoxicology*, 5(4), 432-441. DOI: 10.3109/17435390.2010.537382.

Silva, M. F., Ciciliatti, M. A., Hechenleitner, A. A. W., Peñalva, R., Agüeros, M., Irache, J. M., Oliveira, A. J. A. de., Farooqi, A. A., Pineda, E. A. G. (2014). Superparamagnetic maghemite loaded poly (ϵ - caprolactone) nanocapsules: characterization and synthesis optimization. *Matéria (Rio De Janeiro)*, 19(1), 40-52. DOI: 10.1590/S1517-70762014000100007.

Simonin, M., Richaume, A. (2015). Impact of engineered nanoparticles on the activity, abundance, and diversity of soil microbial communities: a review. *Environ Sci Pollut Res* 22, 13710-13723. 2015. DOI: 10.1007/s11356-015-4171-x.

Singh, M., Goswami, S. P., Ranjitha, G., Sachan, P., Sahu, D. K., Beese, S., Pandey, S. K. (2024). “Nanotech for Fertilizers and Nutrients-Improving Nutrient Use Efficiency With Nano-Enabled Fertilizers”. *Journal of Experimental Agriculture International* 46 (5):220-247. DOI: 10.9734/jeai/2024/v46i52372.

Singh, M., Goswami, S. P., Sachan, P., Sahu, D. K., Beese, S., & Pandey, S. K. (2024). Nanotech for fertilizers and nutrients-improving nutrient use efficiency with nano-enabled fertilizers. *J. Exp. Agric. Int*, 46(5), 220-247. DOI: 10.9734/jeai/2024/v46i52372

Singh, S., Prasad, S. M., & Bashri, G. (2023). Fate and toxicity of nanoparticles in aquatic systems. *Acta Geochimica*, 42(1), 63-76. DOI: 10.1007/s11631-022-00572-9

Soliman, S., Wang, Y., & Samaan, M. S. (2025). Titanium dioxide nanoparticles alleviate phosphorus deficiency stress in apple plants. *Scientific Reports*, 15(1), 24443. DOI: 10.1038/s41598-025-07987-3

Sousa, B. Pereira, A. Fraceto, L. F., Oliveira, H., Dalazen, G. (2022). Post-emergence herbicidal activity of nanoatrazine against *Alternanthera tenella* Colla plants compared to other weed species. *Heliyon*. 8. e09902. DOI: 10.1016/j.heliyon.2022.e09902.

Sousa, B. T., Carvalho, L. B., Preisler, A. C., Saraiva-Santos, T., Oliveira, J. L., Verri Jr., W. A., Dalazen, G., Fraceto, L. F., Oliveira, H. (2025). Chitosan coating as a strategy to increase post-emergent herbicidal efficiency and alter the interaction of

nanoatrazine with *Bidens pilosa* plants. *ACS Applied Materials and Interfaces* 2025 17 (9), 13122-13134. DOI: 10.1021/acsami.4c03800.

Sousa, B., Silva, B., Inêz, E., Pereira, A., Oliveira, J., Fraceto, L., Dalazen, G., Oliveira, H. (2025). Leveraging Nanotechnology for Safer Herbicide Use: Insights from Maize Tolerance to Nanoencapsulated Atrazine. *ACS Omega*. 10. DOI: 10.1021/acsomega.5c04949.

Sousa, G. F. M., Gomes, D. G., Campos, E. V. R., Oliveira, J. L., Fraceto, L. F., Stolf-Moreira, R., Oliveira, H. C. (2018). Post-Emergence Herbicidal Activity of Nanoatrazine Against Susceptible Weeds. *Frontiers in Environmental Science*. Volume 6 – 2018. DOI: 10.3389/fenvs.2018.00012

Stojanova, M., Demiri, S., Stojanova, M. T., Djukic, D. A., Kaya, Y. (2025). From cultivation to Consumption: Evaluating the effects of nano fertilizers on food quality and safety. *Advanced Agrochem*. 2025. ISSN 2773-2371. DOI: 10.1016/j.aac.2025.07.001.

Strassburg, B. B. N., Latawiec, A. E., Barioni, L. G., Nobre, C. A., da Silva, V. P., Valentim, J. F., Vianna, M., Assad, E. D. (2014). When enough should be enough: Improving the use of current agricultural lands could meet production demands and spare natural habitats in Brazil. *Global Environmental Change*. Volume 28. 2014. Pages 84-97. ISSN 0959-3780. DOI: 10.1016/j.gloenvcha.2014.06.001

Strekalovskaya, E. I., Perfilova, A. I., & Krutovsky, K. V. (2024). Zinc oxide nanoparticles in the “Soil–Bacterial Community–Plant” system: Impact on the stability of soil ecosystems. *Agronomy*, 14(7), 1588. DOI: 10.3390/agronomia14071588

Sun, W., Dou, F., Li, C., Ma, X., & Ma, L. Q. (2021). Impacts of metallic nanoparticles and transformed products on soil health. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 51(10), 973-1002. DOI: 10.1080/10643389.2020.1740546

Sun, X., Lu, C., Liu, Y., Zhang, W., Zhang, X. (2014). Melt-processed poly(vinyl alcohol) composites filled with microcrystalline cellulose from waste cotton fabrics. *Carbohydrate Polymers*. Volume 101, 2014. Pages 642-649, ISSN 0144-8617. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.09.088.

Takeshita, V., Sousa, B., Preisler, A., Carvalho, L., Pereira, A., Tornisielo, V., Dalazen, G., Oliveira, H., Fraceto, L. (2021). Foliar absorption and field herbicidal studies of atrazine-loaded polymeric nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*. 418. 126350. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126350.

Tang, G., Tian, Y. Y., Gao, Y., Zhou, Z. Y., Chem, X., Li, Y., Yu, X. Y., Wang, H., Li, X., Cao, Y. (2022). Supramolecular Self-Assembly of Herbicides with Reduced

Risks to the Environment. ACS Nano 2022 16 (3), 4892-4904 DOI: 10.1021/acsnano.2c00539

Tangaa, S. R., Selck, H., Winther-Nielsen, M., Khan, F. R. (2016). Trophic transfer of metal-based nanoparticles in aquatic environments: a review and recommendations for future research focus. Environmental Science: Nano, v. 3, n. 5, p. 966–981, 2016. DOI: 10.1039/C5EN00280J. ISSN 2051-8153

Tessarolli, B. O., Silva, P. V. da., Gallardo, E. C., Magdalena, A. G. (2019). Synthesis and characterization of Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles. Matéria, Rio De Janeiro, 24(4), e12506. DOI: 10.1590/S1517-707620190004.0831.

Thabet, S. G., Alqudah, A. M. (2024). Unraveling the role of nanoparticles in improving plant resilience under environmental stress conditions. Plant Soil 503, 313–330 (2024). <https://doi.org/10.1007/s11104-024-06581-2>

Thakur, A., Taranjit. (2011). Preparation of chitosan nanoparticles: a study of influencing factors. In AIP Conference Proceedings (Vol. 1393, No. 1, pp. 299-300). American Institute of Physics. DOI: 10.1063/1.3653728.

TOMBULOĞLU, Huseyin; SLIMANI, Yassine; ALSHAMMARI, Thamer Marhoon; BARGOUTI, Muhammed; ÖZDEMİR, Mehmet; TOMBULOĞLU, Guzin; AKHTAR, Sultan; SABIT, Hussain; HAKEEM, Khalid Rehman; ALMESSIERE, Munirah; ERCAN, Ismail; BAYKAL, Abdulhadi. Uptake, translocation, and physiological effects of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles in barley (*Hordeum vulgare* L.). Environmental Pollution, v. 266, pt. 1, p. 115391, 2020. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.115391.

Tończyk, A., Niedziałkowska, K., & Lisowska, K. (2025). Ecotoxic effect of mycogenic silver nanoparticles in water and soil environment. Scientific Reports, 15(1), 10815. DOI: 10.1038/s41598-025-95485-x

Tonelli, FCP, & Tonelli, FMP (2024). Carbon-based nanomaterials for environmental remediation. In Nanophytoremediation and Environmental Pollution (pp. 60-72). CRC Press. DOI: 10.1007/s44378-025-00054-3

Torrent, L., Marguá, E., Queralt, I., Hidalgo, M., & Iglesias, M. (2019). Interaction of silver nanoparticles with mediterranean agricultural soils: Lab-controlled adsorption and desorption studies. Journal of Environmental Sciences, 83, 205-216. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.03.018>

Tripathi, D. K., Shweta, Singh, S., Singh, S., Pandey, R., Singh, V. P., Sharma, N. C., Prasad, S. M., Dubey, N. K., Chauhan, D. K. (2017). An overview on manufactured

nanoparticles in plants: Uptake, translocation, accumulation and phytotoxicity. *Plant Physiol Biochem.* 2017 Jan;110:2-12. DOI: 10.1016/j.plaphy.2016.07.030.

Uddin, M. N., Desai, F., & Asmatulu, E. (2021). Review of bioaccumulation, biomagnification, and biotransformation of engineered nanomaterials. In *Nanotoxicology and Nanoecotoxicology Vol. 2* (pp. 133-164). Cham: Springer International Publishing. DOI: 10.1007/978-3-030-69492-0_6

Umar, W., Czinkota, I., Gulyás, M., Ayub, M. A., Sebők, A., Nadeem, M. Y., & Zulfiqar, M. A. (2023). Effect of Soil Texture, Nanoparticle Size, and Incubation Period on the Dissolution of ZnO Nanoparticles. *Pollutants*, 3(2), 220-231. DOI: <https://doi.org/10.3390/pollutants3020016>

Vejan, P., Khadiran, T., Abdullah, R., Ahmad, N. (2021). Controlled release fertilizer: A review on developments, applications and potential in agriculture. *Journal of Controlled Release*. Volume 339. 2021. Pages 321-334, ISSN 0168-3659. DOI: 10.1016/j.jconrel.2021.10.003

Wang, D., Saleh, N. B., Byro, A., Zepp, R., Sahle-Demessie, E., Luxton, T. P., Ho, K. T., Burgess, R. M., Flury, M., White, J. C., Su, C. (2022). Nano-enabled pesticides for sustainable agriculture and global food security. *Nat Nanotechnol.* 2022 Apr;17(4):347-360. DOI: 10.1038/s41565-022-01082-8

Wang, W. X. (2016). Chapter 4 - Bioaccumulation and Biomonitoring. Editor(s): Julián Blasco, Peter M. Chapman, Olivia Campana, Miriam Hampel. *Marine Ecotoxicology*. Academic Press. 2016. Pages 99-119. ISBN 9780128033715. DOI: 10.1016/B978-0-12-803371-5.00004-7.

Wang, Y., Yu, J., Zhou, B., Sapkota, S., Wei, F., Wang, Z. (2018). Atrazine and Mesotrione-Induced Oxidative Stress and Impact on Antioxidant Enzymes and Chlorophyll Contents in Bermudagrass. *Planta Daninha*, 36, e018172227. DOI: 10.1590/S0100-83582018360100146

Wang, Z., Fan, N., Li, X., Yue, L.; Wang, X., Liao, H., Xiao, Z. (2024). Trophic transfer of metal oxide nanoparticles in the tomato–*Helicoverpa armigera* food chain: effects on phyllosphere microbiota, insect oxidative stress, and gut microbiome. *ACS Nano*, v. 18, n. 39, p. 26 631–26 642, 19 set. 2024. DOI: 10.1021/acsnano.4c05063.

Wang, Z., Yue, L., Dhankher, O. P., Xing, B. (2020). Nano-enabled improvements of growth and nutritional quality in food plants driven by rhizosphere processes. *Environment International*. Volume 142, 2020. 105831. ISSN 0160-4120. DOI: 10.1016/j.envint.2020.105831

Wei, L., Liu, J., Jiang, G. (2024). Nanoparticle-specific transformations dictate nanoparticle effects associated with plants and implications for nanotechnology use in agriculture. *Nat Commun.* 2024. 15(1):7389. PMID: 39191767; PMCID: PMC11350126. DOI: 10.1038/s41467-024-51741-8.

Wei, W. J., Li, L., Gao, Y. P., Wang, Q., Zhou, Y. Y., Liu, X., Yang, Y. (2021). Enzyme digestion combined with SP-ICP-MS analysis to characterize the bioaccumulation of gold nanoparticles by mustard and lettuce plants. *Science of The Total Environment.* Volume 777. 2021. 146038. ISSN 0048-9697. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.146038.

Wong, K. C., Goh, P., Ismail, A., Kang, H. S., Guo, Q., Jiang, X., Ma, J. (2022). The State-of-the-Art Functionalized Nanomaterials for Carbon Dioxide Separation Membrane. *Membranes.* 12. 186. DOI: 10.3390/membranes12020186.

Wu, J.; Bosker, T.; Vijver, M. G. (2021). Trophic Transfer and Toxicity of (Mixtures of) Ag and TiO₂ Nanoparticles in the Lettuce–Terrestrial Snail Food Chain. *Environmental Science & Technology*, v. 55, n. 24, p. 16563–16572, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c05006>

Wu, Y., Tham, J. (2023). The impact of environmental regulation, Environment, Social and Government Performance, and technological innovation on enterprise resilience under a green recovery. *Heliyon.* Volume 9, Issue 10. 2023. e20278, ISSN 2405-8440. DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e20278.

Xin, X., Judy, J., Sumerlin, B., He, Z. (2020). Nano-enabled agriculture: from nanoparticles to smart nanodelivery systems. 2020, VL - 17. *JO - Environmental Chemistry.* DOI: <https://doi.org/10.1071/EN19254>

Xin, X., Zhao, F., Zhao, H., Goodrich, S. L., Hill, M. R., Sumerlin, B. S., & He, Z. (2020). Comparative assessment of polymeric and other nanoparticles impacts on soil microbial and biochemical properties. *Geoderma*, 367, 114278. DOI: 10.1016/j.geoderma.2020.114278

Xu, W., Yang, T., Liu, S., Du, L., Chen, Q., Li, X., Dong, J., Zhang, Z., Lu, L., Gong, Y., Zhou, L., Liu, Y., Tan, X. (2022). Insights into the Synthesis, types and application of iron Nanoparticles: The overlooked significance of environmental effects. *Environment International.* Volume 158, 2022, 106980. DOI: 10.1016/j.envint.2021.106980

Xu, Y., Yan, X., Zheng, H., Li, J., Wu, X., Xu, J., Zhen, Z., Du, C. (2024). The application of encapsulation technology in the food Industry: Classifications, recent

Advances, and perspectives. *Food Chemistry: X*. Volume 21. 2024. 101240. ISSN 2590-1575. DOI: 10.1016/j.fochx.2024.101240

Xu, Z., Chen, J., Lv, Y., Du, J., Rojas, O. J., Wang, H. (2025). Controlled release of active food packaging by nanocarriers: Design, mechanism, models and applications. *Food Packaging and Shelf Life*, Volume 49. 2025, 101524. ISSN 2214-2894. DOI: 10.1016/j.fpsl.2025.101524

Yadav, A.; Yadav, K.; Abd-Elsalam, K. A. (2023). Nanofertilizers: Types, Management, and Advantages in Agricultural Sustainability. *Agrochemicals* 2023, 2, 296–336. DOI: 10.3390/agrochemicals2020019

Yang, Q.; Shan, W.; Hu, L.; Zhao, Y.; Hou, Y.; Yin, Y.; Liang, Y.; Wang, F.; Cai, Y.; Liu, J.; Jiang, G. Uptake and Transformation of Silver Nanoparticles and Ions by Rice Plants Revealed by Dual Stable Isotope Tracing. *Environ. Sci. Technol.* 2019, 53, 625–633, DOI: 10.1021/acs.est.8b02471

Yang, Y., Ye, C., Zhao, M., Li, J., Zhang, X., Yang, Z., Yang, Z., Algopishi, U. B., Ahmed, W. (2025). Nanoparticles in sustainable agriculture: enhancing nutrient use efficiency and abiotic stress resilience under climate change. *Plant Stress*. Volume 17. 2025. 100982. ISSN 2667-064X. DOI: 10.1016/j.stress.2025.100982

Yaqoob, A. A., Ibrahim, M. N. M., Rodríguez-Couto, S. (2020). Development and modification of materials to build cost-effective anodes for microbial fuel cells (MFCs): An overview. *Biochemical Engineering Journal*. Volume 164. 2020. 107779, ISSN 1369-703X. DOI: 10.1016/j.bej.2020.107779.

Yasir, M., Hossain, A., Pratap-Singh, A. (2025). Pesticide degradation: impacts on soil fertility and nutrient cycling. *Environments*, 12 (8),272. DOI: 10.3390/environments12080272

Yasmeen, S., Mandal, N., Gangululy, P., Kumar, S., & Rakshit, R. (2024). Resistance and resilience of soil biological indicators: A case study with multi-walled carbon nanotube. *Pedosphere*, 34(3), 664-675. DOI: 10.1016/j.pedsph.2023.04.005

Yassin, A. E., Albekairy, A. M., Omer, M. E., Almutairi, A., Alotaibi, Y., Althuwaini, S., Alaql, O. A., Almozaai, S. S., Almutiri, N. M., Alluhaim, W., Alzahrani, R. R., Alterawi, A. M., Halwani, M. A. (2023). Chitosan-coated polycaprolactone nanoparticles loaded with azithromycin/ciprofloxacin: a characterization and potency study. *Nanotechnol Sci Appl*. 2023; 16:59. DOI: 10.2147/NSA.S438484.

Yu, M., Yao, J., Liang, J., Zeng, Z., Cui, B., Zhao, X., & Cui, H. (2017). Development of functionalized abamectin poly (lactic acid) nanoparticles with

regulatable adhesion to enhance foliar retention. RSC advances, 7(19), 11271-11280. DOI: 10.1039/C6RA27345A

Yuan, Z., Nag, R., Cummins, E. (2022). Human health concerns regarding microplastics in the aquatic environment - From marine to food systems. Science of The Total Environment. Volume 823. 2022. 153730. ISSN 0048-9697. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.153730.

Yusuf, E. O., Amber, I., Officer, S., Oluyemi, G. F. (2024).Transport of nanoparticles in porous media and associated environmental impact: A review. Journal of Engineering Research, Volume 12, Issue 2, 2024, Pages 275-284, ISSN 2307-1877. DOI: 10.1016/j.jer.2024.01.006.

Zainab, R., Hasnain, M., Ali, F., Abideen, Z., Siddiqui, Z. S., Jamil, F., Hussain, M., Park, Y-K. (2024). Prospects and challenges of nanopesticides in advancing pest management for sustainable agricultural and environmental servisse. Environmental Research. Volume 261. 2024. 119722, ISSN 0013-9351. DOI: 10.1016/j.envres.2024.119722.

Zamberlan, J. F., Zamberlan, C. O., Schuch Jr, V. F., Gomes, C. M., & Kneipp, J. M. (2014). Produção e manejo agrícola: impactos e desafios para sustentabilidade ambiental. Engenharia Sanitaria E Ambiental, 19(spe), 95–100. DOI: 10.1590/S1413-41522014019010000680

Zaroni, M. J., Santos, H. G. dos. (2021). Red Latosols – Brazilian Agricultural Research Corporation Biological Station Park.

Zelenková, T., Mora, M. J., Barresi, A. A., Granero, G. E., Fissore, D. (2018). On the Production of Chitosan-Coated Polycaprolactone Nanoparticles in a Confined Impinging Jet Reactor. Journal of Pharmaceutical Sciences. Volume 107, Issue 4, 2018. Pages 1157-1166, ISSN 0022-3549. DOI: 10.1016/j.xphs.2017.11.020.

Zhai, Y., Monikh, F. A., Wu, J., Grillo, R., Arenas-Lago, D., Darbha, G. K., Vijver, M.G & Peijnenburg, W. J. (2020). Interaction between a nano-formulation of atrazine and rhizosphere bacterial communities: atrazine degradation and bacterial community alterations. Environmental Science: Nano, 7(11), 3372-3384. DOI: 10.1039/D0EN00638F

Zhang, F. (2025). Nano-biochar in soil ecosystems: Occurrence, transport, and negative environmental risks. Ecotoxicology and Environmental Safety, Volume 298, 2025. 118312. ISSN 0147-6513. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2025.118312.

Zhang, G., Zhao, Z., Yin, X., Zhu, Y. (2021). Impacts of biochars on bacterial community shifts and biodegradation of antibiotics in an agricultural soil during short-term incubation. *Science of The Total Environment*, Vol. 771, 2021, 144751, ISSN 0048-9697. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144751>.

Zhang, J., Yang, J., Yin, Y. (2024). Germination Promotes Flavonoid Accumulation of Finger Millet (*Eleusine coracana* L.): Response Surface Optimization and Investigation of Accumulation Mechanism. *Plants*, 13(16), 2191. DOI: 10.3390/plants13162191.

Zhang, Z., Yang, N., Yu, J., Jin, S., Shen, G., Chen, H., & Qian, K. (2023). Research progress of a pesticide polymer-controlled release system based on polysaccharides. *Polymers*, 15(13), 2810. DOI: 10.3390/polym15132810

Zhou, W., Li, M., Achal, V. (2025). A comprehensive review on environmental and human health impacts of chemical pesticide usage. *Emerging Contaminants*. Volume 11, Issue 1. 2025. 100410. ISSN 2405-6650. DOI: 10.1016/j.emcon.2024.100410.