

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA
CÂMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

MARIANA MONTEIRO DE LIMA HONORATO FORINI

**PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE SUPRAPARTÍCULAS HÍBRIDAS COM
POTENCIAL APLICAÇÃO AGRÍCOLA**

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

MARIANA MONTEIRO DE LIMA HONORATO FORINI

**PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE SUPRAPARTÍCULAS
HÍBRIDAS COM POTENCIAL APLICAÇÃO AGRÍCOLA**

Dissertação de Mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira –
Unesp como parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestra em Ciência dos
Materiais.
Área de conhecimento: Química dos
Materiais

Prof. Dr. Renato Grillo
Orientador

Ilha Solteira
2023

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

F721p Forini, Mariana Monteiro de Lima Honorato.
Preparo e caracterização de suprapartículas híbridas com potencial aplicação agrícola / Mariana Monteiro de Lima Honorato Forini. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2023
74 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Química dos Materiais, 2023

Orientador: Renato Grillo

Inclui bibliografia

1. Suprapartículas. 2. Liberação lenta. 3. Nanopartículas. 4. Agricultura.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE SUPRAPARTÍCULAS HÍBRIDAS COM
POTENCIAL APLICAÇÃO AGRÍCOLA

AUTORA: MARIANA MONTEIRO DE LIMA HONORATO FORINI

ORIENTADOR: RENATO GRILLO

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

Renato Grillo

Prof. Dr. RENATO GRILLO (Participação Presencial)

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Marcelo Carvalho Minhoto Teixeira Filho

Prof. Dr. MARCELO CARVALHO MINHOTO TEIXEIRA FILHO (Participação Presencial)

Departamento de Fitossanidade, Engenharia Rural e Solos / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Javier Ernesto Pitti Caballero

Dr. JAVIER ERNESTO PITTI CABALLERO (Participação Virtual)

Estación Experimental Cerro Punta, Chiriquí / Instituto de Innovación Agropecuaria de Panamá - IDIAP

Ilha Solteira, 29 de agosto de 2023

Impacto potencial desta pesquisa

Esta pesquisa propõe o desenvolvimento de um sistema supraparticulado contendo nanopartículas para entrega controlada de nutrientes e pesticidas de forma lenta e controlada para a agricultura e, portanto, este sistema busca contribuir para uma agricultura ambientalmente segura e, mais sustentável, além de diminuir os riscos da exposição do homem à insumos agrícolas.

Potential impact of this research

This research proposes the development of a supraparticulate system containing nanoparticles for the controlled release of nutrients and pesticides in a slow and controlled manner in agriculture and therefore this system contributes to an environmentally safe and more sustainable agriculture, in addition to reducing the risks of human exposure to agrochemicals.

DEDICO,

Aos meus pais, Luiz e Adriana,
que são fonte de inspiração, determinação e incentivo para mim.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente a Deus, por ter me ajudado a chegar até aqui, eu nada seria sem Ele.

À minha família e, especialmente ao meu marido, Regis, e aos meus pais, Luiz e Adriana, por todo apoio, carinho, paciência ao longo desses anos e, incentivo para que eu nunca desistisse dos meus sonhos e alcançasse os meus objetivos.

Às minhas queridas irmãs, Natalia e Juliana, por me apoiarem, me incentivarem e tornarem a caminhada mais leve e prazerosa. Não compartilhamos laços sanguíneos, mas somos unidas pelo amor, carinho e confiança.

Ao Prof. Dr. Renato Grillo pela orientação, oportunidade, pela motivação no desenvolvimento da pesquisa e por instigar o pensamento científico. Obrigada por ter confiado no meu potencial.

Aos meus amigos, Débora, Luiz, Pedro, Érica, do Laboratório de Nanoquímica Ambiental da UNESP-ILHA SOLTEIRA, pelo companheirismo, convivência, pelo auxílio nos experimentos realizados e nas escritas de artigos científicos, além de ótimos momentos de descontração.

À Universidade Estadual Paulista – Campus de Ilha Solteira, Departamento de Física e Química, pela oportunidade e infraestrutura para realização deste trabalho.

Ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais, UNESP-ILHA SOLTEIRA.

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pela bolsa de Mestrado concedida (#161360/2021-1), a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) - Código de Financiamento 001, e à FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) pelos auxílios financeiros concedidos (#2022/03219-2 e 2023/00541-3).

Ao Grupo de Polímeros (GPol) pelo auxílio e análise de Difração de Raios-x, em especial ao Dr. Alex O. Sanches pelo auxílio nas análises.

Ao Laboratório de Nutrição de Plantas pelas análises de Espectroscopia de Absorção Atômica, em especial ao Prof. Dr. Marcelo C. M. T. Filho e ao servidor técnico Marcelo Rinaldi da Silva pelo auxílio nas análises e discussões experimentais.

Ao servidor Elton Jose de Souza pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.

À Dra Adriana Lanfredi Rangel e à Arlene Lessa pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Espectroscopia de Energia Dispersiva realizada no Instituto Gonçalo Moniz - FIOCRUZ/BA.

E a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

"Agir, eis a inteligência verdadeira.

Serei o que quiser.

Mas tenho que querer o que for.

O êxito está em ter êxito, e não em ter condições
de êxito.

Condições de palácio tem qualquer terra larga,
mas onde estará o palácio se não o fizerem ali?"

Fernando Pessoa.

RESUMO

A inovação tecnológica permite o desenvolvimento de sistemas promissores para a agricultura. Materiais nanoparticulados com potencial para liberação controlada de insumos agrícolas representam sistemas inovadores para este setor. No entanto, pouco se conhece sobre seus efeitos tóxicos e nocivos aos seres humanos e ao ambiente. Assim, potencializar a nanotecnologia a partir do desenvolvimento de suprapartículas (SPs) - estruturas complexas formadas por partículas coloidais com tamanho normalmente em escala micrométrica - pode representar uma solução para os desafios inerentes aos nanopesticidas e nanofertilizantes, uma vez que SPs podem reduzir a lixiviação destes nanomateriais no solo e melhorar o seu efeito na planta cultivada. Neste estudo, SPs foram desenvolvidas a partir de nanopartículas de óxido de zinco (NPs ZnO), que posteriormente evoluíram para SPs híbridas a partir da dispersão ternária contendo NPs ZnO, nanocarreadores magnéticos contendo herbicida atrazina (PCL/ATZ_Fe₃O₄) e celulose microcristalina. Desta forma, SPs foram fabricadas a partir do método de automontagem induzida por evaporação em superfície superhidrofóbica e as SPs resultantes foram avaliadas quanto à morfologia, a partir de análises de Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS) e micrografias óptica em tempo real da gotícula em evaporação, e por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). A dispersão contendo NPs ZnO levaram ~ 60 minutos para se automontar em suprapartícula, enquanto que as gotículas contendo a dispersão ternária levaram ~ 70 minutos. Além disso, os ensaios de liberação do herbicida atrazina e do íon zinco (Zn) revelaram que a liberação do ingrediente ativo ocorre de maneira lenta e gradativa comparada com as NPs padrão sendo que o mecanismo que governa a liberação do herbicida é o transporte anômalo, enquanto para o íon zinco a liberação é governada pelo modelo de ordem zero. Portanto, espera-se que essa tecnologia ofereça uma nova perspectiva para a liberação combinada de insumos agrícolas e para a criação de sistemas mais seguros e sustentáveis para a agricultura.

Palavras-chave: Suprapartículas, liberação lenta, nanopartículas, agricultura.

ABSTRACT

Technological innovation allows the development of promising systems for agriculture. Nanoparticulate materials with potential for controlled release of agricultural inputs represent innovative systems for this sector. However, little is known about its toxic and harmful effects on humans and the environment. Thus, leveraging nanotechnology from the development of supraparticles (SPs) - complex structures formed by colloidal particles normally in the micrometer scale - may represent a solution to the challenges inherent to nanopesticides and nanofertilizers, since SPs can reduce the leaching of these nanomaterials in the soil and improve their effect on the cultivated plant. In this study, SPs were developed from zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs), which later evolved into hybrid SPs from ternary dispersion containing ZnO NPs, magnetic nanocarriers containing atrazine herbicide (PCL/ATZ_Fe₃O₄) and microcrystalline cellulose. Thus, SPs were manufactured using the self-assembly method induced by evaporation on a superhydrophobic surface and the resulting SPs were evaluated for morphology based on Scanning Electron Microscopy analyzes coupled with Energy Dispersive Spectroscopy and real-time micrographs of the evaporating droplet, with dispersion droplets containing ZnO NPs took approximately 60 minutes to self-assemble into a superparticle, whereas droplets containing the ternary dispersion took approximately 70 minutes. In addition, the atrazine herbicide and zinc (Zn) ion release assays revealed that the release of the active ingredient occurs slowly and gradually compared to the standard nanoparticle, and the mechanism that governs the release of the herbicide is anomalous transport, while for the zinc ion the release is governed by the Zero Order model. Therefore, this new technology is expected to offer a new perspective for the combined release of agricultural inputs and for the creation of safer and more sustainable systems for agriculture.

Keywords: Supraparticles, slow release, nanoparticles, agriculture

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Funcionalidades adicionais em suprapartículas: acoplamento, sinergismo e co-localização. ----- 18

Figura 2. Ilustração esquemática dos processos de síntese de SPs. A) Aqui, ilustramos a automontagem de SPs desencadeada por força interna a partir de NPs carregadas com moléculas com interações atraentes e repulsivas entre NPs. Assim, o grupamento carboxila e hidroxila fornece interações repulsivas entre NPs. O grupamento N-H da molécula fornece interações atrativas entre as NPs. O crescimento da SP cessa quando as interações atraentes e repulsivas atingem o equilíbrio (Yeom et al., 2020) e, assim temos a formação da suprapartícula sólida; B) Modelagem por molde; C) Automontagem modelada por emulsão; D) Automontagem induzida por evaporação em superfície superhidrofóbica. -----19

Figura 3. A) Número de artigos publicados anualmente usando os descritores “supraparticles” no banco de dados Web of Science de 2012 a 2023. As setas indicam que em 2018 e em 2023 um artigo de pesquisa foi publicado relatando potencial aplicação de suprapartículas para aplicação na agricultura. B) Representação esquemática da aplicação de nanopartículas e suprapartículas em solo evidenciando a maior mobilidade das nanopartículas. C) Representação dos sistemas de liberação pelos métodos tradicionais versus liberação controlada. ----24

Figura 4. Ilustração esquemática da síntese de nanopartículas de óxido de zinco.-27

Figura 5. Ilustração esquemática da síntese dos PCL:ATZ: NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4@OA$. -----28

Figura 6. Ilustração esquemática da síntese da superfície superhidrofóbica. -----31

Figura 7. Ilustração esquemática do processo de automontagem de partículas coloidais em suprapartículas. -----32

Figura 8. Caracterização físico-química das nanopartículas. A) MEV dos PCL:ATZ: NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4@OA$. B) MEV das NPs ZnO e espectro de absorção UV das NPs ZnO. C) Distribuição de tamanho de frequência relativa (n=1000 partículas) dos PCL:ATZ: NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4@OA$. D) Difração de Raios-X das NPs ZnO. E) FTIR do herbicida atrazina, dos PCL:ATZ: NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4@OA$ e das NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4@OA$. F) FTIR das NPs ZnO. -----38

Figura 9. A) Curva de calibração analítica para o herbicida atrazina e B) Curva de calibração analítica para o zinco. ----- 39

Figura 10. A) Imagem estereoscópica da superfície superhidrofóbica; B) Avaliação do ângulo de contato da água com a superfície superhidrofóbica. ----- 41

Figura 11. Micrografias do processo de automontagem de partículas coloidais em superfície superhidrofóbica à medida que a gota evapora. A barra de escala é de 5 mm. A) Suprapartículas de NPs de ZnO; B) Suprapartículas de NPs de ZnO: PCL:ATZ: NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@OA}$: celulose microcristalina; C e D) Diâmetro das SPs de ZnO e mudança da relação do raio de contato em função da taxa do tempo de evaporação; E e F) Diâmetro das SPs de ZnO: PCL:ATZ: NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@OA}$: celulose microcristalina e mudança da relação do raio de contato em função da taxa do tempo de evaporação. ----- 43

Figura 12. Microscopia Eletrônica de Varredura. A) MEV da superfície das SPs de ZnO; A₁) MEV-EDS das SPs ZnO; B e B₁) MEV da superfície das SPs contendo suspensões ternárias: SPs de ZnO: PCL:ATZ: NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@OA}$: celulose microcristalina; B₂ e B₃) MEV da estrutura interna das SPs de ZnO: PCL:ATZ: NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@OA}$: celulose microcristalina; B₄) MEV-EDS das SPs de ZnO: PCL:ATZ: NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@OA}$: celulose microcristalina. ----- 45

Figura 13. Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier. ----- 47

Figura 14. A) Perfis de cinética de liberação *in vitro* para o íon zinco associado às SPs ZnO e para as NPs ZnO. B) Perfis de cinética de liberação *in vitro* para o íon zinco associado às SPs de ZnO: PCL/ATZ- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@OA}$: celulose microcristalina e para as NPs ZnO. ----- 49

Figura 15. Perfil de cinética de liberação *in vitro* para o herbicida atrazina em SPs de ZnO: PCL:ATZ: NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@OA}$: celulose microcristalina e, em NPs PCL/ATZ- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@OA}$. ----- 51

Figura 16. A) Imagens das SPs de ZnO no 1º dia, 7º e 14º dia do experimento de liberação. B) Imagens das SPs de ZnO: PCL:ATZ: NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@OA}$: celulose microcristalina no 1º dia, 7º e 14º dia do experimento de liberação. ----- 51

Figura 17. Modelagem matemática segundo o modelo de Ordem - Zero para o íon zinco associado às SPs ZnO (A), às NPs ZnO (B) e às SPs de ZnO: PCL:ATZ: NPs Fe_3O_4 @OA:celulose microcristalina (C). ----- 53

Figura 18. Modelagem matemática segundo o modelo de Korsmeyer-Peppas para o herbicida atrazina associado às SPs de ZnO: PCL:ATZ: NPs Fe_3O_4 @OA: celulose microcristalina e às NPs PCL:ATZ: NPs Fe_3O_4 @OA. ----- 56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Modelos cinéticos aplicados aos perfis de liberação.-----	35
Tabela 2. Limite de detecção e quantificação do método analítico para o herbicida atrazina e os íon zinco. -----	40
Tabela 3. Modelos matemáticos aplicados ao perfil de liberação do íon zinco associado às SPs de ZnO: PCL/ATZ_Fe ₃ O ₄ @OA: celulose microcristalina, às SPs ZnO e às NPs ZnO.-----	52
Tabela 4. Modelos matemáticos aplicados ao perfil de liberação do herbicida atrazina associado às SPs de ZnO: PCL/ATZ_Fe ₃ O ₄ @OA: celulose microcristalina e às NPs PCL/ATZ_Fe ₃ O ₄ @OA. -----	52
Tabela 5. Valores de constantes de liberação (k), expoente de liberação (n) e, equação da reta obtidos a partir das curvas de cinética de liberação do íon zinco associado às SPs ZnO: PCL/ATZ_Fe ₃ O ₄ @OA: celulose microcristalina, às SPs ZnO e às NPs ZnO. -----	54
Tabela 6. Valores de constantes de liberação (k), expoente de liberação (n), coeficiente de correlação linear (r) e equação da reta obtidos a partir das curvas de cinética de liberação do herbicida atrazina associado às SPs ZnO: PCL/ATZ_Fe ₃ O ₄ @OA:celulose microcristalina e às NPs PCL/ATZ_Fe ₃ O ₄ @OA. -----	57

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

SPs	Suprapartículas
NPs	Nanopartículas
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
STED	Evaporação com modelo de superfície
ONU	Organização das Nações Unidas
MOFs	Estruturas metálica-orgânica
WoS	Web of Science
ZnO NPs	Nanopartículas de óxido de zinco
NPs Fe ₃ O ₄ @OA	Nanopartículas de óxido de ferro
PCL:ATZ: NPs Fe ₃ O ₄ @OA	Nanocarreadores de poli-epsilon-caprolactona contendo nanopartícula de óxido de ferro e o herbicida atrazina
PCL	Poli-epsilon-caprolactona
PVA	Poli (álcool vinílico)
SDS	Sulfato de Sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
DRX	Difração de Raios-X
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
DP	Desvio Padrão
IC	Inclinação da curva
AAS	Espectroscopia de Absorção Atômica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. SUPRAPARTÍCULAS: DESIGN ESTRATÉGICO PARA APLICAÇÃO NA AGRICULTURA	21
3. OBJETIVOS	26
3.1 Objetivos específicos	26
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	27
4.1 MATERIAIS	27
4.2 METODOLOGIA	27
4.2.1 Síntese de nanopartículas de óxido de zinco	27
4.2.2 Síntese dos nanocarreadores poliméricos contendo o herbicida atrazina e nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (PCL:ATZ: NPs Fe ₃ O ₄ @OA) -	28
4.2.3 Caracterização físico-química das nanopartículas	29
4.2.4 Padronização da metodologia analítica de quantificação do herbicida atrazina e dos metais	30
4.2.4.1 Construção da Curva de calibração analítica da atrazina	30
4.2.4.2 Construção da Curva de calibração analítica dos metais	31
4.2.5 Síntese de superfície superhidrofóbica	31
4.2.6 Síntese de suprapartículas inorgânicas e híbridas	32
4.2.7 Caracterização físico-química das suprapartículas	33
4.2.7.1 Microscopia Estereoscópica	33
4.2.7.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	33
4.2.7.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	34
4.2.8 Ensaio de cinética de liberação <i>in vitro</i>	34
4.2.8.1 Modelagem matemática dos ensaios de liberação	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 Caracterização físico-química das nanopartículas	36
5.2 Padronização da metodologia analítica de quantificação do herbicida atrazina e dos metais	39
5.2.1 Construção da curva de calibração analítica	39
5.3 Caracterização da superfície superhidrofóbica	40
5.4 Caracterização físico-química das suprapartículas	41

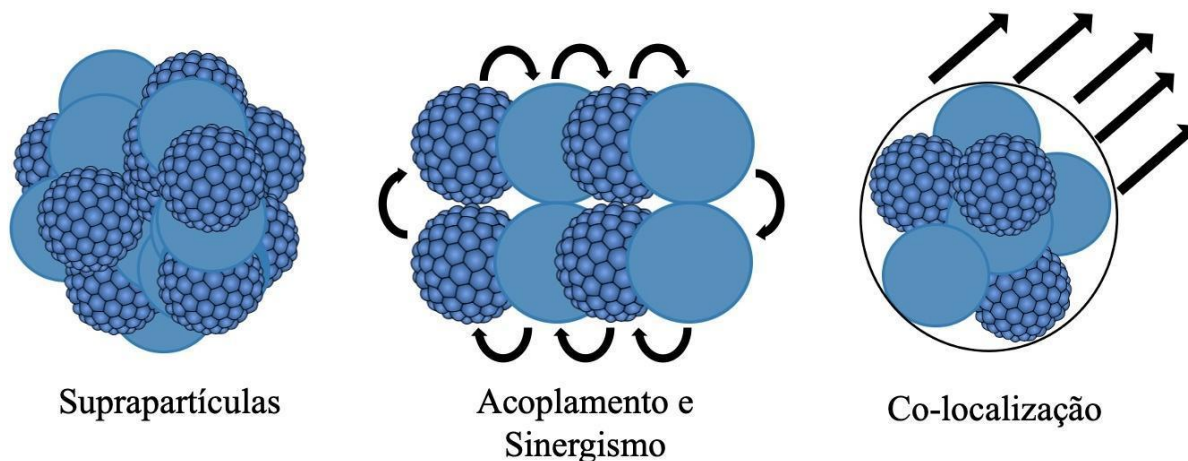
5.4.1 Microscopia Estereoscópica -----	41
5.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Espectroscopia de Energia Dispersiva-----	44
5.4.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier -----	47
5.5 Cinética de liberação <i>in vitro</i> -----	49
5.5.1 Modelos matemáticos para avaliação do mecanismo de liberação do herbicida atrazina e do íon zinco a partir das SPs ZnO, SPs Híbridas e do nanofertilizante (NPs ZnO) e nanopesticida (PCL:ATZ: NP Fe ₃ O ₄ @OA) isolados. -----	52
6. CONCLUSÃO -----	58
7. REFERÊNCIAS -----	59

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a nanotecnologia se mostrou como uma tecnologia inovadora e promissora em diversas áreas, desde o setor industrial até aplicações médicas e agrícolas através da liberação controlada de fármacos e pesticidas (Li et al., 2021; Liang et al., 2021; Mitchell et al., 2021; Pontes et al., 2023; Wu et al., 2021). O sucesso dos materiais nanoparticulados é devido ao seu tamanho reduzido, o que confere características e propriedades únicas ao nanomaterial, assim como uma maior área superficial (Khan et al., 2019). No entanto, alguns aspectos relacionados à segurança e aos efeitos tóxicos, inerentes às nanopartículas, tais como bioacumulação em organismos e elevada capacidade de lixiviação no solo (Paramo et al., 2020), podem ser prejudiciais à saúde humana e ao ambiente. A fim de minimizar esses problemas, nanopartículas inteligentes estão sendo criadas com capacidade de serem direcionadas em regiões específicas das células, e assim promover uma liberação controlada mediante algum estímulo (Chen et al., 2018; Zhao et al., 2020; Grillo et al., 2021a), ou através do desenvolvimento de novos dispositivos, como é o caso dos sistemas supraparticulados.

As suprapartículas (SPs), são superestruturas formadas a partir de um aglomerado de partículas coloidais menores, nano ou micropartículas (Eren et al., 2022; Hou et al., 2019; Kim et al., 2021a; Liu et al., 2022; Liu et al., 2019b; Raju et al., 2021) e, seu tamanho pode variar de micrômetros a milímetros (Jiao et al., 2022; Ma et al., 2018; Sperling et al., 2016; Wang et al., 2021). Estas apresentam grande área superficial (Hou et al., 2019) e, retêm as propriedades das nanopartículas individuais. Além disso, o aglomerado de NPs confere às SPs características e funcionalidades que as nanopartículas individuais não poderiam fornecer (Mattos et al., 2018; Wintzheimer et al., 2021), tais como: acoplamento, sinergismo e co-localização (Figura 1). Por exemplo, no interior das SPs, as NPs estão acopladas com fortes interações entre os elétrons, o que potencializa o seu efeito devido a maior proximidade entre elas, garantindo propriedades físicas diferentes das nanopartículas padrão, característica esta denominada de sinergismo. Além disso, a associação de distintas NPs em uma SP, formam uma estrutura específica com a junção das propriedades das NPs devido a sua co-localização, onde partículas exibem propriedades combinadas e um movimento coerente no espaço e no tempo, já que estão conectadas umas às outras. Enquanto NPs individuais se movem livremente pelo movimento Browniano (Wintzheimer et al., 2018; Wintzheimer et al., 2021).

Figura 1. Funcionalidades adicionais em suprapartículas: acoplamento, sinergismo e co-localização.



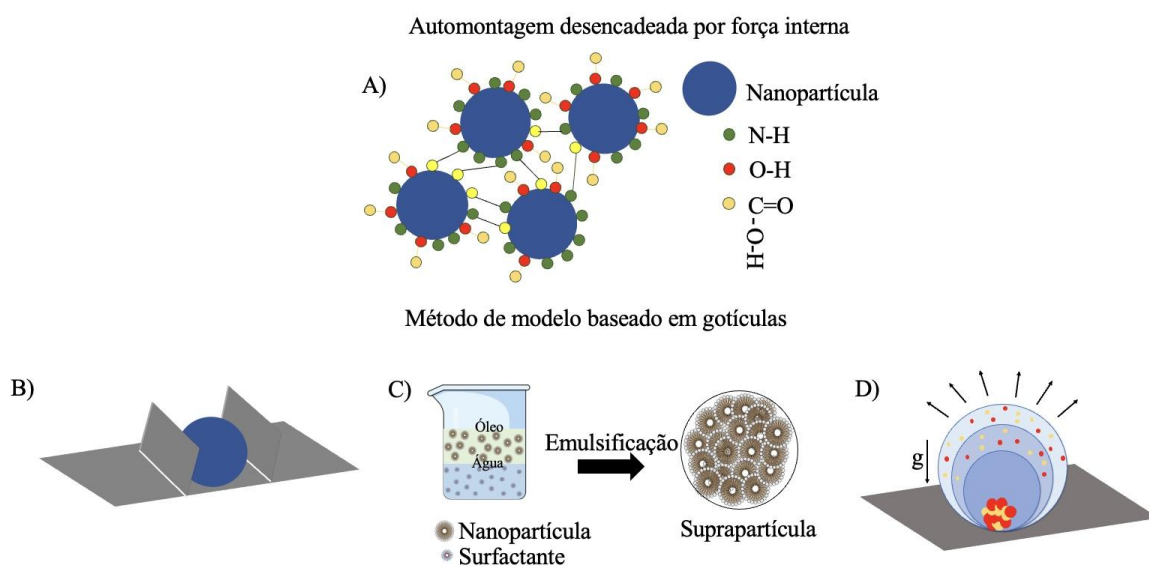
Fonte: Autoria própria.

Assim, a combinação de NPs individuais, como partículas coloidais primárias, podem formar sistemas mais complexos e vantajosos, como por exemplo, uma menor mobilidade no ambiente (Liu et al., 2019a) quando comparadas com as NPs convencionais. No entanto, o termo “suprapartículas” ainda não foi definido pela IUPAC, o que pode acarretar definições distintas e, uma maior dificuldade de conexão entre as comunidades científicas (Wintzheimer et al., 2018). Tal tecnologia tem atraído atenção e exibido aplicações potenciais em catálise (Li et al., 2019a), óptica (Mussig et al., 2022), fotônica (Bigdeli & Tsai, 2020), biomedicina (Ma et al., 2018; Maina et al., 2014; Yeom et al., 2020), captação de gases atmosféricos (Zhao et al., 2021), detecção de contaminantes ambientais (Kang et al., 2022), sensoriamento (Reichstein et al., 2022) e, recentemente vem sendo estudada para aplicação na agricultura (Mattos et al., 2018). Mattos et al. (2018) por exemplo, desenvolveram suprapartículas de sílica biogênica a fim de carrear o pesticida timol e observaram uma menor mobilidade destas estruturas quando estudadas no solo, reduzindo assim sua lixiviação.

O processo de síntese de SPs pode ocorrer a partir da automontagem desencadeada por forças internas, em que o equilíbrio entre as forças de atração e repulsão governam o processo de montagem destas estruturas (Yang et al., 2013; Yeom et al., 2020), podendo assim, serem formadas pelo método baseado em gotículas (Hou et al., 2019; Kim et al., 2021b) (Figura 2). Neste método, gotas aquosas contendo uma única nanopartícula ou a

combinação de distintas nanopartículas, podem ser dispensadas em líquidos imiscíveis, em atmosfera controlada ou ainda, em substratos superhidrofóbicos (Raju et al., 2021; Tan et al., 2019). Assim, as NPs são forçadas a entrarem em contato entre si e, conforme ocorre a evaporação da gota, as NPs se aglomeram ficando confinadas dentro da gotícula e, a ação da força gravitacional impulsiona a formação de SPs sólidas (Kim et al., 2021b) (Figura 2-A). O método envolve diversas técnicas, tais como: modelagem por molde (Maina et al., 2014) (Figura 2-B), automontagem modelada por emulsão (Figura 2-C) (Guo et al., 2016; Plunkett et al., 2020), automontagem induzida por evaporação (Sperling & Gradzielski, 2017) (Figura 2-D), entre outras. Aqui será dado um maior enfoque para a fabricação de SPs a partir do método de automontagem induzida por evaporação com modelo de superfície desenvolvido por Wooh et al., (2015), bem como será dado um maior enfoque para SPs automontadas em superfícies superhidrofóbicas.

Figura 2. Ilustração esquemática dos processos de síntese de SPs. A) Aqui, ilustramos a automontagem de SPs desencadeada por força interna a partir de NPs carregadas com moléculas com interações atraentes e repulsivas entre NPs. O crescimento da SP cessa quando as interações atraentes e repulsivas atingem o equilíbrio (Yeom et al., 2020) e, assim temos a formação da suprapartícula sólida; B) Modelagem por molde; C) Automontagem modelada por emulsão; D) Automontagem induzida por evaporação em superfície superhidrofóbica.



Fonte: Autoria própria.

A fabricação de SPs em superfícies repelentes a líquidos, como superfícies superhidrofóbicas, permite que as SPs tenham um design e funcionalidade projetada (Guo et al., 2016; Kim et al., 2021a; Piccinini et al., 2016), bem como um fácil manuseio por se tratar de um material em microescala (Liu et al., 2022). O tamanho e o formato das SPs podem ser manipulados e ajustados controlando o volume inicial da gotícula, e a concentração das NPs dispersas que serão dispensadas no substrato (Shim et al., 2021; Zhou et al., 2022). Além disso, as propriedades da superfície das NPs também podem influenciar na morfologia final das SPs (Koshkina et al., 2022). Por exemplo, Bigdeli and Tsai (2020), desenvolveram cristais fotônicos a partir da secagem de gotículas de NPs em uma superfície superhidrofóbica e, evidenciaram que a morfologia das SPs pode ser controlada pela concentração de NPs. Assim como demonstrado por Liu et al. (2022) em que o aumento da concentração de NaCl, altera o formato das SPs. Ademais, o método de automontagem induzida por evaporação com modelo de superfície (STED) oferece vantagens para a síntese de SPs, uma vez que não é necessário utilizar produtos químicos tóxicos e, a evaporação da gotícula pode ocorrer em condições ambientais, não necessitando de exposição a altas temperaturas (Kim et al., 2021b; Shim et al., 2021). No entanto, há uma dificuldade para se produzir SPs em larga escala a partir deste método.

Superfícies superhidrofóbicas são caracterizadas por apresentarem ângulo de contato com a água $>150^\circ$ (Shim et al., 2021; Sperling & Gradzielski, 2017), baixo atrito da linha de contato da gota com o substrato, o que permite um movimento livre da linha de contato, bem como histerese de baixo ângulo de contato e, este se mantém constante durante a evaporação (Li et al., 2019a). Assim, as gotículas dispensadas no substrato podem se movimentar pela superfície, uma vez que podem apresentar um ângulo de inclinação $<10^\circ$ (Liu et al., 2022) e ser coletadas facilmente após a evaporação da gota, já que não estão fixas no substrato (Shim et al., 2021; Sperling & Gradzielski, 2017). O baixo atrito da linha de contato e o ângulo de contato constante durante o processo de evaporação, bem como a influência das forças capilares e gravitacional (Kim et al., 2021a), permite com que as NPs dispersas se concentrem e fiquem confinadas dentro da gota, se automontando em uma suprapartícula (Wooh et al., 2015). Ademais, este método permite que uma ampla variedade de nanomateriais sejam utilizados para a síntese de SPs, combinando colóides primários inorgânicos, orgânicos ou híbridos (Bollhorst et al., 2017; Cao et al., 2023; Guo et al., 2013; Reichstein et al., 2022; van der Hoeven et al., 2022) e, assim obtendo SPs multifuncionais. Portanto, este sistema microestruturado, tem sido

promissor para aplicação em diversas áreas, bem como para expansão em outros setores, entre eles, o setor agrícola.

2. SUPRAPARTÍCULAS: DESIGN ESTRATÉGICO PARA APLICAÇÃO NA AGRICULTURA

A Organização das Nações Unidas (ONU) tem promovido ações para fomentar o desenvolvimento sustentável no mundo (Crist et al., 2017). É sabido que a população mundial pode chegar a até 10 bilhões de pessoas em 2050 (Pontes et al., 2023), implicando em um aumento no uso dos recursos naturais e, uma maior demanda por alimentos (Grillo et al., 2021a). No entanto, a produção agrícola não será capaz de suprir e satisfazer as necessidades das gerações futuras (Lowry et al., 2019). E, na tentativa de mudar esse cenário, defensivos agrícolas são utilizados de forma exacerbada para o controle de pragas, visando o aumento da produção de alimentos (Li et al., 2021). Estudos mostram que apenas cerca de 0,1 a 10% dos defensivos agrícolas atingem a planta alvo (Avellan et al., 2019; Chen et al., 2020). Enquanto sua bioacumulação no solo, nas águas subterrâneas ocasionam impacto ambiental, contribuindo para a perda da biodiversidade, maior resistência dos organismos à patógenos, redução da eficiência dos pesticidas, além de ser prejudicial à saúde humana (Chen et al., 2020; Guha et al., 2020; Liang et al., 2021).

A ciência e a tecnologia podem revolucionar a agricultura tradicional e contribuir para uma nova Revolução Verde, promovendo uma agricultura ambientalmente segura. Dentro deste âmbito, a nanotecnologia é uma ciência em ascensão no setor agrícola e, inúmeras pesquisas já foram desenvolvidas evidenciando o seu potencial de aplicação na agricultura como mostrado em algumas pesquisas recentes (Pontes et al., 2023; Preisler et al., 2020; Takeshita et al., 2022). O desenvolvimento de nanomateriais engenheirados, com uma ampla área de superfície, tamanho reduzido, capacidade de controlar a liberação de íons e moléculas, confere características e propriedades únicas aos nanomateriais (Forini et al., 2022; Lowry et al., 2019). Nanopartículas são capazes de encapsular herbicidas, inseticidas, fungicidas, bactericidas, etc (Chaud et al., 2021; Fraceto et al., 2016; Grillo et al., 2016a). Quando comparado com os compostos convencionais, os nanopesticidas apresentam um melhor desempenho no campo, ainda que com aplicações de doses reduzidas e em menor frequência, maior eficácia, melhor estabilidade

físico-química, biodegradabilidade e, promovem uma liberação controlada do ingrediente ativo (Kah et al., 2018; Wang et al., 2022).

Entretanto, com o crescente avanço da nanotecnologia no setor agrícola, surgiram desafios relacionados a aspectos toxicológicos, segurança (Mattos et al., 2018), bem como para compreender a interação das nanopartículas com o ambiente (Grillo et al., 2021a; Grillo et al., 2021b). Apesar de inúmeras pesquisas (Kannan et al., 2023; Mubeen et al., 2023) terem demonstrado que os nanopesticidas podem ser potencialmente seguros para o ambiente e organismos não-alvos, estudos acerca do destino, comportamento e mecanismo de ação dos nanomateriais ainda são desconhecidos. As nanopartículas podem interagir com o meio circundante e modificar as propriedades da matéria biológica (Grillo et al., 2015a; Grillo et al., 2015b; Mattos et al., 2018). E, ainda não se sabe quais as concentrações seguras dos nanopesticidas para exposição no meio ambiente (Hennig et al., 2023). Desta forma, potencializar o uso da nanotecnologia pode ser a solução para estes desafios, bem como para reduzir os riscos inerentes à nanopesticidas (Wintzheimer et al., 2021). Avanços na ciência tem permitido a combinação de nanopartículas individuais em sistemas mais complexos e vantajosos, também chamados de suprapartículas (Wintzheimer et al., 2021), os quais podem apresentar reduzida mobilidade no solo (Liu et al., 2019b), quando comparado às nanopartículas (Figura 3-B).

Nanomateriais de liberação controlada permitem que compostos ativos, como nutrientes, pesticidas sejam liberados gradativamente no solo e, absorvidos pelas plantas conforme necessário (Vejan et al., 2021). Em aplicações convencionais, os agroquímicos são aplicados em concentrações exacerbadas e, em doses repetitivas em curtos intervalos de tempo, uma vez que podem sofrer processos de degradação, lixiviação, além de ocasionar contaminação ambiental. Portanto, compostos ativos encapsulados em nanopartículas ou ainda, aprisionados no interior de suprapartículas estão protegidos contra fatores externos bióticos e abióticos, podendo ser liberados do interior das suprapartículas em etapas. Sistemas de liberação supraparticulados podem apresentar um tempo de liberação similar ao de nanopartículas (Mattos et al., 2018) ou, pode ser necessário um tempo maior para que o composto ativo seja liberado do interior das suprapartículas, uma vez que diferentes interações podem agir na estrutura supraparticulada (Figura 3-C).

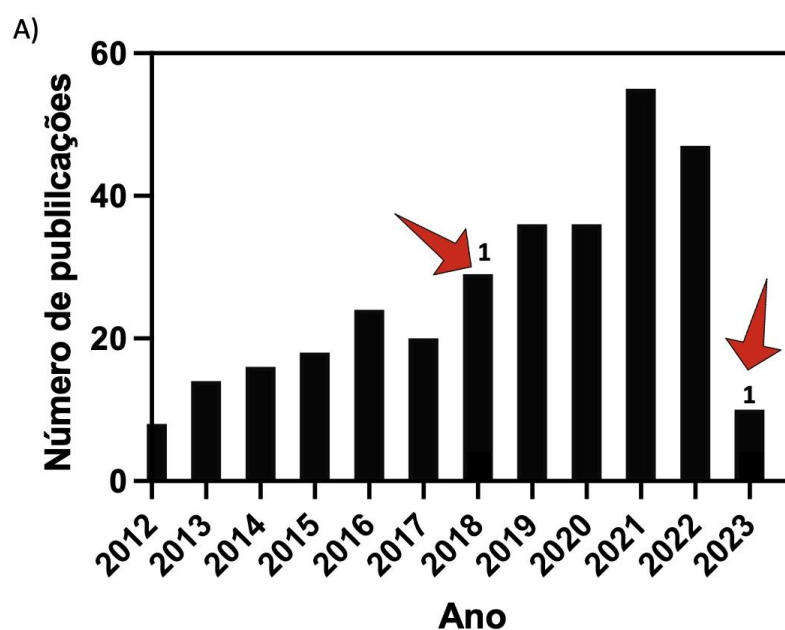
Até o momento, o primeiro estudo a relatar a síntese de SPs para entrega controlada de pesticidas na agricultura foi desenvolvido por Mattos et al. (2018).

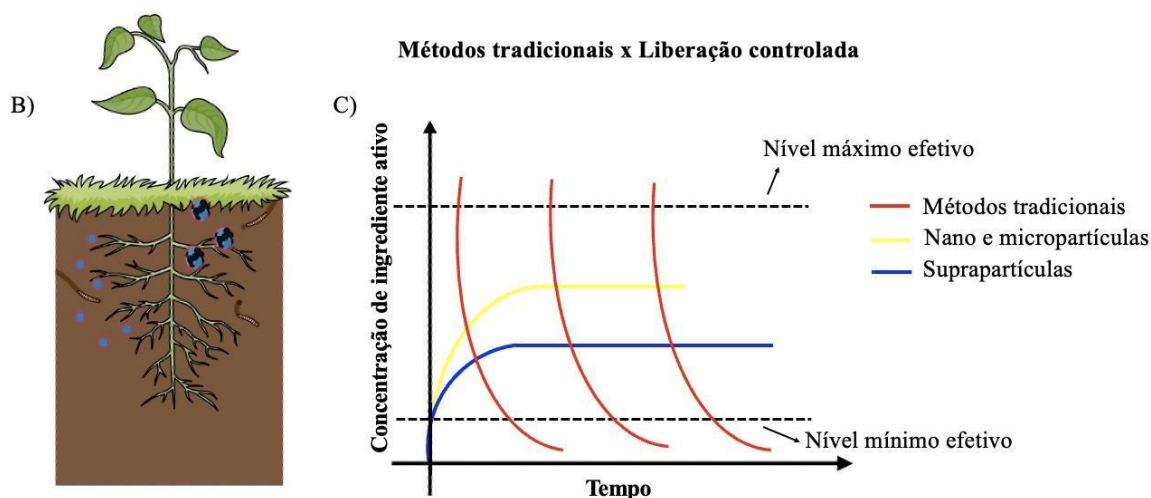
Entretanto, a preocupação acerca dos riscos de nanopartículas em matrizes biológicas complexas é recorrente. Por exemplo, Mattos et al. (2018) sintetizaram suprapartículas a partir de sílica biogênica combinada com nanofibrilas de celulose e, utilizaram timol como um biocida modelo para avaliar carga/descarga da molécula, bem como a mobilidade de SPs no solo comparada com as NPs. Os pesquisadores relataram que as SPs apresentaram uma mobilidade reduzida no solo em decorrência do seu tamanho, além de apresentarem uma liberação sustentada a longo prazo em relação à formulação apenas com NPs. Entretanto, a maioria dos estudos com SPs estão voltados para a área médica e relatam a liberação controlada de fármacos (Ma et al., 2019; Rahman et al., 2023; Wang et al., 2014). Todavia, tal princípio pode ser estendido para a liberação gradativa de pesticidas na agricultura. Recentemente, Lima et al. (2023) desenvolveram suprapartículas para atuar como fertilizante, contendo nanosílica, nanofibrilas de celulose e alginato como transportador de ureia para mudas de eucalipto e, observaram que a uréia apresentou uma liberação lenta e controlada durante 60 dias, além de proporcionar um aumento do crescimento das mudas de eucalipto.

Neste contexto, sintetizar suprapartículas a partir de nanopesticidas e nanofertilizantes, parece ser um processo simples, mas, é complexo e representa um passo mais adiante para uma agricultura mais sustentável e precisa. Além disso, o desenvolvimento de sistemas engenheirados seguros a partir do design de novos materiais pode contribuir para a substituição dos pesticidas e fertilizantes convencionais. Aqui, definimos como “supra-pesticidas” ou “supra-fertilizantes”, suprapartículas automontadas compostas a partir de nanopesticidas ou nanofertilizantes, ou seja, tendo como precursor nanocarreadores capazes de encapsular um ingrediente ativo em seu interior e carrear no ambiente de maneira lenta e controlada. Sendo assim, supra-pesticidas ou supra-fertilizantes podem ser fabricados a partir de NPs orgânicas, nanopartículas inorgânicas que podem apresentar isoladamente a ação de pesticida ou de um fertilizante a partir da liberação de íons de maneira controlada ou ainda, encapsular moléculas orgânicas. Além disso, é possível combinar múltiplos materiais, criando suprapartículas híbridas multifuncionais. Recentemente, alguns pesquisadores relataram a síntese de suprapartículas a partir de nanopartículas a base de metais (Dabodiya et al., 2022), estruturas metálica-orgânica (MOFs) (Hu et al., 2022), ou ainda, a combinação de mais de uma nanopartícula ou material, apresentando melhora no seu potencial de ação (Li et al., 2015). No entanto, poucos são os estudos voltados para a agricultura. Por exemplo, uma

pesquisa no banco de dados Web of Science (WoS) de 2012 e 2023 usando o descritor “supraparticles” totalizou 313 artigos científicos publicados (Figura 3-A). No entanto, somente 2 artigos foram descritos para aplicação na agricultura (Lima et al., 2023; Mattos et al., 2018).

Figura 3. A) Número de artigos publicados anualmente usando os descritores “supraparticles” no banco de dados Web of Science de 2012 a 2023. As setas indicam que em 2018 e em 2023 um artigo de pesquisa foi publicado relatando potencial aplicação de suprapartículas para aplicação na agricultura. B) Representação esquemática da aplicação de nanopartículas e suprapartículas em solo evidenciando a maior mobilidade das nanopartículas. C) Representação dos sistemas de liberação pelos métodos tradicionais versus liberação controlada.





Fonte: Autoria própria.

Neste estudo, sintetizou-se SPs inorgânicas e posteriormente SPs híbridas a partir de nanopartículas de óxido de zinco (NPs ZnO) e nanocarreadores de poli-epsilon-caprolactona contendo nanopartículas de óxido de ferro (NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4@OA$) e o herbicida atrazina (PCL:ATZ: NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4@OA$). Além disso, foi utilizado celulose microcristalina na síntese das SPs híbridas a fim de atuar como um aglutinante entre as NPs, promovendo maior adesão entre as NPs.

O zinco foi escolhido como objeto de estudo por ser um micronutriente para o crescimento e desenvolvimento das plantas, além de atuar em diversos processos bioquímicos (Martins et al., 2020). Entretanto, a insuficiência de zinco é um problema frequente em solos de todo o mundo e, algumas culturas como trigo, arroz e milho são sensíveis à deficiência desse micronutriente (Beig et al., 2022a; Beig et al., 2022b). Além disso, é sabido que nanopartículas de óxido metálico são absorvidas pelas raízes das plantas e translocadas para regiões específicas para participar de reações metabólicas, tais como, fotossíntese, respiração celular (Ekanayake & Godakumbura, 2021; Rui et al., 2016; Tarafder et al., 2020). Como relatado anteriormente, grande parte dos defensivos agrícolas aplicados às culturas não atingem a planta alvo e, no caso dos nutrientes apenas 30–50% são absorvidos pelas plantas (Martins et al., 2020), sendo o restante lixiviado, degradado, entre outros fatores ambientais (Adil et al., 2022). Portanto, sistemas supraparticulados podem atuar na liberação controlada de fertilizantes de modo que o íon zinco seja absorvido pelas plantas gradativamente, conforme necessário. Além disso, um

segundo sistema supraparticulado foi desenvolvido neste estudo, que consiste na formação de SPs híbridas contendo nanopartículas de óxido de zinco e nanopesticidas magnéticos contendo o herbicida atrazina. A presença de nanopartículas de óxido de ferro nos nanopesticidas permite que o sistema tenha propriedades magnéticas, podendo ser rastreado na presença de um campo magnético externo. Portanto, este segundo sistema supraparticulado desenvolvido é tri-funcional atuando também com a entrega controlada do pesticida atrazina a fim de controlar plantas daninhas e promover o rendimento da cultura (Hennig et al., 2023).

Neste contexto, as SPs podem representar um sistema promissor para o fornecimento de nutrientes para as plantas, bem como pesticidas, fornecendo uma nova plataforma de entrega direcionada e sustentável. Portanto, este estudo abre uma nova perspectiva acerca da síntese de “supra-pesticidas” e supra-fertilizantes”, bem como para o desenvolvimento de sistemas mais seguros e ambientalmente amigáveis para a agricultura.

3. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo desenvolver uma superfície superhidrofóbica, a fim de preparar e caracterizar (i) suprapartículas unitárias compostas por nanopartículas de óxido de zinco, e (ii) suprapartículas híbridas sintetizadas a partir de NPs ZnO e nanocarreadores poliméricos magnéticos contendo o herbicida atrazina (PCL:ATZ: NPs Fe₃O₄@OA). Além disso, avaliou-se a cinética de liberação *in vitro* do herbicida atrazina e do íon zinco (Zn) pertencentes às suprapartículas, bem como os perfis de liberação do herbicida atrazina associado às NPs PCL:ATZ: NPs Fe₃O₄@OA e, das NPs ZnO.

3.1 Objetivos específicos

- Síntese e caracterização de NPs de óxido de zinco e nanopesticidas magnéticos de poli-épsilon-caprolactona contendo o herbicida atrazina (PCL:ATZ: NPs Fe₃O₄@OA);
- Padronização da metodologia analítica de quantificação do herbicida atrazina por espectroscopia de UV-visível (UV-VIS) e do íon zinco (Zn) por Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS);

- Desenvolvimento de uma superfície superhidrofóbica através de casca de ovo;
- Síntese e caracterização de suprapartículas inorgânicas e híbridas;
- Ensaio de cinética de liberação *in vitro* do herbicida atrazina e do íon zinco referente às formulações contendo nanopartículas;
- Ensaio de cinética de liberação *in vitro* do herbicida atrazina e do íon zinco referente a suprapartículas contendo apenas NPs de ZnO e SPs híbridas.
- Determinação do mecanismo de liberação do herbicida atrazina e do íon zinco através de modelos matemáticos;

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

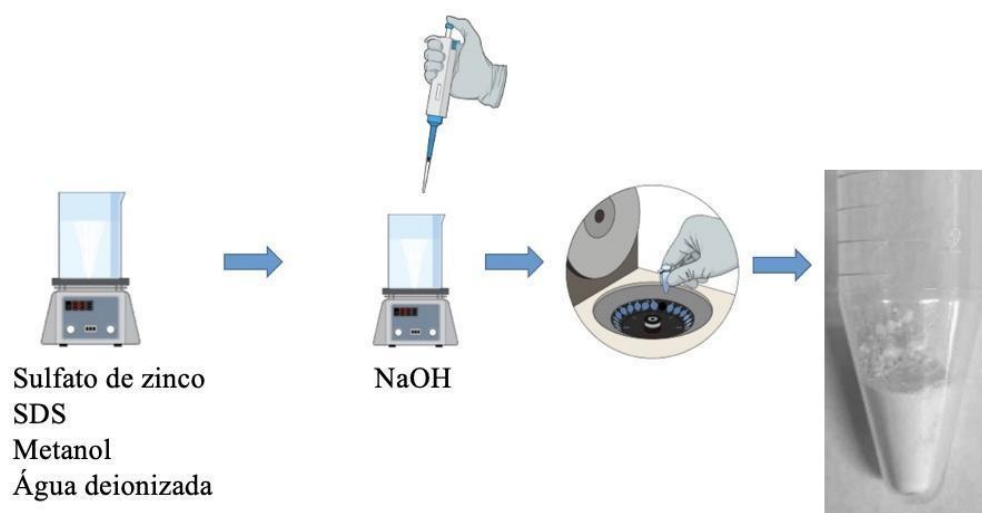
Os reagentes poli-epsilon-caprolactona (PCL), Poli (álcool vinílico) (PVA), Cloreto de ferro (III) hexa-hidratado 97%, Cloreto de ferro (II) tetra-hidratado $\geq 99\%$ e o herbicida atrazina foram adquiridos da Sigma-Aldrich[™]. Os demais reagentes e solventes orgânicos empregados neste estudo foram de alto grau de pureza analítico. A água deionizada foi obtida por meio do equipamento de osmose reversa com condutividade elétrica de $18,2 \Omega \cdot \text{m}^{-2}$.

4.2 Metodologia

4.2.1 Síntese de nanopartículas de óxido de zinco

As nanopartículas de óxido de zinco foram sintetizadas a partir do método de coprecipitação descrito por Aditya et al. (2018) com modificações. Assim, 2,0 g de sulfato de zinco e 0,016 g de dodecil sulfato de sódio (SDS) foram solubilizados em 40 mL de metanol. Após a dissolução, 12,5 mL de água foram adicionados. Em seguida, foi adicionada por gotejamento uma solução de metanol (30 mL) contendo 0,74 g de NaOH. A solução foi mantida em agitação por 30 minutos. Posteriormente, o precipitado formado foi centrifugado e, lavado com etanol e acetona na proporção 1:1. Por fim, foi seco em estufa por 2h à 120°C e armazenado em forma de pó.

Figura 4. Ilustração esquemática da síntese de nanopartículas de óxido de zinco.

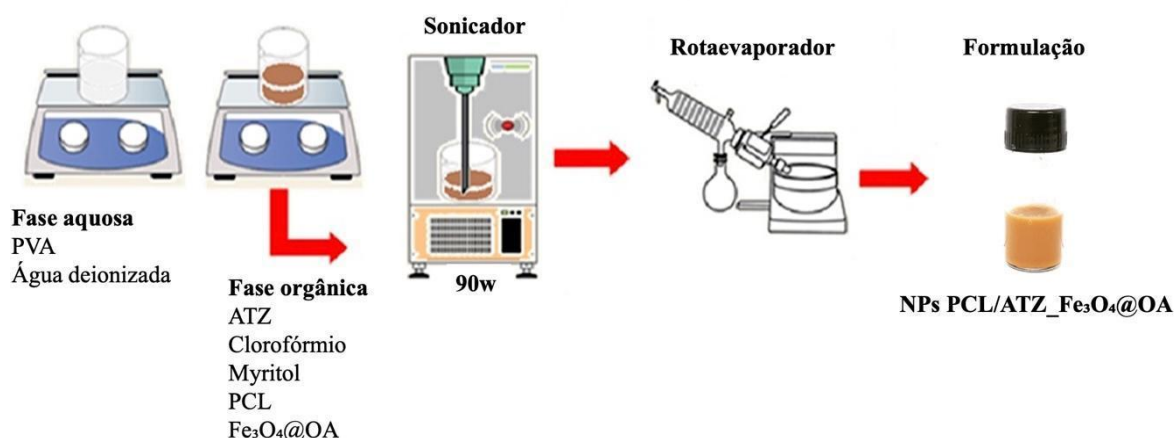


Fonte: Autoria própria.

4.2.2 Síntese dos nanocarreadores poliméricos contendo o herbicida atrazina e nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (PCL:ATZ: NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4@OA$)

Os nanocarreadores de poli-épsilon caprolactona (PCL) magnéticos foram sintetizados a partir do método de emulsão/evaporação do solvente como descrito por Grillo et al. (2012) e Cavalcante (2021), com modificações. Assim, 400 mg de PCL, foram dissolvidos em 20 mL de clorofórmio, contendo 200 mg de Myritol 318, 10 mg do herbicida atrazina e 1 mL de NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4@OA$. As nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4@OA$) foram sintetizadas pelo método de coprecipitação como descrito por Grillo et al. (2016a). Logo após, a fase orgânica foi transferida à fase aquosa (50 mL) por imersão, contendo 150 mg de álcool polivinílico (PVA). Em seguida, a mistura foi sonicada a 80W (Ultrassônico QR 550W) e, o solvente orgânico foi evaporado em rotaevaporador até o volume final de 20 mL e, a formulação foi armazenada em frasco âmbar à temperatura ambiente. A concentração de herbicida na formulação foi de 0,5 mg/mL (Cavalcante, 2021). As NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4@OA$ foram sintetizadas como descritas por Grillo et al. (2016a).

Figura 5. Ilustração esquemática da síntese dos PCL:ATZ: NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4@OA$.



Fonte: Cavalcante (2021).

4.2.3 Caracterização físico-química das nanopartículas

A microscopia eletrônica de varredura acoplada com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS) foi usada para avaliar a morfologia do nanofertilizante (NPs de ZnO) e do nanopesticida (PCL:ATZ: NPs Fe₃O₄@OA), assim como identificar a presença dos elementos zinco e ferro nas SPs sintetizadas. As amostras foram diluídas (1:1000) e gotejadas em um grid previamente limpo e secas durante 24 horas em dessecador. Posteriormente, as amostras foram levadas ao MEV (EVO-LS-15, Carls Zeiss) e analisadas em 15 Kev. A distribuição de tamanho foi medida usando o software ImageJ (n=1000 partículas). Ademais, análises de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR, Nicolet 5DXB FT-IR) na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹ utilizando 128 varreduras por amostra com resolução de 2 cm⁻¹ e, pastilhas de brometo de potássio (KBr) foram realizadas para o nanofertilizante (NPs ZnO), assim como para o nanopesticida (PCL:ATZ: NPs Fe₃O₄@OA) a fim de evidenciar a interação existente entre o herbicida atrazina e as NPs Fe₃O₄@OA com o nanocarreador polimérico.

Além disso, foram realizadas análises de difração de raios-X (DRX) para as NPs de ZnO a fim de determinar o tamanho do cristalito a partir da equação de Scherrer (Equação 1). Para isto, foi utilizado um Shimadzu XRD-6000 ajustado para 45 kV e 40 mA equipado com radiação Cu K α ($\lambda = 1,544 \text{ \AA}$) e filtro de Níquel. As medições foram realizadas em uma faixa angular de $2\theta = 20$ a 80° com um tamanho de passo em $1^\circ/\text{min}$.

$$\varepsilon = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$
Equação 1

onde: λ é o comprimento de onda dos raios-X (0,154 nm), β é a largura total ao meio máximo, θ é o ângulo de difração.

As NPs de ZnO também foram avaliadas por espectroscopia de UV-visível a fim de observar a formação de nanopartículas, usando o Espectrofotômetro UV-Vis (UV-1800 Shimadzu), na faixa de comprimento de onda de 200-700 nm. Os valores de absorção foram plotados usando o software GraphPad Prisma 8.0.

4.2.4 Padronização da metodologia analítica de quantificação do herbicida atrazina e dos metais

4.2.4.1 Construção da curva de calibração analítica da atrazina

As curvas de calibração foram realizadas em espectrofotômetro UV-Vis (UV-1800 Shimadzu). Soluções estoques do herbicida atrazina foram preparadas na concentração de 10 mg/L e sucessivas diluições em triplicata foram realizadas e analisadas por Uv-visível. Para a análise quantitativa do herbicida atrazina foram preparadas soluções nas seguintes concentrações: 0, 5, 1, 3, 5 e 7 mg/L e analisadas em triplicata, no comprimento de onda de absorção máxima do composto (223 nm). Todas as concentrações utilizadas para determinação da curva de calibração foram ajustadas de modo a apresentarem absorbância menor que 1. Após a determinação das absorbâncias nas diversas concentrações, foi plotado um gráfico (absorbância em função da concentração do herbicida) e, em seguida realizou-se análise do comportamento matemático da curva (regressão linear), utilizando o programa GraphPad Prisma 8.0. Além disso, o limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram realizados a partir de dados obtidos com a regressão linear da curva analítica e aplicados às equações 2 e 3, respectivamente (ANVISA, 2003).

$$LD = \frac{DP \cdot 3}{IC}$$
Equação 2

$$LQ = \frac{DP \cdot 10}{IC}$$
Equação 3

onde, DP é o desvio padrão do intercepto com o eixo y e IC é a inclinação da curva analítica média.

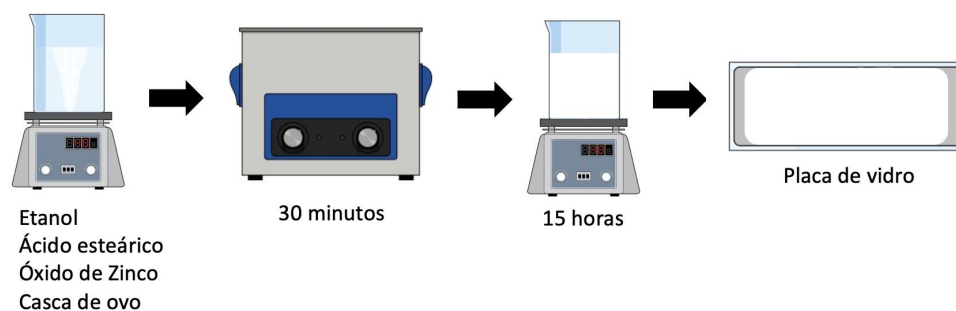
4.2.4.2 Construção da curva de calibração analítica do metal

A curva de calibração foi realizada em Espectroscopia de Absorção Atômica (Agilent 55 AA). Para a análise quantitativa do íon zinco foram preparadas soluções nas seguintes concentrações, respectivamente, 0, 0,1, 0,25, 0,5, 0,75 e 1,0 mg/L. Após a determinação das absorbâncias nas diversas concentrações, foi plotado um gráfico (absorbância em função da concentração) e, em seguida, realizou-se análise do comportamento matemático da curva (regressão linear), utilizando o programa GraphPad Prisma 8.0. Além disso, o limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram realizados a partir de dados obtidos com a regressão linear da curva analítica e aplicados às equações 2 e 3, respectivamente.

4.2.5 Síntese da superfície superhidrofóbica

A superfície superhidrofóbica foi sintetizada a partir do método proposto por (He et al., 2018), com modificações. Assim, para o preparo da superfície foram utilizadas cascas de ovo, um material biodegradável. As cascas de ovo foram lavadas com água deionizada, em seguida com etanol e, secas em estufa à 50°C, a fim de retirar as impurezas. Além disso, a membrana da casca do ovo foi removida. Posteriormente, a casca do ovo foi quebrada, macerada e peneirada. Além disso, ácido esteárico (0,4g) foi dissolvido em 12 mL de etanol sob agitação magnética. Após a completa dissolução do ácido esteárico, 2,0g de óxido de zinco e 4,0g de casca de ovo foram adicionadas à solução e dispersas em banho ultrassônico por 30 minutos. Em seguida, a suspensão foi mantida em agitação por 15 horas. Após esse período, a suspensão foi revestida em uma placa de vidro e, seca em temperatura ambiente, obtendo uma superfície superhidrofóbica.

Figura 6. Ilustração esquemática da síntese da superfície superhidrofóbica.

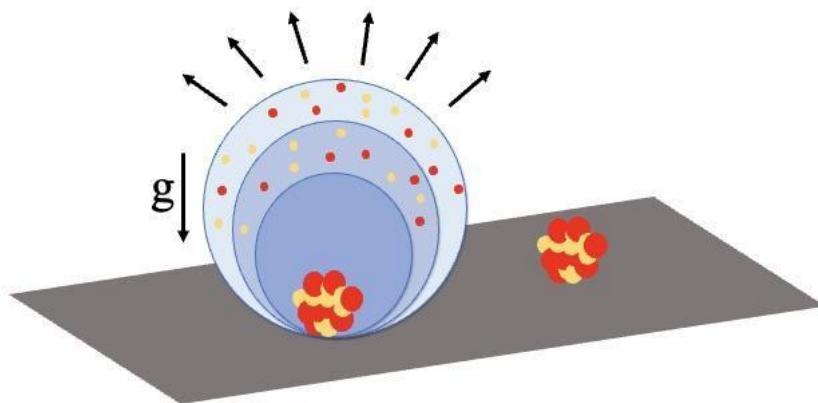


Fonte: Autoria própria.

4.2.6 Síntese das suprapartículas inorgânicas e híbridas

Para a fabricação de SPs de Óxido de Zinco (ZnO), as NPs ZnO foram dispersas em água deionizada. As gotículas da dispersão de NPs ZnO (10 μ L, 0,1 vol.%) foram depositadas através de uma pipeta sob uma superfície superhidrofóbica. Assim, as SPs foram sintetizadas a partir do método desenvolvido por Wooh et al. (2015), que consiste na automontagem induzida por evaporação da gota adicionada à superfície superhidrofóbica em temperatura ambiente. Do mesmo modo, as SPs híbridas foram sintetizadas. Estas foram desenvolvidas a partir da mistura ternária contendo NPs de ZnO, PCL:ATZ: NPs Fe_3O_4 @OA e celulose microcristalina na proporção 4:2:1 e, gotículas em dispersão foram depositadas na superfície superhidrofóbica. A celulose microcristalina foi utilizada a fim de promover uma adesão entre as nanopartículas e auxiliar no processo de formação da SP.

Figura 7. Ilustração esquemática do processo de automontagem de partículas coloidais em suprapartículas.



Fonte: Autoria própria.

4.2.7 Caracterização físico-química das suprapartículas

4.2.7.1 Microscopia Estereoscópica

Análises de microscopia foram realizadas a partir de lupa (Tecnival) para avaliar a morfologia das SPs, bem como observações em tempo real do processo de evaporação em função do tempo a fim de avaliar o diâmetro das gotículas em evaporação. Sendo assim, gotículas de NPs ZnO e da mistura ternária contendo NPs de ZnO em dispersão, PCL:ATZ: NPs Fe_3O_4 @OA e celulose microcristalina foram gotejadas na superfície superhidrofóbica e analisadas em tempo real por microscopia estereoscópica em condições ambiente (25°C). Além disso, também foi possível avaliar o comportamento da linha de contato da gota a partir da mudança da relação do raio de contato (R/R_i) com a taxa de evaporação (t/t_f). Os dados resultados foram tratados pelo programa imageJ e plotados usando o software GraphPad Prisma 8.0.

4.2.7.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura acoplada com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS) foi usada para avaliar a morfologia, o formato e a estrutura interna das SPs ZnO e das SPs ternárias, bem como identificar os elementos zinco e ferro. As SPs foram sintetizadas como descrito anteriormente e, as amostras foram fixadas em

stubs e analisadas superficialmente. Para avaliar a sua estrutura interna, as amostras foram fraturadas com lâmina, fixadas em stubs e, posteriormente levadas ao MEV (EVO-LS-15, Carls Zeiss) e analisadas em 15 Kev.

4.2.7.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de Infravermelho foram realizadas a fim de investigar os grupos funcionais presentes nas SPs sintetizadas. Ademais, com esta técnica, além de evidenciar a presença das NPs nas SPs, foi possível confirmar o processo de automontagem das NPs em SPs. Amostras das SPs ZnO, SPs de ZnO: PCL:ATZ: NPs Fe₃O₄@OA com celulose microcristalina, NPs ZnO, PCL:ATZ: NPs Fe₃O₄@OA e, celulose microcristalina foram secas em dessecador, e pastilhas de Brometo de Potássio (KBr) foram preparadas e, maceradas juntamente com quantidades conhecidas de amostras seca. Os experimentos foram realizados em um espectrofotômetro FTIR (Nicolet 5DXB FT-IR) em uma faixa de 400 a 4000 cm⁻¹, utilizando 128 varreduras por amostra com resolução de 2 cm⁻¹.

4.2.8. Ensaio de cinética de liberação *in vitro*

Para avaliar o perfil de liberação do íon zinco das SPs ZnO, bem como do herbicida atrazina e do íon zinco nas SPs ternárias, foram realizados ensaios de cinética de liberação *in vitro*, utilizando um modelo de dois compartimentos conforme descrito anteriormente por Grillo et al. (2014), sendo um compartimento doador e outro acceptor unidos por uma membrana de celulose (Spectrapore, com poro para exclusão molecular de 1KDa.). As SPs foram dispostas no compartimento doador (50 SPs) contendo 2 mL de água, separados do compartimento acceptor contendo o solvente (30 mL de água), sob agitação leve. Além disso, o ensaio de cinética de liberação também foi realizado para PCL:ATZ: NPs Fe₃O₄@OA sendo 1,0 mL da nanoformulação disposta no compartimento doador contendo 1,0 mL de água (1:1) e, para as NPs ZnO, 500 uL da dispersão das nanopartículas foram dispostas no compartimento doador contendo 1,5 mL de água destilada, separados do compartimento acceptor contendo o solvente (30 mL de água). A concentração de nanopartículas dispostas no compartimento doador foi determinada de forma a manter a mesma concentração de nanopartículas associadas nas SPs, a fim de comparar os perfis de liberação dos diferentes sistemas.

Assim, através dos poros da membrana de celulose somente atravessa para o compartimento acceptor o herbicida livre das nanopartículas e os íons metálicos, enquanto que o herbicida associado às NPs associados em SPs ficam retidas no comportamento doador, até que ocorra a liberação dos ingredientes ativos. Além disso, tal estudo foi realizado sob condição de diluição *sink*, em que a concentração do soluto (quando totalmente liberado) não pode ser menor que 20% da sua solubilidade máxima de todo o sistema (Paulo & Sousa Lobo, 2001).

Em intervalos de tempo pré-determinado, 1,0 mL da solução do compartimento acceptor foi coletada. Para o herbicida atrazina, as alíquotas coletadas foram quantificadas por espectroscopia de UV-visível no comprimento de onda de 223 nm e metodologia previamente validada. Enquanto para o íon zinco, as alíquotas coletadas foram digeridas em ácido nítrico (5%) por aproximadamente 2 horas em banho maria a 80°C para serem analisadas por Espectroscopia de Absorção Atômica (Agilent 55 AA). Para manter as condições do compartimento acceptor, cada mL de solução recuperada foi reabastecido com água. Para avaliar a quantidade de ingrediente ativo liberado, uma curva de calibração foi também previamente validada. Os dados resultantes foram plotados como porcentagem de liberação em função do tempo usando o software GraphPad Prisma 8.0. Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

4.2.8.1. Modelagem matemática dos ensaios de liberação

Os perfis de cinética de liberação do íon zinco e do herbicida atrazina foram avaliados quanto a modelagem matemática a fim de obter informações sobre os mecanismos que governam a liberação do íon zinco associado às SPs ZnO e, do íon zinco e do herbicida atrazina associados às SPs ZnO: PCL/ATZ_Fe₃O₄@OA: celulose microcristalina, bem como para as nanopartículas de ZnO e PCL/ATZ_NPsFe₃O₄@OA. A partir das curvas de liberação, utilizou-se o software KinetDS 3.0 para simular diferentes modelos matemáticos de dissolução (Tabela 1), a fim de compreender como se comporta o mecanismo de liberação nas SPs e NPs.

Tabela 1. Modelos cinéticos aplicados aos perfis de liberação.

Modelo Cinético	Equações Matemáticas
Ordem Zero	$Q_t = kt$
Primeira - Ordem	$Q_t = e^{-kt}$
Segunda - Ordem	$1/Q_t = kt$
Higuchi	$Q_t = kt^{1/2}$
Hixson - Crowell	$Q_t = 100 [1 - (1 - kt)^3]$
Korsmeyer - Peppas	$Q_t/Q = kt^n$
Elovich	$Qt = k \ln t$

*Onde Q_t é a quantidade de herbicida ou íon liberado em um determinado tempo t , Q_∞ é a quantidade de herbicida ou íon liberado em um tempo infinito, k é a constante de cinética de liberação e n é o expoente de liberação.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização físico-química das nanopartículas

A morfologia dos nanocarreadores poliméricos magnéticos contendo o herbicida atrazina e das NPs ZnO foram avaliados e caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A partir das análises de MEV observou-se que os PCL:ATZ: NPs $Fe_3O_4@OA$ apresentaram morfologia esférica com superfície lisa, não havendo a presença de agregados (Figura 8-A) e diâmetro médio de aproximadamente 600 nm (Figura 8-C). No entanto, a morfologia das NPs ZnO não ficou evidente pela análise de MEV (Figura 8-B), devido ao seu tamanho reduzido (Figura 8-D). Assim, as NPs ZnO foram caracterizadas por espectroscopia de UV-Visível e difração de Raios-X. A figura 8-B (input) exibe o espectro de absorção UV-Vis das NPs ZnO, mostrando um pico de absorção máxima em 359 nm o que confirma a síntese das NPs ZnO (Muhammad et al., 2019; Rajendran et al., 2021), uma vez que as NPs ZnO apresentam absorção máxima em um comprimento de onda entre 350 e 380 nm, sendo que quanto mais próximo o

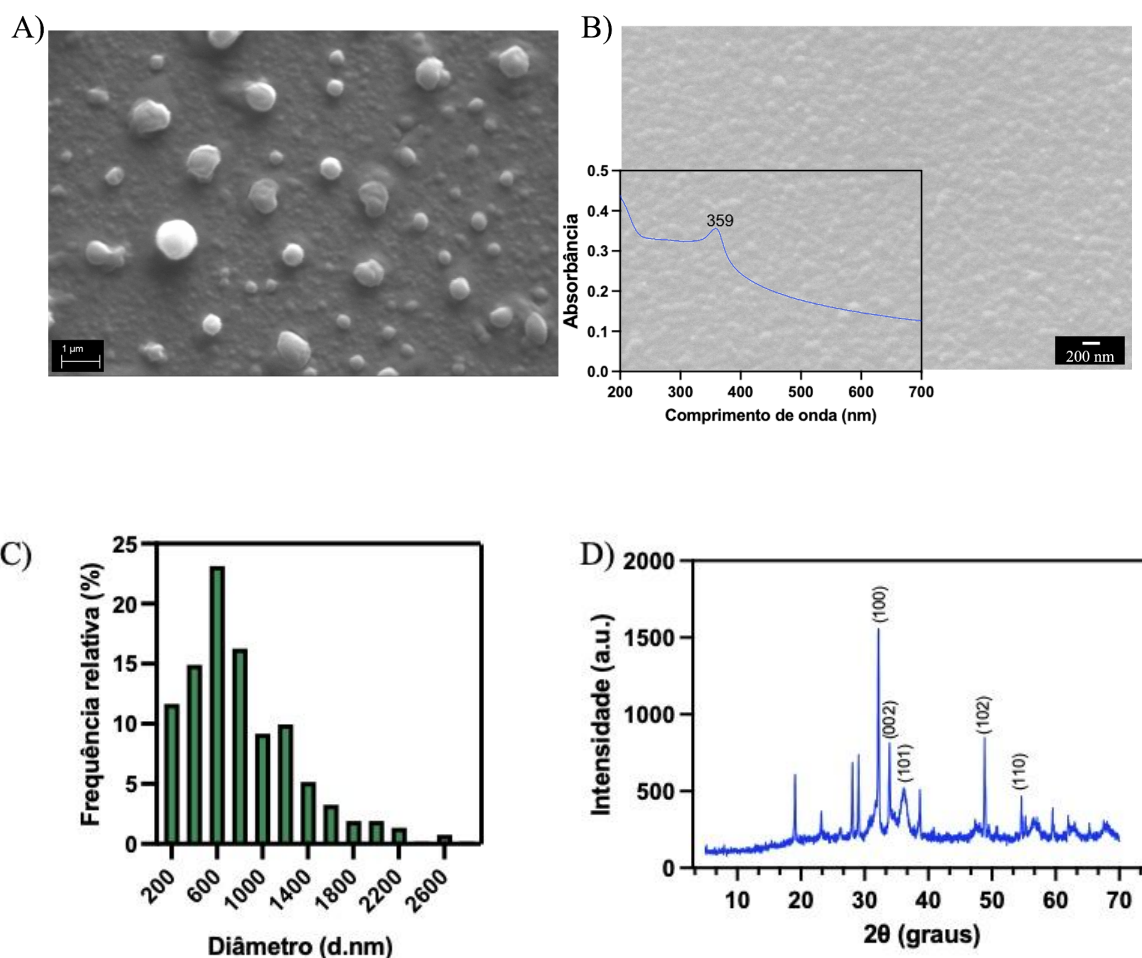
comprimento de onda estiver da absorção máxima mais curta (350 nm), menor será o tamanho das nanopartículas sintetizadas (Sarkhosh et al., 2022).

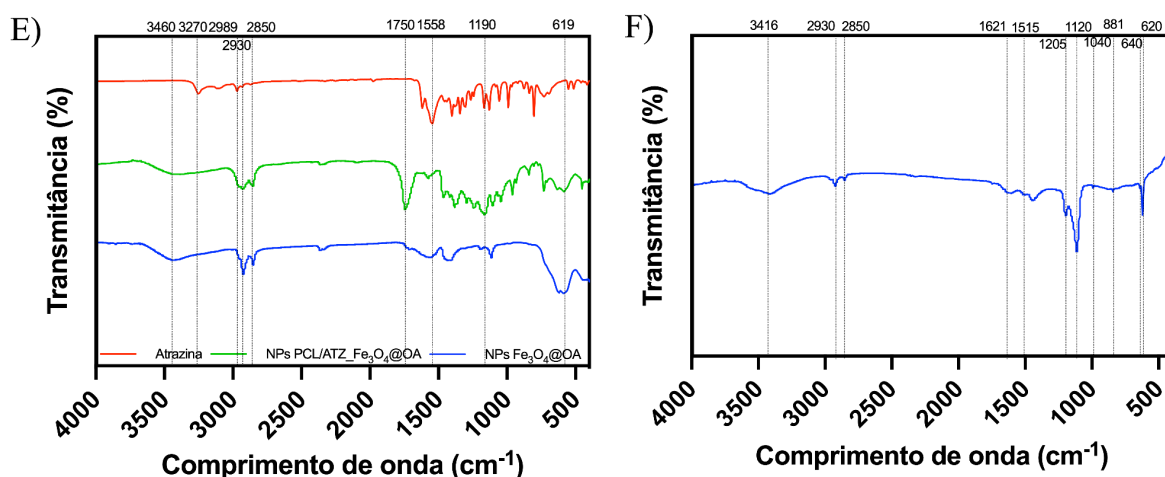
Além disso, a fim de determinar o tamanho do cristalito, análises de Raio-X foram realizadas para as NPs e os difratogramas podem ser encontrados na figura 8-D. O tamanho do cristalito foi determinado a partir da equação de Scherrer. No espectro de difração das NPs ZnO é possível observar a presença dos picos de difração indexados aos planos (100), (002), (101), (102), (110), atribuídos à estrutura hexagonal da wurtzita (Balogun et al., 2020). Esses picos correspondem ao padrão DRX para NPs ZnO, sendo que outros picos presentes na amostra podem estar relacionados a impurezas. A partir da equação de Scherrer (Equação 1), foi determinado o tamanho médio do cristalito das NPs ZnO para o pico (100), obtendo um valor médio de 44 nm, corroborando com o resultado de outras pesquisas recentes (Aditya et al., 2018; Ferreira et al., 2021).

A partir dos espectros de infravermelho foi possível identificar a presença dos grupos funcionais da NP de ZnO (Figura 8-F). É possível observar a existência de bandas em 3416 e 1120 cm^{-1} que foram atribuídas às vibrações de alongamento da ligação O-H, que estão relacionadas com a absorção de água (Ferreira et al., 2021). A presença de bandas em 2850-2930 cm^{-1} , 1515-1621 cm^{-1} , 1205 cm^{-1} , 1040 cm^{-1} e 640 cm^{-1} indicam a presença das ligações CH_3 , C=O , C-O , respectivamente (Balogun et al., 2020; Kalu et al., 2019; Yusof et al., 2020). A banda observada em 881 e 620 cm^{-1} foi atribuída a ligação ZnO (Abdullah et al., 2018; Jamdagni et al., 2018), evidenciando a formação das NPs ZnO. A figura 8-E evidencia os espectros de infravermelho das amostras de atrazina e NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{OA}$ que foram comparadas ao espectro do nanocarreador magnético contendo o herbicida atrazina (PCL:ATZ: NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{OA}$), a fim de observar a interação existente entre o herbicida atrazina e as NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{OA}$ com o nanocarreador polimérico. O herbicida atrazina apresentou bandas características em 3270 cm^{-1} , 2989 cm^{-1} e 1558 cm^{-1} atribuídas à ligação N-H da função amina presente na estrutura do herbicida, C-H e, a deformação angular da ligação N-H da amina, respectivamente (Forini et al., 2020; Kolekar et al., 2014). O espectro das NPs magnéticas mostrou picos em 3460 cm^{-1} característico da ligação O-H, em 2930 cm^{-1} atribuído à ligação C-H, em 2850 cm^{-1} atribuído à ligação CH_3 e, em 619 cm^{-1} correspondente à ligação Fe-O (Lopez, 2010). Ademais, o espectro dos nanocarreadores magnéticos contendo o herbicida atrazina mostraram bandas em 3460 cm^{-1} atribuídas à ligação O-H, em 2930 cm^{-1} atribuído à ligação C-H, em 2850 cm^{-1} atribuído à ligação CH_3 , em 1750 cm^{-1} atribuídas ao grupo

ésteres ($\text{C}=\text{O}$) e 1190 cm^{-1} à ligação $\text{C}-\text{O}$. As bandas presentes no espectro da atrazina não são evidenciadas no espectro do PCL:ATZ: NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{OA}$, uma vez que o herbicida está encapsulado no nanocarreador. Além disso, a banda em 619 cm^{-1} é mantida no espectro, confirmando a associação das nanopartículas magnéticas ao nanocarreador polimérico.

Figura 8. Caracterização físico-química das nanopartículas. A) MEV dos nanopesticidas de PCL:ATZ: NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{OA}$. B) MEV e espectro de absorção UV-VIS das NPs ZnO. C) Distribuição de tamanho de frequência relativa ($n=1000$ partículas) dos PCL:ATZ: NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{OA}$. D) Difração de Raios-X das NPs ZnO. E) FTIR do herbicida atrazina, dos PCL:ATZ: NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{OA}$ e das NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{OA}$. F) FTIR das NPs ZnO.





5.2 Padronização da metodologia analítica de quantificação do herbicida atrazina e dos metais

5.2.1 Construção da curva de calibração analítica

A curva de calibração analítica construída evidencia a resposta de um método analítico para concentrações conhecidas de analito. Para a análise quantitativa do herbicida atrazina foram preparadas diversas soluções diluídas a partir da solução estoque (10 mg/L), e assim analisadas por espectrofotometria de UV-Visível. Todas as curvas foram realizadas em triplicata durante três dias consecutivos. Enquanto que para o metal zinco as análises foram realizadas por Espectroscopia de Absorção Atômica. O ajuste médio obtido consta na figura 9 e, observa-se um comportamento linear, com coeficiente de correlação linear (r) próximo a 1. Os limites de detecção e quantificação foram calculados e apresentados na tabela 1.

Figura 9. A) Curva de calibração analítica para o herbicida atrazina e B) Curva de calibração analítica para o zinco.

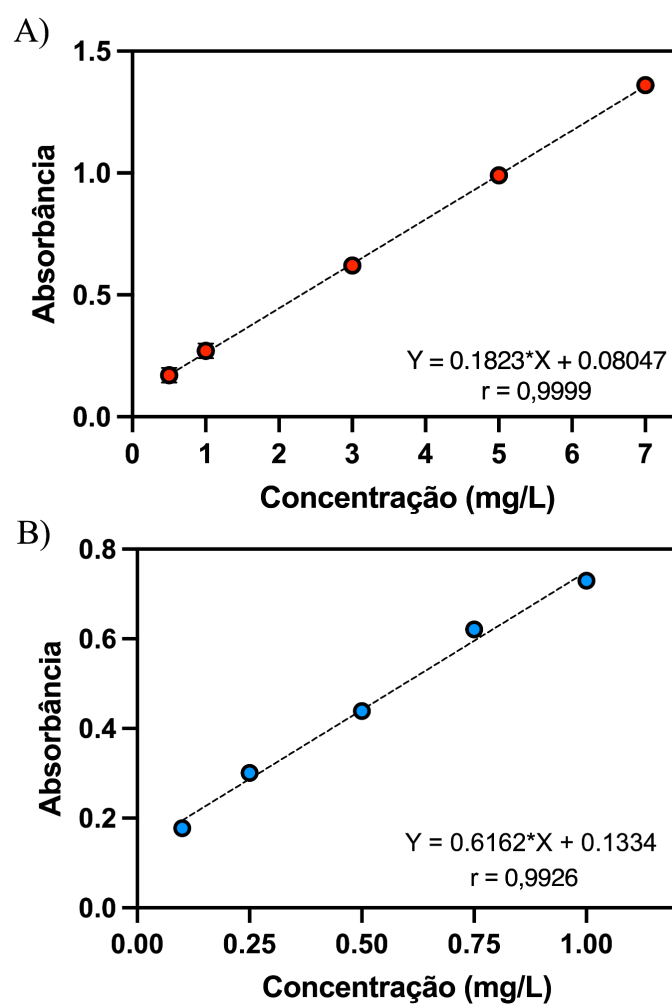


Tabela 2. Limite de detecção e quantificação do método analítico para o herbicida atrazina e o íon zinco.

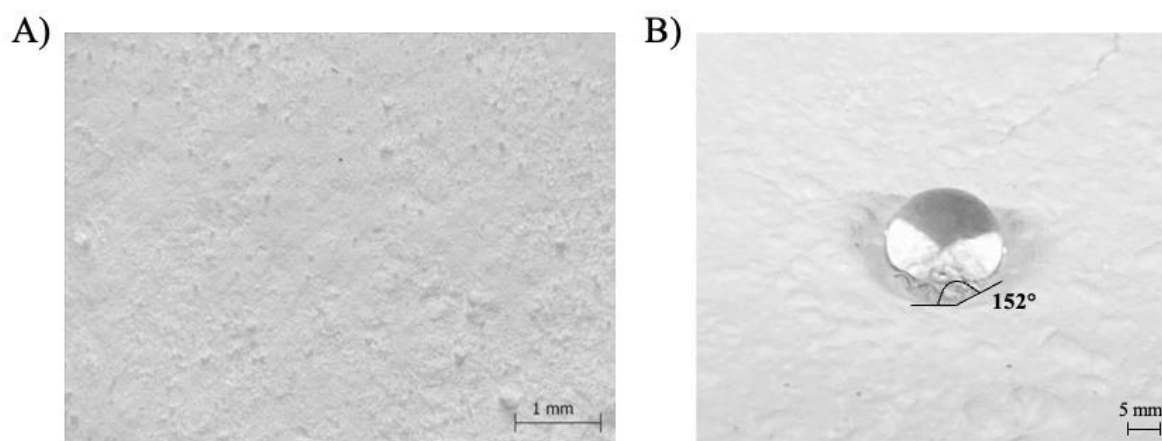
	Atrazina	Zinco
Limite de detecção (mg/L)	0,08	0,04
Limite de quantificação (mg/L)	0,26	0,14

5.3 Caracterização da superfície superhidrofóbica

A superfície superhidrofóbica (Figura 10-A) foi sintetizada a partir de resíduos de casca de ovo, composta em sua maior parte por carbonato de cálcio (CaCO_3) (Seeharaj et al., 2019). A fim de melhorar a hidrofobicidade e maximizar a rugosidade da superfície, o

carbonato de cálcio foi modificado com ácido esteárico, uma vez que este composto apresenta em sua estrutura grupos carboxílicos que podem se ligar covalentemente, a partir da reação de esterificação, com as hidroxilas presentes nas partículas da casca de ovo. Além disso, foi adicionado Óxido de Zinco na solução contendo as moléculas modificadas com ácido esteárico. Tal adição se deve ao fato do Óxido de Zinco conferir rugosidade, formando assim um substrato áspero com estruturas em micro e nanoescala (He et al., 2018). E, por fim, o substrato foi incorporado em uma placa de vidro. Para avaliar a molhabilidade da superfície, bem como a característica superhidrofóbica, uma gotícula de água (10 μ L) foi dispensada no substrato e, o ângulo de contato foi avaliado. Esta apresentou um ângulo de contato com a água de 152° (Figura 10-B), confirmando a superhidrofobicidade da superfície, uma vez que são caracterizadas por apresentarem um ângulo de contato com a água $>150^\circ$ (Kim et al., 2021a; Shim et al., 2021; Sperling & Gradzielski, 2017).

Figura 10: A) Imagem estereoscópica da superfície superhidrofóbica; B) Avaliação do ângulo de contato da água com a superfície superhidrofóbica.



5.4. Caracterização físico-química das suprapartículas

5.4.1 Microscopia Estereoscópica

As suprapartículas foram analisadas por microscopia estereoscópica quanto ao tamanho, morfologia, bem como o diâmetro e o ângulo de contato durante o processo de evaporação. A síntese de suprapartículas a partir do método de automontagem induzida por evaporação com modelo de superfície superhidrofóbica é realizada a partir do

confinamento de NPs dispersas em uma gotícula. Assim, as gotículas contendo dispersões de NPs em uma superfície sofrerão o efeito da evaporação e, as NPs confinadas no interior da gota se concentrarão à medida em que ocorre o processo de evaporação. E, por fim, as partículas coloidais são automontadas em suprapartículas. Desta forma, a síntese de suprapartículas a partir de nanopartículas de óxido de zinco (NPs ZnO), bem como da mistura ternária de NPs ZnO, PCL:ATZ: NPs Fe₃O₄@OA e celulose microcristalina foram analisadas em uma superfície superhidrofóbica (Figura 11-A,B) de acordo com o tempo de evaporação. Assim, a dispersão aquosa de NPs ZnO evaporou em 60 minutos em temperatura ambiente (Figura 11-A), enquanto as de NPs de ZnO: PCL:ATZ: NPs Fe₃O₄@OA: celulose microcristalina levaram um tempo maior (70 minutos) para formar a SP (Figura 11-B) nas mesmas condições. Além disso, a síntese de suprapartículas a partir de partículas coloidais unitárias de PCL:ATZ: NPs Fe₃O₄@OA também foram sintetizadas, porém não foram obtidas SPs. Muito provavelmente isto ocorreu devido a presença de tensoativo nos nanopesticidas, o que dificulta a formação final da dispersão em uma suprapartícula, uma vez que a gota começa a se espalhar na superfície ao invés de recuar durante o processo de evaporação, formando estruturas de filme, como “panquecas” na superfície (Kim et al., 2021a).

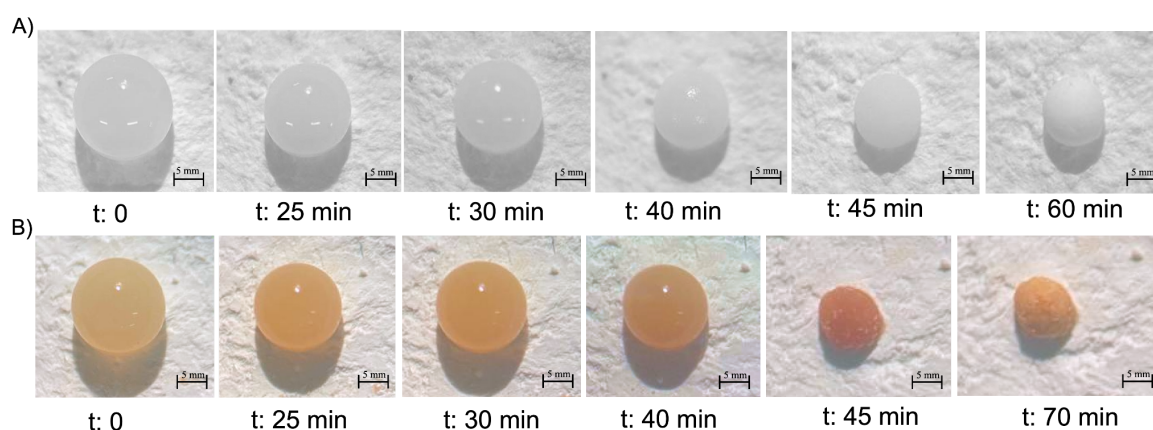
Durante o experimento, micrografias a partir de lupa foram registradas, e o diâmetro de contato das gotículas foi avaliado pelo programa imageJ em função do tempo de evaporação. O diâmetro de contato das gotículas diminuiu durante o processo de evaporação, como pode ser observado na figura 11-C, E. Além disso, ao final do processo de evaporação foi possível evidenciar que as SPs obtidas apresentaram um formato esférico.

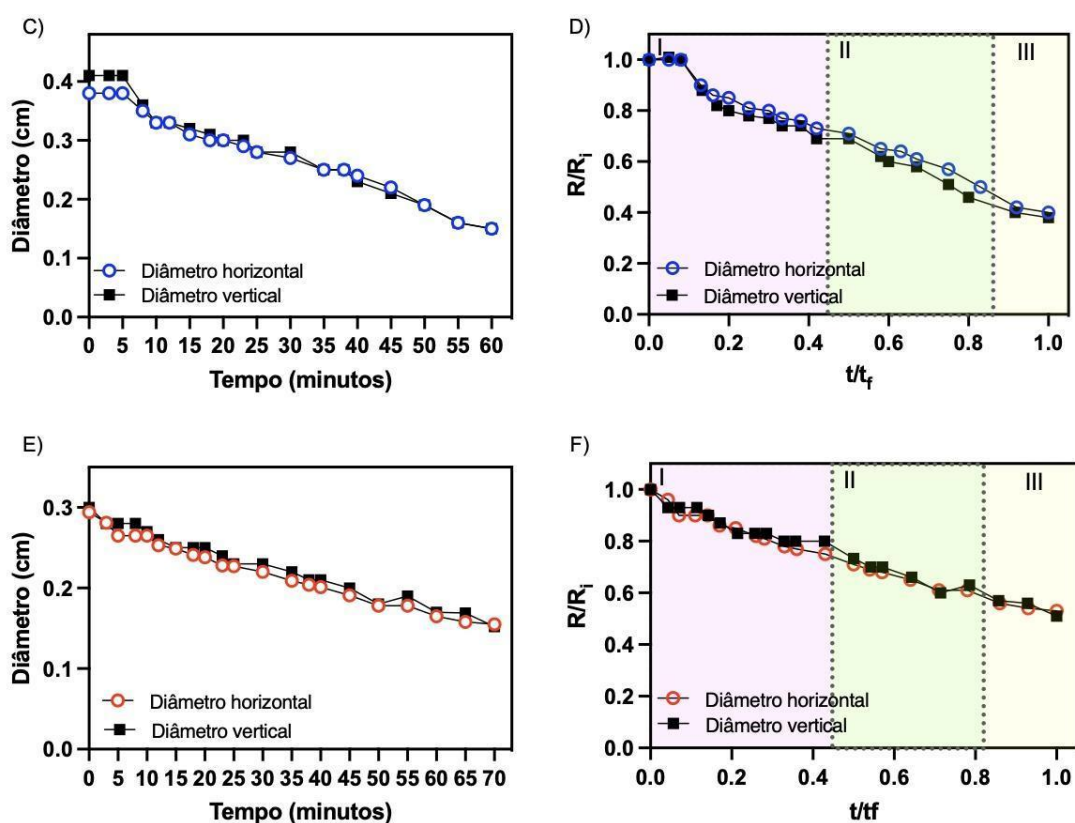
O comportamento da linha de contato das NPs confinadas na gotícula, foi avaliado a partir da curva do raio de contato (R/R_i) em função da taxa do tempo de evaporação (t/t_f) (Figura 11-D,F), onde R é o raio de contato e R_i é o raio de contato inicial, t e t_f é a razão do tempo de evaporação. Assim, a partir da curva, o processo de evaporação pode ser dividido em três fases (Li et al., 2019a). Na primeira fase, a diminuição da linha de contato ocorre lentamente, uma vez que é possível observar no gráfico a redução do raio de contato. Na fase II, a linha de contato da gotícula diminui em um intervalo de tempo menor, pois as partículas coloidais estão se agregando no interior da gota, o que reduz o movimento da linha de contato. E, na terceira fase a linha de contato da gotícula contendo partículas coloidais permanece constante (Li et al., 2019a). Por fim, temos a formação das

SPs. Nos dados obtidos o efeito das três fases é pouco perceptível, principalmente para as SPs ternárias, devido a maior fixação da linha de contato com a superfície.

Além disso, para as SPs sintetizadas a partir de NPs de ZnO foi possível observar uma rolagem pela superfície superhidrofóbica sem que haja fixação da linha de contato com a superfície, enquanto as SPs produzidas a partir de NPs de ZnO: PCL:ATZ: NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@OA}$: celulose microcristalina permaneceram autofixadas na superfície, em decorrência do tensoativo presente nos nanocarreadores, reduzindo a tensão superficial da gota e, formando uma SP com um formato quase esférico. Além disso, a celulose microcristalina foi adicionada à dispersão uma vez que pode atuar como um aglutinante entre as NPs no interior das SPs, além de apresentar uma viscosidade maior que a da água, reduzindo a molhabilidade da dispersão. Outro fator importante está relacionado com a alta cristalinidade (65 - 83%) da celulose microcristalina que permite uma maior rigidez entre as matrizes poliméricas e a capacidade de estabelecer ligações de hidrogênio entre as moléculas (Etale et al., 2023). A dispersão aquosa de NPs ZnO (vol. 0,1%) foi dispensada na superfície, apresentando um ângulo de contato de 136° , enquanto as gotículas contendo a mistura ternária apresentaram um ângulo de contato de 150° .

Figura 11: Micrografias do processo de automontagem de partículas coloidais em superfície superhidrofóbica à medida que a gota evapora. A barra de escala é de 5 mm. A) Suprapartículas de NPs de ZnO; B) Suprapartículas de NPs de ZnO: PCL:ATZ: NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@OA}$: celulose microcristalina; C e D) Diâmetro das SPs de ZnO e mudança da relação do raio de contato em função da taxa do tempo de evaporação; E e F) Diâmetro das SPs de ZnO: PCL:ATZ: NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@OA}$: celulose microcristalina e mudança da relação do raio de contato em função da taxa do tempo de evaporação.



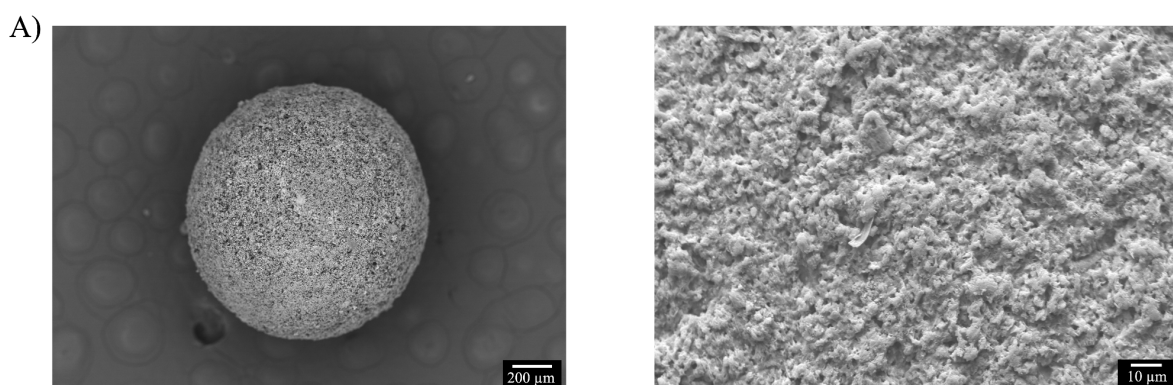


5.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS)

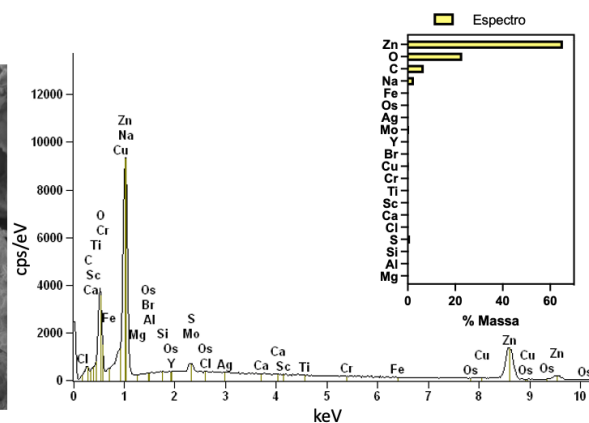
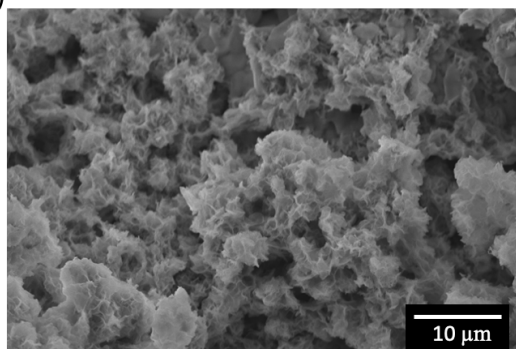
Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura evidenciaram a morfologia das SPs de ZnO e das SPs contendo as suspensões ternárias (SPs de NPs de ZnO: PCL:ATZ: NPs Fe_3O_4 @OA: celulose microcristalina), além disso a partir da análise de Espectroscopia de Energia dispersiva foi possível identificar a presença dos elementos zinco e ferro nas SPs sintetizadas (Figura 12). A partir da análise de MEV pode-se observar que as SPs de ZnO apresentaram uma morfologia esférica (Figura 12-A) e um diâmetro médio de aproximadamente 1,2 μm ($n=20$). A estrutura interna das SPs de ZnO também foi analisada e, a partir da análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva foi possível identificar a presença do elemento Zinco nas SPs de ZnO, como pode ser observado na figura 12-A₁. Portanto, para a formação de suprapartículas homogênea esféricas, a partir de uma partícula coloidal primária, as NPs necessitam apresentar um tamanho <90 nm e estar concentradas na dispersão para que SPs esféricas sejam formadas (Zhou et al., 2022). Neste caso, as SPs de ZnO foram preparadas a partir de 30mg/mL de NPs ZnO e 0,1% do volume foi dispensado na superfície para automontagem da gotícula

em uma suprapartícula. Suprapartículas híbridas, construídas a partir da dispersão de várias NPs, pequenas e grandes, pode resultar em SPs que não são completamente esféricas, com um diâmetro de aproximadamente 1,1 mm como pode ser observado na figura 12-B para as SPs híbridas. Desta forma, a morfologia da SP pode ser determinada pelo tamanho das NPs contidas em seu interior, bem como pelos reagentes utilizados para a síntese das NPs padrão, uma vez que a presença de tensoativos pode contribuir para o aumento da molhabilidade da gota na superfície (Kim et al., 2021a), e consequentemente modificar a morfologia da SP. Para caracterizar a distribuição de NPs em SPs ternárias, analisamos a superfície da SP, sendo possível observar NPs PCL:ATZ: NPs Fe_3O_4 @OA (Figura 12-B₁). E, para avaliar a estrutura interna da SP cortamos as superestruturas ternárias ao meio, sendo possível observar as nanopartículas distribuídas no interior da suprapartícula (Figura 12-B₂, B₃), confirmando a automontagem de NPs em SP. Além disso, a análise de MEV-EDS mostrou a presença do elemento Carbono, confirmando a existência de NPs orgânicas, assim como do elemento Zinco e Ferro (Figura 12-B₄).

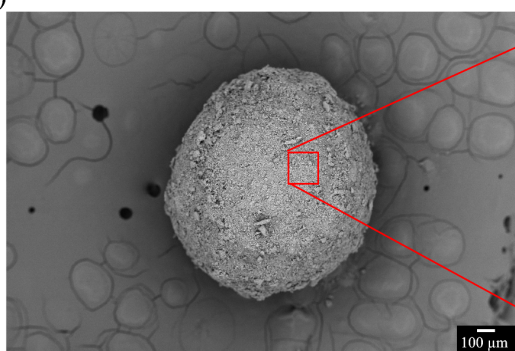
Figura 12. Microscopia Eletrônica de Varredura. A) MEV da superfície das SPs de ZnO; A₁) MEV-EDS das SPs ZnO; B e B₁) MEV da superfície das SPs contendo suspensões ternárias: SPs de ZnO: PCL:ATZ: NPs Fe_3O_4 @OA: celulose microcristalina; B₂ e B₃) MEV da estrutura interna das SPs de ZnO: PCL:ATZ: NPs Fe_3O_4 @OA: celulose microcristalina; B₄) MEV-EDS das SPs de ZnO: PCL:ATZ: NPs Fe_3O_4 @OA: celulose microcristalina.



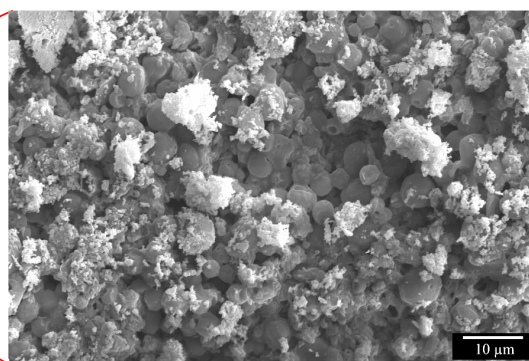
A₁)



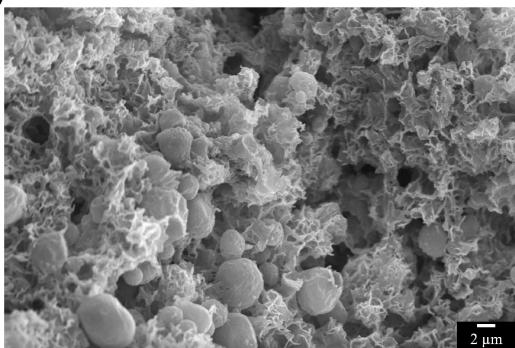
B)



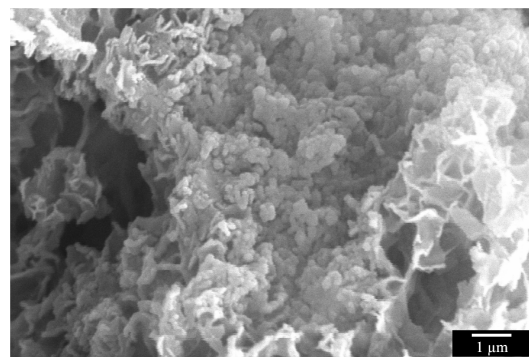
B₁)



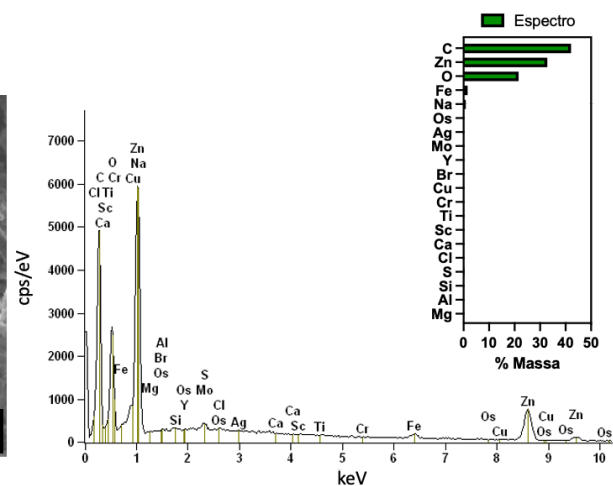
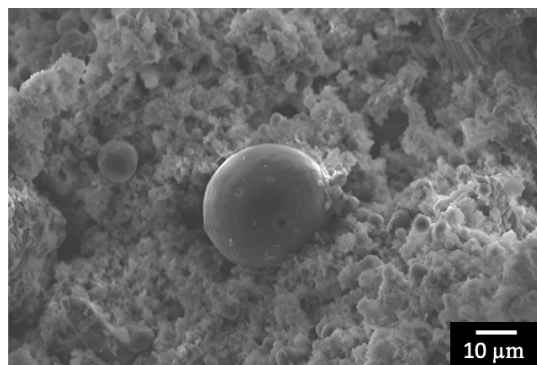
B₂)



B₃)



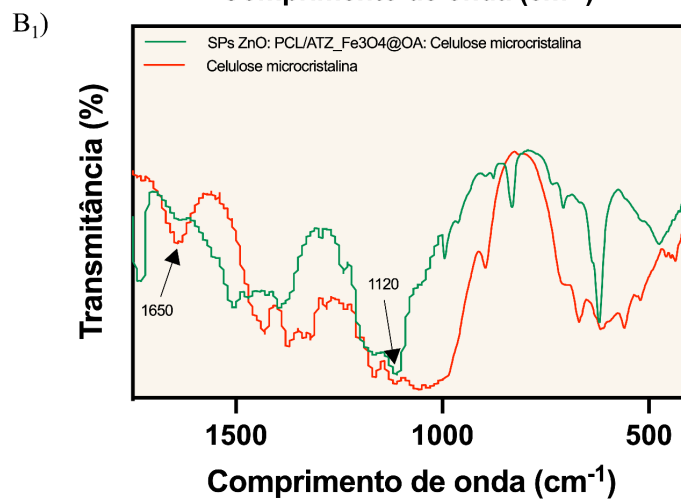
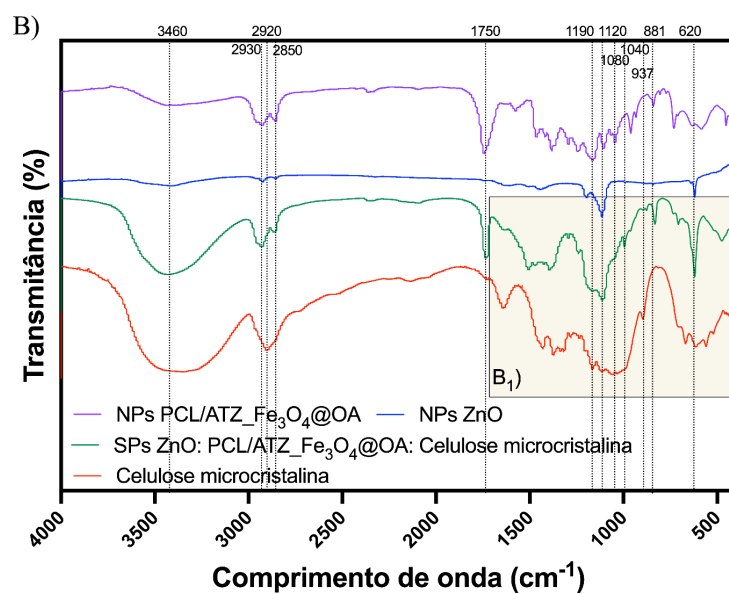
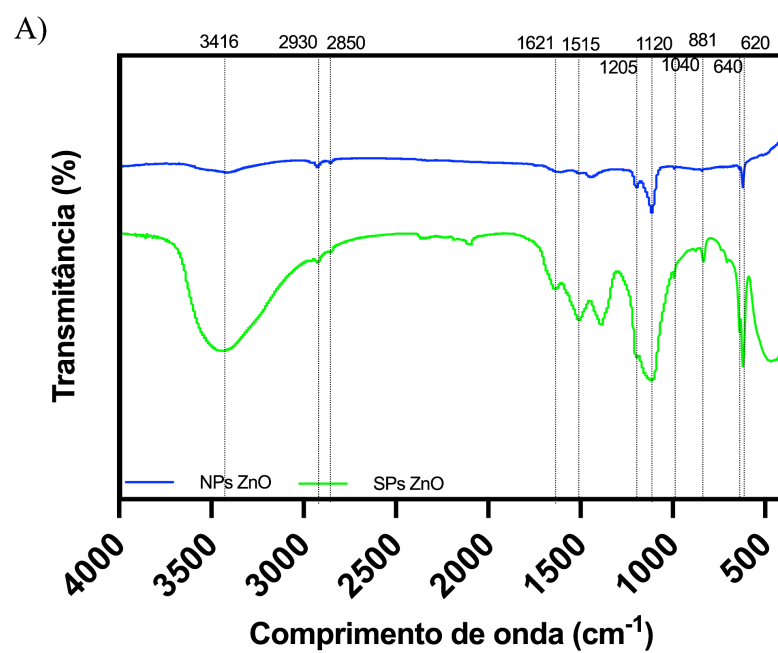
B₄)



5.4.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

As SPs de ZnO e as SPs de ZnO: PCL:ATZ: NPs Fe₃O₄@OA: celulose microcristalina foram investigadas por espectroscopia FTIR e comparadas com o espectro FTIR das NPs padrão a fim de comprovar a formação das SPs. A figura 13-A apresenta o espectro FTIR das SPs de ZnO. Dois picos principais aparecem em 881 e 620 cm⁻¹ correspondendo à ligação ZnO e, comprovando a automontagem das NPs em SPs. A figura 13-B descreve os espectros FTIR correspondentes a suspensão ternária de SPs de ZnO: PCL:ATZ: NPs Fe₃O₄@OA: celulose microcristalina. Em comparação com o espectro de NPs PCL:ATZ: NPs Fe₃O₄@OA, pode-se observar que os picos característicos mostrados na figura 8-E, em 2930, 2850, 1750, 1190 e 619 cm⁻¹ atribuídos às ligações CH, CH₃, C=O, C-O e FeO respectivamente, aparecem no espectro FTIR das SPs ternária e, o mesmo fica evidente quando é comparado o espectro das NPs ZnO (Figura 8-F) em que os picos em 2930-2850, 1120, 1040, 881 e 620 cm⁻¹ correspondentes às ligações CH₃, O-H, C-O e ZnO, respectivamente, estão presente no espectro das SPs de ZnO: PCL:ATZ: NPs Fe₃O₄@OA: celulose microcristalina. Além disso, o espectro da celulose microcristalina (Figura 13-B) apresenta picos característicos em 2920, 1080 cm⁻¹ atribuídos à vibração do alongamento C-H e C-O, respectivamente e 937 cm⁻¹ correspondente a distorção da ligação C-H (Jiang & Gu, 2020). E, pode-se observar na figura 13-B₁ a presença de picos de baixa intensidade no espectro FTIR das SPs de ZnO: PCL:ATZ: NPs Fe₃O₄@OA: celulose microcristalina quando comparado com o espectro da celulose microcristalina, evidenciando as interações existentes entre as SPs de ZnO: PCL:ATZ: NPs Fe₃O₄@OA: celulose microcristalina e a celulose microcristalina como por exemplo em 1650 cm⁻¹ e 1120 cm⁻¹ correspondente à ligação O-H, indicando a absorção de água. Além disso, pode-se observar um aumento de intensidade em 3460 cm⁻¹ indicando que houve interação com a celulose a partir de ligações de hidrogênio (Etale et al., 2023). Portanto, os resultados da análise de FTIR estão de acordo com o processo da automontagem de SPs a partir da dispersão de nanopartículas.

Figura 13. Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier.



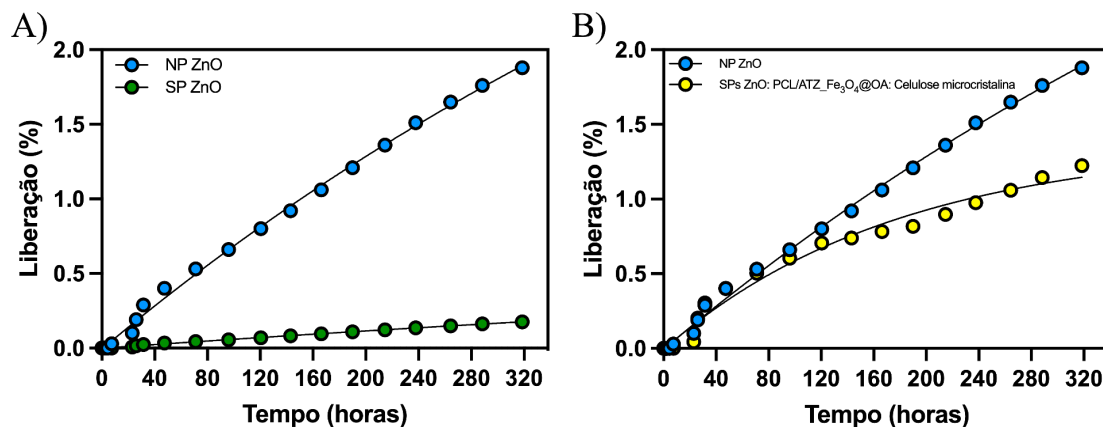
5.5 Cinética de liberação *in vitro*

O perfil de cinética de liberação do herbicida atrazina assim como do íon zinco foi realizado através de um ensaio de dois compartimentos, conforme descrito anteriormente por Grillo et al. (2014). O ensaio foi realizado em triplicata e as alíquotas coletadas para o herbicida atrazina foram analisadas por Espectroscopia de UV-visível, enquanto para o íon zinco a análise foi realizada por Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS). Os dados foram calculados em porcentagem de liberação e plotados em função do tempo. Nesse sistema, somente o herbicida e os íons livres atravessam o compartimento doador para o receptor, possibilitando assim avaliar apenas a liberação do ingrediente ativo das SPs (Forini et al., 2020).

Na figura 14, observa-se os perfis de liberação do íon zinco associado às SPs de ZnO: PCL/ATZ_Fe₃O₄@OA: celulose microcristalina, às SPs unitárias de ZnO, assim como da nanopartícula de óxido de zinco. Assim, o perfil cinético de liberação do íon zinco em SPs ternárias é distinto quando comparado ao perfil de liberação das NPs ZnO, apresentando uma taxa de liberação de 1,22% e 1,88% respectivamente (Figura 14-B), durante 318h. O mesmo perfil pode ser observado quando comparamos o perfil de liberação das NPs ZnO e das SPs ZnO, sendo que aproximadamente 0,17% do íon zinco foi liberado das SPs ZnO em 318h (Figura 14-A). Este perfil de liberação é bastante interessante, uma vez que evidencia uma liberação lenta e sustentada para o íon zinco em sistemas supraparticulados. Além disso, a partir das imagens registradas durante o experimento de liberação é possível observar que em 14 dias não houve uma degradação nítida das SPs, o que evidencia a baixa taxa de dissolução dos íons do interior das SPs (Figura 16-A). Assim, sistemas supraparticulados podem fornecer nutrientes para as plantas de maneira lenta e gradativa em um intervalo de tempo maior, comparado com nanofertilizantes padrão. Um estudo recente na literatura relatou a liberação lenta de ureia a partir de um sistema supraparticulado, mostrando que 85% foram liberados em 60 dias (Lima et al., 2023). Portanto, ensaios em solo serão realizados futuramente a fim de compreender o tempo de liberação dos ingredientes ativos na presença de microrganismos do solo.

Figura 14. A) Perfis de cinética de liberação *in vitro* para o íon zinco associado às SPs ZnO e para as NPs ZnO. B) Perfis de cinética de liberação *in vitro* para o íon zinco

associado às SPs de ZnO: PCL/ATZ_Fe₃O₄@OA: celulose microcristalina e para as NPs ZnO.



Na figura 15, pode-se observar o perfil de cinética de liberação do herbicida atrazina associado às SPs de ZnO: PCL:ATZ: NPs Fe₃O₄@OA: celulose microcristalina, bem como do herbicida associado às NPs. O perfil de cinética de liberação da atrazina em SPs é diferente para o herbicida atrazina livre (Grillo et al., 2009) e, para aquele associado aos nanocarreadores magnéticos contendo o herbicida atrazina. O herbicida atrazina foi liberado das SPs em dois estágios distintos. Pode-se observar uma liberação rápida nas primeiras 8 horas, em que aproximadamente 22% do herbicida foi liberado do interior das NPs, enquanto que para as SPs, 15% do herbicida foi liberado nesse período, seguido de uma liberação lenta de 8h a 318h. Mattos et al., 2018, também observou um perfil de liberação semelhante para o biocida timol e, relatou que a liberação rápida nas primeiras horas pode estar relacionada com uma concentração elevada de herbicida na superfície da suprapartícula. O perfil de cinética de liberação da atrazina nas SPs de ZnO: PCL/ATZ_Fe₃O₄@OA: celulose microcristalina mostra que, aproximadamente 52% do herbicida foi liberado em 318h, enquanto para as NPs, aproximadamente 99% do ingrediente ativo foi liberado nesse período. Portanto, tal análise evidencia a capacidade de liberação sustentada da SP a longo prazo. A figura 16-B mostra imagens do experimento que foram registradas no 1º dia, 7º dia e 14º dia a fim de comprovar a degradação lenta em água das SPs.

Figura 15. Perfil de cinética de liberação *in vitro* para o herbicida atrazina em SPs de ZnO: PCL:ATZ: NPs Fe_3O_4 @OA: celulose microcristalina e, em NPs PCL/ATZ_ Fe_3O_4 @OA.

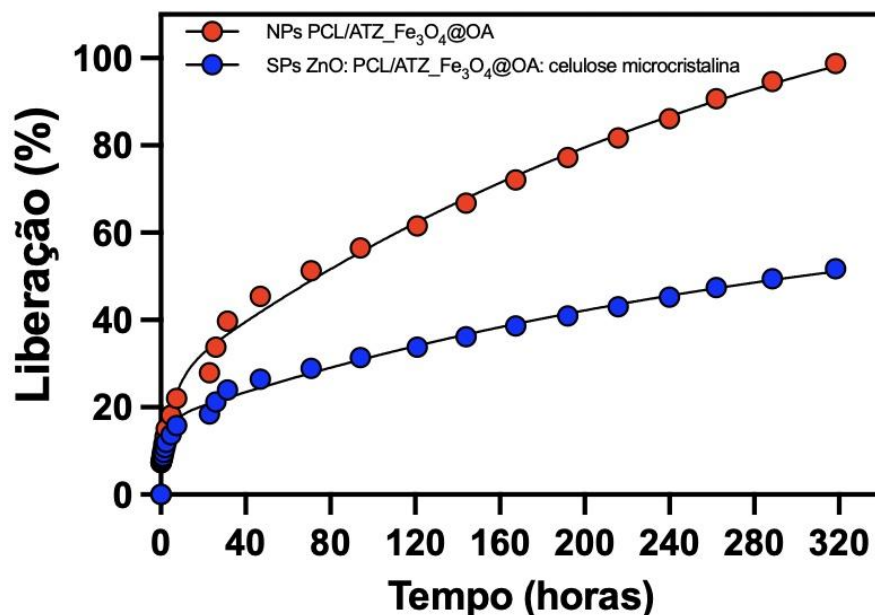
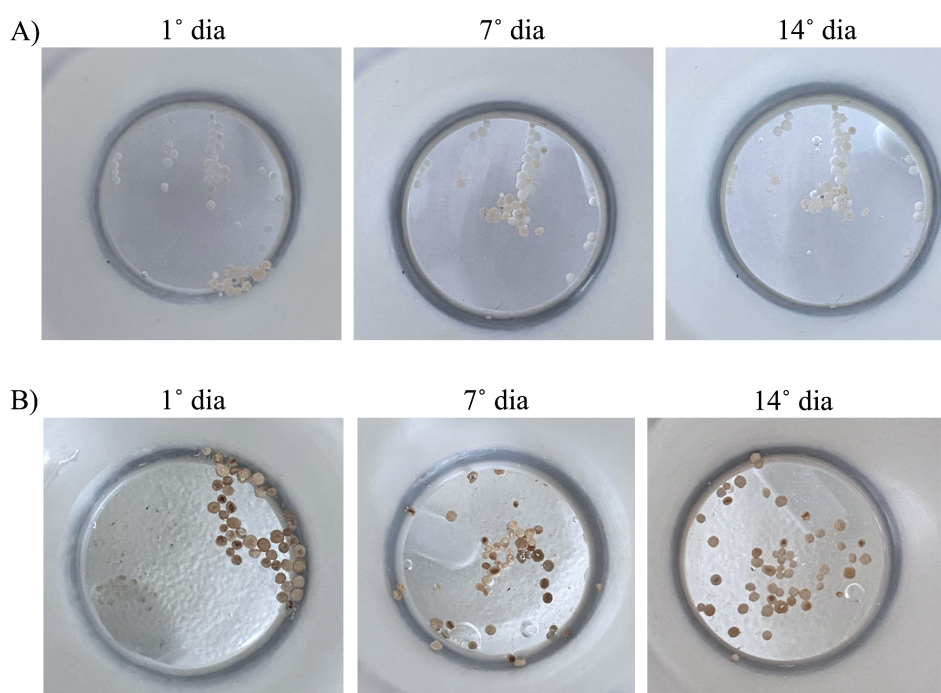


Figura 16. A) Imagens das SPs de ZnO no 1º dia, 7º e 14º dia do experimento de liberação. B) Imagens das SPs de ZnO: PCL:ATZ: NPs Fe_3O_4 @OA: celulose microcristalina no 1º dia, 7º e 14º dia do experimento de liberação.



5.5.1 Modelos matemáticos para avaliação do mecanismo de liberação do herbicida atrazina e do íon zinco a partir das SPs ZnO, SPs Híbridas e do nanofertilizante (NPs ZnO) e nanopesticida (PCL:ATZ: NPs $Fe_3O_4@OA$) isolados.

Os modelos matemáticos foram testados conforme descrito pelas equações representadas na Tabela 1, sendo escolhido o modelo que apresentou coeficiente de correlação mais próximo de 1 (Tabelas 3 e 4), a fim de determinar o mecanismo de liberação de cada ingrediente ativo (atrazina ou zinco).

Tabela 3. Modelos matemáticos aplicados ao perfil de cinética de liberação do íon zinco associado às SPs de ZnO: PCL/ATZ_ $Fe_3O_4@OA$:celulose microcristalina, às SPs ZnO e às NPs ZnO e, coeficiente de correlação obtido.

Modelo cinético	SP ZnO: PCL/ATZ_ $Fe_3O_4@OA$:celulose microcristalina	SP ZnO	NPs ZnO
Ordem Zero	0,9553	0,9979	0,9952
Primeira-Ordem	0,5209	0,4993	0,4810
Segunda-Ordem	0,4803	0,4108	0,4108
Higuchi	-0,9610	-0,7553	-0,7957
Hixson-Crowell	0,7364	0,8225	0,8047
Korsmeyer-Peppas	0,8425	0,8626	0,8509
Elovich	0,7836	0,6822	0,7022

Tabela 4. Modelos matemáticos aplicados ao perfil de cinética de liberação do herbicida atrazina associado às SPs de ZnO: PCL/ATZ_ $Fe_3O_4@OA$: celulose microcristalina e às NPs PCL/ATZ_ $Fe_3O_4@OA$ e, coeficiente de correlação obtido.

Modelo cinético	SP ZnO:	NPs
	PCL/ATZ_Fe ₃ O ₄ @OA:celulose microcristalina	PCL/ATZ_Fe ₃ O ₄ @OA
Ordem Zero	0,924	0,906
Primeira-Ordem	0,766	0,745
Segunda-Ordem	0,573	0,545
Higuchi	-0,611	0,431
Hixson-Crowell	0,827	0,807
Korsmeyer-Peppas	0,974	0,965
Elovich	0,876	0,862

O modelo matemático de ordem zero (equação 4) foi escolhido para determinar o mecanismo que governa o processo de liberação do íon zinco associado às SPs ternárias, às SPs ZnO e das NPs ZnO (Figura 17), por apresentar um coeficiente de correlação (r^2) mais próximo de 1. Portanto, o modelo foi aplicado às curvas de liberação. Este modelo tem sido utilizado para descrever a liberação lenta de ingredientes ativos (Dash et al., 2010), sendo representado pela seguinte equação:

$$Q_t = Q_0 + k_0 t \quad \text{Equação 4}$$

onde Q_t é a quantidade de ingrediente ativo liberado no tempo t , Q_0 é a quantidade inicial de ativo na solução, sendo que Q_0 é igual a zero e k_0 é a constante de liberação de ordem zero expressa em concentração por tempo.

Assim, a constante de liberação é obtida a partir da inclinação do gráfico, enquanto que o valor do coeficiente de correlação determina se a liberação do ingrediente ativo é governada pela cinética de ordem zero (Bhasarkar & Bal, 2019).

Figura 17. Modelagem matemática segundo o modelo de Ordem - Zero para o íon zinco associado às SPs ZnO (A), às NPs ZnO (B) e às SPs de ZnO: PCL:ATZ: NPs Fe₃O₄@OA:celulose microcristalina (C).

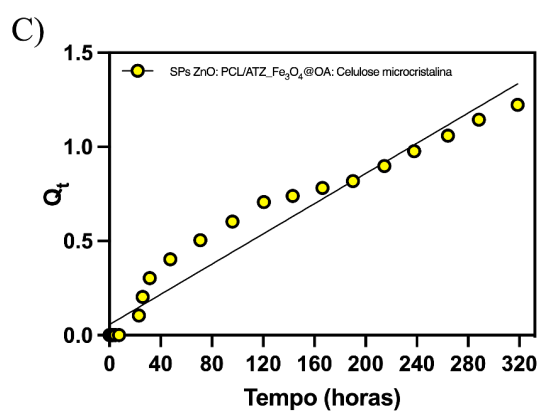
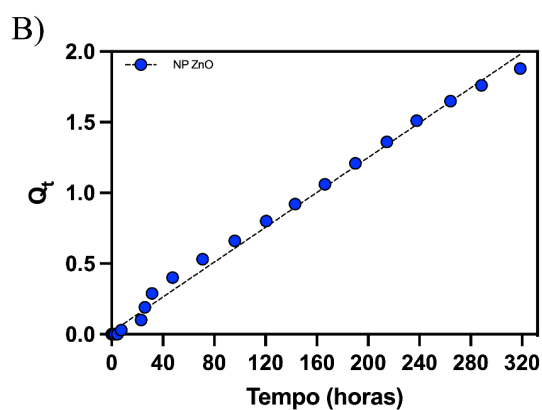
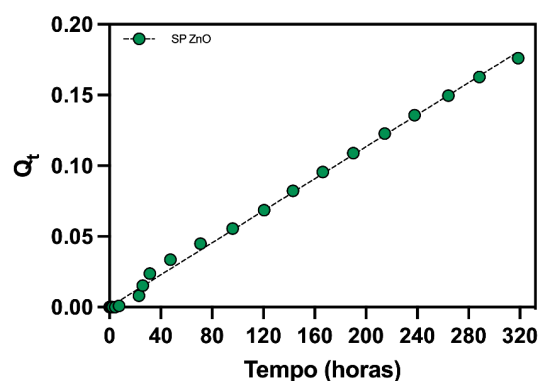


Tabela 5. Valores de constantes de liberação (k), expoente de liberação (n) e, equação da reta obtidos a partir das curvas de cinética de liberação do íon zinco associado às SPs ZnO: PCL/ATZ_Fe₃O₄@OA: celulose microcristalina, às SPs ZnO e às NPs ZnO.

	SP ZnO: PCL/ATZ_Fe ₃ O ₄ @OA:c elulose microcristalina	SPs ZnO	NPs ZnO
Constante de liberação (k)	0,004011	0,0005663	0,006164

Os valores da constante de cinética de liberação (k) do íon Zn para as SPs ZnO e NPs ZnO foram distintos, no entanto, observa-se um aumento na liberação do íon na presença de celulose microcristalina, o que pode ser muito interessante, uma vez que será possível modular a liberação de ingrediente ativos através da mescla de biopolímeros durante o preparo das SPs.

O modelo matemático de Korsmeyer Peppas (Equação 5) foi selecionado para determinar o mecanismo que governa o processo de liberação do herbicida atrazina associado às SPs ternárias, bem como às NPs PCL/ATZ_Fe₃O₄@OA, por apresentar um coeficiente de correlação (r^2) mais próximo de 1. Dessa forma, o modelo foi aplicado às curvas de liberação (Korsmeyer et al., 1983). Este modelo tem sido usado para investigar o mecanismo que governa a liberação de ingredientes ativos em função do tempo, a partir de uma equação exponencial.

$$M_t/M_\infty = kt^n \quad \text{Equação 5}$$

onde M_t é a quantidade de princípio ativo liberada em um determinado tempo t , M_∞ é a quantidade de princípio ativo liberada em um tempo infinito, k é a constante de cinética de liberação e n é o expoente de liberação, sendo que o valor de n caracteriza o mecanismo que governa a liberação. Assim, a partir das curvas de liberação foram realizadas regressões lineares a fim de determinar os valores de k , n , bem como o coeficiente de correlação linear (r^2). Para isso, os termos da Equação 4 foram convertidos em logaritmos (Equação 6) e, a partir da equação linear obtida os valores de k e n foram determinados.

$$\log M_t/M_\infty = n \log t + \log k \quad \text{Equação 6}$$

Dessa forma, a partir dos resultados dos perfis de cinética de liberação do herbicida atrazina associado às SPs de ZnO: PCL/ATZ_Fe₃O₄@OA:celulose microcristalina, bem como do herbicida associado às NPs PCL/ATZ_Fe₃O₄@OA, obteve-se o gráfico de regressão linear (figura 18) que correlaciona a liberação do princípio ativo em função do tempo a partir de uma equação exponencial.

Os resultados obtidos das análises do modelo aplicado às curvas de liberação estão apresentados na figura 18 e na tabela 6. A partir dos valores de regressão linear, foi

possível determinar o expoente de liberação (n), que vai estabelecer o mecanismo que governa a liberação e a constante de cinética de liberação (k). Dessa forma, a liberação de princípios ativos de sistemas nano e microparticulados pode ser controlada por difusão (transporte Fickiano) quando o valor de $n \leq 0,45$ indica que o mecanismo que governa a liberação é o transporte Fickiano (Korsmeyer et al., 1983). Quando $n > 0,85$ o mecanismo de liberação envolvido é o transporte Caso II, ou seja, pelo relaxamento da matriz polimérica. E, quando $0,43 < n < 0,85$ o mecanismo de liberação sugere um transporte anômalo (Grillo et al., 2009; Slade et al., 2019).

Os valores de expoente de liberação (n) para o herbicida atrazina associado às SPs de ZnO:PCL/ATZ_Fe₃O₄@OA:celulose microcristalina, bem como para o herbicida atrazina associado às NPs PCL/ATZ_Fe₃O₄@OA foram 0,6868 e 0,6280, respectivamente. Portanto, para o herbicida atrazina a liberação é controlada por um transporte anômalo.

Os valores da constante de cinética de liberação (k) para o herbicida atrazina associado às SPs de ZnO: PCL/ATZ_Fe₃O₄@OA: celulose microcristalina, bem como para o herbicida associado às NPs PCL/ATZ_Fe₃O₄@OA, foram de 0,011 min⁻¹, e 0,024 min⁻¹, respectivamente e, portanto, pode-se observar que quanto maior for o valor da constante de liberação mais rápida ocorre a liberação do princípio ativo.

Figura 18. Modelagem matemática segundo o modelo de Korsmeyer-Peppas para o herbicida atrazina associado às SPs de ZnO: PCL:ATZ: NPs Fe₃O₄@OA: celulose microcristalina e às NPs PCL:ATZ: NPs Fe₃O₄@OA.

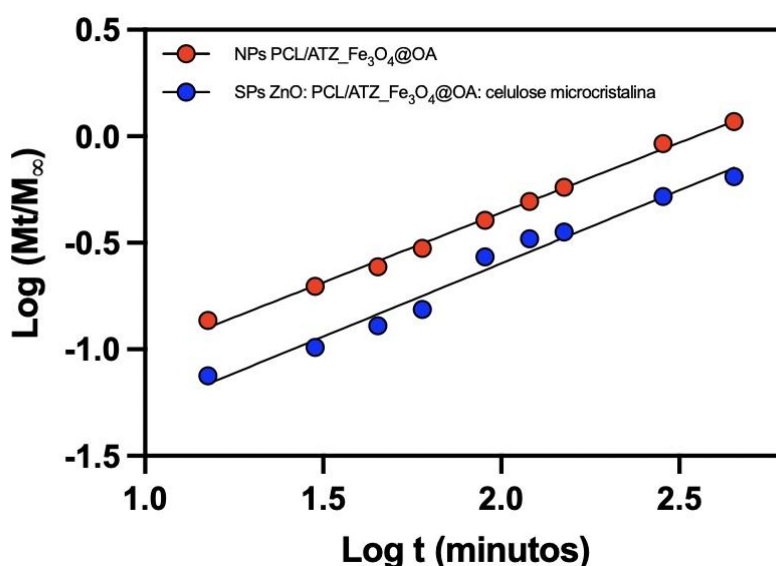


Tabela 6. Valores de constantes de liberação (k), expoente de liberação (n), coeficiente de correlação linear (r) e equação da reta obtidos a partir das curvas de cinética de liberação do herbicida atrazina associado às SPs ZnO: PCL/ATZ_Fe₃O₄@OA:celulose microcristalina e às NPs PCL/ATZ_Fe₃O₄@OA.

	SP ZnO: PCL/ATZ_Fe₃O₄@OA:celulose microcristalina	NPs PCL/ATZ_Fe₃O₄@OA
Constante de liberação (k)	0,011 min ⁻¹	0,024 min ⁻¹
Expoente de liberação (n)	0,6868	0,6280
Equação da reta	Y = 0,6868*X-1,971	Y = 0,6557*X-1,669

6. Conclusão

Neste estudo, foram desenvolvidas suprapartículas a partir de nanopartículas de óxido de zinco e suprapartículas ternárias a partir de nanopartículas de óxido de zinco e nanocarreadores poliméricos magnéticos contendo o herbicida atrazina. O sistema aqui proposto tem caráter multifuncional, uma vez que fornece ao mesmo tempo à planta um micronutriente e um herbicida para combater plantas daninhas. Além disso, a presença de nanopartículas magnéticas permite com que o sistema supraparticulado seja rastreado por um campo magnético externo. As suprapartículas foram sintetizadas a partir do método de automontagem induzida por evaporação com modelo de superfície superhidrofóbica. A caracterização das suprapartículas confirmou o processo de automontagem das nanopartículas em SPs, sendo que as gotículas contendo a dispersão de NPs de ZnO levaram aproximadamente 60 minutos para evaporar, enquanto aquelas contendo a dispersão ternária levou, aproximadamente, 70 minutos.

Os perfis de cinética de liberação revelaram um comportamento diferente comparado aos perfis de liberação das nanopartículas padrão. Para o herbicida atrazina houve uma liberação rápida inicialmente, seguida de um decréscimo, enquanto para a liberação do íon em nanopartículas de zinco, que estavam no interior das SPs houve um retardamento no processo de liberação. Uma vez no interior das SPs, os pesticidas e íons estão protegidos contra a biodegradação, confirmando a liberação gradual. A aplicação do modelo matemático de Korsmeyer-Peppas revelou que o mecanismo que governa a liberação da atrazina é o transporte anômalo, enquanto a liberação dos íons é governada pelo modelo de Ordem Zero.

Portanto, pode-se concluir que tal sistema é promissor para a agricultura podendo ser uma estratégia eficaz para a liberação lenta e gradativa de defensivos agrícolas e, conseqüentemente reduzir os impactos ambientais e os riscos associados às nanopartículas, uma vez que apresentam menor mobilidade do que aqueles nanoparticulados em razão da maior área superficial. Assim, a partir do método de evaporação de gotículas em superfícies superhidrofóbica é possível construir suprapartículas a partir de várias combinações de partículas coloidais primárias.

7. REFERÊNCIAS

- Abdullah, E. A., Anber, A. A., Edan, F. F., & Fraih, A. J. (2018). Synthesis of ZnO Nanoparticles by Using an Atmospheric-Pressure Plasma Jet. *OALib*, 05(07), 1-7. <https://doi.org/10.4236/oalib.1104755>
- Adil, M., Bashir, S., Bashir, S., Aslam, Z., Ahmad, N., Younas, T., Asghar, R. M. A., Alkahtani, J., Dwiningasih, Y., & Elshikh, M. S. (2022). Zinc oxide nanoparticles improved chlorophyll contents, physical parameters, and wheat yield under salt stress. *Front Plant Sci*, 13, 932861. <https://doi.org/10.3389/fpls.2022.932861>
- Aditya, A., Chattopadhyay, S., Jha, D., Gautam, H. K., Maiti, S., & Ganguli, M. (2018). Zinc Oxide Nanoparticles Dispersed in Ionic Liquids Show High Antimicrobial Efficacy to Skin-Specific Bacteria. *ACS Appl Mater Interfaces*, 10(18), 15401-15411. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b01463>
- ANVISA, A. N. DE V. S. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos métodos analíticos. 2003.
- Avellan, A., Yun, J., Zhang, Y., Spielman-Sun, E., Unrine, J. M., Thieme, J., Li, J., Lombi, E., Bland, G., & Lowry, G. V. (2019). Nanoparticle Size and Coating Chemistry Control Foliar Uptake Pathways, Translocation, and Leaf-to-Rhizosphere Transport in Wheat. *ACS Nano*, 13(5), 5291-5305. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b09781>
- Balogun, S. W., James, O. O., Sanusi, Y. K., & Olayinka, O. H. (2020). Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using bashful (Mimosa pudica), leaf extract: a precursor for organic electronics applications. *SN Applied Sciences*, 2(3). <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2127-3>
- Beig, B., Niazi, M. B. K., Jahan, Z., Haider, G., Zia, M., Shah, G.A., Iqbal, Z., Hayat, A. (2022a). Development and testing of zinc sulfate and zinc oxide nanoparticle-coated urea fertilizer to improve N and Zn use efficiency. *Frontiers in Plant Science*, 13. <https://doi.org/10.3389/fpls.2022.1058219>
- Beig, B., Niazi, M. B. K., Sher, F., Jahan, Z., Malik, U. S., Khan, M. D., Américo-Pinheiro, J. H. P., Vo, D. V. N. (2022b). Nanotechnology-based controlled release of sustainable fertilizers. A review. *Environmental Chemistry Letters*, 20(4), 2709-2726. <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01409-w>
- Bhasarkar, J., & Bal, D. (2019). Kinetic investigation of a controlled drug delivery system based on alginate scaffold with embedded voids. *Journal of applied biomaterials &*

functional materials, 17(2), 2280800018817462.
<https://doi.org/10.1177/2280800018817462>

- Bigdeli, M. B., & Tsai, P. A. (2020). Making Photonic Crystals via Evaporation of Nanoparticle-Laden Droplets on Superhydrophobic Microstructures. *Langmuir*, 36(17), 4835-4841. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c00193>
- Bollhorst, T., Jakob, S., Koser, J., Maas, M., & Rezwan, K. (2017). Chitosan supraparticles with fluorescent silica nanoparticle shells and nanodiamond-loaded cores. *J Mater Chem B*, 5(8), 1664-1672. <https://doi.org/10.1039/c6tb03069f>
- Cao, J., Huang, Y., Shang, Z., Liu, X., Lu, C., Chen, H., Liang, P., & Ma, G. (2023). Fabrication of core shell Au@Ag supraparticles with 3D hotspots via evaporation self-assembly for sensitive surface enhanced Raman scattering detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 382. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.133529>
- Cavalcante, L.A.F. Nanocarreadores magnéticos para liberação controlada de herbicida: preparo, caracterização e avaliação ecotoxicológica em macrófitas. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Engenharia Agrônômica. (2021). (68).
- Chaud, M., Souto, E. B., Zielinska, A., Severino, P., Batain, F., Oliveira-Junior, J., & Alves, T. (2021). Nanopesticides in Agriculture: Benefits and Challenge in Agricultural Productivity, Toxicological Risks to Human Health and Environment. *Toxics*, 9(6). <https://doi.org/10.3390/toxics9060131>
- Chen, C., Zhang, G., Dai, Z., Xiang, Y., Liu, B., Bian, P., Zheng, K., Wu, Z., & Cai, D. (2018). Fabrication of light-responsively controlled-release herbicide using a nanocomposite. *Chemical Engineering Journal*, 349, 101-110. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.079>
- Chen, K., Wang, Y., Cui, H., Wei, Z., Jia, X., Liu, Z., & Guo, X. (2020). Difunctional Fluorescence Nanoparticles for Accurate Tracing of Nanopesticide Fate and Crop Protection Prepared by Flash Nanoprecipitation. *J Agric Food Chem*, 68(3), 735-741. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b06744>
- Crist, E. M., C. Engelmann, R. (2017). The interaction of human population, food production, and biodiversity protection. *Science*, 356, 260-264.
- Dabodiya, T. S., Sontti, S. G., Wei, Z., Lu, Q., Billet, R., Murugan, A. V., & Zhang, X. (2022). Ultrasensitive Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Detection by Porous Silver

- Supraparticles from Self-Lubricating Drop Evaporation. *Advanced Materials Interfaces*, 9(35). <https://doi.org/10.1002/admi.202201998>
- Dash, S., Murthy, P. N., Nath, L., Chowdhury, P. (2010). Kinetic modeling on drug release from controlled drug delivery systems. *Acta Pol Pharm*, 67(3), 217-223.
- 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. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03271>
- Eren, E. D., Moradi, M. A., van Rijt, M. M. J., Oosterlaken, B. M., Friedrich, H., & de With, G. (2022). From binary AB to ternary ABC supraparticles. *Mater Horiz*, 9(10), 2572-2580. <https://doi.org/10.1039/d2mh00574c>
- Etale, A., Onyianta, A. J., Turner, S. R., & Eichhorn, S. J. (2023). Cellulose: a review of water interactions, applications in composites, and water treatment. *Chemical Reviews*, 123(5), 2016-2048. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00477>
- Ferreira, N. S., Sasaki, J. M., Silva, R. S., Jr., Attah-Baah, J. M., & Macedo, M. A. (2021). Visible-Light-Responsive Photocatalytic Activity Significantly Enhanced by Active [V(Zn)+V(O)(+)] Defects in Self-Assembled ZnO Nanoparticles. *Inorg Chem*, 60(7), 4475-4496. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03327>
- Forini, M. M. L., Antunes, D. R., Cavalcante, L. A. F., Pontes, M. S., Biscalchim, E. R., Sanches, A. O., Santiago, E. F., Fraceto, L. F., & 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. *J Agric Food Chem*, 68(40), 11105-11113. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c03645>
- Forini, M. M. L., Pontes, M. S., Antunes, D. R., Lima, P. H. C. d., Santos, J. S., Santiago, E. F., & Grillo, R. (2022). Nano-enabled weed management in agriculture: From strategic design to enhanced herbicidal activity. *Plant Nano Biology*, 1. <https://doi.org/10.1016/j.plana.2022.100008>
- Fraceto, L. F., Grillo, R., de Medeiros, G. A., Scognamiglio, V., Rea, G., & Bartolucci, C. (2016). Nanotechnology in Agriculture: Which Innovation Potential Does It Have? *Frontiers in Environmental Science*, 4. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2016.00020>
- Grillo, R., Abhilash, P. C., & Fraceto, L. F. (2016). Nanotechnology Applied to Bio-Encapsulation of Pesticides. *J Nanosci Nanotechnol*, 16(1), 1231-1234. <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.12332>

- Grillo, R., Clemente, Z., de Oliveira, J. L., Campos, E. V., Chalupe, V. C., Jonsson, C. M., de Lima, R., Sanches, G., Nishisaka, C. S., Rosa, A. H., Oehlke, K., Greiner, R., & Fraceto, L. F. (2015a). Chitosan nanoparticles loaded the herbicide paraquat: the influence of the aquatic humic substances on the colloidal stability and toxicity. *J Hazard Mater*, 286, 562-572. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.021>
- Grillo, R., de Melo, N. F. S., de Lima, R., Lourenço, R. W., Rosa, A. H., & Fraceto, L. F. (2009). Characterization of Atrazine-Loaded Biodegradable Poly(Hydroxybutyrate-Co-Hydroxyvalerate) Microspheres. *Journal of Polymers and the Environment*, 18(1), 26-32. <https://doi.org/10.1007/s10924-009-0153-8>
- Grillo, R., dos Santos, N. Z., Maruyama, C. R., Rosa, A. H., de Lima, R., & Fraceto, L. F. (2012). Poly(epsilon-caprolactone)nanocapsules as carrier systems for herbicides: physico-chemical characterization and genotoxicity evaluation. *J Hazard Mater*, 231-232, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.06.019>
- Grillo, R., Fraceto, L. F., Amorim, M. J. B., Scott-Fordsmand, J. J., Schoonjans, R., & Chaudhry, Q. (2021b). Ecotoxicological and regulatory aspects of environmental sustainability of nanopesticides. *J Hazard Mater*, 404(Pt A), 124148. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124148>
- Grillo, R., Gallo, J., Stroppa, D. G., Carbo-Argibay, E., Lima, R., Fraceto, L. F., & Banobre-Lopez, M. (2016a). Sub-Micrometer Magnetic Nanocomposites: Insights into the Effect of Magnetic Nanoparticles Interactions on the Optimization of SAR and MRI Performance. *ACS Appl Mater Interfaces*, 8(39), 25777-25787. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b08663>
- Grillo, R., Mattos, B. D., Antunes, D. R., Forini, M. M. L., Monikh, F. A., & Rojas, O. J. (2021a). Foliage adhesion and interactions with particulate delivery systems for plant nanobionics and intelligent agriculture. *Nano Today*, 37. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2021.101078>
- Grillo, R., Pereira, A. E., Nishisaka, C. S., de Lima, R., Oehlke, K., Greiner, R., & Fraceto, L. F. (2014). Chitosan/tripolyphosphate nanoparticles loaded with paraquat herbicide: an environmentally safer alternative for weed control. *J Hazard Mater*, 278, 163-171. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.079>
- Grillo, R., Rosa, A. H., & Fraceto, L. F. (2015b). Engineered nanoparticles and organic matter: a review of the state-of-the-art. *Chemosphere*, 119, 608-619. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.07.049>

- Guha, T., Gopal, G., Kundu, R., & Mukherjee, A. (2020). Nanocomposites for Delivering Agrochemicals: A Comprehensive Review. *J Agric Food Chem*, 68(12), 3691-3702. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b06982>
- 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. <https://doi.org/10.1039/c6ta07184h>
- Guo, J., Yang, W., & Wang, C. (2013). Magnetic colloidal supraparticles: design, fabrication and biomedical applications. *Adv Mater*, 25(37), 5196-5214. <https://doi.org/10.1002/adma.201301896>
- He, J., He, J., Yuan, M., Xue, M., Ma, X., Hou, L., Zhang, T., Liu, X., & Qu, M. (2018). Facile Fabrication of Eco-Friendly Durable Superhydrophobic Material from Eggshell with Oil/Water Separation Property. *Advanced Engineering Materials*, 20(9). <https://doi.org/10.1002/adem.201701180>
- Hennig, T. B., Bandeira, F. O., Puerari, R. C., Fraceto, L. F., & Matias, W. G. (2023). A systematic review of the toxic effects of a nanopesticide on non-target organisms: Estimation of protective concentrations using a species sensitivity distribution (SSD) approach - The case of atrazine. *Sci Total Environ*, 871, 162094. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162094>
- Hou, K., Han, J., & Tang, Z. (2019). Formation of Supraparticles and Their Application in Catalysis. *ACS Materials Letters*, 2(1), 95-106. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.9b00446>
- Hu, Y., Wang, Y., Fang, Z., Wan, X., Dong, M., Ye, Z., & Peng, X. (2022). MOF supraparticles for atmosphere water harvesting at low humidity. *Journal of Materials Chemistry A*, 10(28), 15116-15126. <https://doi.org/10.1039/d2ta02026b>
- Jamdagni, P., Khatri, P., & Rana, J. S. (2018). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using flower extract of *Nyctanthes arbor-tristis* and their antifungal activity. *Journal of King Saud University - Science*, 30(2), 168-175. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2016.10.002>
- Jiang, W., & Gu, J. (2020). Nanocrystalline cellulose isolated from different renewable sources to fabricate natural rubber composites with outstanding mechanical properties. *Cellulose*, 27(10), 5801-5813. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03209-3>

- Jiao, L., Tong, J., Wu, Y., Hu, Y., Wu, H., Li, D., & Chen, R. (2022). Self-assembly of supraparticles on a lubricated-superamphiphobic patterned surface. *Applied Surface Science*, 576. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151684>
- Kah, M., Kookana, R. S., Gogos, A., & Bucheli, T. D. (2018). A critical evaluation of nanopesticides and nanofertilizers against their conventional analogues. *Nat Nanotechnol*, 13(8), 677-684. <https://doi.org/10.1038/s41565-018-0131-1>
- Kalu, O., Duarte Moller, J. A., & Reyes Rojas, A. (2019). Structural and optical properties of cadmium magnesium zinc oxide (CdMgZnO) nanoparticles synthesized by sol-gel method. *Physics Letters A*, 383(10), 1037-1046. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2018.11.052>
- Kang, S., Wang, W., Rahman, A., Nam, W., Zhou, W., & Vikesland, P. J. (2022). Highly porous gold supraparticles as surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) substrates for sensitive detection of environmental contaminants. *RSC Adv*, 12(51), 32803-32812. <https://doi.org/10.1039/d2ra06248h>
- Kannan, M., Bojan, N., Swaminathan, J., Zicarelli, G., Hemalatha, D., Zhang, Y., Ramesh, M., & Faggio, C. (2023). Nanopesticides in agricultural pest management and their environmental risks: a review. *International Journal of Environmental Science and Technology*. <https://doi.org/10.1007/s13762-023-04795-y>
- Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. (2019). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(7), 908-931. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>
- Kim, J., Hwang, H., Butt, H. J., & Wooh, S. (2021a). Designing the shape of supraparticles by controlling the apparent contact angle and contact line friction of droplets. *J Colloid Interface Sci*, 588, 157-163. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.12.072>
- Kim, J., Shim, W., Jo, S.-M., & Wooh, S. (2021b). Evaporation driven synthesis of supraparticles on liquid repellent surfaces. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 95, 170-181. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.12.017>
- Kolekar, P. D., Phugare, S. S., & Jadhav, J. P. (2014). Biodegradation of atrazine by *Rhodococcus* sp. BCH2 to N-isopropylammelide with subsequent assessment of toxicity of biodegraded metabolites. *Environ Sci Pollut Res Int*, 21(3), 2334-2345. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2151-6>

- Koshkina, O., Raju, L. T., Kaltbeitzel, A., Riedinger, A., Lohse, D., Zhang, X., & Landfester, K. (2022). Surface Properties of Colloidal Particles Affect Colloidal Self-Assembly in Evaporating Self-Lubricating Ternary Droplets. *ACS Appl Mater Interfaces*, 14(1), 2275-2290. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c19241>
- Korsmeyer, R. W., Gurny, R., Doelker, E., Buri, P., Peppas, N. A. (1983). Mechanisms of solute release from porous hydrophilic polymers. *International journal of pharmaceutics*, 15(1), 25-35. [https://doi.org/10.1016/0378-5173\(83\)90064-9](https://doi.org/10.1016/0378-5173(83)90064-9)
- Li, N., Sun, C., Jiang, J., Wang, A., Wang, C., Shen, Y., Huang, B., An, C., Cui, B., Zhao, X., Wang, C., Gao, F., Zhan, S., Guo, L., Zeng, Z., Zhang, L., Cui, H., & Wang, Y. (2021). Advances in Controlled-Release Pesticide Formulations with Improved Efficacy and Targetability. *J Agric Food Chem*, 69(43), 12579-12597. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c05431>
- Li, S., Liu, J., Ramesar, N. S., Heinz, H., Xu, L., Xu, C., & Kotov, N. A. (2019). Single- and multi-component chiral supraparticles as modular enantioselective catalysts. *Nat Commun*, 10(1), 4826. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12134-4>
- Li, W., Ji, W., Lan, D., & Wang, Y. (2019a). Self-Assembly of Ordered Microparticle Monolayers from Drying a Droplet on a Liquid Substrate. *J Phys Chem Lett*, 10(20), 6184-6188. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.9b01917>
- Li, Y. Y., Zhang, M., Lu, L. F., Zhu, A., Xia, F., Zhou, T., & Shi, G. (2015). Ratiometric fluorescence detection of silver ions using thioflavin T-based organic/inorganic hybrid supraparticles. *Analyst*, 140(17), 6108-6113. <https://doi.org/10.1039/c5an01146a>
- Liang, W., Xie, Z., Cheng, J., Xiao, D., Xiong, Q., Wang, Q., Zhao, J., & Gui, W. (2021). A Light-Triggered pH-Responsive Metal-Organic Framework for Smart Delivery of Fungicide to Control Sclerotinia Diseases of Oilseed Rape. *ACS Nano*, 15(4), 6987-6997. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.0c10877>
- Lima, G. G., Matos, M., de Sa, F. P., Mashiba, L. N., Magalhaes, W. L. E., Rachwal, M. F. G., & Zanatta, J. A. (2023). Supraparticles as slow-release fertiliser in seedling potential growth of Eucalyptus urograndis and greenhouse gas flux impacts. *Environ Sci Pollut Res Int*, 30(9), 23047-23059. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-23845-5>
- Liu, W., Kappl, M., & Butt, H. J. (2019a). Tuning the Porosity of Supraparticles. *ACS Nano*, 13(12), 13949-13956. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.9b05673>

- Liu, W., Kappl, M., Steffen, W., & Butt, H. J. (2022). Controlling supraparticle shape and structure by tuning colloidal interactions. *J Colloid Interface Sci*, 607(Pt 2), 1661-1670. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.09.035>
- Liu, W., Midya, J., Kappl, M., Butt, H. J., & Nikoubashman, A. (2019b). Segregation in Drying Binary Colloidal Droplets. *ACS Nano*, 13(5), 4972-4979. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b00459>
- Lopez, J. A. G., F., Bonilla, F. A., Zambrano, G., Gómez, M. E. (2010). Synthesis and characterization of Fe₃O₄ magnetic nanofluid. *Rev. LatamAm. Metal. Mater*, 30.
- Lowry, G. V., Avellan, A., & Gilbertson, L. M. (2019). Opportunities and challenges for nanotechnology in the agri-tech revolution. *Nat Nanotechnol*, 14(6), 517-522. <https://doi.org/10.1038/s41565-019-0461-7>
- Ma, Y., Bjornmalm, M., Wise, A. K., Cortez-Jugo, C., Revalor, E., Ju, Y., Feeney, O. M., Richardson, R. T., Hanssen, E., Shepherd, R. K., Porter, C. J. H., & Caruso, F. (2018). Gel-Mediated Electrospray Assembly of Silica Supraparticles for Sustained Drug Delivery. *ACS Appl Mater Interfaces*, 10(37), 31019-31031. <https://doi.org/10.1021/acsaami.8b10415>
- Ma, Y., Cortez-Jugo, C., Li, J., Lin, Z., Richardson, R. T., Han, Y., Zhou, J., Bjornmalm, M., Feeney, O. M., Zhong, Q. Z., Porter, C. J. H., Wise, A. K., & Caruso, F. (2019). Engineering Biocoatings To Prolong Drug Release from Supraparticles. *Biomacromolecules*, 20(9), 3425-3434. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.9b00710>
- Maina, J. W., Cui, J., Bjornmalm, M., Wise, A. K., Shepherd, R. K., & Caruso, F. (2014). Mold-templated inorganic-organic hybrid supraparticles for codelivery of drugs. *Biomacromolecules*, 15(11), 4146-4151. <https://doi.org/10.1021/bm501171j>
- Martins, N. C. T., Avellan, A., Rodrigues, S., Salvador, D., Rodrigues, S. M., & Trindade, T. (2020). Composites of Biopolymers and ZnO NPs for Controlled Release of Zinc in Agricultural Soils and Timed Delivery for Maize. *ACS Applied Nano Materials*, 3(3), 2134-2148. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01492>
- Mattos, B. D., Greca, L. G., Tardy, B. L., Magalhaes, W. L. E., & Rojas, O. J. (2018). Green Formation of Robust Supraparticles for Cargo Protection and Hazards Control in Natural Environments. *Small*, e1801256. <https://doi.org/10.1002/smll.201801256>
- Mitchell, M. J., Billingsley, M. M., Haley, R. M., Wechsler, M. E., Peppas, N. A., & Langer, R. (2021). Engineering precision nanoparticles for drug delivery. *Nat Rev Drug Discov*, 20(2), 101-124. <https://doi.org/10.1038/s41573-020-0090-8>

- Mubeen, I., Fawzi Bani Mfarrej, M., Razaq, Z., Iqbal, S., Naqvi, S. A. H., Hakim, F., Mosa, W. F. A., Moustafa, M., Fang, Y., & Li, B. (2023). Nanopesticides in comparison with agrochemicals: Outlook and future prospects for sustainable agriculture. *Plant Physiol Biochem*, 198, 107670. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2023.107670>
- Muhammad, W., Ullah, N., Haroon, M., & Abbasi, B. H. (2019). Optical, morphological and biological analysis of zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) using *Papaver somniferum* L. *RSC Adv*, 9(51), 29541-29548. <https://doi.org/10.1039/c9ra04424h>
- Mussig, S., Reichstein, J., Miller, F., & Mandel, K. (2022). Colorful Luminescent Magnetic Supraparticles: Expanding the Applicability, Information Capacity, and Security of Micrometer-Scaled Identification Taggants by Dual-Spectral Encoding. *Small*, 18(13), e2107511. <https://doi.org/10.1002/sml.202107511>
- Paramo, L. A., Feregrino-Perez, A. A., Guevara, R., Mendoza, S., & Esquivel, K. (2020). Nanoparticles in Agroindustry: Applications, Toxicity, Challenges, and Trends. *Nanomaterials (Basel)*, 10(9). <https://doi.org/10.3390/nano10091654>
- Paulo, & Sousa Lobo, J. M. (2001). Influence of dissolution medium agitation on release profiles of sustained-release tablets. *Drug Dev Ind Pharm*, 27(8), 811-817. <https://doi.org/10.1081/ddc-100107244>
- Piccinini, E., Pallarola, D., Battaglini, F., & Azzaroni, O. (2016). Self-limited self-assembly of nanoparticles into supraparticles: towards supramolecular colloidal materials by design. *Molecular Systems Design & Engineering*, 1(2), 155-162. <https://doi.org/10.1039/c6me00016a>
- Plunkett, A., Eldridge, C., Schneider, G. A., & Domenech, B. (2020). Controlling the Large-Scale Fabrication of Supraparticles. *J Phys Chem B*, 124(49), 11263-11272. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c07306>
- Pontes, M. S., Santos, J. S., da Silva, J. L., Miguel, T., Miguel, E. C., Souza Filho, A. G., Garcia, F., Lima, S. M., da Cunha Andrade, L. H., Arruda, G. J., Grillo, R., Caires, A. R. L., & Felipe Santiago, E. (2023). Assessing the Fate of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles Carrying Usnic Acid as Chemical Cargo on the Soil Microbial Community. *ACS Nano*, 17(8), 7417-7430. <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c11985>
- Preisler, A. C., Pereira, A. E., Campos, E. V., Dalazen, G., Fraceto, L. F., & Oliveira, H. C. (2020). Atrazine nanoencapsulation improves pre-emergence herbicidal activity against *Bidens pilosa* without enhancing long-term residual effect on *Glycine max*. *Pest Manag Sci*, 76(1), 141-149. <https://doi.org/10.1002/ps.5482>

- Rahman, M., Almalki, W. H., Afzal, O., Alfawaz Altamimi, A. S., Najib Ullah, S. N. M., Abul Barkat, M., & Beg, S. (2023). Chiral-engineered supraparticles: Emerging tools for drug delivery. *Drug Discov Today*, 28(1), 103420. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2022.103420>
- Rajendran, N. K., George, B. P., Houreld, N. N., & Abrahamse, H. (2021). Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using *Rubus fairholmianus* Root Extract and Their Activity against Pathogenic Bacteria. *Molecules*, 26(10). <https://doi.org/10.3390/molecules26103029>
- Raju, L. T., Koshkina, O., Tan, H., Riedinger, A., Landfester, K., Lohse, D., & Zhang, X. (2021). Particle Size Determines the Shape of Supraparticles in Self-Lubricating Ternary Droplets. *ACS Nano*, 15(3), 4256-4267. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c06814>
- Reichstein, J., Mussig, S., Bauer, H., Wintzheimer, S., & Mandel, K. (2022). Recording Temperature with Magnetic Supraparticles. *Adv Mater*, 34(31), e2202683. <https://doi.org/10.1002/adma.202202683>
- Rui, M., Ma, C., Hao, Y., Guo, J., Rui, Y., Tang, X., Zhao, Q., Fan, X., Zhang, Z., Hou, T., & Zhu, S. (2016). Iron Oxide Nanoparticles as a Potential Iron Fertilizer for Peanut (*Arachis hypogaea*). *Front Plant Sci*, 7, 815. <https://doi.org/10.3389/fpls.2016.00815>
- Sarkhosh, S., Kahrizi, D., Darvishi, E., Tourang, M., Haghighi-Mood, S., Vahedi, P., Ercisli, S., & Prasad, R. (2022). Effect of Zinc Oxide Nanoparticles (ZnO-NPs) on Seed Germination Characteristics in Two Brassicaceae Family Species: *Camelina sativa* and *Brassica napus* L. *Journal of Nanomaterials*, 2022, 1-15. <https://doi.org/10.1155/2022/1892759>
- Seeharaj, P., Sripako, K., Promta, P., Detsri, E., & Vittayakorn, N. (2019). Facile and eco-friendly fabrication of hierarchical superhydrophobic coating from eggshell biowaste. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 16(5), 1895-1903. <https://doi.org/10.1111/ijac.13235>
- Shim, W., Moon, C. S., Kim, H., Kim, H. S., Zhang, H., Kang, S. K., Lee, P. S., & Wooh, S. (2021). Tailoring the Morphology of Supraparticles by Primary Colloids with Different Shapes, Sizes and Dispersities. *Crystals*, 11(2). <https://doi.org/10.3390/cryst11020079>
- Slade, G. G., Dourado Jr, S. M., Oliveira, R. J. d., & Moreto, J. A. (2019). Developing a Mathematical Model for the Controlled Release Over Time of Sulfentrazone Herbicide

- from Biodegradable Polymer. *Materials Research*, 22(5).
<https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2019-0306>
- Sperling, M., & Gradzielski, M. (2017). Droplets, Evaporation and a Superhydrophobic Surface: Simple Tools for Guiding Colloidal Particles into Complex Materials. *Gels*, 3(2). <https://doi.org/10.3390/gels3020015>
- Sperling, M., Papadopoulos, P., & Gradzielski, M. (2016). Understanding the Formation of Anisometric Supraparticles: A Mechanistic Look Inside Droplets Drying on a Superhydrophobic Surface. *Langmuir*, 32(27), 6902-6908.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b01236>
- Takeshita, V., Carvalho, L. B., Galhardi, J. A., Munhoz-Garcia, G. V., Pimpinato, R. F., Oliveira, H. C., Tornisielo, V. L., & Fraceto, L. F. (2022). Development of a Preemergent Nanoherbicide: From Efficiency Evaluation to the Assessment of Environmental Fate and Risks to Soil Microorganisms. *ACS Nanosci Au*, 2(4), 307-323. <https://doi.org/10.1021/acsnanoscienceau.1c00055>
- Tan, H., Wooh, S., Butt, H. J., Zhang, X., & Lohse, D. (2019). Porous supraparticle assembly through self-lubricating evaporating colloidal ouzo drops. *Nat Commun*, 10(1), 478.
<https://doi.org/10.1038/s41467-019-08385-w>
- Tarafder, C., Daizy, M., Alam, M. M., Ali, M. R., Islam, M. J., Islam, R., Ahommed, M. S., Aly Saad Aly, M., & Khan, M. Z. H. (2020). Formulation of a Hybrid Nanofertilizer for Slow and Sustainable Release of Micronutrients. *ACS Omega*, 5(37), 23960-23966. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03233>
- van der Hoeven, J. E. S., Gurunaryanan, H., Bransen, M., de Winter, D. A. M., de Jongh, P. E., & van Blaaderen, A. (2022). Silica-Coated Gold Nanorod Supraparticles: A Tunable Platform for Surface Enhanced Raman Spectroscopy. *Advanced Functional Materials*, 32(27). <https://doi.org/10.1002/adfm.202200148>
- Vejan, P., Khadiran, T., Abdullah, R., & Ahmad, N. (2021). Controlled release fertilizer: A review on developments, applications and potential in agriculture. *J Control Release*, 339, 321-334. <https://doi.org/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*, 17(4), 347-360.
<https://doi.org/10.1038/s41565-022-01082-8>

- Wang, J., Kang, E., Sultan, U., Merle, B., Inayat, A., Graczykowski, B., Fytas, G., & Vogel, N. (2021). Influence of Surfactant-Mediated Interparticle Contacts on the Mechanical Stability of Supraparticles. *J Phys Chem C Nanomater Interfaces*, 125(42), 23445-23456. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c06839>
- Wang, Y., Wise, A. K., Tan, J., Maina, J. W., Shepherd, R. K., & Caruso, F. (2014). Mesoporous silica supraparticles for sustained inner-ear drug delivery. *Small*, 10(21), 4244-4248. <https://doi.org/10.1002/sml.201401767>
- Wintzheimer, S., Granath, T., Oppmann, M., Kister, T., Thai, T., Kraus, T., Vogel, N., & Mandel, K. (2018). Supraparticles: Functionality from Uniform Structural Motifs. *ACS Nano*, 12(6), 5093-5120. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b00873>
- Wintzheimer, S., Reichstein, J., Groppe, P., Wolf, A., Fett, B., Zhou, H., Pujales-Paradela, R., Miller, F., Müssig, S., Wenderoth, S., & Mandel, K. (2021). Supraparticles for Sustainability. *Advanced Functional Materials*, 31(11). <https://doi.org/10.1002/adfm.202011089>
- Wooh, S. H., H., Tahir, M. N., Paven, M., Wichmann, K., Vollmer, D., Tremel, W., Papadopoulos, P., Butt, H. (2015). Synthesis of Mesoporous Supraparticles on Superamphiphobic Surfaces. *Adv. Matter*, 27, 7338-7343.
- Wu, J., Zhai, Y., Monikh, F. A., Arenas-Lago, D., Grillo, R., Vijver, M. G., & Peijnenburg, W. (2021). The Differences between the Effects of a Nanoformulation and a Conventional Form of Atrazine to Lettuce: Physiological Responses, Defense Mechanisms, and Nutrient Displacement. *J Agric Food Chem*, 69(42), 12527-12540. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.1c01382>
- Yang, G., Zhong, H., Liu, R., Li, Y., & Zou, B. (2013). In situ aggregation of ZnSe nanoparticles into supraparticles: shape control and doping effects. *Langmuir*, 29(6), 1970-1976. <https://doi.org/10.1021/la304458q>
- Yeom, J., Guimaraes, P. P. G., Ahn, H. M., Jung, B. K., Hu, Q., McHugh, K., Mitchell, M. J., Yun, C. O., Langer, R., & Jaklenec, A. (2020). Chiral Supraparticles for Controllable Nanomedicine. *Adv Mater*, 32(1), e1903878. <https://doi.org/10.1002/adma.201903878>
- Yusof, H. M., Rahman, N. A., Mohamad, R., Zaidan, U. H., & Samsudin, A. A. (2020). Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles by cell-biomass and supernatant of *Lactobacillus plantarum* TA4 and its antibacterial and biocompatibility properties. *Sci Rep*, 10(1), 19996. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-76402-w>

- Zhao, B., Borghei, M., Zou, T., Wang, L., Johansson, L. S., Majoinen, J., Sipponen, M. H., Osterberg, M., Mattos, B. D., & Rojas, O. J. (2021). Lignin-Based Porous Supraparticles for Carbon Capture. *ACS Nano*, 15(4), 6774-6786. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c10307>
- Zhao, M., Zhou, H., Chen, L., Hao, L., Chen, H., & Zhou, X. (2020). Carboxymethyl chitosan grafted trisiloxane surfactant nanoparticles with pH sensitivity for sustained release of pesticide. *Carbohydr Polym*, 243, 116433. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116433>
- Zhou, H., Pujales-Paradela, R., Groppe, P., Wintzheimer, S., & Mandel, K. (2022). Tuning the Morphology of Spray-Dried Supraparticles: Effects of Building Block Size and Concentration. *Particle & Particle Systems Characterization*, 39(11). <https://doi.org/10.1002/ppsc.202200127>