

# RESSALVA

Atendendo solicitação do autor, o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 31/08/2022.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"  
Campus de Ilha Solteira

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**NANOCARREADORES MAGNÉTICOS PARA LIBERAÇÃO  
CONTROLADA DE HERBICIDA: PREPARO,  
CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA  
EM MACRÓFITAS**

Luiz Aparecido Ferreira Cavalcante

Ilha Solteira - SP  
Agosto/2021

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**NANOCARREADORES MAGNÉTICOS PARA LIBERAÇÃO  
CONTROLADA DE HERBICIDA: PREPARO,  
CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA  
EM MACRÓFITAS**

Luiz Aparecido Ferreira Cavalcante

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade  
de Engenharia de Ilha Solteira – UNESP como parte  
dos requisitos para obtenção do título de Mestre em  
Ciência dos Materiais.

Área de conhecimento: Química dos Materiais

**Orientador:** *Prof. Dr. Renato Grillo*

FICHA CATALOGRÁFICA  
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

C376n Cavalcante, Luiz Aparecido Ferreira.  
Nanocarreadores magnéticos para liberação controlada de herbicida: preparo, caracterização e avaliação ecotoxicológica em macrófitas / Luiz Aparecido Ferreira Cavalcante. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2021  
67 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Engenharia Agrônômica, 2021

Orientador: Renato Grillo  
Inclui bibliografia

1. Nanopesticidas. 2. Sistema de liberação. 3. Polímeros.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**

**Câmpus de Ilha Solteira**

  
**Raiane da Silva Santos**  
Supervisora Técnica de Seção  
Seção Técnica de Referência, Atendimento ao usuário e Documentação  
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação  
CRB/8 - 9999

**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

**TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: NANOCARREADORES MAGNÉTICOS PARA LIBERAÇÃO CONTROLADA DE  
HERBICIDA: PREPARO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO  
ECOTOXICOLÓGICA EM MACRÓFITAS**

**AUTOR: LUIZ APARECIDO FERREIRA CAVALCANTE**

**ORIENTADOR: RENATO GRILLO**

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em CIÊNCIA DOS MATERIAIS,  
área: Química dos Materiais pela Comissão Examinadora:

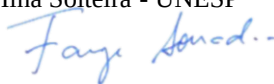
Prof. Dr. RENATO GRILLO (Participação Virtual)

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



Prof. Dr. FAUZE AHMAD AOUADA (Participação Virtual)

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



Prof. Dr. ETENALDO FELIPE SANTIAGO (Participação Virtual)

Programa de Pós Graduação em Recursos Naturais / Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul - UEMS



Ilha Solteira, 31 de agosto de 2021

“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”. (Albert Einstein)

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço a Deus, por ter me dado força e saúde para chegar até aqui, pois a luta não foi fácil.

A minha mãe Maria Cristina, pois sem ela nada disso seria possível, uma guerreira que nunca deixou de lutar comigo nessa batalha, se hoje estou aqui o mérito é toda dela, ao meu padrasto Francisco, é como um pai que nos momentos difíceis esteve ali sempre com uma palavra de apoio e é um grande exemplo de vida, a minha tia Angela e meu pai Aparecido, que também sempre estiveram ao meu lado.

Às minhas irmãs e sobrinhas, pelo incentivo, que mesmo distante sempre estiveram presentes em cada etapa da minha vida. E que eu possa ser um exemplo para essas minhas queridas, que tudo é possível.

Aos meus amigos Weverton e Gabriel, por estar sempre ao meu lado, me dando forças para alcançar os meus objetivos.

Muito grato ao meu orientador, Prof. Dr. Renato Grillo, pela orientação, conhecimentos transmitidos, inspiração, motivação e paciência de estar ali do nosso lado nos momentos difíceis e comemorando conosco cada conquista. Em especial ao Grupo de Nanoquímica Ambiental: Mariana, Débora, Isabela, Manuela, Érica, Yasmin, Maíra, Milenye aos novos membros desse grupo que só vem aumentando.

A Fernanda, por ser aquela amiga que te chama atenção nas horas certas e elogia as conquistas. Esteve ao meu lado na maioria das vezes até tarde da noite no laboratório mesmo quando terminava as suas análises, uma companheira para toda vida.

Aos pais da Mariana, a Adriana e o Luiz, pela força e dedicação em nos ajudar em viagens a campos e congressos.

A Edneia Borges, que me aconselhou nos momentos de dúvidas, meus professores da graduação que estão super felizes pela conquista.

À CAPES, pela bolsa de estudos concedida e ao CNPq (#427498/2018-0) e a FAPESP (#2019/20124-2 e #2017/21004-5) pelo auxílio financeiro.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência Dos Materiais (PPGCM), UNESP Ilha Solteira.

Ao corpo docente, funcionários e amigos do Departamento de Física e Química (DFQ) da UNESP Campus de Ilha Solteira, pela contribuição na realização desse projeto e no meu crescimento pessoal e profissional.

Agradeço ao Laboratório de Nanotecnologia Ambiental da UNESP de Sorocaba pela análise de DLS, em especial Prof. Dr. Leonardo F. Fraceto pela disponibilidade.

Agradeço também, ao Grupo de Química Analítica e Materiais Nanoestruturados (GAMN) pelo uso de alguns equipamentos importantes para a realização deste trabalho, bem como ao Grupo de Polímeros (GPOL) por permitir o uso do espectrometro de UV/VIS.

Ao Grupo de Estudos em Recursos Vegetais da UEMS, em especial ao Ms. Montcharles da Silva Pontes e ao Prof. Dr. Etenaldo F. Santiago pelas análises em plantas aquáticas.

Ao Prof. Dr. Fauze A. Aouada, que me ensinou e por muitas vezes tirou dúvidas sobre o sistema de planejamento fatorial.

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



## RESUMO

Atualmente inúmeras tecnologias estão surgindo a fim de melhorar as práticas agrícolas e aumentar a produção alimentar. O desenvolvimento de nanopesticidas é um exemplo disto, em que defensivos agrícolas podem estar encapsulados em nanoestruturas, permitindo assim um controle da liberação destes ativos no ambiente. Entretanto, o desenvolvimento de nanopesticidas, capazes de serem manipulados e aptos a liberarem ativos de forma responsiva ao ambiente, ainda é um desafio. Neste sentido, um planejamento fatorial com ponto central foi utilizado, neste estudo, para auxiliar no desenvolvimento de dois novos nanocarreadores híbridos de poli- $\epsilon$ -caprolactona magnéticos (NCs - PCL), um sem e outro revestidos com quitosana (CS), a fim de produzir um sistema de liberação responsivo ao pH para o herbicida atrazina (ATZ) com propriedade magnética. Além disso, a caracterização físico-química dos nanocarreadores (sem e contendo o revestimento com quitosana) foi estudada por diferentes técnicas físico-químicas, bem como o perfil de cinética de liberação *in vitro* do herbicida e o efeito ecotoxicológico dos nanopesticidas em macrófitas aquáticas foi avaliado. Os nanocarreadores apresentaram tamanho de 659 nm para os nanopesticidas sem quitosana (PCL/ATZ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@OA) e 631 nm para os nanopesticidas revestidos com quitosana (PCL/ATZ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@OA CS), potencial zeta de -21,9 mV e +11,2 mV, respectivamente, além de boa estabilidade coloidal e índice de polidispersão menor que 0,2 para ambas as formulações. Ensaios de cinética de liberação mostraram que os nanopesticidas revestidos com quitosana (PCL/ATZ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@OA CS) foram responsivos ao pH, apresentando maior liberação em pH ácido. Ensaios de ecotoxicidade em macrófitas aquáticas (*Azolla Caroliniana*) mostraram que a atrazina não encapsulada apresentou um efeito tóxico mais rápido em relação aos nanopesticidas em função do tempo. Além disso, os nanopesticidas foram aplicados em solo e água, e devido a sua característica magnética foi possível recuperar os sistemas em ambas as matrizes. Desta forma, tais nanopesticidas híbridos abrem novos caminhos para o uso de liberação de pesticidas para a agricultura, uma vez que sua liberação pode ser controlada pela variação de pH, bem como, podem ser coletados (em caso de toxicidade) ou rastreados, quando se deseja estudar o destino e comportamento deles no ambiente, algo tão complexo de se fazer atualmente com as técnicas analíticas existentes.

**Palavras chaves:** nanopesticidas, polímeros, sistemas de liberação, pesticidas, materiais híbridos, nanotoxicologia.

## ABSTRACT

Currently, numerous technologies are emerging in order to improve agricultural practices and increase food production. The development of nanopesticides is an example of this, in which agricultural pesticides can be encapsulated in nanostructures, thus allowing control of the release of these actives in the environment. However, the development of nanopesticides, capable of being manipulated and releasing actives in a responsive way to the environment, is still a challenge. In this sense, a central point factorial design was used in this study to assist in the development of two new magnetic poly- $\epsilon$ -caprolactone hybrid nanocarriers (NCs - PCL), one without and the other coated with chitosan (CS), in order to produce a pH-responsive delivery system for the magnetic-property herbicide atrazine (ATZ). In addition, the physicochemical characterization of nanocarriers (without and containing the coating with chitosan) was studied by different physicochemical techniques and the *in vitro* release kinetic profile of the herbicide and the ecotoxicological effect of nanopesticides on aquatic macrophytes was rated. The nanocarriers had a size of 659 nm for the nanopesticides without chitosan (PCL/ATZ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@OA) and 631 nm for the nanopesticides coated with chitosan (PCL/ATZ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@OA CS), the zeta potential of -21.9 mV and +11.2 mV, respectively, in addition to good colloidal stability and polydispersion index less than 0.2 for both formulations. Release kinetic assays showed that chitosan-coated nanopesticides (PCL/ATZ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@OA CS) were pH-responsive, showing higher release kinetics at acidic pH. Ecotoxicity assays on aquatic macrophytes (*Azolla Caroliniana*) showed that unencapsulated atrazine had a faster toxic effect than nanopesticides as a function of time. In addition, nanopesticides were applied to soil and water, and due to their magnetic characteristics, it was possible to recover the systems in both environments. In this way, such hybrid nanopesticides open new paths for the use of pesticide release for agriculture, since their release can be controlled by pH variation, as well as, they can be collected (in case of toxicity) or tracked when wants to study their fate and behavior in the environment, something so complex to do today with existing analytical techniques.

**Keywords:** nanopesticides, polymers, release systems, pesticides, hybrid materials, nanotoxicology.

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

|                                 |                                                                |
|---------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| AFM                             | Microscopia de Força Atômica                                   |
| ANOVA                           | Análise de Variância                                           |
| ATZ                             | Atrazina                                                       |
| CLAE                            | Cromatografia Líquida de Alta Eficiência                       |
| CS                              | Quitosana                                                      |
| DLS                             | Espalhamento Dinâmico de Luz                                   |
| E.E(%)                          | Eficiência de Encapsulação (porcentagem)                       |
| EC                              | Contaminante Emergente                                         |
| ETC                             | Cadeira de transporte de elétrons                              |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>  | Óxido de Ferro                                                 |
| FeO                             | Óxido ferroso                                                  |
| FTIR                            | Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier    |
| m/v                             | Massa/Volume                                                   |
| MEV                             | Microscopia Eletrônica de Varredura                            |
| Min                             | Minutos                                                        |
| MO                              | Matéria Orgânica                                               |
| MP                              | Micropartículas                                                |
| MW                              | Megawatt                                                       |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Sulfato de sódio                                               |
| NCs                             | Nanocarreadores                                                |
| nm                              | Nanômetros                                                     |
| NPs                             | Nanopartículas                                                 |
| NTA                             | Rastreamento de nanopartículas                                 |
| PCL                             | Poli (epsilon-caprolactona)                                    |
| PET                             | Politereftalato de etileno                                     |
| PGA                             | Ácido poliglicólico                                            |
| pH                              | Potencial Hidrogeniônico                                       |
| PLGA                            | Poli (ácido láctico-glicólico)                                 |
| POA                             | Processo Oxidativo Avançado                                    |
| PVA                             | Álcool polivinílico                                            |
| PZ                              | Potencial zeta                                                 |
| TPP                             | Tripolifosfato de sódio                                        |
| UV-VIS                          | Espectroscopia de absorção molecular no ultravioleta / visível |

# SUMÁRIO

|                                                                                                             |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO.....</b>                                                                                   | <b>13</b> |
| 1.1.Revisão da literatura.....                                                                              | 15        |
| 1.1.1. Nanotecnologia e Agricultura.....                                                                    | 15        |
| 1.1.2. Sistemas carreadores de liberação de herbicidas.....                                                 | 17        |
| 1.1.3. Poli (ε-caprolactona) .....                                                                          | 20        |
| 1.1.4. Quitosana .....                                                                                      | 20        |
| 1.1.5. Nanopartículas magnéticas de óxido de ferro .....                                                    | 21        |
| 1.1.6. Efeito ecotoxicológico dos nanopesticidas.....                                                       | 22        |
| 1.1.7. Estudo em macrófitas .....                                                                           | 22        |
| <b>2. OBJETIVOS.....</b>                                                                                    | <b>25</b> |
| 2.1. Objetivos específicos.....                                                                             | 25        |
| <b>3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>                                                                    | <b>26</b> |
| 3.1.Materiais.....                                                                                          | 26        |
| 3.2.Métodos.....                                                                                            | 26        |
| 3.2.1. Padronização do herbicida pela técnica de UV-VIS .....                                               | 26        |
| 3.2.2. Planejamento fatorial.....                                                                           | 27        |
| 3.2.3. Síntese das nanopartículas inorgânicas .....                                                         | 28        |
| 3.2.3.1 Síntese de nanopartículas superparamagnéticas de óxido de Fe<br>estabilizadas com ácido oleico..... | 28        |
| 3.2.3.2 Síntese dos nanocarreadores poliméricos (PCL).....                                                  | 28        |
| 3.2.4. Revestimento dos nanocarreadores com quitosana .....                                                 | 29        |
| 3.2.5. Preparo das soluções tampões .....                                                                   | 30        |
| 3.2.6. Caracterização físico-química dos nanoherbicidas magnéticos.....                                     | 30        |
| 3.2.6.1 Espalhamento dinâmico de luz e potencial zeta.....                                                  | 30        |
| 3.2.7. Rastreamento de nanopartículas .....                                                                 | 31        |
| 3.2.8. Microscopia eletrônica de varredura .....                                                            | 31        |
| 3.2.9. Espectroscopia na região do infravermelho .....                                                      | 32        |
| 3.3. Eficiência de encapsulação.....                                                                        | 33        |
| 3.4. Ensaio de liberação <i>in vitro</i> e modelo matemático.....                                           | 33        |
| 3.5. Estudo das propriedades magnéticas das formulações.....                                                | 34        |
| 3.6. Efeito ecotoxicológico em macrófitas.....                                                              | 35        |
| 3.6.1. Ensaio de fluorescência de clorofila.....                                                            | 35        |
| <b>4. Resultados e Discussão.....</b>                                                                       | <b>36</b> |
| 4.1.Padronização da metodologia analítica para o herbicida ATZ.....                                         | 36        |
| 4.2.Planejamento fatorial.....                                                                              | 36        |
| 4.3.Caracterização físico-química dos nanoherbicidas.....                                                   | 43        |

|                                                                                        |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....                                    | 44        |
| 4.5. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)..... | 44        |
| 4.6. Eficiência de encapsulação e ensaios de liberação in vitro.....                   | 46        |
| 4.6.1. Eficiência de encapsulação.....                                                 | 46        |
| 4.6.2. Ensaio de liberação in vitro .....                                              | 46        |
| 4.7. Estudo da capacidade magnéticas dos nanopesticidas híbridos.....                  | 48        |
| 4.8. Efeito no aparato fotossintético.....                                             | 50        |
| <b>5. Conclusão .....</b>                                                              | <b>53</b> |
| <b>6. Referências Bibliográficas.....</b>                                              | <b>54</b> |
| <b>7. Apêndice: Impacto ambiental e Social.....</b>                                    | <b>67</b> |

## 1. INTRODUÇÃO

É notável a preocupação em aumentar a produção de alimentos no planeta, visto que a população mundial está estimada a crescer cerca de 48% até 2100 (United Nations et al., 2017). Arelado a isto, com a escassez de áreas cultiváveis e a necessidade de aumentar a produção em espaços reduzidos, cada vez mais os agroquímicos vêm sendo utilizados a fim de melhorar o rendimento de diversas culturas no campo. Tendo uma expansão da demanda global, a produção e o uso de pesticidas e fertilizantes, tem como vendas combinadas crescendo cerca de 4,1% ao ano e projetadas para atingir US \$ 309 bilhões em 2025 (FAO et al., 2021). Entretanto, sabe-se que apesar de seus benefícios, grande parte destes ativos aplicados no campo são perdidos no ambiente, devido a problemas físico-químicos, aplicação inadequada e condições ambientais adversas (Nuruzzaman et al., 2016), além de estar associado aos problemas relacionados com uma resistência a pesticidas, com a contaminação de ecossistemas terrestres e envenenamento de alimentos humanos. (Carvalho et al., 2017).

Nos dias atuais, com o crescimento da aplicação da nanobiotecnologia novos caminhos vêm sendo trilhados para se chegar a uma agricultura mais precisa e sustentável (Grillo et al., 2021). Algumas ferramentas e técnicas vêm sendo criadas, como o desenvolvimento de nanoformulações de liberação modificada de ativos (também conhecido como nanopesticidas), nanomateriais para o tratamento de sementes, encapsulação de agentes biológicos em micropartículas, entre outras (Grillo et al., 2016). A fabricação de nanoformulações para a agricultura tem mostrado grande potencial nos últimos anos, principalmente relacionados à liberação modificada de pesticidas (Grillo et al., 2021). Inúmeros são os sistemas carreadores produzidos para pesticidas, entre eles estão as nanopartículas poliméricas, os quais podem ser constituídos por diferentes tipos de polímeros, tanto de origem sintética (e.x. policaprolactona (PCL), ácido polilático (PLA), ácido poliglicólico (PGA), poli (ácidolático-glicólico) (PLGA), quitosana (CS)), como de origem natural (quitina, alginato), entre outros.

Tais nanopesticidas possuem tamanho reduzido e grande superfície de contato e, vem melhorando a ação de diversos herbicidas (Grillo et al., 2014a; Pereira et al., 2014b; de Oliveira et al., 2015; Oliveira et al., 2015b), fungicidas (Campos et al., 2015), inseticidas (de Oliveira et al., 2018), além de aumentar a persistência destes ativos no campo, reduzindo sua lixiviação e sorção no solo (Grillo et al., 2014a; Kah et al., 2016), sem contar com a redução da toxicidade em organismos não alvos (Grillo et al., 2012; Clemente et al., 2014; Grillo et al., 2015). Kah e colaboradores 2018, em um recente *review* compararam resultados de diferentes formulações convencionais com nanopesticidas, e observaram um aumento significativo na eficácia destes

novos materiais. Assim, estes e outros benefícios vem motivando um crescimento expressivo de estudos e investimentos neste setor, em escala mundial (Kah et al., 2016).

Vários nanopesticidas que estão em desenvolvimento, ou que já existem no mercado, consistem em reformulações de ingredientes ativos (IAs) registrados com propriedades inseticidas, fungicidas ou herbicidas. Tais nanocarreadores são muitas vezes constituídos de materiais orgânicos como, polímeros, lipídios e proteínas, mas também existem exemplos de nanopartículas inorgânicos, como as nanopartículas metálicas e óxidos metálicos. Estudos recentes, como o descrito por Grillo e colaboradores 2021 (Grillo et al., 2021), mostram que novos nanopesticidas mais inteligentes precisam ser desenvolvidos, podendo assim ser capazes de controlar a liberação do ativo encapsulado, bem como a localização do nanopesticida no organismo alvo. O desenvolvimento de sistemas híbridos, é um exemplo, em que em um único sistema é possível carrear mais de um IA ou um outro nanomaterial com distintas propriedades.

Tendo como exemplo, nanocarreadores poliméricos associados com quimioterápicos e nanopartículas magnéticas de óxido de ferro podem ser usados como um sistema de liberação controlado de ativos e servir como agente de contraste para diagnóstico de doenças na área médica (Grillo et al., 2016). No entanto, poucos desses transportadores híbridos são explorados para aplicação agrícola. A associação de NPs magnéticas com micro e nanoagroquímicos, por exemplo, pode fornecer vários benefícios para uma agricultura sustentável, uma vez que permite: i) direcionar nanopesticida para regiões mais específicas; ii) coletá-los através do uso de um campo magnético externo em caso de contaminação ambiental, caso necessário; iii) ser usados como micronutrientes, já que íons de ferro são essenciais para o funcionamento metabólico e fisiológico das plantas (Baldi et al., 2018). Além disso, Li mostraram que as nanopartículas de Fe e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> podem aumentar a taxa de fotossíntese, o conteúdo de clorofila e a biomassa das plantas de milho 10 dias após a aplicação foliar, mostrando que sistemas nanoparticulados magnéticos de óxido de ferro, podem promover o crescimento de plantas ( Li et al., 2020). Arelado a isto, atualmente alguns nanopesticidas vêm sendo construídos com diferentes revestimentos (Zhao et al., 2017), os quais podem conferir ao carreador um novo perfil de liberação, bem como aumentar sua interação com organismos alvos, devido as suas diferentes cargas de superfície. Assim, neste trabalho foram preparados e caracterizados nanopesticidas poliméricos contendo o herbicida atrazina sem e revestidos com o polímero quitosana, a fim de criar um sistema de liberação magnético que possa ser responsivo a variação de pH e coletado do ambiente quando necessário, bem como avaliar sua cinética de liberação *in vitro* em diferentes pHs e compreender seu efeito ecotoxicológicos em macrofitas aquáticas da espécie *Azolla Caroliniana*.

## 5. CONCLUSÃO

Com aumento dos nanopesticidas produzidos na última década, e muitos deles apresentam resultados promissores com relação a sua eficácia e redução da toxicidade. Neste estudo foram produzidos dois nanopesticidas poliméricos magnéticos para o herbicida atrazina, um com carga negativa e outro com carga positiva (revestido com quitosana). Assim, dois planejamentos fatoriais de  $2^3$  com ponto central foram realizados, sendo possível selecionar duas formulações para os demais ensaios. Através dos gráficos de paretos, gerado pelo planejamento fatorial, pode-se concluir que a quantidade de polímero interfere na distribuição de tamanho dos nanoherbicidas, ao contrário da quantidade de NPs magnéticas e tempo de sonicação. Ambos os nanoherbicidas selecionados apresentaram alta eficiência de encapsulação, maior que 90%, indicando boa interação do herbicida com o sistema carreador. Os nanocarreadores sem quitosana (PCL/ATZ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) apresentaram distribuição de tamanho de 659,6 nm, PDI menor que 0,2 e potencial zeta de  $-21,8 \pm 0,551$  mV. Os nanoherbicidas revestidos com quitosana (PCL/ATZ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ \_CS) apresentaram distribuição de tamanho de 631,5 nm, PDI menor de 0,2 e potencial zeta positivo de  $11,2 \pm 0,351$  mV.

A liberação da atrazina nos nanoherbicidas revestidos foram responsivas ao pH e mais rápidas em relação ao nanoherbicida sem quitosana em pH 10. Ensaios em água e solo mostraram que os nanoherbicidas magnéticos podem ser recuperados após sua aplicação.

Os ensaios de plantas sugerem uma resposta dependente da dose/tempo da inibição do FSII por nanoformulação contendo herbicida atrazina, e foi possível avaliar a liberação controlada do ativo pelo efeito no aparato fotossintético das macrófitas. Assim, tais sistemas carreadores poliméricos híbridos são promissores para controlar a liberação da atrazina, e consequentemente, podem diminuir a dose de herbicidas que causam impactos ambientais e afeta a saúde humana. Além disso, abrem novos caminhos para o uso de liberação de pesticidas para a agricultura, uma vez que sua liberação pode ser controlada pela variação de pH, bem como, podem ser coletados (em caso de toxicidade) ou rastreados, quando se deseja estudar o destino e comportamento deles no ambiente, algo tão complexo de se fazer atualmente com as técnicas analíticas existentes. No entanto, mais estudos necessitam ser realizados em plantas e organismos não alvos, a fim de se compreender o potencial uso destes nanopesticidas na agricultura.



## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A. Gogos , K. Knauer , TD Bucheli J. Agric. Food Chem. , 60 ( 2012 ) , pp. 9781 – 9792 CrossRefVer registro no Scopus, 2012.

ABDI – Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial. Cartilha sobre Nanotecnologia. Brasília: MDIC; Campinas: UNICAMP, 2010.

Aktar, MW, Sengupta, D. & Chowdhury, A. Impacto do uso de pesticidas na agricultura: seus benefícios e perigos. Interdiscip. Toxicol. 2 , 1–12, 2009.

Amorin, MJB.; CP Roca, JJ Scott-Fordsmand.; Avaliação do efeito de nanopartículas projetadas em mídia sólida - visão atual e o caminho a seguir - Environ. Pollut., 218, pp. 1370 – 1375, 2016.

Antonacci A, Celso FL, Barone G, Calandra P, Grunenber J, Moccia M, Gatto E, Giardi MT, Scognamiglio V. Novel atrazine-binding biomimetics inspired to the D1 protein from the photosystem II of Chlamydomonas reinhardtii. International Journal of Biological Macromolecules. 163, 817-823, 2020.

Antunes, D.R.; Dissertação: Síntese e caracterização de nanocarreadores lipídicos híbridos visando a liberação controlada de herbicidas; UNESP, 2020.

Aouada FA, De Moura MR. Nanotecnologia aplicada à agricultura: liberação controlada de agroquímicos. In: Rai M, Ribeiro C, Mattoso L, Duran N, editores. Nanotecnologias em Alimentos e Agricultura. Springer: Cham. p. 103–18. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-14024-7\\_5](https://doi.org/10.1007/978-3-319-14024-7_5), 2015.

Barros Netos, B. de – Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria / Benício de Barros Neto, Ieda Spacino Scarminio, Roy Edward Bruns. – 2ª ed. - Campinas, Sp: Editora da Unicamp, 2002.

Bicho, RC.; FCF Santos, JJ Scott-Fordsmand, MJB Amorim.; Os efeitos dos nanomateriais de óxido de cobre (CuONMs) são dependentes do estágio de vida - ciclo de vida completo em Enchytraeus crypticus - Environ. Pollut., 224, pp. 117 – 124, 2017a.

Bicho, RC.; FCF Santos, JJ Scott-Fordsmand, MJB Amorim.; Os efeitos multigeracionais dos nanomateriais de cobre (CuONMs) são diferentes daqueles do CuCl<sub>2</sub>: exposição no invertebrado do solo Enchytraeus crypticus - Sci. Rep. p. 7, 2017b.

Calister Junior, W. D. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. [s.l: s.n.].

Campos, E.V.R., de Oliveira, J.L., da Silva, C.M.G., Pascoli, M., Pasquoto, T., Lima, R., Abhilash, P.C., and Fraceto, L.F. - Polymeric and Solid Lipid Nanoparticles for Sustained Release of Carbendazim and Tebuconazole in Agricultural Applications. Scientific Reports 5. doi: ARTN 13809 10.1038/srep13809, 2015.

Campos, E.V.R., de Oliveira, J.L., da Silva, C.M.G., Pascoli, M., Pasquoto, T., Lima, R., Abhilash, P.C., and Fraceto, L.F. (2015). Polymeric and Solid Lipid Nanoparticles for Sustained Release of Carbendazim and Tebuconazole in Agricultural Applications. *Scientific Reports* 5. doi: ARTN 13809 10.1038/srep13809.profiles. Disponível em: <<http://extoxnet.orst.edu/pips/ametryn.htm>> Acesso em: 24 outubro 2019.

Carriger et al., 2006; JF Carriger, GM Rand, PR Gardinali, WB Perry, MS Tompkins, AM Fernandez - Pesticidas de potencial interesse ecológico em sedimentos de canais do sul da Flórida: uma priorização de risco ecológico para artrópodes aquáticos, *Solo Sediment Contam.*, 15, pp. 21 – 45, 2006.

Carvalho, F.P. - Pesticides, environment, and food safety. *Food and Energy Security* 6, 48-60, 2017.

CE, Comunicação da Comissão ao Parlamento Europeu, ao Conselho, ao Comité Económico e Social Europeu e ao Comité das Regiões. «Uma estratégia europeia para as tecnologias facilitadoras essenciais - Uma ponte para o crescimento e o emprego». [http : // eur concepts/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM: 2012: 0341: FIN: EN: PDF](http://eur-concepts/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2012:0341:FIN:EN:PDF), 2012.

Chart, F.; Lopes, W. A. e Fracio, M - Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. v. 27, n. 4, p. 670–673, 2004.

Chauhan N, Dilbaghi N, Gopal M, Kumar R, Kim KH, Kumar S. Desenvolvimento de nanocápsulas de quitosana para a liberação controlada de hexaconazol. *Int J Biol Macromol.* 97: 616–24, 2017.

Choudhary RC, Kumaraswamy RV, Kumari S, Sharma SS, Pal A, Raliya R, et al. As nanopartículas de cu-quitosana aumentam as respostas de defesa e o crescimento da planta em milho (*Zea mays* L.). *Sci Rep.* 7: 9754, 2017.

Clemente, Z., Grillo, R., Jonsson, M., Santos, N.Z.P., Feitosa, L.O., Lima, R., and Fraceto, L.F. - Ecotoxicological Evaluation of Poly(epsilon-Caprolactone) Nanocapsules Containing Triazine Herbicides. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 14, 4911-4917, 2014.

Da Silva, GR; Lima, TH; Oréfice, RL; Fernandes-Cunha, GM; Silva-Cunha, A.; Zhao, M.; Behar-Cohen, F. In vitro e in vivo ocular biocompatibility of electrospun poly (ε-caprolactone) nanofibers. *EUR. J. Pharm Sci.* 73, 9-19, 2015.

Dash, TK; Konkimalla, VB Poli-ε-caprolactona com base em formulações para entrega de drogas e engenharia de tecidos: Uma revisão. *J. Control. Release*, 158, 15–33, 2012.

De Barros Neto, B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E.; Como Fazer Experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria, Ed. da Unicamp: Campinas, 2003.

de Oliveira, J.L., Campos, E.V.R., da Silva, C.M.G., Pasquoto, T., Lima, R., and Fraceto, L.F. - Solid Lipid Nanoparticles Co-loaded with Simazine and Atrazine: Preparation, Characterization, and Evaluation of Herbicidal Activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 63, 422-432. doi: 10.1021/jf5059045, 2015.

de Oliveira, J.L., Campos, E.V.R., Pereira, A.E.S., Pasquoto, T., Lima, R., Grillo, R., de Andrade, D.J., dos Santos, F.A., and Fraceto, L.F. - Zein Nanoparticles as Eco-Friendly Carrier Systems for Botanical Repellents Aiming Sustainable Agriculture. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 66, 1330-1340, 2018.

dos Sousa, M.V.; de Lima, F. R.; de Macêdo, H. R.; Macêdo, M. de O. C.; e Sousa, J. M. de C. - Studi of LCC incorporation in Chitosan Membrane – *Brazilian Journal of Health Review*, ISSN: 2595-6825; Vol 2, No 4, 2019.

Duncan, TV Aplicações da nanotecnologia em embalagens de alimentos e segurança alimentar: materiais de barreira, antimicrobianos e sensores. *J. Colloid Interface Sci.* 363, 1-24, 2011.

Escoto, D.F.;Gayer, M.C.; Bianchini, M.C.; Cruz, P.G.; Roehrs, R.; Denardin, E.L: Uso de Pistia stratiotes para fitorremediação de recursos hídricos contaminados por clomazone *Chemosphere*, 227, pp. 299 – 304, 2019.

Esteves, F. A. (Org.) *Fundamentos de Limnologia*. 3. ed. Rio de Janeiro: Interciencia. 826 p, 2011.

EXTOXNET - (EXTENSION TOXICOLOGY NETWORK). Pesticides information, 1998.

Fan W, Yan W, Xu Z, Ni H. Mecanismo de formação de nanopartículas de quitosana monodispersas de baixo peso molecular por técnica de gelificação iônica. *Colloids Surf B Biointerfaces*. 90: 21–7, 2012.

FAO, – FAO: O futuro da alimentação e da agricultura “Tendências e desafios” 2017.

FAO, UNEP, WHO, Stakeholders and Major Groups, United Nations Programme, Agency or Fund - UNEP report identifies the main actions to minimize the adverse impacts of pesticides and fertilizers – *SDG*, 2021.

Forini MML, Antunes DR, Cavalcante LAF, Pontes MS, Biscalchin ER, Sanches AO, Santiago EF, Fraceto LF, Grillo R. Fabrication and characterization of a novel herbicide delivery system with magnetic collectability and its phytotoxic effect on photosystem ii of aquatic macrophyte. *Journal of Agricultural Food Chemistry*. 68(40), 11105-11113, 2020.

Fraceto, L. F.: Nanotechnology in Agriculture : Which Innovation Potential Does It Have ? *Frontiers in Chemistry*, v. 4, n. March, p. 1–5, 2016.

Gao, C.; Huang, Q.; Lan, Q.; Feng, Y.; Tang, F.; Hoi, M.P.M.: Um herbicida fácil de usar derivado de vesículas supramoleculares foto-responsivas. *Nat Commun*; 9: 2967. 2018.

Gao, Y.; Zhang, Y.; He, S.; Xiao, Y.; Qin, X.; Zhang, Y.: Fabricação de um híbrido de sílica mesoporosa oca para melhorar o direcionamento de um pesticida. *Chem Eng J*. 2019; 364: 361–9, 2019.

Goponenko AV, Dzenis YA. Papel de fatores mecânicos em aplicações de géis de polímero responsivos a estímulos - status e perspectivas. *Polímero*. 101: 415–49, 2016.

Goswami e Das, S. Goswami, S. Das *Eichhornia crassipes* mediou a fitorremediação de cobre e seu sucesso usando bioensaio de bagre *Chemosphere*, 210, pp. 440 – 448, 2018.

Grillo, R. Desenvolvimento de sistemas de liberação modificada para herbicidas triazínicos utilizando nanocápsulas poliméricas. 101 p. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Biologia, Campinas, SP, 2011.

Grillo, R., Abhilash, P.C., and Fraceto, L.F. - Nanotechnology Applied to BioEncapsulation of Pesticides. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 16, 1231- 1234, 2016a.

Grillo, R., Clemente, Z., de Oliveira, J.L., Campos, E.V.R., Chalupe, V.C., Jonsson, C.M., de Lima, R., Sanches, G., Nishisaka, C.S., Rosa, A.H., Oehlke, K., Greiner, R., and Fraceto, L.F. - Chitosan nanoparticles loaded the herbicide paraquat: The influence of the aquatic humic substances on the colloidal stability and toxicity. *Journal of Hazardous Materials* 286, 562-572, 2015.

Grillo, R., dos Santos, N.Z.P., Maruyama, C.R., Rosa, A.H., de Lima, R., and Fraceto, L.F. - Poly(epsilon-caprolactone)nanocapsules as carrier systems for herbicides: Physico-chemical characterization and genotoxicity evaluation. *Journal of Hazardous Materials* 231, 1-9, 2012.

Grillo, R., Pereira, A.E.S., Nishisaka, C.S., de Lima, R., Oehlke, K., Greiner, R., and Fraceto, L.F. - Chitosan/tripolyphosphate nanoparticles loaded with paraquat herbicide: An environmentally safer alternative for weed control. *Journal of Hazardous Materials* 278, 163-171, 2014a.

Grillo, R., Rosa, A.H., and Fraceto, L.F. Poly(epsilon-caprolactone) nanocapsules carrying the herbicide atrazine: effect of chitosan-coating agent on physicochemical stability and herbicide release profile. *International Journal of Environmental Science and Technology* 11, 1691-1700, 2014b.

Grillo, R.; AES Pereira, CS Nishisaka, R. de Lima, K. Oehlke, R. Greiner, LF Fraceto.; Nanopartículas de quitosana / tripolifosfato carregadas com herbicida paraquat: uma

alternativa ambientalmente mais segura para controle de ervas daninhas - J. Hazard. Mater., 278, pp. 163 – 171, 2014.

Grillo, R.; de Melo, NFS; de Lima, R.; Lourenço, RW; Rosa, AH; Fraceto, LF.; Characterization of Atrazine-Load Biodegradable Poly (Hydroxybutyrate-Co-Hydroxyvalerate) Microspheres. J. Polym. Environ. 18, 26 - 32, DOI: 10.1007 / s10924-009-0153-8, 2010.

Grillo, R.; dos Santos, NZP; Maruyama, CR; Rosa, AH; de Lima, R.; Fraceto, LF Nanocápsulas de poli (epsilon-caprolactona) como sistemas de transporte para herbicidas: caracterização físico-química e avaliação da genotoxicidade. J. Hazard. Mater, 231–232, 1 - 9, DOI: 10.1016 / j. jhazmat.2012.06.019, 2012.

Grilo, R.; Mattos, B. D. ; Antunes, D. R. ; Forini, M. M. L. ; Monikh, F. A. ; Rojas, O. J. . Foliage adhesion and interactions with particulate delivery systems for plant nanobionics and intelligent agriculture. Nano Today, v. 37, p. 101078, 2021.

Guan et al., 2008; Y. Guan , RC Pearce , AV Melechko , DK Hensley , ML Simpson , PD Rack - Desparafinação a laser pulsada de catalisador de níquel para crescimento de nanofibras de carbono, Nanotecnologia , 19, Artigo 235604, 2008.

Guo M, Zhang W, Ding G, Guo D, Zhu J, Wang B, et al. Preparação e caracterização de microcápsulas de benzoato de emamectina responsivas a enzimas baseadas em uma matriz de copolímero de sílica-epiclorohidrina-carboximetilcelulose. RSC Adv.; 5: 93170–9, 2015.

Islam, M.A. & Nishibori, M. - Use of multivitamin, acidifier and Azolla in the diet of broiler chickens. Asian-Australian; Journal of Animal Sciences. 30(5): 683–689. Available: doi: 10.5713/ajas.16.0395. Consulted: February 12, 2019.ABDI – Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial (2010). Cartilha sobre Nanotecnologia. Brasília: MDIC; Campinas: UNICAMP, 2017.

Jadhav, N. V.; Prasad, A. I.; Kumar, A.; Mishra, R.; Dharas, S. .; Babu, K. R.; Prajapat, C. L.; Mmisra, N. L.; Ningthoujam, R. S. . P.; B. N.; VATSA, R. K. Synthesis of oleic acid functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles and studying their interaction with tumor cells for potential hyperthermia applications.Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, v. 108, p. 158–168, 2013.

Kah et al., 2019; M. Kah , N. Tufenkji , JC White: Estratégias nano-habilitadas para melhorar a nutrição e proteção da cultura, Nat. Nanotechnol, pp. 532 – 540. F. Torney , BG Trewyn , VSY Lin , K. Wang Nat. Nanotechnol. , 2, pp. 295 – 300 CrossRefVer registro no Scopus, 2007.

Kah, M., Beulke, S., Tiede, K. & Hofmann, T. Nanopesticidas: estado do conhecimento, destino ambiental e modelagem de exposição. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 43, 1823–1867, 2013.

Kah, M., Machinski, P., Koerner, P., Tiede, K., Grillo, R., Fraceto, L.F., and Hofmann, T. - Analysing the fate of nanopesticides in soil and the applicability of regulatory protocols using a polymer-based nanoformulation of atrazine. *Environmental Science and Pollution Research* 21, 11699-11707, 2014.

Kah, M., Weniger, A.K., and Hofmann, T. - Impacts of (Nano)formulations on the Fate of an Insecticide in Soil and Consequences for Environmental Exposure Assessment. *Environmental Science & Technology* 50, 10960-10967. doi: 10.1021/acs.est.6b02477, 2016.

Kah, M.; RS Kookana, A. Gogos, TD Bucheli.; Uma avaliação crítica de nanopesticidas e nanofertilizantes em comparação com seus análogos convencionais - *Nat. Nanotechnol*, 13 (8) (2018), pp. 677 – 684.

Kamba, S. A.; Ismail, M.; Hussein-AL-ALI, S. H.; et al. In Vitro Delivery and Controlled Release of Doxorubicin for Targeting Osteosarcoma Bone Cancer. *Molecules*, v. 18, p. 10580–10598, 2013.

Kay, L., & Shapira, P. - Developing nanotechnology in Latin America. *Journal of Nanoparticle Research*, 11(2), 259-278. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s11051-008-9503-z>, February, 2009.

Khoobdel, M.; Ahsaei, S. M.; Farzaneh, M. - Insecticidal activity of polycaprolactone nanocapsules loaded with Rosmarinus officinalis essential oil on *Tribolium castaneum* (Herbst) – *Entomological Research*, Vol. 47, ed 3, pag. 175 – 184, 2017.

Klochikhin, E. A., & Shapira, P. - Engineering small worlds in a big society: assessing the early impacts of nanotechnology in China. *Review of Policy Research*, 29, 752-775. doi: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1541-1338.2012.00596.x>, 2012.

Ko, W.; Chang, C.; Wang, H.; Wang, S.; Hsieh, C.; *Food Chem*, 172, 497, 2015.

Kocak G, Tuncer C. Bütün V. pH-Responsive polymers. *Polym Chem*. 8: 144, 76, 2016.

Kolekar, PD; Phugare, SS; Jadhav, JP Biodegradation of atrazine by *Rhodococcus* sp. BCH<sub>2</sub> para N-isopropilammelida com subsequente avaliação da toxicidade dos metabólitos biodegradados. *Environ. Sci. Pollut. Res*, 21, 2334 – 2345, DOI: 10.1007 / s11356-013-2151-6, 2014.

Koli, P.; Singh, B. B.; Shakil, N. A.; Kumar, J.; Kamil, D. Development of controlled release nanoformulations of carbendazim employing amphiphilic polymers and their bioefficacy evaluation against *Rhizoctonia solani*. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, v. 50, n. 9, p. 674–681, 2015.

Kumar, P. Shiny, C. Anjali, J. Jerobin, KM Goshen, S. Magdassi, A. Mukherjee, N. Chandrasekaran - Efeitos distintos da permetrina de tamanho nano no meio ambiente, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 20, pp. 2593 – 2602, 2013.

Let, A.; Zavareze, R. Revisão : Características de nanopartículas e potenciais aplicações em alimentos Review : Characteristics of nanoparticles and their potential applications in foods. p. 99–109, 2012.

Li X, Han J, Wang X, Zhang Y, Jia C, Qin J, et al. Um sistema de entrega de hormônio responsivo a estímulos triplos equipado com nanoválvulas magnéticas de pilarareno. *Mater Chem Front.*; 3: 103–10, 2019.

Li, X; Xie, J.; Yuan, X.; Xia, Y. Revestimento de fibras de poli ( $\epsilon$ -caprolactona) eletrofiadas com gelatina e fosfato de cálcio e seu uso como suportes biomiméticos para engenharia de tecido ósseo. *Langmuir*, 24, 14145–14150, 2008.

Liang W, Yu A, Wang G, Zheng F, Jia J, Xu H. Nanopartículas de avermectina à base de quitosana para controlar os nematóides da madeira do pinheiro. *Int J Biol Macromol*; 112: 258–63, 2018.

Liang Y, Guo M, Fan C, Dong H, Ding G, Zhang W, et al. Desenvolvimento de novas microcápsulas pendimetalina responsivas à urease usando sílica-IPTS-PEI como materiais transportadores de liberação controlada. *ACS Sustain Chem Eng.*; 5: 4802–10, 2017.

Lopes, C. M.; Lobo, J. M. S. e Costa, P. – Formas farmacêuticas de liberação modificada: polímeros hidrofílicos – *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, 41, 2005.

Lopez, JA; González, F.; Bonilla, FA; Zambrano, G.; Gómez, ME Síntese e caracterização de nanofluido magnético  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 30, 60 – 66, 2010.

Lu, W.; Kelly, A. L.; Miao, S. Trends in Food Science & Technology Emulsion-based encapsulation and delivery systems for polyphenols. *Trends in Food Science & Technology*, v. 47, p. 1–9, 2016.

M. Kah, RS Kookana, A. Gogos e TD Bucheli, A Critical Evaluation of Nanopesticides and Nanofertilizers Against their Conventional Analogues, *Nat. Nanotechnol.* 13 , 677–684, 2018.

Maraschin-Silva, F.; Scherer, A.; Baptista, M. R. L.; Diversidade e estrutura do componente herbáceo-subarbusivo em vegetação secundária de Floresta Atlântica no sul do Brasil. *Revista brasileira Biociência*, Porto Alegre, v. 7, n. 1, p. 53-65, jan./mar. 2009.

Marletta, G.; Ciapetti, G.; Satriano, C.; Perut, F.; Salerno, M.; Baldini, N. Melhoria da diferenciação osteogênica de células estromais da medula humana cultivadas em poli- $\epsilon$ -caprolactona quimicamente estruturada induzida por íons. *Biomaterials*, 28, 1132–1140, 2007.

Maruyama CR, Guilger M, Pascoli M, Bileshy-José N, Abhilash PC, Fraceto LF, et al. Nanopartículas à base de quitosana como carreadores dos herbicidas combinados Imazapic e Imazapyr. *Sci Rep.*; 6: 19768, 2016.

Matich, EK.; NGC Soria, DS Aga, GE Atilla-Gokcumen.; Aplicações da metabolômica na avaliação dos efeitos ecológicos de contaminantes e poluentes emergentes nas plantas - *J. Hazard. Mater.*, 373, pp. 527 – 535, 2019.

Mendes, LA.; MJB Amorim, JJ Scott-Fordsmand.; As interações das espécies de solo expostas a CuO NMs são diferentes do sal de Cu: um teste multiespécies - *Environ. Sci. Technol.*, 52 (7), pp. 4413 – 4421, 2018.

Ministério da Ciência e Tecnologia. Livro Azul da 4ª Conferência Nacional de Ciência e Tecnologia e Inovação para o Desenvolvimento Sustentável. Brasília: Ministério da Ciência e Tecnologia, Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010.

Mora-Huertas, C. E.; Fessi, H.; Elaissari, A. Polymer-based nanocapsules for drug delivery. *International Journal of Pharmaceutical*, v. 385, p. 113–142, 2010.

Morita, T; Viegas, R. M. A. - Manual de soluções, reagentes e solventes padronização, preparação, purificação, indicadores de segurança e descarte de produtos químicos – São Paulo: Editora Blucher, 2007.

Nações Unidas, Relatório do Conselho de Direitos Humanos do Relator Especial sobre o Direito à Alimentação (A / HRC / 34/48 ) (ReliefWeb); <https://reliefweb.int/report/world/report-special-rapator-right-food-ahrc3448>, 2017.

Neri-Badang MC, Chakraborty S. Carbohydrate polímeros como dispositivos de liberação controlada para pesticidas. *J Carbohydr Chem*; 38: 67–85, 2019.

Nuruzzaman, M., Rahman, M.M., Liu, Y.J., and Naidu, R. Nanoencapsulation, Nano-guard for Pesticides: A New Window for Safe Application. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 64, 1447-1483. doi: 10.1021/acs.jafc.5b05214, 2016.

ObservatoryNANO FP7, European nanotechnology landscape report, 2011. <http://www.scor.com/en/sgrc/pac/motor/item/1327-european-nanotechnology-landscape-report.html> .

ObservatoryNANO, Briefing No. 20. Análise Estatística de Patentes. Patentes: um indicador de inovação em nanotecnologia, 2011. [http://www.nanopinion.eu/sites/default/files/briefing\\_no.20\\_patents\\_-\\_an\\_indicator\\_of\\_nanotechnology\\_innovation.pdf](http://www.nanopinion.eu/sites/default/files/briefing_no.20_patents_-_an_indicator_of_nanotechnology_innovation.pdf) .

Oliveira, H. C.; Moreira, R.S.; Martinez, C.B.R.; Grillo, R.; de Jesus, M.B.; Fraceto, L. F. - Nanoencapsulation Enhances the Post-Emergence Herbicidal Activity of Atrazine against Mustard Plants - *journal. pone.013297*, 2015.



Oliveira, H. C.; Stolf-Moreira, R.; Martinez, C. B. R.; Grillo, R.; de Jesus, M. B.; Fraceto, L. F., *Plos One*, 2015.

Oliveira, H.C., Stolf-Moreira, R., Martinez, C.B.R., Sousa, G.F.M., Grillo, R., de Jesus, M.B., and Fraceto, L.F. Evaluation of the side effects of poly(epsilon-caprolactone) nanocapsules containing atrazine toward maize plants. *Frontiers in Chemistry* 3, 2015b.

Oliveira, HC.; Stolf-Moreira, R.; Martinez, CBR.; Grillo, R.; de Jesus, MB.; Fraceto, LF.; Nanoencapsulation Enhances the Post-Emergence Herbicidal Activity of Atrazine against Mostarda Plants. *PLoS One*, 10, e0132971DOI: 10.1371 / journal. pone.0132971, 2015.

Paiva, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R. Introdução à espectroscopia. São Paulo, 2012.

Pascoli, M.; FP de Albuquerque, AK Calzavara, B. Tinoco-Nunes, WHC Oliveira, KC Gonçalves, RA Polanczyk, JF Della Vechia, STS de Matoss, D. de Andrade, HC Oliveira, JA Souza-Neto, R. de Lima, LF Fraceto.; O potencial do nanobiopesticida com base em nanopartículas de zeína e óleo de nim para o controle aprimorado de pragas agrícolas - *J. Pest Sei.*, 93 (2), pp. 793 – 806, 2020.

Patel S, Bajpai J, Saini R, Bajpai AK, Acharya S. Liberação sustentada de pesticida (cipermetrina) de nanocarreadores: uma técnica eficaz para proteção ambiental e de cultivo. *Processo Saf Environ Prot.*; 117: 315–25, 2018.

Patty, P. J.; Frisken, B. Direct determination of the number-weighted mean radius and polydispersity from dynamic light-scattering data. 45, 2006.

Peixoto, F. J. M. Nanotecnologia e sistemas de inovação: implicações para política de inovação no Brasil. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2013.

Pereira, A.E.S., Grillo, R., Mello, N.F.S., Rosa, A.H., and Fraceto, L.F. Application of poly(epsilon-caprolactone) nanoparticles containing atrazine herbicide as an alternative technique to control weeds and reduce damage to the environment. *Journal of Hazardous Materials* 268, 207-215, 2014a.

Pereira, A.E.S., Grillo, R., Melo, N.F.S., Rosa, A.H., and Fraceto, L.F. Poly-epsilon-caprolactone nanoparticles containing atrazine: From the preparation to evaluation of the herbicide activity and genotoxic effects. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 248, 2014b.

Pereira, I. B. Avaliação toxicogenética do biocida timol encapsulado em nanopartícula biogênica de sílica sobre organismos aquáticos. 2020. 63 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2020.

Pimentel, D. Custos ambientais e econômicos da aplicação de pesticidas principalmente nos Estados Unidos. *Environ. Dev. Sustentar.* 7, 229–252, 2020.

Pompêo, M. Monitoramento e manejo de macrófitas aquáticas em reservatórios tropicais brasileiros / Marcelo Pompêo. São Paulo; Instituto de Biociências da USP, 2017. 138p.

Pontes MS, Graciano DE, Antunes DR, Santos JS, Arruda GJ, Botero ER, Lima SM, Grillo R, Andrade LHC, Caires ARL, Santiago EF. In vitro and in vivo impact assessment of eco-designed CuO nanoparticles on non-target aquatic photoautotrophic organisms. *Journal of Hazardous Materials.* 396, 122484, 2020.

Pourzahedi, L.; M. Pandorf, D. Ravikumar, JB Zimmerman, TP Seager, TL Theis, P. Westerhoff, LM Gilbertson, GV Lowry.; Considerações sobre o ciclo de vida dos agroquímicos nano-habilitados: as ferramentas de hoje estão à altura da tarefa? - *Environ. Sci. Nano*, 5 (5), pp. 1057 – 1069, 2018.

R. Raliya, V. Saharan, C. Dimkpa e P. Biswas, Nanofertilizer for Precision and Sustainable Agriculture: Current State and Future Perspectives, *J. Agric. Food Chem.* , 66 , 6487–6503, 2018.

R.J. Strasser, A. Srivastava, Govindjee, Polyphasic chlorophyll a fluorescence transient in plants and cyanobacteria. *Photochem. Photobiol.* 61, 32–42, 1995.

R.J. Strasser, A.D. Stirbet, Estimation of the energetic connectivity of PS II centers in plants using the fluorescence rise O-J-IP; Fitting of experimental data to three different PS II models. *Math. Comp. Simul.* 56, 451–461, 2001.

Ragaei e Sabry; M. Ragaei, A-kh Sabry - Nanotecnologia para controle de pragas de insetos, *Int. J. Sci. Environ. Technol*, 3, pp. 528 – 545, 2014.

Rai e Ingle; M. Rai, A. Ingle - Papel da nanotecnologia na agricultura, com referência especial ao manejo de pragas de insetos, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 94, pp. 287 – 293, 2012.

Reis, C.; De Andrade, J. C.; Bruns, R. E.; *Quim. Nova*, 22, 189, 1999.

Renn, O., & Roco, M. (2006). Nanotechnology risk governance. International Risk Governance Council, Geneva. Acesso em 20 de novembro de 2020, de <http://www.irgc.org/issues/nanotechnology/nanotechnology-risk-governance/>.

Resch, Sibelly; Farina, Milton Carlos, *REV. ADM. MACKENZIE*, 16(3), Edição Especial, 51-75 • SÃO PAULO, SP • MAIO/JUN. • ISSN 1518-6776 (impresso) • ISSN 1678-6971 (on-line), 2015.

Resh e Cardé; VH Resh, RT Cardé: *Enciclopédia de Insetos*, Imprensa acadêmica 2009.

Reyes-Ortega, F. Polímeros responsivos ao pH: propriedades, síntese e aplicações. In: Román, JS, Aguilar, MR, editores. Polímeros inteligentes e suas aplicações. Cambridge: Woodhead Publishing; . <https://doi.org/10.1533/9780857097026.1.45>. 2014.

Rezende, S. S.; Guterres, S. S.; Freitas, L. de L. e Pohlmann, A. R. - Caracterização e estabilidade físico-química de sistemas poliméricos nanoparticulados para administração de fármacos. v. 26, n. 5, p. 726–737, 2003.

RK Sastry , HB Rashmi , NH Rao J. Intellect. Prop. Rights , 15 ( 2010 ) , pp. 197 - 205

Rocha, M. N.; Fujimoto, T. G. O azul do céu e o vermelho do p<sup>h</sup>. v. 3501, 2010.

Sandhya; Kumar, S.; Kumar, D.; Dilbaghi, N. Preparation, characterization, and bio-efficacy evaluation of controlled release carbendazim-loaded polymeric nanoparticles. Environmental Science and Pollution Research, v. 24, n. 1, p. 926–937, 2017. Environmental Science and Pollution Research. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11356-016-7774-y>>.

Santos JS, Pontes MS, Grillo R, Fiorucci AR, Arruda GJ, Santiago EF. Physiological mechanisms and phytoremediation potential of the macrophyte *Salvinia biloba* towards a commercial formulation and an analytical standard of glyphosate. Chemosphere. 259, 127417, 2020.

Sarmiento B, Ferreira D, Veiga F, Ribeiro A. Caracterização de nanopartículas de alginato carregadas de insulina produzidas por pré-gelificação ionotrópica através de estudos DSC e FTIR. Carbohydr Polym; 66: 1–7, 2006.

Schoeder, A. O. I. N. G. Functionalized polystyrene beads as carriers in release studies of two herbicides : 2 , 4 - dichlorophenoxyacetic acid and 2 - methyl - 4 - chlorophenoxyacetic acid. International Journal of Environmental Science and Technology, v. 16, n. 10, p. 5623–5634, 2019.

Scognamiglio V, Antonacci A, Arduini F, Moscone D, Campos EVR, Fraceto LF, Palleschi G. An eco-designed paper-based algal biosensor for nanoformulated herbicide optical detection. Journal of Hazardous Materials. 373, 483-492, 2019.

Shangguan L, Shi B, Chen Q, Li Y, Zhu H, Liu Y, et al. Pilar solúvel em água [5] arenos: uma nova classe de reguladores de crescimento de plantas. Tetrahedron Lett; 60: 150949, 2019.

Siepmann, J.; Peppas, N. A. Modeling of drug release from delivery systems based on hydroxypropyl methylcellulose ( HPMC ). Advanced Drug Delivery Reviews, v. 48, p. 139–157, 2001.

Skjolding, LM; SN Sorensen, NB Hartmann, R. Hjorth, SF Hansen, A. Baun.; Teste de ecotoxicidade aquática de nanopartículas - a busca para divulgar os efeitos das nanopartículas - Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 55 (49), pp. 15224 – 15239, 2016.

SM Rodrigues, P. Demokritou, N. Dokoozlian, CO Hendren, B. Karn, MS Mauter, OA Sadik, M. Safarpour, JM Unrine e J. Viers, Nanotecnologia para Produção Sustentável de Alimentos: Oportunidades Promissoras e Desafios Científicos, Environ. Sci. : Nano, 4 , 767–781, 2017.

Strasser RJ, Srivastava A, Govindjee, Polyphasic chlorophyll a fluorescence transient in plants and cyanobacteria. Photochemistry and Photobiology. 61, 32-42, 1995.

Strasser RJ, Stirbet AD. Estimation of the energetic connectivity of PS II centers in plants using the fluorescence rise O-J-IP; Fitting of experimental data to three different PS II models. Mathematics and Computers in Simulation. 56, 451-461, 2001.

Suport ao Minitab; Gráficos de resíduos para analisar experimento de caracterização do processo definitivo. 2018. Disponível em:<<https://support.minitab.com/pt-br/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/doe/how-to/screening/analyze-screening-design/interpret-the-results/all-statistics-and-graphs/residual-plots/>> Acesso em 09 março de 2021.

Tao W, Wang J, Parak WJ, Farokhzad OC, Shi J. Nanobuffering de polímeros responsivos ao pH: um fenômeno conhecido, mas às vezes esquecido, e suas aplicações biológicas. ACS Nano; 13: 4876–82, 2019.

Trindade, T. R. C.; Pereira, A. S.; Albertoni, F. E.; Palma-Silva, C.; Caracterização e importância das macrófitas aquáticas com ênfase nos ambientes límnicos do campus Carreiros – FURG, Rio Grande, RS. Cadernos de ecologia aquáticas. v. 5 (2): 1-22, 2010.

U. Schreiber, Assessment of maximal fluorescence yield: donor-side dependent quenching and Q<sub>B</sub>-quenching. In: VanKooten, O., Snel, J.F.H. (eds) Plant spectrofluorometry: applications and basic research. Rozenberg Publishers, Amsterdam, The Netherlands, pp 23–47, 2002.

United Nations. "World Population Prospects: The 2017 Revision. ", in: Department of Economic and Social Affairs, Population Division. (New York: United Nations), 2017.

V. Scognamiglio, A. Antonacci, F. Arduini, D. Moscone, E.V.R. Campos, L.F. Fraceto, G. Palleschi. An eco-designed paper-based algal biosensor for nanoformulated herbicide optical detection. J. Haz. Mater. 373 483-492, 2019.

V. Scognamiglio, D. Raffi, M. Lambreva, G. Rea, A. Tibuzzi, G. Pezzotti, U. Johanningmeier, M.T. Giardi, Chlamydomonas reinhardtii genetic variants as probes for fluorescence sensing system in detection of pollutants. Anal. Bioanal. Chem. 394 1081, 2009.

Walker, G.W.; RS Kookana, N.E. Smith, M. Kah, C.L. Doolette, P.T. Reeves, W. Lovell, D.J. Anderson, T.W. Turney, D.A. Navarro.; Avaliação de risco ecológico de pesticidas nano-habilitados: uma perspectiva sobre a formulação do problema - J. Agr. Food Chem., 66, pp. 6480 – 6486, 2018.

Wang, D.; Green, M.D.; Chen, K.; Daengngam, C.; Kotsuchibashi, Y. - Polímeros responsivos a estímulos: projeto, síntese, caracterização e aplicações. Int J Polym Sci. 2016. <https://doi.org/10.1155/2016/6480259> .

Wang, X.; Du, Y.; Fan, L.; Liu, H. e Hu, Y. - Chitosan-metal complexes as an antimicrobial agent: Synthesis, characterization and structure-activity study - Polymer Bulletin, v. 55, p 105 – 113, 2005.

Wu, J., Jiang, W., Tian, R.B., Shen, Y.W., and Jiang, W. - Facile synthesis of magnetic-/pH-responsive hydrogel beads based on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and chitosan hydrogel as MTX carriers for controlled drug release. Journal of Biomaterials Science Polymer Edition 27, 1553-1568, 2016.

Xiang, Y.; Zhang, G.; Chi, Y.; Cai, D.; Wu, Z - Fabrication of a controllable nanopesticide system with magnetic collectability - Chemical Engineering Journal, Elsevier – 2017.

Yusoff, S.N.M., Kamari, A., and Aljafree, N.F.A. (2016). A review of materials used as carrier agents in pesticide formulations. International Journal of Environmental Science and Technology 13, 2977-2994.

Zelenkova, T., Mora, M.J., Barresi, A.A., Granero, G.E., and Fissore, D. (2018). On the Production of Chitosan-Coated Polycaprolactone Nanoparticles in a Confined Impinging Jet Reactor. Journal of Pharmaceutical Sciences 107, 1157-1166.

Zhu, W.; Castro, N.J.; Cheng, X.; Keidar, M.; Zhang, L.G Cold Atmospheric Plasma Modified Electrospun Scaffolds com Embedded Microspheres for Improved Cartilage Regeneration. PLoS ONE 2015, 10.

## **7. APÊNDICE: IMPACTO AMBIENTAL E SOCIAL**

O desenvolvimento de nanopesticidas se expandiu consideravelmente nos últimos anos, com o potencial de impactos positivos na agricultura, uma vez que podem reduzir a concentração de ativos no campo, e assim sua toxicidade. No entanto, o nível atual de conhecimento sobre os efeitos de liberação dos ativos nestes nanocarreadores e o seu efeito ecotoxicológico ainda é escasso, principalmente em relação aos seus mecanismos de ação. Assim, desenvolver carreadores de liberação de herbicidas responsivos e que possam ser rastreados (por um campo magnético) ou coletados do ambiente (em caso de contaminação ambiental) são cruciais para avaliar seus efeitos e prever futuras aplicações mais seguras para a agricultura no planeta.



**Ministério do Meio Ambiente  
CONSELHO DE GESTÃO DO PATRIMÔNIO GENÉTICO**

**SISTEMA NACIONAL DE GESTÃO DO PATRIMÔNIO GENÉTICO E DO CONHECIMENTO TRADICIONAL ASSOCIADO**

**Comprovante de Cadastro de Acesso**

**Cadastro nº A52401E**

A atividade de acesso ao Patrimônio Genético, nos termos abaixo resumida, foi cadastrada no SisGen, em atendimento ao previsto na Lei nº 13.123/2015 e seus regulamentos.

Número do cadastro: **A52401E**  
Usuário: **Renato Grillo**  
CPF/CNPJ: **334.857.178-27**  
Objeto do Acesso: **Patrimônio Genético**  
Finalidade do Acesso: **Pesquisa**

**Espécie**

**Lenma valdiviana**

**Azolla caroliniana**

Título da Atividade: **Monitoramento das alterações induzidas em organismos fotossintéticos por nanocarreadores contendo bioativos via técnica de fluorescência e espectroscopia óptica.**

**Equipe**

|                                 |              |
|---------------------------------|--------------|
| <b>Renato Grillo</b>            | <b>UNESP</b> |
| <b>Etenaldo Felipe Santiago</b> | <b>UEMS</b>  |

Data do Cadastro: **29/05/2021 12:27:30**

Situação do Cadastro: **Concluído**

Conselho de Gestão do Patrimônio Genético  
Situação cadastral conforme consulta ao SisGen em 12:27 de 29/05/2021.



SISTEMA NACIONAL DE GESTÃO  
DO PATRIMÔNIO GENÉTICO  
E DO CONHECIMENTO TRADICIONAL  
ASSOCIADO - **SISGEN**