

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
GOIANO - CAMPUS RIO VERDE
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROQUÍMICA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
MICROPARTÍCULAS DE ALGINATO PARA A
LIBERAÇÃO CONTROLADA DO HERBICIDA
TEBUTHIURON**

Aluna: Daniela Macedo Faria

Orientador: Prof. Dr. Jéferson Aparecido Moreto

Rio Verde - GO
Agosto – 2016

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
GOIANO - CAMPUS RIO VERDE
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROQUÍMICA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
MICROPARTÍCULAS DE ALGINATO PARA A
LIBERAÇÃO CONTROLADA DO HERBICIDA
TEBUTHIURON**

Aluna: Daniela Macedo Faria

Orientador: Prof. Dr. Jéferson Aparecido Moreto

Dissertação apresentada, como parte das exigências para a obtenção do título de MESTRE EM AGROQUÍMICA, no Programa de Pós-Graduação em Agroquímica – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Rio Verde, Agroquímica Ambiental.

Rio Verde - GO
Agosto – 2016

Faria, Daniela Macedo

F224o Obtenção e caracterização de micropartículas de alginato para a liberação controlada do herbicida tebuthiuron/ Daniela Macedo Faria. -- Rio Verde.-- 2016.
93 f. : il.

Dissertação (Mestrado) – Instituto Federal Goiano –
Campus Rio Verde, 2016.

Orientador: Dr. Jéferson Aparecido Moreto.

Bibliografia

1. Defensivos agrícolas. 2. Polímeros biodegradáveis. 3. Liberação controlada. 4. Plantas bioindicadoras. **I. Título. II. Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde.**

CDD: 632.93

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
GOIANO – CAMPUS RIO VERDE
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROQUÍMICA

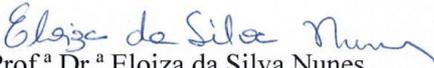
**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
MICROPARTÍCULAS DE ALGINATO PARA A
LIBERAÇÃO CONTROLADA DO HERBICIDA
TEBUTHIURON**

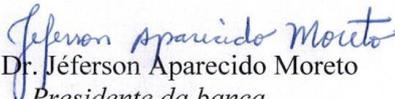
Autora: Daniela Macedo Faria
Orientador: Jéferson Aparecido Moreto

TITULAÇÃO: Mestre em Agroquímica – Área de concentração
Agroquímica.

APROVADA em 26 de agosto de 2016.


Prof. Dr. Fernando Júnior
Quites
Avaliador externo
UFMT


Prof.^a Dr.^a Eloiza da Silva Nunes
Avaliadora interna
IF Goiano/RV


Prof. Dr. Jéferson Aparecido Moreto
Presidente da banca
IF Goiano/RV

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pelas bênçãos concedidas.

A minha família, meus pais Conceição Aparecida e Luis Humberto, meu irmão Julio César e meu noivo João Moreira, pelo apoio em todos os momentos, pelo incentivo e por serem exemplos de determinação e dignidade.

Ao Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde e ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica (PPGAq), pela oportunidade de qualificação profissional e crescimento pessoal.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás (FAPEG), pela concessão da bolsa.

Ao meu orientador professor Dr. Jéferson Aparecido Moreto, pela paciência, confiança e pela grande contribuição no meu projeto. O trabalho foi árduo e muito difícil, mas juntos conseguimos vencer.

Ao professor Dr. Adriano Jakeleits, pelo espaço concedido para a realização dos experimentos em campo e também por sempre estar disposto a me ajudar.

A professora Dr^a. Ana Carolina Aguiar, pelo espaço concedido do laboratório QUIMERA aonde realizei meu projeto de mestrado.

Ao professor Dr. Sebastião Vasconcelos, pelo espaço concedido do laboratório Fisiologia Vegetal, aonde realizei minhas análises no microscópio ótico.

A professora Dr^a. Cássia Cristina, pela disposição do uso do laboratório de Produtos Naturais.

A professora Dr^a. Luciana Sgarbi do Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar – Sorocaba), pela ajuda

nas análises de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X.

A minha coorientadora externa professora Dr^a. Renata Pereira Marques e a professora Dr^a. Eloiza da Silva Nunes, pela grande contribuição na realização deste trabalho, sem as mesmas nada disso seria possível. Sou muito grata pela colaboração, paciência e a disponibilidade que sempre tiveram comigo.

Ao professor Dr. Rafael Viana da Universidade Federal Rural do Amazonas, pelas valiosas discussões sobre os experimentos em campo.

Aos amigos de mestrado que vou levar para o resto da minha vida, Danielle Maria, João Pedro Lopes, Tainara Martins, Anna Carolina Valadares, Demilly Andromeda, Helen Carolina, Handressa Santos, Aline Torres, pelo apoio, amizade, troca de conhecimentos e pela grande ajuda para a conclusão deste trabalho.

BIOGRAFIA DA AUTORA

DANIELA MACEDO FARIA, filha de Conceição Aparecida Macedo Faria e Luis Humberto Faria dos Santos, nasceu dia 18 de julho de 1991, na cidade de Campina Verde, Minas Gerais, MG.

Em março de 2010, ingressou no curso de Licenciatura e Bacharelado em química pelo Instituto Federal Goiano - Campus Rio Verde - Goiás, graduando-se em março de 2014.

Em março de 2015, iniciou no curso de Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, no Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde, sob a orientação do Professor Dr. Jéferson Aparecido Moreto.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	X
LISTA DE TABELAS.....	XIII
LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIACÕES.....	XV
RESUMO.....	XVI
ABSTRACT.....	XVIII
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	13
2.1. OBJETIVO GERAL.....	13
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS CITADAS.....	14
4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS CONSULTADAS.....	19
CAPÍTULO I.....	22
1.1. INTRODUÇÃO.....	23
1.2. EXPERIMENTAL.....	24
1.2.1. MATERIAIS.....	24
1.2.2. PREPARAÇÃO DE MICROPARTÍCULAS DE ALGINATO ENCAPSULADO COM TBH... 24	24
1.2.3. CARACTERIZAÇÃO DAS MICROPARTÍCULAS DE ALGINATO.....	25
1.2.4. ENSAIOS PARA A LIBERAÇÃO DO TBH.....	26
1.2.5. MODELOS MATEMÁTICOS.....	26
1.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
1.4. CONCLUSÃO.....	32
1.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	34
CAPÍTULO II.....	50
2.1. INTRODUÇÃO.....	51
2.2. METODOLOGIA.....	53

2.3. DISCUSSÃO E RESULTADOS.....	58
2.4. CONCLUSÃO.....	69
2.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	74
7. TRABALHOS REALIZADOS DURANTE O MESTRADO	74

LISTA DE FIGURAS

INTRODUÇÃO

Figura 1. Estrutura molecular para o herbicida THB.....	2
Figura 2. Figura esquemática simples para representação do processo de inibição do fotossistema II.....	5
Figura 3. Figura esquemática simples para representação do processo de lixiviação de herbicidas.....	7
Figura 4. Desenho esquemático (a) microesfera e (b) microcápsula.....	9
Figura 5. Estrutura de (a) ácido β -D manurônico, (b) ácido α -L- gulurônico e (c) alginato.....	10
Figura 6. Esquema de formação das micropartículas de alginato via técnica de gelificação iônica.....	11

CAPÍTULO I

Figura 1. Estrutura molecular para o herbicida THB.....	37
Figura 2. Representação dos íons Na^+ e Ca^{2+} interagindo com o alginato formando (a) Na-Alg e (b) de Ca-Alg.....	37
Figura 3. Aparato utilizado para a produção de micropartículas de alginato por gotejamento.....	38
Figura 4. Aparato utilizado para filtrar as micropartículas de alginato de cálcio.....	38
Figura 5. As imagens obtidas por microscopia ótica das micropartículas de alginato secas em diferentes concentrações de CaCl_2	39
Figura 6. As imagens obtidas por microscopia ótica das micropartículas de alginato secas a 3% de alginato + $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de CaCl_2 + NaCl	40

Figura 7. Curva de polidispersão das micropartículas de alginato secas (a), sem e (b) com NaCl.....	40
Figura 8. Micrografias das micropartículas de alginato de cálcio via MEV para diferentes concentrações de CaCl ₂ e alginato.....	41
Figura 9. Micrografias das micropartículas de alginato de cálcio para 3% (m/v) de alginato de 0,1 mol.L ⁻¹ + CaCl ₂ + NaCl. (a) Descrições e (b) a medição do diâmetro...42	42
Figura 10. (a) Os espectros de tebuthiuron (TBH) padrão analítico em soluções de Combine® (500 gL ⁻¹ de TBH e (b) os espectros de alginato em diferentes concentrações.....	43
Figura 11. Imagens obtidas por microscopia ótica das micropartículas de alginato secas em diferentes concentrações de herbicida (a) alginato 3% + NaCl + herbicida de 4 gL ⁻¹ (b) de alginato 3% + NaCl + herbicida 6 gL ⁻¹ (c) O alginato 3% + NaCl + herbicida de 8 g.L ⁻¹	44
Figura 12. Curvas de polidispersão das micropartículas de alginato secas com NaCl para diferentes concentrações de herbicida. (a) concentração de 4 gL ⁻¹ de herbicida (b) concentração de 6 gL ⁻¹ de concentração e (c) concentração de 8 gL ⁻¹ de herbicida.....	45
Figura 13. Micrografias e espectros de EDX das micropartículas de alginato de cálcio para 4 gL ⁻¹ de concentração de herbicida, 6 gL ⁻¹ de concentração do herbicida e 8 gL ⁻¹ de concentração de herbicida.....	46
Figura 14. Curva de calibração do herbicida TBH.....	47
Figura 15 (a). Ensaio de liberação, comparando os perfis cinéticos do Combine® encapsulado em micropartículas de alginato de cálcio à temperatura ambiente para diferentes concentrações de herbicida.....	47
Figura 15 (b). Mecanismo de liberação do herbicida pelo modelo Korsmeyer-Peppas para a concentração 4 gL ⁻¹ de herbicida.....	48
Figura 15 (c). Mecanismo de liberação do herbicida pelo modelo de Higuchi para a concentração 6 gL ⁻¹ de herbicida.....	48
Figura 15 (d). Mecanismo de liberação do herbicida com o modelo proposto para a concentração 8 gL ⁻¹ de herbicida.....	49

CAPÍTULO II

- Figura 1. Aparato experimental utilizado para os testes de fitotoxicidade utilizando plantas bioindicadoras (a) herbicida pulverizado de maneira convencional (b) irrigação artificial durante o período de 2 meses (c e d) corte dos colunas de pvc.....56
- Figura 2. Semeadura das plantas bioindicadoras (a) *Lactuca sativa* – alface (b) *Cucumis sativus* – pepino (c e d) visão geral após 14 DAS.....57
- Figura 3. Fitointoxicação causada pelos tratamentos contendo o herbicida tebuthiuron (TBH) aplicados em pré-emergência e sua eficiência para o controle de *Cucumis sativus* e *Lactuca sativa* aos 14, 21, 28 e 35 Dias Após a Semeadura. Rio Verde, 2016.....68

LISTA DE TABELAS

INTRODUÇÃO

Tabela 1. Culturas indicadas para aplicação do herbicida tebuthiuron.....	5
---	---

CAPÍTULO II

Tabela 1. Características químicas do solo coletado na profundidade de 0-40 cm. Rio Verde, 2016.....	54
Tabela 2. Características físicas do solo e relação entre bases coletadas à profundidade de 0-40 cm. Rio Verde, 2016.....	54
Tabela 3. Porcentagem de fitointoxicação de plantas de <i>Lactuca sativa</i> (alface) submetidas aos tratamentos na camada de 0-10 cm de profundidade.....	58
Tabela 4. Porcentagem de fitointoxicação de plantas de <i>Lactuca sativa</i> (alface) submetidas aos tratamentos na camada de 10-20 cm de profundidade.....	59
Tabela 5. Porcentagem de fitointoxicação de plantas de <i>Lactuca sativa</i> (alface) submetidas aos tratamentos na camada de 20-30 cm de profundidade.....	59
Tabela 6. Porcentagem de fitointoxicação de plantas de <i>Lactuca sativa</i> (alface) submetidas aos tratamentos na camada de 30-40 cm de profundidade.....	60
Tabela 7. Porcentagem de fitointoxicação de plantas de <i>Lactuca sativa</i> (alface) submetidas aos tratamentos na camada de 40-50 cm de profundidade.....	61
Tabela 8. Porcentagem de fitointoxicação de plantas de <i>Cucumis sativus</i> (pepino) submetidas aos tratamentos na camada de 0-10 cm de profundidade.....	62
Tabela 9. Porcentagem de fitointoxicação de plantas de <i>Cucumis sativus</i> (pepino) submetidas aos tratamentos na camada de 10-20 cm de profundidade.....	63
Tabela 10. Porcentagem de fitointoxicação de plantas de <i>Cucumis sativus</i> (pepino) submetidas aos tratamentos na camada de 20-30 cm de profundidade.....	63

Tabela 11. Porcentagem de fitointoxicação de plantas de <i>Cucumis sativus</i> (pepino) submetidas aos tratamentos na camada de 30-40 cm de profundidade.....	64
Tabela 12. Porcentagem de fitointoxicação de plantas de <i>Cucumis sativus</i> (pepino) submetidas aos tratamentos na camada de 40-50 cm de profundidade.....	65
Tabela 13. Massa seca (g) da planta <i>Lactuca sativa</i> (alface) submetidas aos tratamentos nas camadas de 0 – 10, 10 – 20, 20 – 30, 30 – 40 e 40 – 50 cm de profundidade.....	66
Tabela 14. Massa seca (g) da planta <i>Cucumis sativus</i> (pepino) submetidas aos tratamentos nas camadas de 0 – 10, 10 – 20, 20 – 30, 30 – 40 e 40 – 50 cm de profundidade.....	67

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIACÕES E UNIDADES

DAS	Dias após a semeadura
DLS	Dymamic light Scattering
FSII	Fotossistema II
FEG-SEM	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia Ótica
TBH	Tebuthiuron
CTC	Capacidade de troca de cátions
M	Manurônicos
G	Gulurônicos
MG	Blocos alternados
EDX	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X
GG e MM	Blocos homopolímeros
Na-Alg	Alginato de sódio
Ca-Alg	Alginato de cálcio
Kow	Coefficiente de partição octanol-água
Kd	Coefficiente de adsorção
DAS	Dias após semeadura
DAA	Dias após aplicação
LIX	Lixiviação

RESUMO

FARIA, DANIELA MACEDO. Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde – GO, agosto de 2016. **Obtenção e caracterização de micropartículas de alginato de cálcio para a liberação controlada do herbicida tebuthiuron.** Orientador: Dr. Jeferson Aparecido Moreto. Coorientadores: Dr^a. Renata Marques, Dr^a. Mariana Buranelo Egea.

Os herbicidas atualmente empregados na agricultura apresentam diversos problemas relacionados à estabilidade química, dentre eles: solubilidade, biodisponibilidade, fotodegração e sorção no solo, inerentes à suas propriedades físico-químicas. Assim, o estudo da liberação controlada de herbicidas é de suma importância. No presente trabalho, estudou-se a liberação controlada do herbicida Tebuthiuron (TBH) usando micropartículas de alginato em diferentes concentrações de herbicida (4, 6 e 8 gL⁻¹). As micropartículas de alginato foram obtidas através do método de gotejamento e caracterizadas através de microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX). As propriedades físico-químicas das micropartículas de alginato de cálcio foram obtidas através da técnica de espectroscopia na região do Ultravioleta – visível (UV-vis). A eficiência das micropartículas de alginato de cálcio contendo o herbicida TBH foi avaliada no controle de plantas bioindicadoras em pré-emergência (*Lactuca sativa* e *Cucumis sativus*). As avaliações da fitotoxicidade das plantas bioindicadoras foram realizadas aos 14, 21, 28 e 35 dias após a semeadura (DAS). A mobilidade do herbicida TBH ao longo do perfil do solo foi averiguada por meio de inspeção visual e determinação de massa de matéria seca. Os mecanismos de liberação controlada das micropartículas de alginato de cálcio contendo o herbicida TBH foram explicados por meio de diferentes modelos matemáticos. Os resultados demonstram que as micropartículas poliméricas contendo o herbicida TBH foram obtidas com sucesso através de um método simples. Com base

nos testes realizados, observou-se que o gotejamento é adequado para a formação de micropartículas de alginato de cálcio. As micropartículas de alginato apresentaram alta eficiência de encapsulamento do herbicida TBH e são potenciais candidatas para as plataformas de liberação controlada em aplicações agrícolas e podem ser utilizadas no controle de plantas daninhas. O herbicida convencional registrou a mobilidade de até 50 cm de profundidade, enquanto as micropartículas poliméricas de 4 gL⁻¹ apresentaram lixiviação em até 20 cm de profundidade. Além de apresentar resultado significativo quanto a mobilidade no solo, a concentração de 4 gL⁻¹ para as micropartículas de alginato de cálcio mostrou maior desempenho no controle de plantas bioindicadoras, além de permitir a lixiviação moderada e garantindo a eficiência da molécula e a menor contaminação possível.

Palavras-chave: Defensivos agrícolas. Polímeros biodegradáveis. Liberação controlada. Plantas bioindicadoras.

ABSTRACT

FARIA, DANIELA MACEDO. Instituto Federal Goiano - Campus Rio Verde - GO, August 2016. **Preparation and characterization of sodium alginate microparticles for the controlled release of the tebuthiuron herbicide.** Advisor: Dr. Jeferson Aparecido Moreto. Co-advisors Dr. Renata Marques and Dr. Mariana Buranelo Egea.

Herbicides currently employed in agriculture have several problems related to chemical stability, including: solubility, bioavailability, fotodegradation and sorption in soil, inherent in their physicochemical properties. Thus, the study of controlled release of herbicides is very important. In the present work we studied the controlled release of tebuthiuron herbicide (TBH) using alginate micro-particles containing different concentration of herbicide (4, 6 and 8 gL⁻¹). The alginate microparticles were obtained by the dropping method and characterized by optical microscopy (OM), scanning electron microscope (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The physical-chemical properties of the calcium alginate microparticles were obtained from by Ultraviolet–visible spectroscopy (UV-vis). The efficiency of calcium alginate microparticles containing TBH herbicide was evaluated for the control of bioindicators plants (*lactuca sativa* and *cucumis sativus*) in pre emergency condition. The assessment of phytotoxicity in the bioindicators plants were performed at 14, 21, 28 and 35 days after sowing (DAS). The mobility of TBH herbicide throughout the soil profile was determined by visual inspection and determination of dry matter. The controlled release mechanisms of calcium alginate micro-particles containing the TBH herbicide were explained by different mathematical models. The results shown that the polymeric micro-particles containing TBH herbicide were obtained successfully through a simple method. Based on the performed tests, it was found that the drip is suitable for the formation of alginate micro-particles formation. The alginate microparticles presented high encapsulation efficiency of TBH herbicide and are potential candidates for

controlled release platforms in agricultural applications and can be effective for controlling weeds. The conventional herbicide registered mobility of 50 cm in depth, while the polymeric microparticles of 4 gL⁻¹ exhibited a leaching by 20 cm in depth. In addition of presenting a significant result as the mobility in soil, the concentration of 4 gL⁻¹ showed higher performance in control of bioindicators plants and enables a marked leaching ensuring the molecule efficiency and the lowest possible contamination.

Key words: Agrochemicals. Biodegradable polymers. Controlled release. Bioindicators plants.

INTRODUÇÃO

Devido ao crescimento exponencial da população, das pressões para o desenvolvimento sustentável e a elevação dos padrões de consumo, os desafios do setor agrícola para atender a atual demanda por alimentos sem o uso excessivo de defensivos agrícolas têm sido grandes¹. Assim, o processo de modernização agrícola e a ocupação das áreas do Cerrado com essa atividade provocaram profundas transformações no espaço agrário da região Centro-Oeste. De acordo com Santos², essas transformações se intensificaram a partir do ano de 1930 e se estabeleceram com o uso intensivo de defensivos agrícolas, a fim de atender o mercado consumidor de produtos agrícolas da região Sudeste.

A produção agrícola emprega e utiliza grandes quantidades de defensivos agrícolas, objetivando aumentar a quantidade e a qualidade dos produtos de forma geral. O Brasil é considerado um dos maiores consumidores desses defensivos no mundo e, embora possuam aplicações importantes na produtividade agrícola, eles estão presentes em quantidades preocupantes em corpos hídricos superficiais e subterrâneos³.

No Brasil, de acordo com a Resolução CONAMA⁴ n° 357 e a Portaria n° 518 do Ministério da Saúde⁵, estabelecem os limites máximos de contaminantes em águas, no entanto, tais legislações não contemplam a maioria dos defensivos agrícolas em uso atualmente.

Mesmo que os defensivos agrícolas possuam importante papel na produtividade agrícola por minimizar a ação de pragas, alguns defensivos podem gerar sérios impactos ambientais, pois trata-se de diversidade de moléculas com distintas propriedades que lhes atribuem diversos graus de persistência ambiental, mobilidade e potencial tóxico⁶.

A mesorregião sudoeste goiano se caracteriza como um dos principais agropólos do estado de Goiás, resultado das atividades dos segmentos agropecuário e

agroindustrial⁷. O município de Rio Verde, se destaca hoje como um dos principais produtores de grãos do país e, conseqüentemente, apresenta grande problema: a contaminação do solo pelo uso excessivo de defensivos utilizados na produção de alimentos. Segundo Santos², é importante mencionar que nessa microrregião também predomina a produção de cana-de-açúcar, que ocupa o segundo lugar dentre as culturas em consumo de herbicidas.

A utilização de herbicidas tem contribuído de maneira substancial para a expansão e o desenvolvimento da agricultura brasileira. Quando entram em contato com o solo, os herbicidas estão sujeitos a processos físico-químicos que regulam seu destino no ambiente⁷.

Por serem amplamente utilizados na agricultura e nas zonas urbanas, os defensivos agrícolas formam uma classe de produtos amplamente encontrados em águas subterrâneas em todo o mundo. Eles são constituídos por uma variedade de moléculas, possuindo diferentes propriedades que conferem diversos graus de persistência ambiental e mobilidade, bem como diferentes potenciais tóxicos⁸.

Os herbicidas correspondem a maior parcela dos defensivos agrícolas comercializados mundialmente. São caracterizados como agentes biológicos ou substâncias químicas que matam ou suprimem o desenvolvimento de espécies daninhas que comprometem a produtividade de culturas de interesse comercial⁸.

O herbicida tebuthiuron (N-{5-(1,1-dimetiletil)-1,3,4-tiadiazol-2-il}-n,n'-dimetiluréia) é um dos herbicidas mais utilizados na cultura da cana-de-açúcar, despertando preocupação em relação ao risco ambiental, principalmente em relação à contaminação dos lençóis freáticos⁹. A **Figura 1** apresenta a fórmula estrutural do herbicida tebuthiuron.

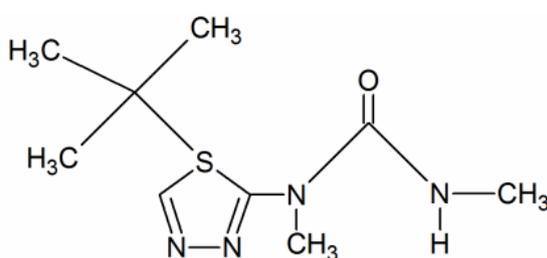


Figura 1- Estrutura molecular do herbicida Tebuthiuron.

O solo é o destino final dos produtos químicos usados na agricultura, sejam eles aplicados tanto diretamente no solo quanto na parte aérea das plantas. Quando em

contato com o solo, os herbicidas estão sujeitos à processos físico-químicos que determinam seu destino no ambiente, a citar: a retenção, a lixiviação, a volatilização, a fotodegradação, a decomposição química e microbiológica, o escoamento superficial e a adsorção pelas plantas¹⁰.

Mesmo o herbicida tebuthiuron sendo classificado como produto com baixa e moderada lixiviabilidade, os baixos valores de coeficiente de adsorção (K_d) permitem eficiente movimentação no perfil do solo, podendo contaminar, também de outras fontes de água e o lençol freático¹¹.

Há vários métodos disponíveis para o controle de plantas daninhas, no entanto, o químico ainda continua sendo o mais utilizado. O uso de herbicidas pode inibir a interferência das plantas daninhas, perdas de produtividade das culturas, etc⁷.

Os herbicidas podem ser classificados como: sistêmico e de contato. Os herbicidas sistêmicos, como é o caso do tebuthiuron, são absorvidos e se movimentam pela planta até atingirem o ponto de atuação do produto, provocando efeitos tóxicos, enquanto os herbicidas de contato atuam somente na parte da planta exposta ao produto¹².

Os herbicidas são aplicados em pré e pós-emergência e demonstram ser o mais eficaz método ao longo dos últimos anos, pois têm dominado a estratégia de manejo das plantas daninhas em inúmeros países¹³. Todavia, o uso intenso tem gerado problemas ao meio ambiente e a saúde humana. Uma das principais causas da contaminação se originam no despejo de substâncias oriundas das culturas agrícolas em áreas próximas aos mananciais, estes defensivos não agredem apenas a água superficial, mas os lençóis freáticos e o solo, causando inúmeros danos a esses recursos naturais, tornando-os inférteis e de baixa qualidade¹⁴.

Os principais problemas gerados ao meio ambiente e a saúde humana pelo uso de herbicidas, deve-se principalmente a sua toxicidade, mutação genética ao grau de contaminação e a duração de exposição inadequada, podendo também contaminar o ar, solo e água, além da extinção de espécies sensíveis¹⁵.

De acordo com Blanco¹⁶, planta daninha é toda e qualquer planta que germine espontaneamente em áreas de interesse humano e que, de alguma forma, interfira prejudicialmente nas atividades agropecuárias do homem.

Silva *et al.*⁸ propõem um conceito mais amplo, que só se pode considerar uma planta daninha, quando a mesma prejudica determinada atividade humana. Sendo assim, qualquer espécie pode ser considerada planta daninha, desde que, ocorra em local de

atividade humana e que esteja interferindo de maneira negativa, em algum momento ou durante o tempo de atividade.

A presença de plantas daninhas em áreas cultivadas provoca a redução da produtividade, pela sua interferência. As perdas estão ligadas à espécie e muitas vezes acabam inviabilizando a colheita. Assim, dependendo da espécie e da densidade de indivíduos na área, o valor potencial da terra pode ser reduzido, como exemplo podendo citar as espécies de difíceis controle: tiririca (*Cyperus* spp.) e grama-seda (*Cynodon dactylon*)¹⁰. A **Tabela 1** apresenta algumas plantas daninhas que são controladas pelo herbicida tebuthiuron.

Tabela 1. Culturas indicadas para aplicação do herbicida Tebuthiuron.

NOME COMUM	NOME CIENTÍFICO
MONOCOTILEDÔNEAS	
Capim-branquiária	<i>Brachiaria decumbens</i>
Capim-marmelada, capim-papuã	<i>Brachiaria plantaginea</i>
Capim-carrapicho, timbête	<i>Cenchrus echinatus</i>
Capim-colchão, capim-milhã	<i>Digitaria horizotalis</i>
Capim-pé-de-galinha	<i>Eleusine indica</i>
Capim-colonião	<i>Panicum maximum</i>
DICOTILEDÔNEAS	
Carrapicho-rasteiro, carrapichinho	<i>Acanthopermum austral</i>
Caruru-de-mancha, caruru	<i>Amaranthus viridis</i>
Picão-preto	<i>Bidens pilosa</i>
Trapoeraba	<i>Commelina benghalensis</i>
Falsa-serralha, bela-emilia	<i>Emilia sonchifolia</i>

Fonte: Bula: Combine 500 SC. Registro do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento/ MAPA sob nº 00781701.

No Brasil, vários grupos químicos de herbicidas foram registrados para o controle de plantas daninhas na cultura de cana-de-açúcar, como por exemplo, o diuron e o tebuthiuron, que pertencem ao grupo das ureias substituídas e são inibidores do fotossistema II¹⁷.

Herbicidas inibidores do fotossistema II ilustram na **Figura 2**, são considerados inibidores da evolução do oxigênio a partir da água na presença de cloroplastos e no transporte de elétrons, visto que resulta na remoção ou inativação de um ou mais carregadores intermediários do transporte de elétrons. Esses herbicidas atuam na membrana do cloroplasto, em que ocorre a fase luminosa da fotossíntese, mais especificamente no transporte de elétrons¹².

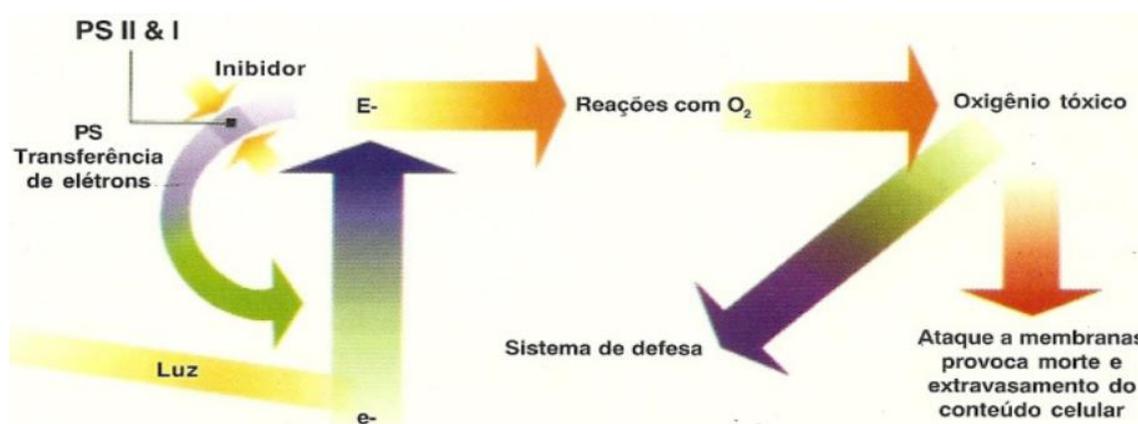


Figura 2. Figura esquemática simples para representação do processo de inibição do fotossistema II.

Fonte: MOURA *et al.*¹⁷

O mecanismo de ação dos herbicidas é observado no primeiro passo bioquímico ou biofísico no interior celular a ser inibido pela atividade herbicida¹⁸. Quando estes herbicidas são aplicados em plantas sensíveis, ocorre a germinação das sementes, porém quando as plântulas emergem do solo e recebem luz são desencadeadas reações que afetam a fotossíntese, provocando a morte das plântulas¹².

As plantas só serão afetadas após germinarem e começarem a fazer a fotossíntese. Assim, o fluxo de elétrons no fotossistema é cessado, enquanto as moléculas de clorofila continuam a realizar a fotossíntese. A atividade do herbicida tem como princípio rompimento da ligação, em que o processo de transferência fotossintética de elétrons é alterado¹⁹. Desta forma, encerra a transição de elétrons no fotossistema II, enquanto as moléculas de clorofila continuam aproveitando a energia solar. Mesmo que ocorra a inibição da fotossíntese as plantas vulneráveis não morrem

exclusivamente pela falta de suplementos e sim em decorrência da falta do fluxo de elétrons, a clorofila ganha uma carga energética acentuada em suas moléculas, chamadas clorofilas “tripletos”²⁰. Isso ocorre, pelo fato dos elétrons não serem armazenados como energia química (ATP e NADPH) no Fotossistema II, eles formam radicais livres. As plantas morrem através da peroxidação de lipídeos nas membranas¹⁹.

Os sintomas causados pelos herbicidas inibidores da Fotossistema II se desenvolvem vagarosamente e por vários dias. Tais herbicidas controlam muitas dicotiledôneas e algumas monocotiledôneas²¹.

A ação seletiva desses herbicidas foi descoberta na década de 1950 e, são considerados, até hoje, um dos mais relevantes grupos de herbicidas e com ampla utilização em diversas culturas. De acordo com Franconere²¹, no ano de 2009 cerca de 46% das áreas de produção de cana-de-açúcar foram tratadas com herbicidas inibidores do Fotossistema II. Um herbicida seletivo pode ser descrito através da sua capacidade em causar morte ou inibir o crescimento de uma determinada planta sem causar injúrias na cultura de interesse¹⁷.

O tebuthiuron possui longo efeito residual no ambiente, cuja meia vida é de 360 dias. Segundo Andrei²², este herbicida é altamente tóxico para algas e com grande potencial de mobilidade ao longo do perfil do solo, podendo atingir principalmente águas subterrâneas. O uso do tebuthiuron tem despertado grande preocupação em relação ao risco ambiental, principalmente no tocante à contaminação dos lençóis freáticos^{23,24}.

As pesquisas envolvendo o herbicida tebuthiuron têm enfatizado em algumas características, tais como: o pH, a capacidade de troca de cátions (CTC), o teor matéria orgânica do solo e sua relação com o comportamento e a mobilidade desta molécula ao longo do perfil do solo. A aplicação deste herbicida em pré-emergência o predispõe a processos de sorção, lixiviação e/ou degradação e, quando absorvido pelas plantas daninhas pode afetar a germinação das sementes²⁵.

O processo de lixiviação (**Figura 3**) é o principal mecanismo encontrado pelas moléculas não voláteis e solúveis se movimentar no solo²⁶.

O movimento descendente dos pesticidas em solução ao longo do perfil do solo, depende das suas características físico-químicas, das propriedades e características do solo e condições climáticas. Tal processo pode causar danos ao meio ambiente, dentre eles, a contaminação de águas²⁷.



Figura 3. Figura esquemática do processo de lixiviação de herbicidas.
Fonte: MOURA *et al.*⁵⁷

Na última década, o mercado de agrotóxicos tem buscado pelo desenvolvimento de novas formulações, a fim de conseguir compostos mais potentes e mais seguros, gerando menor impacto ambiental e promovendo uso mais eficiente no campo²⁸. Dessa forma, é primordial o desenvolvimento de sistemas que alterem as propriedades físico-químicas dos herbicidas, alterando seus mecanismos de liberação²⁹.

Por conseguinte, surge a nanotecnologia como uma ciência potencial para revolucionar a agricultura global³⁰. A nanotecnologia é uma ciência moderna que agrega diferentes áreas do conhecimento: a física, a química, a biologia, a área agrícola etc. Segundo Gonzalez *et al.*³¹, a nanotecnologia oferece grandes promessas e pode ser usada como ferramenta inovadora para a liberação controlada de produtos agroquímicos. A literatura oferece inúmeras estratégias para sistemas de liberação controlada para bioativos de interesse na agricultura^{29,32}.

Segundo Lobo *et al.*³³, é de suma importância o desenvolvimento de sistemas que alterem as propriedades físico-químicas dos herbicidas, modificando os mecanismos de liberação e práticas de manejo agrícola e, ao mesmo tempo diminuindo os impactos ambientais.

Alguns dos polímeros utilizados na agricultura para a liberação controlada de agroquímicos inclui a sílica e os polímeros biodegradáveis³². Os sistemas nano e microestruturados aparecem como potenciais alternativas para a liberação controlada de agroquímicos¹⁴. De acordo com Pereira³⁴, existem diversos estudos que mostram a eficácia da liberação controlada de herbicidas no controle de plantas daninhas. Dessa maneira, o método de microencapsulamento vem sendo bastante utilizado, a fim de prolongar a vida ativa dos herbicidas, proporcionar a liberação controlada do princípio

ativo, maior biodisponibilidade, redução de efeitos nocivos sobre os organismos não alvo e meio ambiente, dentre outros³⁵.

A microencapsulação consiste na obtenção de micropartículas que encapsulam, envolvem, aprisionam, recobrem ou revestem grande variedade de materiais, com inúmeras finalidades. O termo micropartícula é proporcional ao tamanho da partícula, que normalmente, apresentam um diâmetro médio entre 1 e 100 μm ³⁶. O processo de microencapsulação vem sendo desenvolvido nos últimos 50 anos, decorrente do surgimento de novos métodos de liberação de fármacos e outras substâncias, como enzimas, sais, aromas e microrganismos³⁷.

A literatura descreve várias técnicas para obtenção de micropartículas, mas em termos gerais os métodos são divididos em três tipos: métodos químicos, métodos físico-químicos e métodos físico-mecânicos. Dentre as várias técnicas existentes, a coacervação é a mais básica. Ela consiste na construção de duas fases diferentes em uma dispersão polimérica homogênea, contendo um material ativo disperso. A coacervação pode ser simples ou complexa e depende da adição de um ou dois polímeros de cargas opostas. Na fase final desse procedimento acontece a solidificação e o endurecimento da membrana formada para se obter micropartículas com um bioativo encapsulado³⁸.

A técnica de *spray drying*, apesar de ser considerada uma técnica de desidratação de substâncias, é a mais utilizada para microencapsulação na indústria alimentícia pelo baixo custo e à disponibilidade de equipamentos³⁹.

Outra técnica muito usual e de baixo custo é o método de gelificação iônica. A gelificação iônica consiste na obtenção de géis a partir de um polímero, neste caso um polieletrólito e, um agente reticulante com carga oposta ao do polímero. Este método consiste em um agente reticulante promovendo ligações cruzadas a partir da complexação com os grupos ionizáveis do polímero. É uma técnica simples e branda que não se aplica temperaturas elevadas e nem solventes orgânicos⁴⁰.

As micropartículas podem ser classificadas de duas maneiras: microesferas e microcápsulas³⁹. A **Figura 4** apresenta desenho esquemático mostrando a diferença de uma microesfera e uma microcápsula.

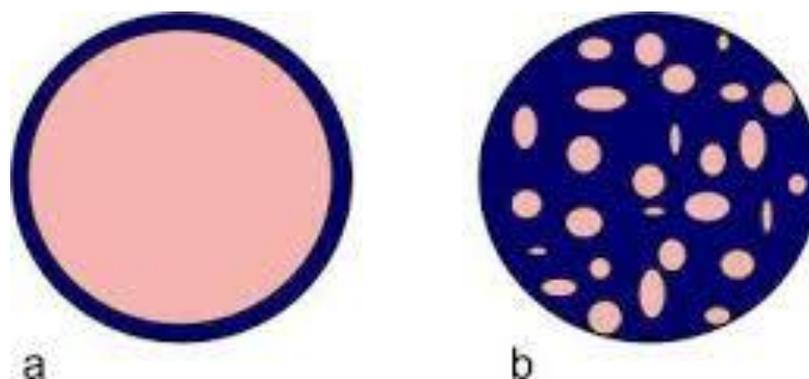


Figura 4 – Desenho esquemático (a) microcápsula e (b) microesfera.
Fonte: SUAVE, J.⁴¹

As microesferas diferem das microcápsulas por formarem um sistema matricial, uma vez que, o polímero forma uma rede tridimensional em que o material a ser microencapsulado pode estar adsorvido, incorporado ou ligado covalentemente à matriz polimérica, formando sistemas de dispersão ou sistemas porosos⁴². Diferentes compostos bioativos podem ser microencapsulados: proteínas, peptídeos, óleos voláteis, corante, herbicidas, dentre outros³⁹.

O alginato e a quitosana são os polímeros naturais mais utilizados para a liberação de compostos ativos. Devendo-se ao fato de não serem tóxicos, biodegradáveis e se mostrarem eficazes como sistema de suporte^{32,43}. O alginato de sódio é um polissacarídeo abundante de origem natural, não tóxico, podendo ser extraído das algas marinhas marrons (*Phaeophyceae*)⁴⁴.

Os alginatos são copolímeros lineares constituído de ácidos α -L-gulurônicos e β -D-manurônicos com ligações 1-4⁴⁵. O alginato varia extensamente em termos de sua proporção entre os resíduos manurônicos (M) e gulurônicos (G), bem como em sua estrutura sequencial e grau de polimerização. Por sua vez, a sua estrutura química são organizadas ao longo da cadeia em blocos homopolímeros (GG e MM) associados aos blocos alternados (MG) na própria molécula⁴⁶. A **Figura 5** apresenta a estrutura química) do ácido β -D manurônico, do ácido α -L- gulurônico e do alginato de sódio.

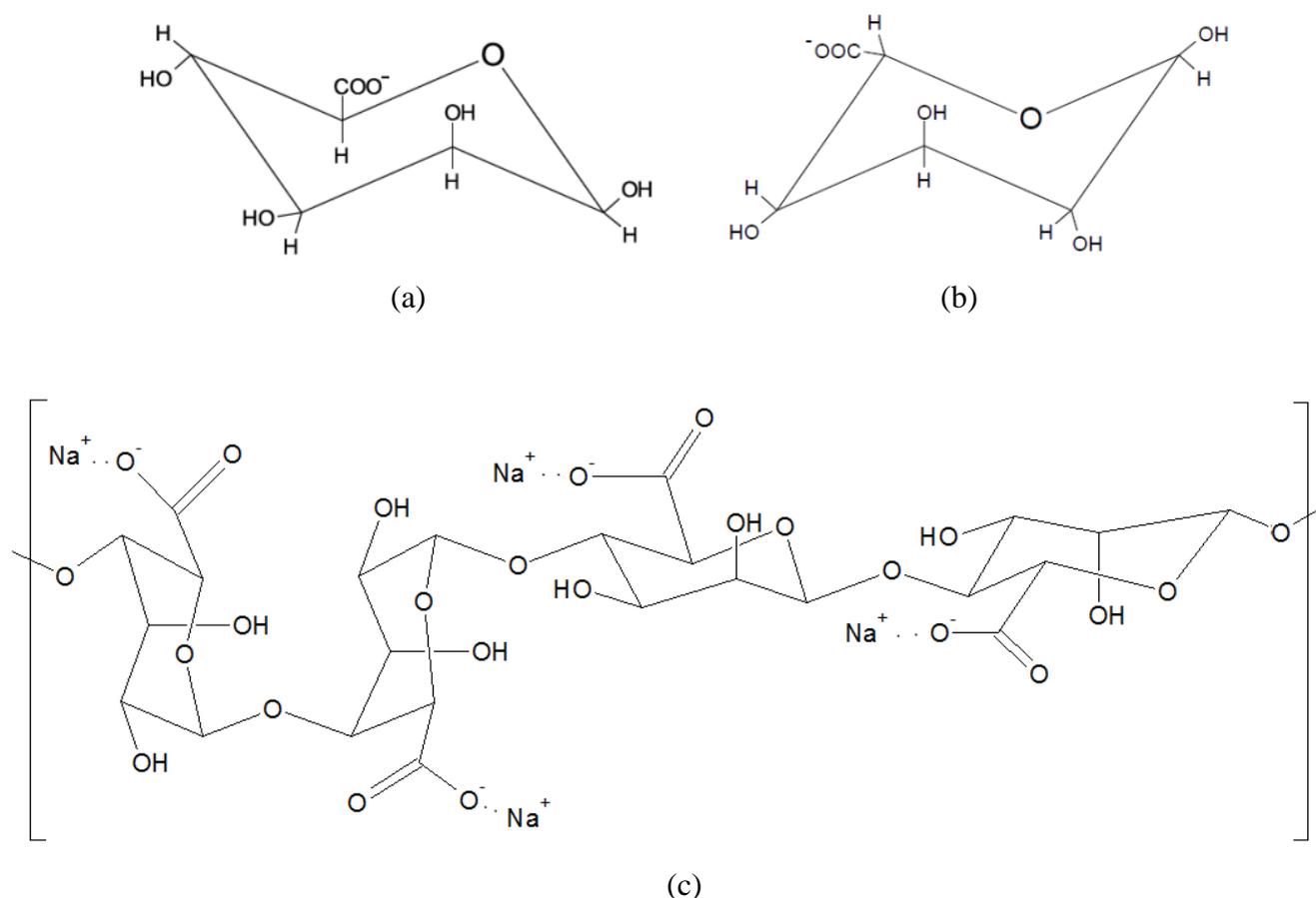


Figura 5. Estrutura química (a) ácido β -D manurônico, (b) ácido α -L- gulurônico e (c) alginato de sódio.

Fonte: SANTOS, 2011⁵⁸.

A diferença na sequência e no conteúdo de blocos determinará a flexibilidade da cadeia, influenciando na solubilidade e estabilidade do gel que será formado. Blocos MG, por exemplo, formam cadeias mais flexíveis e mais solúveis em pH baixos e a estabilidade do gel está diretamente relacionada ao conteúdo de blocos G⁴⁷.

Alginatos que possuem muitos blocos G formam géis rígidos e quebradiços na presença de íons Ca^{2+} ; entretanto, se a predominação for M (em bloco) ou MG o resultado serão géis elásticos. A quantidade e classificação de cada monômero depende da espécie, da seção e da idade da alga a partir da qual o alginato foi isolado⁴⁸.

Para a obtenção de micropartículas de alginato de sódio, utiliza-se do processo de reticulação, em que o polímero é submetido por meio de um método simples e de baixo custo à gelatinização iônica, conforme pode ser visto na **Figura 6**. Quando o alginato entra em contato com íons metálicos divalentes (Ca^{2+}), chamado reticulantes, a estrutura linear é modificada por meio de ligações entre o íon e a unidade gulurônica,

formando portanto uma estrutura tridimensional gelatinosa insolúvel conhecida como “egg-box”⁴⁹.



Figura 6- Esquema de formação das micropartículas de alginato via técnica de gelificação iônica.

Fonte: MACIEL, 2013⁵⁰.

O alginato é o único polissacarídeo que contém grupos carboxílicos em cada constituinte residual. Uma propriedade de extrema importância do alginato é a sua habilidade de reagir com cátions polivalentes, produzindo géis fortes ou polímeros insolúveis⁵¹. O alginato possui propriedades em formar hidrogéis, irreversíveis e estáveis ao calor quando processados com cátions divalentes⁵². Também são biocompatíveis, hidrofílicos, biodegradáveis em condições fisiológicas normais, tem um custo relativamente pequeno e baixa toxicidade⁵³.

Pfister *et al.*⁵⁴ foram os primeiros pesquisadores a avaliar a liberação em água de vários tipos de herbicidas encapsulados em micropartículas de alginato de cálcio. De acordo com os autores, quanto menor a solubilidade do herbicida mais lenta era a liberação do composto ativo.

Pereira e colaboradores³⁴ obtiveram nanopartículas poliméricas de quitosana/TPP (tripolifosfato de sódio) para a liberação controlada do herbicida paraquat. Os resultados mostraram boa eficiência de encapsulação (62%) e as nanopartículas se mantiveram estáveis por pelo menos 60 dias.

De acordo com Silva *et al.*³², o sistema de liberação controlada do herbicida paraquat encapsulado em micro e nanopartículas de alginato e quitosana se mostrou

eficiente. As nanopartículas apresentaram um diâmetro médio de 635 nm e eficiência de encapsulação de aproximadamente 74,2%.

A fim de se obter a liberação controlada para o herbicida clomazone, Silva *et al.*⁵⁵ obtiveram nanopartículas de Alginato/AOT (sódio bis(2-etil-hexil) sulfossuccinato)) e Alginato/Quitosana. Os resultados alcançados indicaram características de sistemas coloidais nanométricos e boa eficiência de associação do herbicida nas partículas. O perfil de liberação utilizando o modelo de Korsmeyer Peppas, mostrou que o clomazone é liberado das nanopartículas por um processo de transporte governado por processos cinéticos não Fickiniano. Tais resultados abrem perspectivas do uso da nanotecnologia para fins agrícola.

Grillo *et al.*⁵⁶ produziram micropartículas poliméricas de (poli-hidroxibutirato) (PHB) ou de poli(-hidroxibutirato-valerato) (PHBV) para a liberação controlada do herbicida ametrina, a fim de melhorar a ação e reduzir a sua toxicidade provocada no meio ambiente. Por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram medidos os tamanhos médios das micropartículas do PHB e PHBV que foram $5,92 \pm 0,74 \mu\text{m}$ e $5,63 \pm 0,68 \mu\text{m}$, respectivamente. O perfil de liberação do herbicida encapsulado nas micropartículas foi mais lento e mais prolongado em comparação com o perfil de liberação do ametrina puro.

Oliveira *et al.*⁴³ desenvolveram nanopartículas lipídicas sólidas (NLS) contendo herbicidas atrazina e simazina, que foram caracterizadas e avaliadas a cinética de liberação *in vitro*, atividade do herbicida e a citotoxicidade. NLS demonstraram boa estabilidade físico-química e alta eficiência de encapsulação. Os ensaios com organismos não alvos tiveram resultados positivos, e o crescimento das plantas não foi afetado. Os resultados do ensaio de fitotoxicidade indicaram que na presença de NLS reduziu consideravelmente a toxicidade dos herbicidas.

OBJETIVOS

2.1. *Objetivo geral*

- Obter compósitos de alginato de cálcio contendo herbicida tebuthiuron (Combine 500 SC);
- Avaliar a eficiência no controle de plantas bioindicadoras utilizando uma nova tecnologia.

2.2. *Objetivos específicos*

- Caracterizar estruturalmente as micropartículas de alginato via microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) e microscopia ótica (MO);
- Caracterizar as propriedades físicas das micropartículas de alginato por espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-vis);
- Propor modelos matemáticos para explicar os mecanismos de liberação do herbicida tebuthiuron nas micropartículas de alginato de cálcio;
- Verificar a eficiência das micropartículas de alginato com o herbicida tebuthiuron no controle de plantas bioindicadoras (*Cucumis sativus* – pepino, *Lactuca sativa* – alface) em pré-emergência;
- Conferir a mobilidade do herbicida ao longo do perfil do solo.

Referências bibliográficas citadas

- [1] Galembeck, F. Inovação para a sustentabilidade. *Química Nova*, v. 36, n. 10, p. 1600-1604, 2013.
- [2] Santos, L.O. Mapas de uso da terra do Município de Rio Verde Anos de 1975 e 2005. Elaborados em junho de 2006.
- [3] Grillo, R. *et al.* Nanopartículas Poliméricas como Sistemas de Liberação para Herbicidas. In: Carlos Graeff. (Org.). *Nanotecnologia Ciência e Engenharia*. 1ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, v. 1, p. 83-124, 2012.
- [4] BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria n. 518 de 25 de março de 2004. Procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. 2004.
- [5] BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. 2005.
- [6] Pedroso, I. L. P. B. *et al.* Modernização e Agronegócio: as transformações socioeconômicas recentes em Rio Verde (GO), In: *Anais do 2º Encontro dos Povos do Cerrado*, Pirapora (MG), 2004. Em CD Rom.
- [7] Oliveira, R. S. Jr. *et al.* *Biologia e Manejo de Plantas Daninhas*. Curitiba: Ompipax Editora Ltda, 348p, 2011.
- [8] Silva, A. A.; *et al.* Tópicos em manejo de plantas daninhas. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, p. 367, 2007.
- [9] Gomes, M. A. F. Movimento do herbicida tebuthiuron em dois solos representativos das áreas de recarga do aquífero Guarani. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.10, n. 2, p. 479-483, 2006.

- [10] Carvalho, L. B. Plantas Daninhas. vi, 82 p. 1º Edição. Editado pelo autor. Lages, SC, 2013.
- [11] Goody, D.C. *et al.* A field study to assess the degradation and transport of Diuron and its metabolites in a calcareous soil. *Science Total Environ.* v. 29, n. 1-3, p. 67-83, Oct. 2002.
- [12] Souza, E.L.C. *et al.* Comportamento do tebuthiuron em solo de cultivo de cana-de-açúcar utilizando lisímetro de drenagem modificado. *Planta Daninha, Viçosa-MG*, v. 26, n. 1, p. 157-163, 2008.
- [13] Siqueira, R. H. Métodos de controle de plantas invasoras em cafeeiros e seus efeitos nos atributos físicos do solo. 2013. 97 f. Dissertação (mestrado) apresentada à Universidade Federal de Lavras, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Lavras, 2013.
- [14] Rezende, E. T. P. *et al.* Estudo de sorção de herbicidas pelos argilominerais vermiculita e montmorilonita. *Química Nova*, v.34, p.21, 2011.
- [15] Grillo, R. *et al.* Poly(ϵ -caprolactone)nanocapsules as carrier systems for herbicides: Physico-chemical characterization and genotoxicity evaluation. *Journal of Hazardous Materials* v. 9, p. 231–232, 2012.
- [16] Blanco, H. G. A importância dos estudos ecológicos nos programas de controle das plantas daninhas. *Biológico*, v. 38, n. 10, p. 343-350, 1972.
- [17] Simões, P. S. Seletividade de herbicidas inibidores do fotossistema II para cultivares de cana-de-açúcar. Dissertação (mestrado) apresentada à Faculdade de Ciências Agrônômicas da Unesp – Campus de Botucatu, Botucatu, 2015.
- [18] Oliveira Jr, R.S. Mecanismo de Ação de Herbicidas. Cap. 7. *Biologia e Manejo de Plantas Daninhas* (2011).
- [19] Marchi, G. *et al.* Herbicidas: mecanismos de ação e uso. 36 p. Documentos. Embrapa Cerrados. Planaltina, 2008.
- [20] Peterson, D. E. *et al.* Herbicide mode of action. Topeka: Kansas State University, 24 p, 2001.
- [21] Franconere, R. Mercado de herbicidas na cultura da cana-de-açúcar. 2010. 54 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) - Escola de Economia de São Paulo, Fundação Getúlio Vargas, São Paulo, 2010.
- [22] Andrei, E. *Compêndio de Defensivos Agrícola (Guia Prático de Produtos Fitossanitários para Uso Agrícola)*. Organização Andrei (Org.). 9ª ed., São Paulo, p. 448, 2013.

- [23] Bernardes, M.F.F. *et al.* Biochemical and genotoxic effects of a commercial formulation of the herbicide tebuthiuron in *Oreochromis niloticus* of different sizes. *Ecotoxicology and Environmental Contamination*, v. 9, n. 1, p. 59-67, 2014.
- [24] Faria, A. T. *et al.* Atividade fisiológica da cana-de-açúcar após a aplicação de herbicidas em pré-emergência. *Revista Brasileira de Herbicidas*, v.12, n.2, p.171-178, 2013.
- [25] Koskinen, W. C. *et al.* Sorption of hexazinone, sulfometuron methyl, and tebuthiuron on acid, low base saturated sands. *Chemosphere*, Owsford, v. 32, n. 9, p. 1681-1689, 1996.
- [26] Prata, F. *et al.* Glyphosate sorption and desorption in soils with different phosphorous levels. *Scientia Agricola.*, v. 60, n. 1, p. 175-180, 2003.
- [27] Souza, A. P. *et al.* Lixiviação de glyphosate e imazapyr em solos com diferentes texturas e composição química. I. Método do bioensaio. *Planta Daninha*, Viçosa, MG, v. 18, n. 1, p. 5-16, 2000.
- [28] Rodham, D. Colloid and interface science in formulation research for crop protection products. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. v. 5, p. 280-287, 2000.
- [29] Singh, B. *et al.* Development of a new controlled pesticide delivery system based on neem leaf powder. *Journal of Hazardous Materials*. v. 177, p. 290–299, 2010.
- [30] Carnel, B. F. Avaliação de impactos ambientais e sociais do uso da nanotecnologia na agricultura: uma proposta metodológica. 2013. 232 f. Dissertação (mestrado em Biotecnologia) apresentada ao PPGBiotec, da Universidade Federal De São Carlos (UFSCar), São Carlos, 2013.
- [31] Gonzalez, J. *et al.* Essential oils nanoformulations for stored-product pest control-characterization and biological properties. *Chemosphere* v. 100, p.130–8, 2014.
- [32] Silva, M. D. *et al.* Paraquat-loaded alginate/chitosan nanoparticles: preparation, characterization and soil sorption studies, *Journal of Hazardous Materials*. v. 190, p. 366–374, 2011.
- [33] Lobo, F. A. *et al.* Fraceto Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) microspheres loaded with atrazine herbicide: screening of conditions for preparation, physico-chemical characterization, and in vitro release studies. *Polymer Bulletin*. v. 67, p. 479–495, 2011.

- [34] Pereira, A. E. S. *et al.* 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*. v. 268, p. 207–215, 2014.
- [35] Elbahri, Z. *et al.* Taverdet Optimization of an herbicide release from ethylcellulose microspheres. *Polymer Bulletin*. v. 54, p. 353–363, 2005.
- [36] Mendes, J. B. E. Desenvolvimento e avaliação de micropartículas poliméricas contendo resveratrol. Dissertação (mestrado) apresentada no Programa de Pós-graduação em Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2011.
- [37] Zimmermann, A. L. S. Desenvolvimento e avaliação de micropartículas contendo microorganismos viáveis utilizados como bioinseticida. 2001. 133 f. Tese (doutorado) apresentada à Faculdade de ciências farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
- [38] Finch, C. A. Industrial microencapsulation: polymers for microcapsule walls. In: KARSA, D. R.; STEPHENSON, R. A. (Eds). *Encapsulation and controlled release*. Cambridge, Thomas Graham House, Science Park, p. 1-12, 1993.
- [39] Jyothi, N. V. N. *et al.* Microencapsulation techniques, factors influencing encapsulation efficiency. *Journal of Microencapsulation*. v. 27, p. 187-197, 2010.
- [40] Barreto, B. N. Obtenção e caracterização de micropartículas de óleo vegetal por gelificação do sistema quitosana/tripolifosfato de sódio. 2008. 102 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) apresenta à Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Rio de Janeiro. 2008.
- [41] Suave, J. *et al.* Microencapsulação: Inovação em diferentes áreas. *Revista Saúde e Ambiente*, v. 7, n. 2, 2006.
- [42] Júnior, A. A. S. Micropartículas biodegradáveis para liberação prolongada intraocular de fármacos. 2005. 140 p. Dissertação (mestrado) apresentada à Faculdade de Ciências Farmacêuticas, UNESP. Araraquara, 2005.
- [43] Oliveira, J. L. *et al.* Solid Lipid Nanoparticles Co-loaded with Simazine and Atrazine: Preparation, Characterization, and Evaluation of Herbicidal Activity. *Jornal of Agricultural Food Chemistry*. v. 63, p. 422–432, 2015.
- [44] Pawar, S. N. *et al.* Alginate derivatization: A review of chemistry, properties and applications. *Biomaterials*. v. 3, p. 3279-3305, 2012.

- [45] Blandino, A. *et al.* Formation of Calcium Alginate Gel Capsules: Influence of Sodium Alginate and CaCl_2 Concentration on Gelation Kinetics. *Journal of bioscience and bioengineering*. v. 88, p. 686-689, 1999.
- [46] Souza, K. V. Desenvolvimento de espécies de ferro imobilizadas em matrizes poliméricas e sua utilização na remediação de resíduos industriais. 2009. 167 f. Tese (doutorado) apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, 2009.
- [47] Vasconcelos, L. A. Obtenção de compósitos de cimento de fosfato de cálcio com fibras de PLGA de alginato de sódio. 2012. 117 f. Tese (doutorado) apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UFRGS, Porto Alegre. 2012.
- [48] Drury, J. L. *et al.* The tensile properties of alginate hydrogels. *Biomaterials*, 25, 3187-3199, 2004.
- [49] Guan, H. *et al.* Encapsulated ecdysone by internal gelation of alginate microspheres for controlling its release and photostability. *Chemical Engineering Journal*, v. 168, p. 94-101, 2011.
- [50] Maciel, A. N. Influência do íon Ca^{2+} no desenvolvimento de micropartículas de alginato de sódio preparadas por gelatinização iônica. 2013. 9 f. Trabalho de Conclusão de Curso, Faculdade UnB Planaltina. Planaltina, DF, 2013.
- [51] King, A. H. Brown seaweed extracts (Alginates). *Food Hydrocolloids*. v. 2, p. 115-188, 1983.
- [52] Wang, L. *et al.* Evaluation of sodium alginate for bone marrow cell tissue engineering, *Biomaterials*, v. 24, p.3475–3481, 2003.
- [53] Lee, K. Y. *et al.* Alginate: Properties and biomedical applications. *Progress in Polymer Science*. v. 37, p. 106-126, 2012.
- [54] Pfister, G. *et al.* Release characteristics of herbicides from Ca alginate gel formulations. *Journal Controlled Release*, v. 3, p. 229-233, 1986.
- [55] Silva, M. S. *et al.* Nanopartículas de alginato como sistema de liberação para o herbicida clomazone. *Química Nova*, v.33, n.9, p. 1865-1873, 2010.
- [56] Grillo, R. *et al.* Controlled release system for ametryn using polymer microspheres: preparation, characterization and release kinetics in water. *Journal of Hazardous Materials*, v. 186, p. 1645-1651, 2011.

[57] MOURA, M. A. M.; FRANCO, D. A. S.; MATALLO, M. B. Impacto de herbicidas sobre os recursos hídricos. *Revista Tecnologia & Inovação Agropecuária*. p. 142-151, 2008.

[58] SANTOS, R. L. Avaliação da produção de alginato por *Pseudomonas mendocina*. 117 f. Dissertação (Mestrado) apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos do Centro Tecnológico. Florianópolis, SC. 2011.

Referências bibliográficas consultadas

BAKAN, J. A.; POWELL, T. C.; SZOTAK, P. S. Recent advances in microencapsulation of drugs to obtain reduced gastric irritation. In: DONBROW, M. (ed). *Microcapsules and nanoparticles in medicine and pharmacy*. **United States of America, CRC PRESS**, cap. 10, 1992.

COSTA, C. K.; MIGUEL, M. D.; FUJIWARA, G. N.; RODRIGUES, B. H.; ZANIN, S. M. W. Microcápsulas de alginato de cálcio e óleo vegetal pela técnica de gelificação iônica: um estudo de capacidade de encapsulamento e aplicação dermatológica. **Visão Acadêmica**, v. 11, p. 23-37, 2010.

CHAMBERLAIN, P.; SYMES, K. C. Polymeric formulations of pest control agentes. In: KARSA, D. R.; STEPHENSON, R. A. (ed). *Encapsulation and controlled release*. **Royal Society Chemistry**, p. 131-140, 1993.

GARRIDO, J.; CAGIBE, F.; FRANCO, M. M.; BORGES, F.; GARRIDO, E. M. Microencapsulation of herbicide MCPA with native β -cyclodextrin and its methyl and hydroxypropyl derivatives: An experimental and theoretical investigation. **Journal of Molecular Structure**. v. 1061, p. 7681, 2014.

GRANT, G. T.; MORRIS, E. R.; REES, D. A.; SMITH, P. J. C.; THOM, D. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg-box model. **FEBS LETT**. v. 32, p. 195-200, 1973.

GRILLO, R. Desenvolvimento de sistemas de liberação modificada para herbicidas triazínicos utilizando nanocápsulas poliméricas. 101 f. **Dissertação (Mestrado em Biologia Funcional e Molecular) apresentada a Universidade Estadual de Campinas**, Campinas, 2011.

HA, J.C.; LEE, Y.M.; KIM, S.Y.; (2000). Poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) (pluronic)/poly(epsilon-caprolactone) (PCL) amphiphilic block copolymeric nanospheres – I. Preparation and characterization. **Journal Control Release**. v. 62, p. 381-392, 2000.

KRUSE, N. D.; VIDAL, R. A.; BAUMAN, T. T.; TREZZI, M. M. **Sinergismo potencial entre herbicidas inibidores do fotossistema II e da síntese de carotenoides**. Ciência Rural, Santa Maria, v.31, n.4, p.569-575, 2001.

MAIA, J. L. Desenvolvimento de microcápsulas contendo as antocianinas presentes no corante do extrato do jambo por polimerização interfacial. 67 f. **Dissertação (mestrado) apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte**, Natal, 2013.

MARUYAMA, C. R.; GUILGER, M.; PASCOLIL, M., BILESHY-JOSÉ, N.; ABHILASH, P. C.; FRACETO, L. F.; LIMAL, R. Nanoparticles Based on Chitosan as Carriers for the Combined Herbicides Imazapic and Imazapyr. **Scientific reports**. p. 1-15, 2016.

PASQUALIM, P.; CULTI, T. A.; KAMINSKI, G. A. T.; FIN, M. T.; SASSO, D. G. B.; SANT'ANNA, L.S.; ALENCAR, M.S.M.; FERREIRA, A.P. Patenteamento em Nanotecnologia no Brasil: Desenvolvimento, Potencialidades e Reflexões para o Meio Ambiente e a Saúde Humana. **Química Nova**, v.36, n.10 p.348-353, 2013.

SILVA, E. C. Micro Partículas: preparação e caracterização do encapsulamento de rifampicina. 2008. 60 f. **Dissertação (mestrado) apresentada à Universidade de Mogi das Cruzes, Programa de Pós-graduação em Biotecnologia**. Mogi das Cruzes, 2008.

SILVA, C.; RIBEIRO, A.; FERREIRA, D.; VEIGA, F. Administração oral de peptídeos e proteínas: II. Aplicação de métodos de microencapsulação. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 39, n. 1, 2003.

SOUZA, R. J. Tolerância de variedades de cana-de-açúcar a herbicidas aplicados em pós-emergência e efeitos residuais sobre variedades de girassol. 60 f. **Dissertação (mestrado) apresentada à Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias**, São Paulo, 2008.

SHAHIDI, F.; HAN, X. Q. Encapsulation of food ingredients. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 33, p. 501-547, 1993.

RIBEIRO, M. C. E.; CHAVES, K. S., GEBARA, C., INFANTE, F. N. S., GROSSO, C. R. F., GIGANTE, M. L. Effect of microencapsulation of Lactobacillus acidophilus LA-

5 on physicochemical, sensory and microbiological characteristics of stirred probiotic yoghurt. **Food Research International**, v. 66, p. 424–431, 2014.

VIDAL, R.A.; FLECK, N.G. **Herbicidas: mecanismos de ação e resistência de plantas**. Porto Alegre:Palotti, 1997. 165p.

XING, Ke; ZHU, X.; PENG, X.; Qin, S. **Chitosan antimicrobial and eliciting properties for pest control in agriculture: a review**, *Agronomy for Sustainable Development*, v. 35, n. 2, p. 569–588, 2015.

CAPÍTULO I

RESUMO

FARIA, Daniela, M. Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde – GO, agosto de 2016 **Estudo da liberação controlada do herbicida tebuthiuron utilizando micropartículas de alginato.**

(Normas de acordo com Materials Research - Ibero-american Journal of Materials)

O desenvolvimento de sistemas para liberação controlada de herbicidas tem recebido crescente interesse na área agrícola. O herbicida tebuthiuron (TBH) é o mais utilizado para controle de plantas daninhas em culturas de cana-de-açúcar e de algodão. O TBH e alguns dos seus metabólitos são detectados em águas subterrâneas por meio do processo de lixiviação, evidenciando a contaminação; desta maneira, surge a necessidade de um processo eficiente para reduzir os resíduos de pesticidas. O desenvolvimento de sistema de liberação controlada surge como uma alternativa. O presente trabalho teve como objetivo estudar e avaliar o desenvolvimento de micropartículas de alginato como sistema de entrega para o herbicida TBH. As micropartículas de alginato foram preparadas por gelificação ionotrópica em uma solução de CaCl_2 . O tamanho das partículas e a análise morfológica das micropartículas foram determinados por microscopia ótica (MO) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A eficiência de encapsulação e o estudo da liberação do TBH foram realizados por espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-vis). Os resultados mostraram que as micropartículas poliméricas contendo TBH demonstraram resultados eficazes no processo de liberação controlada.

PALAVRAS-CHAVE: Polímero biodegradável. Controle de plantas daninhas. Microencapsulação. Defensivos agrícolas.

1.1. Introdução

Os agroquímicos se tornaram uma classe de produtos altamente persistentes em sistemas hídricos e subterrâneos em todo o mundo, devido à sua ampla aplicação na agricultura e em áreas urbanas¹. Atualmente, há grande preocupação com a preservação ambiental e a contaminação da água, provocada pela atividade humana². Várias tecnologias têm sido propostas, a fim de minimizar a propagação de agroquímicos no meio ambiente, entre as quais podendo citar os sistemas nanoparticulados³ e microparticulados⁴.

O TBH é um dos herbicidas mais utilizados na cultura de cana-de-açúcar no Brasil, principalmente nos estados de São Paulo⁵ e Goiás para controle de plantas daninhas. TBH é um herbicida pertencente ao grupo ureia substituída com o nome químico N- [5-(1,1-dimetiletil) -1,3,4-thiadiazol-2-il] dimetilureia -NN' e estrutura química apresentada na **Figura 1**. Este herbicida pertence ao grupo de ureias substituídas sendo aplicado em pré-emergência na cultura de cana-de-açúcar. Uma de suas principais características é a sua longa persistência no solo e a sua elevada solubilidade em água 2,500 mg L⁻¹ a 20°C. Alguns dos seus metabólitos foram detectados nas águas superficiais na cidade de Ribeirão Preto, São Paulo, evidenciando a contaminação e a necessidade de um processo eficiente para remover resíduos de pesticidas no meio ambiente⁶.

O sistema de liberação controlada também tem sido amplamente aplicado nas indústrias alimentícia e farmacêutica para a liberação de substâncias bioativas, tais como nutrientes, fármacos e aromas^{4,7}.

As micropartículas poliméricas veem sendo consideradas como alternativa potencial para o desenvolvimento de um sistema de liberação controlada na área agrícola. Silva *et al*¹ estudaram o encapsulamento de herbicidas utilizando os polímeros biodegradáveis alginato e quitosana. Os resultados desta pesquisa mostraram novas perspectivas para a utilização de membranas de biopolímeros (em particular alginato e quitosana / alginato) para a sanar áreas contaminadas com pesticidas³.

De acordo com Mignon *et al*⁸, o alginato é um copolímero linear constituído por resíduos de ácido manurônico e ácido gulurônico, distribuídos em variadas proporções e combinações ao longo da cadeia, sendo comercialmente disponíveis como o alginato de sódio (Na-Alg). Curiosamente, quando o NaAlg combinado com íon

divalente, tais como o cálcio (originado a partir de sais como cloreto de cálcio, CaCl_2), uma rede fisicamente reticulada é formada, se tornando insolúvel em água. A **Figura 2** apresenta as estruturas químicas de Na-Alg e Ca-Alg.

O alginato de sódio é denominado um polímero natural, não tóxico, biodegradável, biocompatível e sensível ao pH⁹. O alginato de sódio se destaca como carreador de proteínas e células vivas, por causa da boa biocompatibilidade, gelificação em condições suaves e uma matriz relativamente inerte. Dessa maneira, o objetivo deste trabalho é preparar e caracterizar um novo sistema de entrega para o herbicida TBH utilizando micropartículas poliméricas de alginato.

1.2. Experimental

1.2.1 Materiais

O biopolímero alginato de sódio foi adquirido a partir da Sigma -Aldrich com peso molecular de 100.000 g/mol, viscosidade 15-20 cP, 61% de ácido manurônico ácido e 39% de ácido gulurônico. Para obter as micropartículas de alginato também foram utilizados cloreto de cálcio, CaCl_2 (Sigma - Aldrich), cloreto de sódio, NaCl (Sigma - Aldrich) e água deionizada (sistema Milli-Q (Millipore)).

No presente trabalho, o herbicida produto comercial (Combine®), cuja formulação tem 500 gL^{-1} do princípio ativo do herbicida, foi utilizado para a encapsulação em micropartículas de alginato. Todos os outros materiais utilizados foram pelo menos de grau analítico e usados sem purificação anterior.

1.2.2 Preparação de micropartículas de alginato encapsuladas com TBH

O aparato utilizado neste trabalho foi construído baseado no esquema apresentado por Dias *et al*¹⁰ e Shi *et al*¹¹, utilizando uma seringa de vidro de 20 ml e uma agulha, como mostra na **Figura 3**.

Foram preparadas soluções de alginato de sódio (1, 2 e 3% m/v) e concentrações de 0,1, 0,3 e 0,5 molL^{-1} de CaCl_2 . Subsequentemente, a solução de alginato de sódio foi gotejada na solução de CaCl_2 , resultando num total de 100 micropartículas para cada concentração utilizada. Em seguida, as micropartículas foram filtradas, sem papel de filtro, usando um funil de Buchner (**Figura 4**) e lavadas com água destilada.

As micropartículas obtidas foram divididas em duas porções, a primeira foi armazenada em água deionizada e a outra foi secada em estufa à temperatura ambiente durante 24 h. O número de micropartículas foi obtido através da contagem do número de gotas de solução de alginato depositado na solução de CaCl_2 . Cada gota da solução de alginato gotejada na solução de CaCl_2 atua como um reator de um único produto originário de micropartícula.

A fim de melhorar a textura e a esfericidade das micropartículas de alginato, utilizou-se do melhor resultado dos testes iniciais. Assim, novas micropartículas de alginato foram obtidas para $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$. O cloreto de sódio foi utilizado para dar carga ao polímero. As micropartículas foram armazenadas em água deionizada e passaram por um processo de troca de água durante três dias. Esse procedimento foi adotado a fim de retirar a maior quantidade possível de NaCl das micropartículas de alginato de cálcio, porém na presença de TBH não foi aplicado este tratamento.

Para o encapsulamento de TBH nas micropartículas de alginato, quantidades desejadas de Combine® (4 gL^{-1} , 6 gL^{-1} e 8 gL^{-1}) foram preparadas em 3% (m/v) de solução de alginato. As micropartículas foram obtidas por gotejamento na solução de $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de CaCl_2 e isoladas como descrito anteriormente. A eficiência de encapsulação de TBH foi medida pela quantidade de herbicida restante no sobrenadante.

1.2.3. Caracterização das micropartículas de alginato de cálcio

As micropartículas secas de alginato de cálcio foram fotografadas usando um *scanner* (MFP HP Deskjet Ink Advantage 1516). Este procedimento foi adotado visando diminuir a distorção da imagem conforme citado por Mendoza-Muñoz *et al*¹². Posteriormente, as micropartículas secas foram analisadas por microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A metodologia utilizada para preparar as amostras para OM e SEM compreende metodologias clássicas na área de Ciência dos Materiais. Para a análise via MEV as micropartículas foram fixadas em um *stub* e recobertas/metalizadas com Au.

O diâmetro médio das micropartículas de alginato de sódio secas foi mensurado por análise de imagem digital e as curvas de distribuição de polidispersão foram obtidas utilizando o *software ImageJ*.

1.2.4. Ensaios de liberação do TBH

Antes de encapsular o herbicida TBH nas micropartículas de alginato verificou-se por meio da espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-vis) a absorvância do herbicida comercial (Combine®) quando comparado com o princípio ativo. O mesmo procedimento foi adotado para o herbicida comercial e o alginato. Para isso, foi utilizado um espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 750 na faixa de 200-800 nm. A determinação da concentração de TBH para calcular a eficiência de encapsulação e os ensaios de liberação foram executadas por monitoramento da absorvância de TBH em 253 nm.

Para o ensaio de liberação controlada, 40 mg de micropartículas de alginato contendo o herbicida TBH foram colocadas em 20 ml de água deionizada em um Erlenmeyer e deixadas em repouso em temperatura ambiente. O pH inicial foi 5,5 e não se alterou significativamente durante o decorrer do ensaio experimental. Alíquotas de 2 ml foram retiradas da solução previamente homogeneizada em diferentes intervalos de tempo: 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120 min e depois da primeira hora da remoção foram realizadas uma vez a cada hora. Após cada remoção, o mesmo volume foi substituído por água deionizada.

Todos os ensaios de liberação foram realizados em condições de diluição. A eficiência de encapsulamento (%) foi avaliada pela diferença da quantidade de herbicida inicialmente presente na solução de alginato + TBH e a quantidade restante de TBH no sobrenadante após a remoção das micropartículas formadas.

1.2.5. Modelos matemáticos

Para entender os mecanismos de liberação controlada do herbicida TBH foram utilizados modelos matemáticos. Para analisar o comportamento de liberação controlada do herbicida TBH a partir das micropartículas de alginato os modelos de Korsmeyer-Peppas, Higuchi, Baker -Lonsdale, Weibull e Hopfenberg foram utilizados. Logo abaixo, segue uma breve descrição de cada modelo matemático implantado neste estudo:

- Modelo Korsmeyer-Peppas: O modelo de Korsmeyer-Peppas¹³ é descrito por:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = K t^n \quad (1)$$

Em que, M_t/M_∞ é a proporção do composto liberado em um determinado tempo t , k é a constante cinética e n é o expoente que distingue o tipo de mecanismo de liberação.

Korsmeyer-Peppas propôs que valores de $n \leq 0,43$ são indicativos de mecanismos de liberação que seguem a Lei de Fick. A Lei de Fick foi desenvolvida por Adolf Fick no século XIX e descreve que o fluxo por difusão do soluto é proporcional ao gradiente de concentração.

O fluxo difusivo é descrito pela primeira Lei de Fick como transporte de fluidos (contaminantes – líquidos ou gasosos) de uma região de alta concentração para regiões de baixa concentração química. A primeira Lei de Fick é uma equação que descreve a relação do fluxo de um fluido sob condições permanentes. A difusão é um processo dependente do tempo, isto é, em um sentido macroscópico, a quantidade de uma substância que é transportada no interior de outra substância é uma função do tempo. Logo, torna-se necessário saber o quão rápido ocorre a difusão²⁶. A primeira lei de uma forma matemática moderna pode ser descrita como:

$$N_i = -D \nabla c_i \quad (2)$$

Em que, para as espécies i , N_i é o fluxo molar ($\text{mol.m}^2.\text{s}^{-1}$), D_i é o coeficiente de difusão ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$), e C_i é a concentração (mol.m^{-3}).

A segunda Lei de Fick, corresponde à equação diferencial parcial que descreve a taxa com que os átomos são redistribuídos em um material, por difusão. A difusão é dependente do tempo, ou seja, não se considera o fluxo em condições permanentes como na primeira Lei. Para avaliar a quantidade da substância que é transportada pelo processo difusivo é necessário conhecer a concentração com que ela ocorre²⁶. A segunda lei de Fick pode ser representada como:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i \quad (3)$$

Neste caso, pode-se supor que D_i é uma constante, sendo relevante para solução diluída. Embora $n > 0,85$ (equação 1) supõe-se que o mecanismo são reguladas

por processos de relaxação da matriz polimérica, definidos como transporte do tipo Caso II. Os valores intermédios $0,43 \leq n \leq 0,85$ sugerem comportamento anômalo com liberação não-Fickiana (combinação de difusão e relaxamento da matriz polimérica)²⁵.

- Modelo Higuchi: O modelo de Higuchi pode ser utilizado para descrever a liberação a partir de sistemas matriciais homogêneos esféricos, sistemas matriciais granulosos planos e sistemas matriciais granulosos esféricos. O modelo de Higuchi pode ser descrito por:

$$f_t = (K_h)(t)^{1/2} \quad (4)$$

Sendo K_h a constante de liberação de Higuchi, tratada por vezes de modo diferente por diferentes autores e teorias¹⁴.

- Modelo de Baker -Lonsdale: Este modelo foi desenvolvido por Baker e Lonsdale (1974) a partir do modelo de Higuchi e descreve a liberação de um fármaco a partir de matrizes esféricas¹⁵. A equação 5 tem sido utilizada para a linearização dos dados de liberação a partir de várias formulações de microcápsulas ou microesferas.

$$\frac{3}{2} \left[1 - \left(1 - \frac{M_t}{M_\infty} \right)^{2/3} \right] \frac{M_t}{M_\infty} = K_t \quad (5)$$

Em que:

M_t é a quantidade de liberação do bioativo no momento t ;

M_∞ é a quantidade de bioativo liberado a um tempo infinito;

K é a constante de liberação.

-Modelo Weibull: Este modelo tem sido utilizado para diferentes processos de dissolução e pode ser descrito pela equação 6. O Modelo Weibull também tem duas constantes, a (fator tempo) e b (relacionada com a forma da curva de liberação). A constante b pode ser correlacionada com o expoente n do modelo de Korsmeyer-Peppas.

$$M = M_0 \left[1 - e^{-\frac{(t-T)^b}{a}} \right] \quad (6)$$

Nesta equação, M é a quantidade de droga dissolvida em função do tempo t , M_0 é a quantidade total da droga a ser liberada e T representa o tempo de latência até que o processo de dissolução ocorra.

- Modelo Hopfenberg: A liberação de fármacos de sistemas com diversas geometrias em cuja superfície ocorre erosão foi objeto de estudo por Hopfenberg (1976), que propôs a seguinte equação para matrizes planas, esféricas e cilíndricas apresentando erosão heterogênea. O modelo Hopfenberg pode ser descrito pela equação 7.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - [1 - k_0 t / C_L a]^n \quad (7)$$

De acordo com SUVAKANTA *et al.*¹⁵, K_0 é a constante de velocidade da ordem zero que descreve o processo de degradação do polímero (superfície de erosão), C_L é a carga do biotivo inicial em todo o sistema, a é o raio inicial para esferas e cilindros e metade da espessura para sistemas planos e n é um expoente que varia de acordo com a geometria.

1.3. Resultados e discussão

A **Figura 5** mostra as imagens de MO das micropartículas de alginato de cálcio para as concentrações de 2 e 3% (m/v) de alginato de sódio. É importante mencionar que a concentração de 1% (m/v) de alginato de sódio não conduziu à obtenção de micropartículas. Como pode ser observado por meio da microscopia ótica os melhores resultados foram obtidos com 3% de alginato utilizando $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de CaCl_2 , uma vez que, não houve formação de cauda. Os resultados obtidos para este trabalho corroboram com os estudos realizados por Strand *et al.*¹⁶ e Burey *et al.*¹⁷. De acordo com os autores, as melhores microesferas são obtidas com maior concentração de alginato de sódio^{13,17}.

A **Figura 6** apresenta imagens de MO das micropartículas de alginato de cálcio com cloreto sódio (NaCl). De acordo Mcconaughey *et al.*¹⁸ e Strand *et al.*¹⁹ a presença de NaCl promove aumento significativo da força iônica, levando a redução de valores do potencial zeta. Em sequência, verificou-se a influência do NaCl sobre as micropartículas de alginato utilizando 3% (m/v) de alginato e $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de CaCl_2 . Verificou-se que a adição de NaCl promoveu a formação de micropartículas com distribuições regulares e tamanhos apropriados. Além disso, observou-se que na presença de NaCl houve um

aumento no diâmetro das micropartículas. Provavelmente, a esfericidade da gota é causada por um aumento da tensão interfacial.

As curvas de polidispersão das micropartículas de alginato secas (3% m/v de alginato), com e sem NaCl (0,1% m/v), utilizando $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de CaCl_2 , podem ser verificadas na **Figura 7**. Como pode ser observado, as micropartículas de alginato com NaCl apresentou uma curva de polidispersão estreita quando em comparação com micropartículas de alginato sem NaCl. O valor médio do raio das micropartículas de alginato com NaCl é 4,75% mais elevado do que as micropartículas de alginato sem NaCl.

Por outro lado, a circunferência média das micropartículas de alginato com NaCl mostrou que os resultados foram cerca de 8% melhores quando comparado com as micropartículas de alginato sem NaCl. Assim, a adição de NaCl parece ser um fator crítico na produção das micropartículas de alginato de cálcio.

As micrografias das micropartículas de alginato de cálcio nas concentrações de alginato de sódio 2 e 3% (m/V) em diferentes concentrações de CaCl_2 são apresentadas na **Figura 8**. As micrografias das micropartículas de alginato de cálcio para 3% (m/v) + $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de CaCl_2 + NaCl são mostradas na **Figura 9**.

A eficiência de encapsulação foi avaliada por espectroscopia de UV-Vis para monitorar a banda de absorção do herbicida TBH em solução aquosa. Os espectros eletrônicos da solução do tebuthiuron padrão analítico e o herbicida comercial Combine® (500 gL^{-1} de TBH) sobrepõem e exibem uma única banda com máximo de absorvância de 253 nm (**Figura 10 (a)**). Esta banda pode ser atribuída a uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ em compostos orgânicos com ligações duplas conjugadas²¹ e foi usada para monitorar a concentração de TBH em soluções de Combine®. Foi obtida a curva de calibração no intervalo de concentração de $0,0008\text{-}0,02 \text{ gL}^{-1}$, que foi descrita pela equação $y = 52,367 + 0,0016x$ e com um $R^2 = 0,9995$. Como pode ser observado na **Figura 10 (b)** a concentração remanescente do alginato na solução em contato com as micropartículas, não influencia no espectro eletrônico na extensão considerada para análise de TBH e Combine®.

A **Figura 11** apresenta as imagens obtidas via MO das micropartículas de alginato preparadas na presença de NaCl para diferentes concentrações de herbicida (4, 6 e 8 gL^{-1}). A **Figura 12** apresenta as curvas de polidispersão das micropartículas de alginato secas preparadas com NaCl em diferentes concentrações de herbicida. A análise das curvas de polidispersão para as diferentes concentrações de herbicida

mostrou a influência da concentração nas micropartículas. As circunferências médias das micropartículas de alginato secas + herbicida + NaCl foram: 0,8299 para 4 gL⁻¹, 0,8395 para 6 gL⁻¹ e 0,8137 para 8 gL⁻¹.

A **Figura 13** apresenta as micrografias obtidas via MEV das micropartículas de alginato de cálcio com herbicida. Pode-se notar que as micropartículas são esféricas com superfícies porosas. De acordo com AGRAWAL *et al.*²⁰ superfícies esféricas porosas são características típicas de micropartículas que contém alginato de sódio. De acordo com LACERDA *et al.*⁹ micropartículas de alginato preparadas pelo método de gelificação iônica apresenta um raio médio de 550-650 µm. Neste estudo, o raio médio das micropartículas de alginato secas com NaCl em diferentes concentrações de TBH foram: 504 µm para 4 gL⁻¹, 561 µm para 6 gL⁻¹ e 599 µm para 8 gL⁻¹. Os resultados das análises EDX, no ponto Z1 e Z2 para as micropartículas de alginato na **Figura 13** mostram a presença de C, O, Na, Cl e Ca.

A **Figura 14** apresenta a curva de calibração da solução do herbicida TBH. A eficiência de encapsulamento (%) foi avaliada pela diferença da quantidade de herbicida inicialmente presente na solução de alginato + TBH e a quantidade final de TBH no sobrenadante após a remoção das micropartículas. A concentração de TBH foi determinada via UV-vis. Os percentuais de encapsulamento foram: 92% para 4 gL⁻¹, 89% para 6 gL⁻¹ e de 86% para 8 gL⁻¹.

A **Figura 15 (a)** apresenta os resultados dos ensaios de liberação, comparando os perfis cinéticos do herbicida TBH encapsulado nas micropartículas de alginato de cálcio à temperatura ambiente em diferentes concentrações de herbicida. A análise das curvas de cinética de liberação indicou que o herbicida Combine® foi liberado muito mais rápido na concentração de 4 gL⁻¹ (50% de liberação durante os primeiros 140 min). Assim, a diferença observada entre os perfis de liberação do herbicida encapsulado pode ser explicado pelas características estruturais das micropartículas⁷.

Conforme relatado por GRILLO *et al.*⁷ as curvas de liberação controlada do herbicida foram analisadas para obter informações sobre os possíveis mecanismos que regem no processo de liberação. Nesse trabalho verificou-se que as micropartículas de alginato apresentaram uma liberação de perfil lenta e sustentável.

Os resultados das análises das micropartículas de alginato de cálcio contendo Combine®, foram comparados por diferentes modelos matemáticos. Os critérios utilizados para determinar o melhor modelo, foram baseados no coeficiente de linearidade (R²). Para definir o melhor modelo foi necessário analisar cada resultado da

dissolução da amostra usando várias equações matemáticas e regressão linear. O modelo matemático que apresentarem maior valor de "R²" seria o mais adequado para cada amostra.

Os resultados mostraram que apenas a concentração de 4 gL⁻¹ de herbicida foi ajustada para o modelo Korsmeyer-Peppas. A taxa em função do tempo (tⁿ⁻¹), a constante de liberação K = 0,41 min⁻¹, coeficiente de correlação R² = 0,9697 e expoente de difusão n = 0.4940, foram encontrados para a concentração de herbicida 4 gL⁻¹, ver na **Figura 15 (b)**. De acordo com Carbinatto *et al.*²², a correlação entre os valores de expoente de liberação (n) para equações de Korsmeyer-Peppas e mecanismos de liberação do fármaco, dependem da geometria e a forma esférica das partículas 0,43 <n <0,85. A liberação das micropartículas de alginato com TBH é seguida por um comportamento anômalo com liberação não Fickiana, em que a liberação envolve compartimentos mistos entre difusão e relaxação das cadeias poliméricas. Como relatado por Cahyaningrum; Herdyastuti e Qomariah²³ os valores de n indicaram que o mecanismo de liberação se deve à combinação de mecanismo de erosão e difusão.

Para a concentração de herbicida 6 gL⁻¹, o melhor resultado foi obtido usando modelo de Higuchi. O modelo de Higuchi sugere que a liberação de agroquímicos seja efetuada por difusão. Um gráfico é traçado entre a raiz quadrada do tempo no eixo x e a proporção cumulativa de liberação de fármaco no eixo Y, que resulta em uma linha reta. O coeficiente de correlação (R² > 0,99) indica que a liberação do princípio ativo é seguida pela equação de Higuchi. Os dados obtidos foram representados no gráfico como liberação percentual cumulativa de herbicida *versus* a raiz quadrada do tempo, como pode ser observado na **Figura 15 (c)**.

Todos os modelos citados anteriormente não foram suficientes para descrever o comportamento da concentração 8 gL⁻¹ de herbicida. No entanto, o mecanismo de liberação pode ser descrita pela equação $M_t/M_{\infty} = (2/3) \times t^{0.2}$ para os primeiros 20% de herbicida liberado, como pode ser visto na **Figura 15 (d)**. O coeficiente de correlação apresenta um valor de 0,96.

1.4. Conclusão

Neste presente trabalho, estudou-se um sistema para liberação controlada para o herbicida TBH utilizando micropartículas de alginato. As conclusões deste estudo são:

- As micropartículas poliméricas contendo TBH foram obtidas com sucesso por meio de um simples método. Com base nos testes realizados, observou-se que o método por gotejamento é adequado para a formação de micropartículas de alginato;
- A microscopia ótica e MEV demonstraram a forte influência de cloreto de sódio sobre a morfologia das micropartículas de alginato;
- A adição de NaCl promoveu aumento no diâmetro das micropartículas confirmando a formação de micropartículas regulares e com distribuição apropriada de tamanhos;
- A modelagem matemática Korsmeyer-Peppas revelou comportamento anômalo com liberação não Fickiano (combinação de difusão e relaxação da cadeias poliméricas) para a concentração de 4 gL^{-1} de TBH;
- A equação Higuchi foi usada para descrever o mecanismo de liberação para a concentração de 6 gL^{-1} de herbicida;
- A grande eficiência de encapsulação do herbicida TBH nas micropartículas de alginato apresentou grandes potenciais para o processo de liberação controlada em aplicações agrícolas;
- Estes resultados demonstram que as estruturas das propriedades cinéticas das micropartículas de alginato são adequadas como um sistema transportador para liberação controlada de herbicidas e podem ser eficazes para o controle de plantas daninhas;
- A liberação do herbicida Combine® ocorreu mais rápido na concentração de 4 gL^{-1} .

1.5. Referências bibliográficas

- [1] Silva, M. S. *et. al.* Paraquat-loaded alginate/chitosan nanoparticles: Preparation, characterization and soil sorption studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 190, p. 366-374, 2011.
- [2] Moraes, M. A. *et. al.* Chitosan and alginate biopolymer membranes for remediation of contaminated water with herbicides. *Journal of Environmental Management*, v. 131, p. 222–227, 2013.
- [3] Raineesh Sharma *et. al.* Designing slow water-releasing alginate nanoreservoirs for sustained irrigation in scanty rainfall areas. *Carbohydr Polym.* v. 15; p. 102:513-20, 2014.
- [4] El Bahri, Z. Taverdet, J.-L. Elaboration and characterisation of microparticles loaded by pesticide model. *Powder Technology*, 172, p. 30-40, 2007.
- [5] Souza, E. L. C. *et. al.* Comportamento do Tebuthiuron em solo de cultivo de cana-de-açúcar utilizando lisímetro de drenagem modificado. *Planta Daninha*, v. 26, p. 157-163, 2008.
- [6] United States Environmental Protection Agency. Reregistration eligibility decision 424 (RED): Tebuthiuron. (List A; Case 0054). <https://ntrl.ntis.gov/NTRL/dashboard/searchResults/titleDetail/PB94187259.xhtml>.
Cited in: Thornton, C. and Elledge, A. Tebuthiuron Movement via Leaching and Runoff from Grazed Vertisol and Alfisol Soils in the Brigalow Belt Bioregion of Central Queensland, Australia. *J. Agric. Food Chem.*, Just Accepted Manuscript • DOI: 10.1021/acs.jafc.5b05393 • Publication Date (Web): 16 Feb 2016.
- [7] Silva, M. R. A., Trovó, A. G., Nogueira, R. F. P. Degradation of the herbicide tebuthiuron using solar photo-Fenton process and ferric citrate complex at circumneutral pH. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 191, p. 187-192, 2007.
- [8] Grillo, R. *et. al.* Controlled release system for ametryn using polymer microspheres: preparation, characterization and release kinetics in water. *Journal of Hazardous Materials*, v. 186, p. 1645-1651, 2011.
- [9] El Bahri, Z., Taverdet, J. L. Elaboration and characterization of microparticles by pesticide model. *Powder Technol.* V. 172, p. 30-40, 2007.

- [10] Mignon, A. *et al.* Alginate biopolymers: Counteracting the impact of superabsorbent polymers on mortar strength. *Construction and Building Materials*, v. 110, p. 169–174, 2016.
- [11] Lacerda, L. *et al.* Development and evaluation of pH-sensitive sodium alginate/chitosan microparticles containing the antituberculosis drug rifampicin. *Material Science & Engineering C*, v. 39, p. 161-167, 2014.
- [12] Dias, F. S. *et al.* Um sistema simples para preparação de microesferas de quitosana. *Quim. Nova*, 31 (1), 160-163, 2008.
- [13] Shi, L. E. *et al.* Chitosan nanoparticles as drug delivery carries for biomedical engineering. *J Chem Soc Pak* v.33 p.929-934, 2011.
- [14] Mendoza-muñoz, N *et al.* Preparación y evaluación in vitro de nanopartículas poliméricas biodegradables como agente contraste para ultrasonido. *Tip. Revista Especializada em Ciências Químico-Biológicas*, vol. 10, n. 1, p. 14-20, 2007.
- [15] Silva, M. S. *et al.* Nanopartículas de alginato como sistema de liberação para o herbicida clomazone. *Quím. Nova*, v.33, n.9, p. 1865-1873, 2010.
- [16] Bbadwan, A. A. *et al.* sustained release drug delivery system using calcium alginate beads. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, New York, 11, p. 239-256, 1985.
- [17] Burey, P. *et al.* Hydrocolloid Gel Particles: Formation, Characterization, and Application. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 48, 361-377, 2008.
- [18] McConaughy, S. D. *et al.* Structural characterization and solution properties of a galacturonate polysaccharide derived from aloe vera capable of in situ gelation. *Biomacromolecules*, v.9, p.472–480, 2008.
- [19] Strand, K. A. *et al.* Dynamic and static light scattering on aqueous solutions of sodium alginate. *Macromolecules*, v.15, p. 570–579, 1982.
- [20] Agrawal, Y. S. *et al.* Solid-state characterization of rifampicin samples and its biopharmaceutic relevance. *Eur. J. Pharm. Sci.*, 22, p. 127–144, 2004.
- [21] Markus, A. and Katharina. L. Polyreactions in miniemulsions. *Prog. Polym. Sci.*, 27, p. 689-757, 2002.
- [22] Suvakanta, D. *et al.* Kinetic modeling on drug release from controlled drug delivery systems. *Acta Poloniac Pharmaceutica – Drug Research*, 67, p. 217-223, 2010.
- [23] Carbinatto, F. M. *et al.* Insights into the swelling process and drug release mechanisms from cross-linked pectin/high amylose starch matrices. *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 9,p. 27-34, 2014.

- [24] Cahyaningrum, S. E. *et al.* Synthesis and characterization of chitosan-alginate for controlled release of isoniazid drug. *Indones. J. Chem.*, 15(1), p. 16-21, 2015.
- [25] SILVA, M. S.; CONCENZA, D.S.; MELO, N.F.S.; GRILLO, R.; ROSA, A.H.; FRACETO, L.F. Nanopartículas de alginato como sistema de liberação para o herbicida clomazone. **Química Nova**. vol. 33, n. 9, p. 1868-1873, 2010.
- [26] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Ciência e Engenharia dos Materiais – Uma Introdução*. Editora: LTC. 8ª Edição, 2012. 844 p.

Lista de Figuras

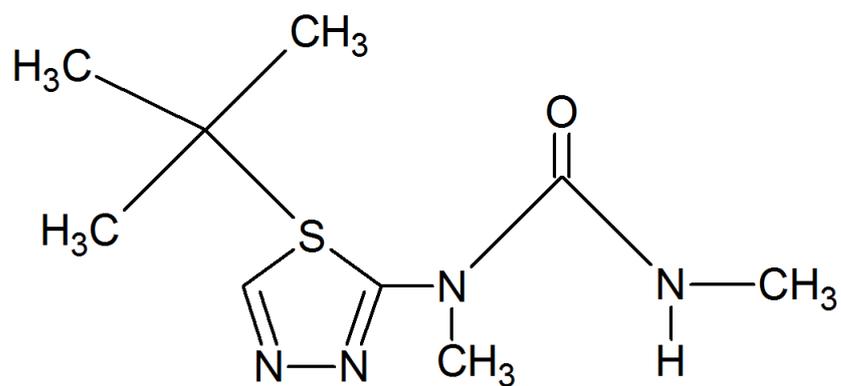


Figura 1. Estrutura molecular do herbicida THB.

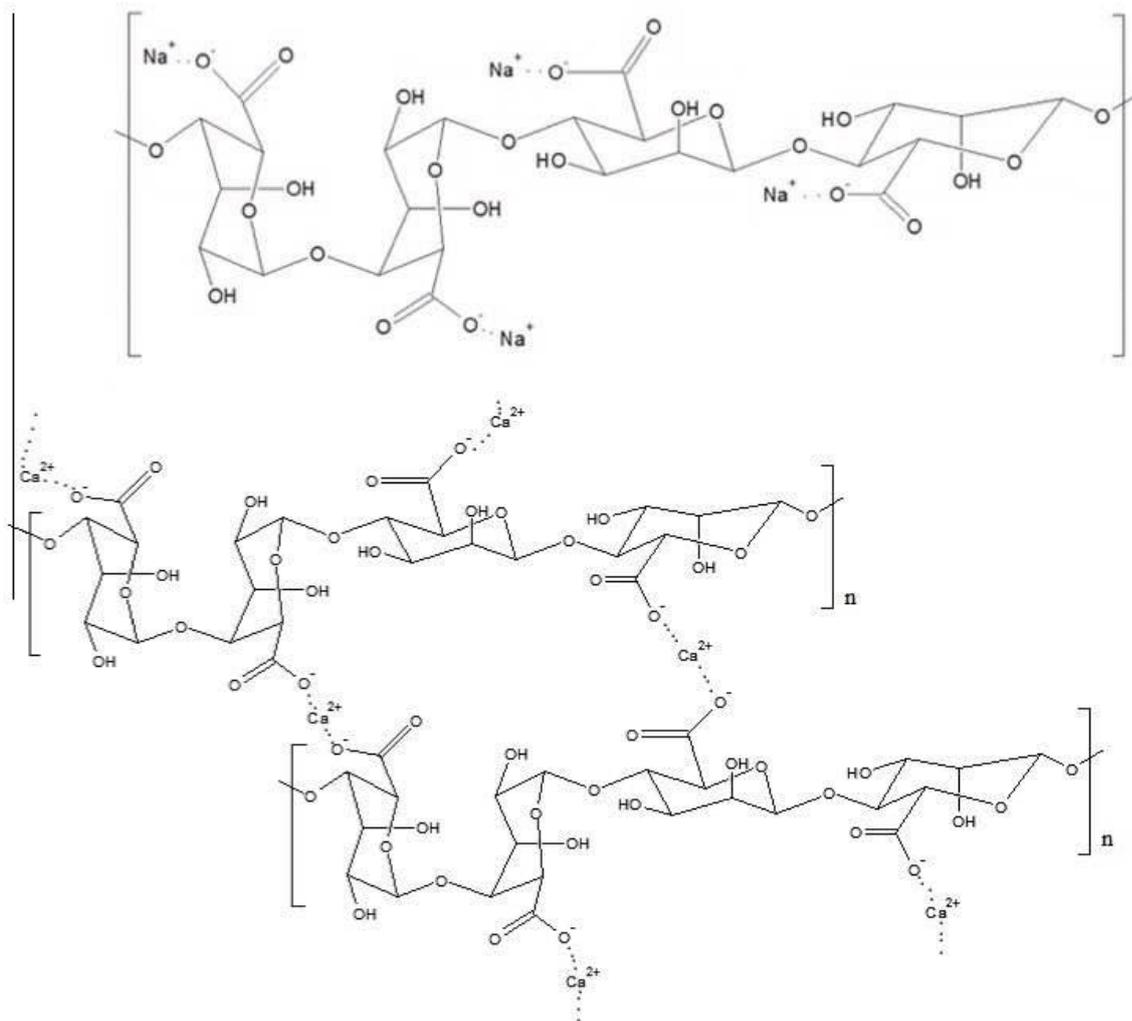


Figura 2. Representação dos íons Na^+ e Ca^{2+} interagindo com o alginato formando (a) Na-Alg e (b) de Ca-Alg.



Figura 3. Aparato utilizado para a produção de micropartículas de alginato por gotejamento.



Figura 4. Aparato utilizado para filtrar as micropartículas de alginato de cálcio.

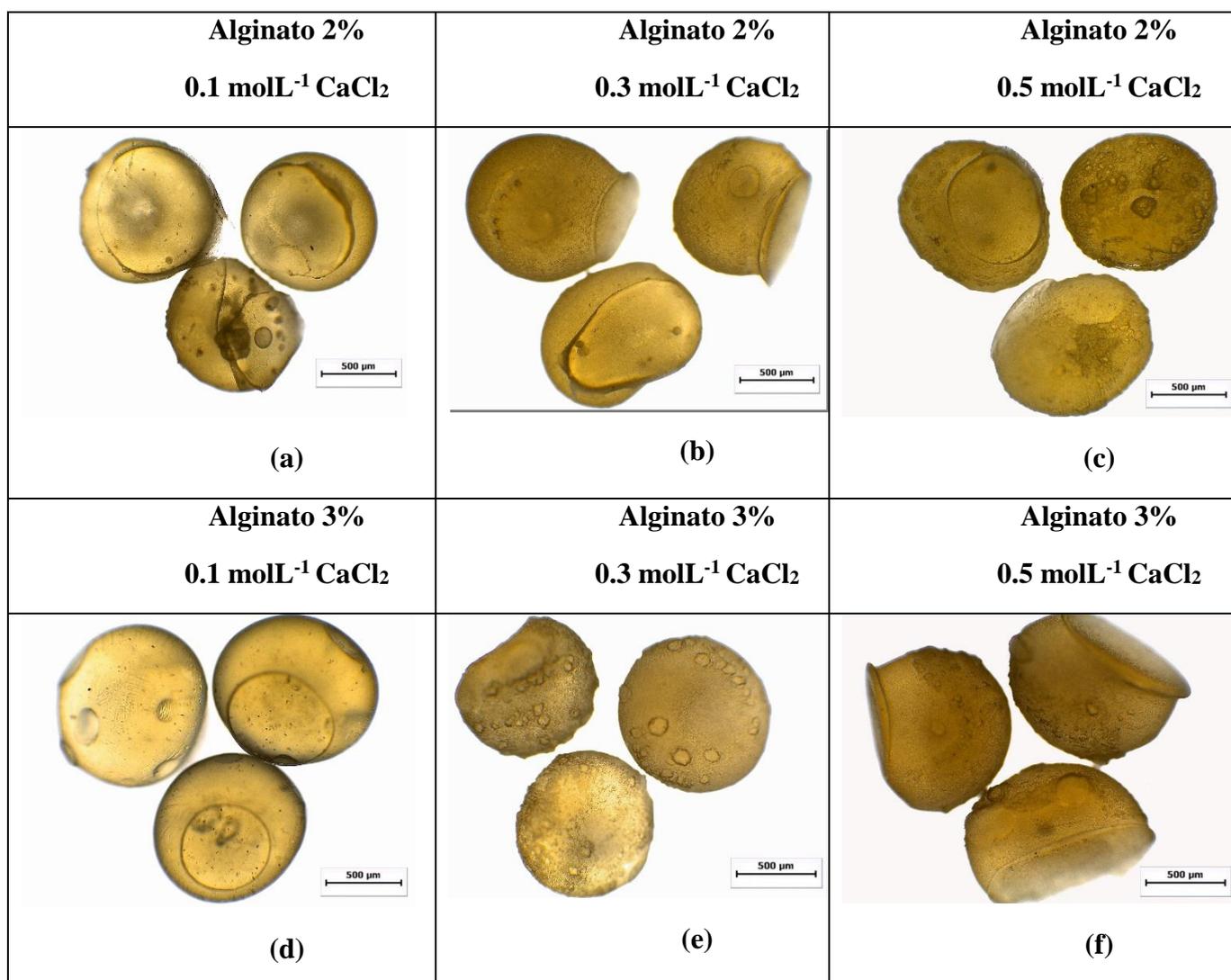


Figura 5. As imagens obtidas por microscopia ótica das micropartículas de alginato secas em diferentes concentrações de CaCl₂.

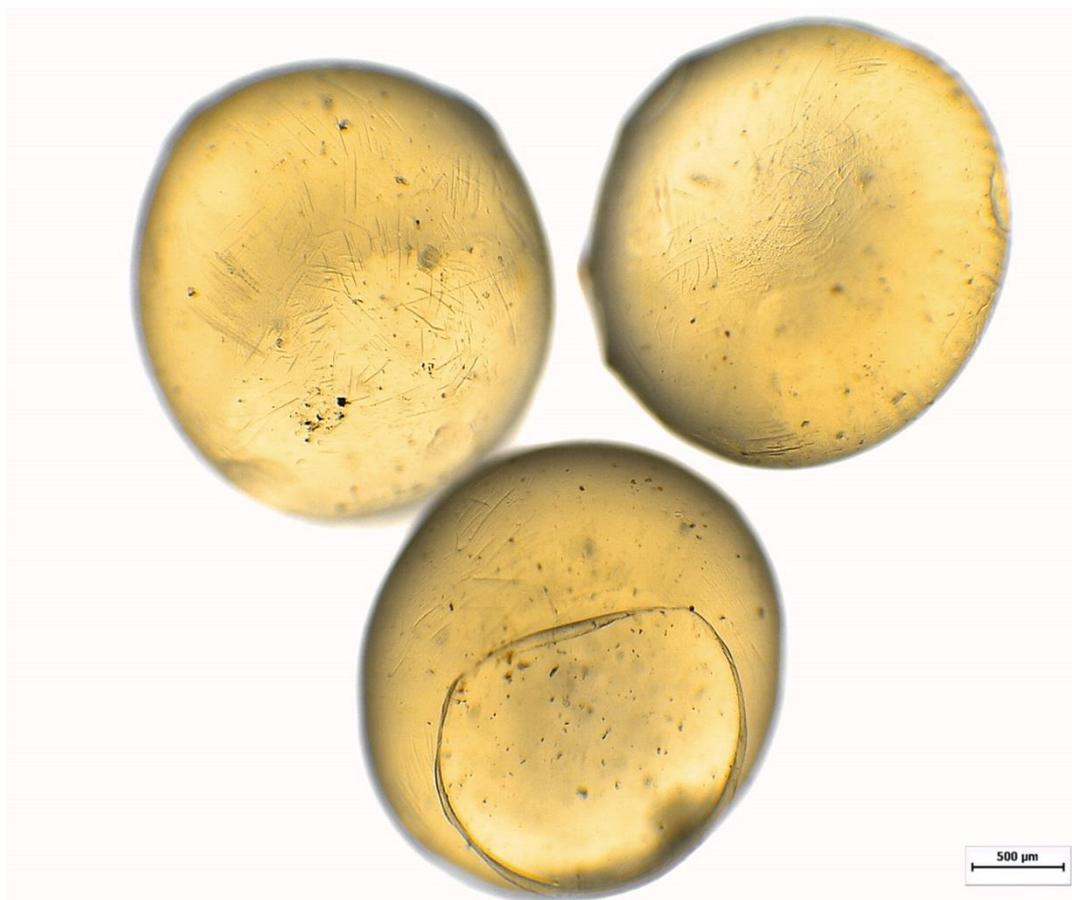


Figura 6. As imagens obtidas por microscopia ótica das micropartículas de alginato secas a 3% de alginato de + 0,1 molL⁻¹ de CaCl₂ + NaCl.

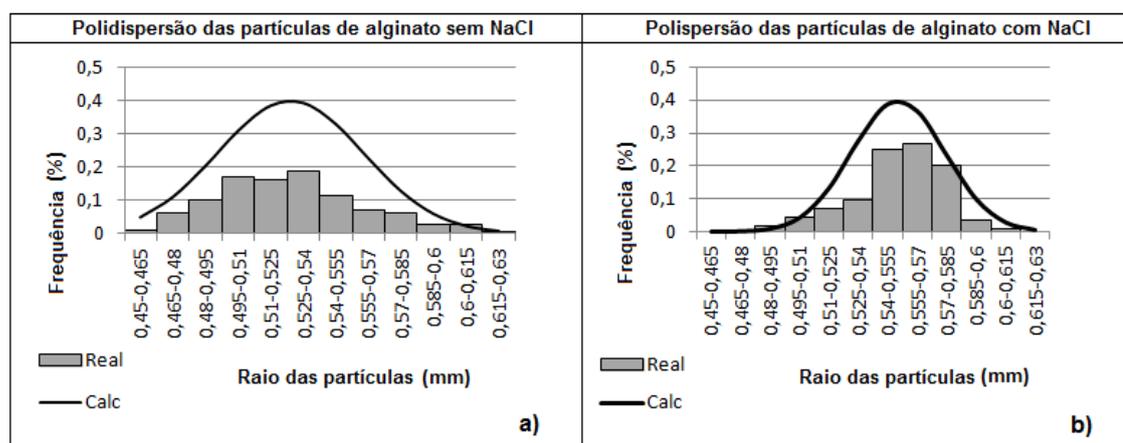


Figura 7. Curvas de polidispersão das micropartículas de alginato secas (a), sem e (b) com NaCl.

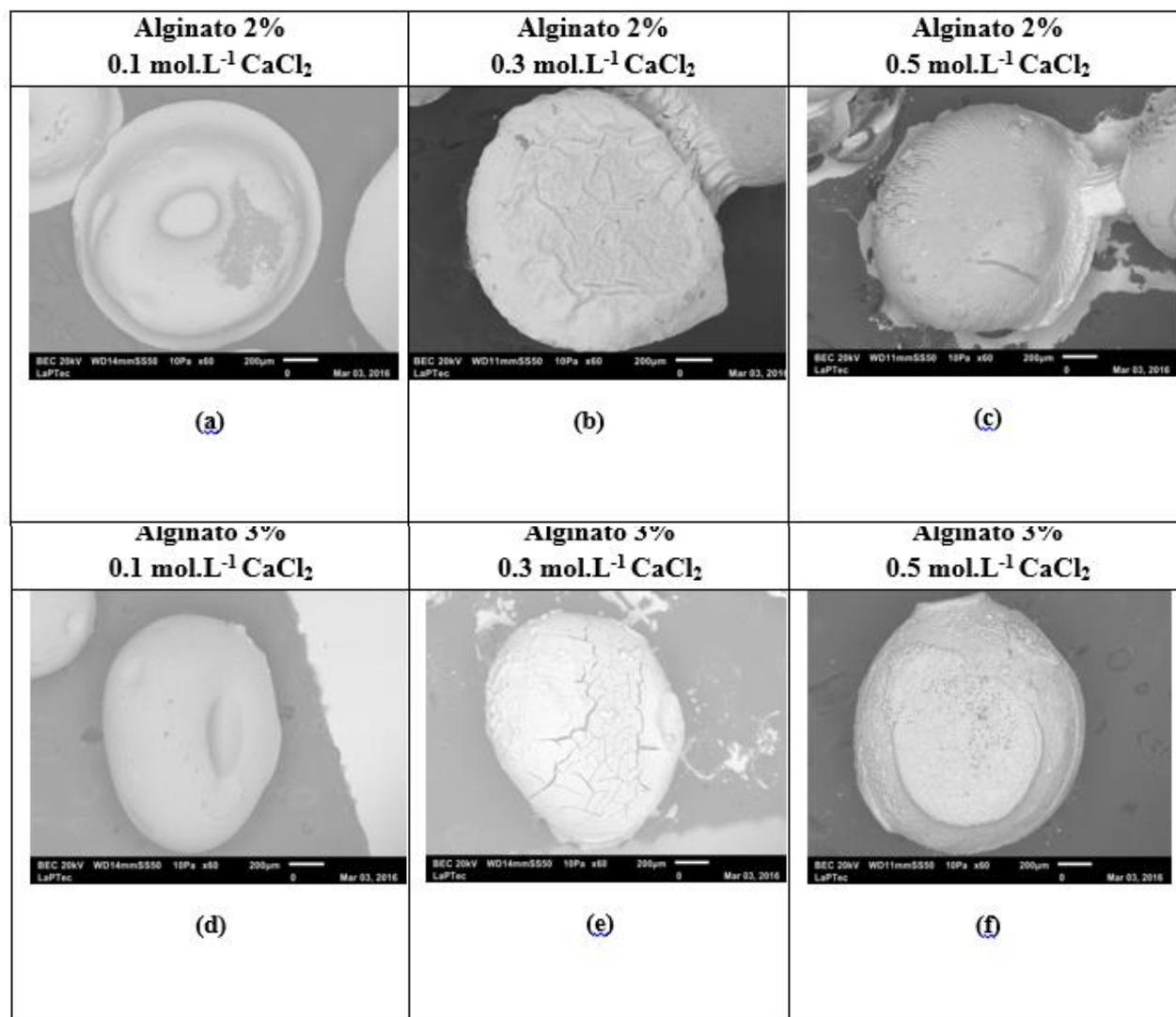
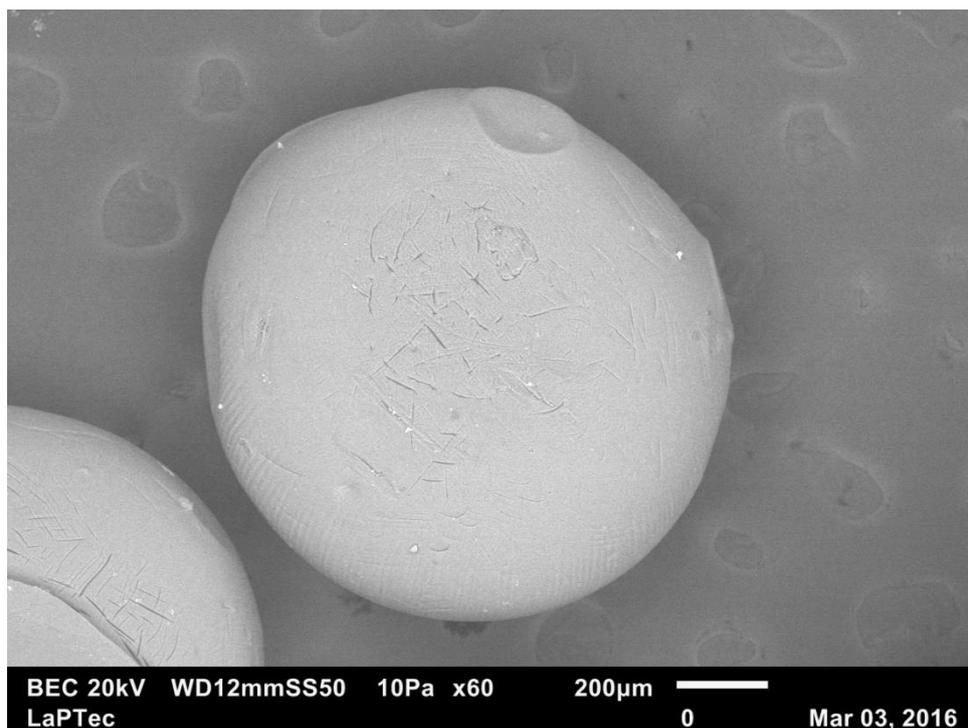
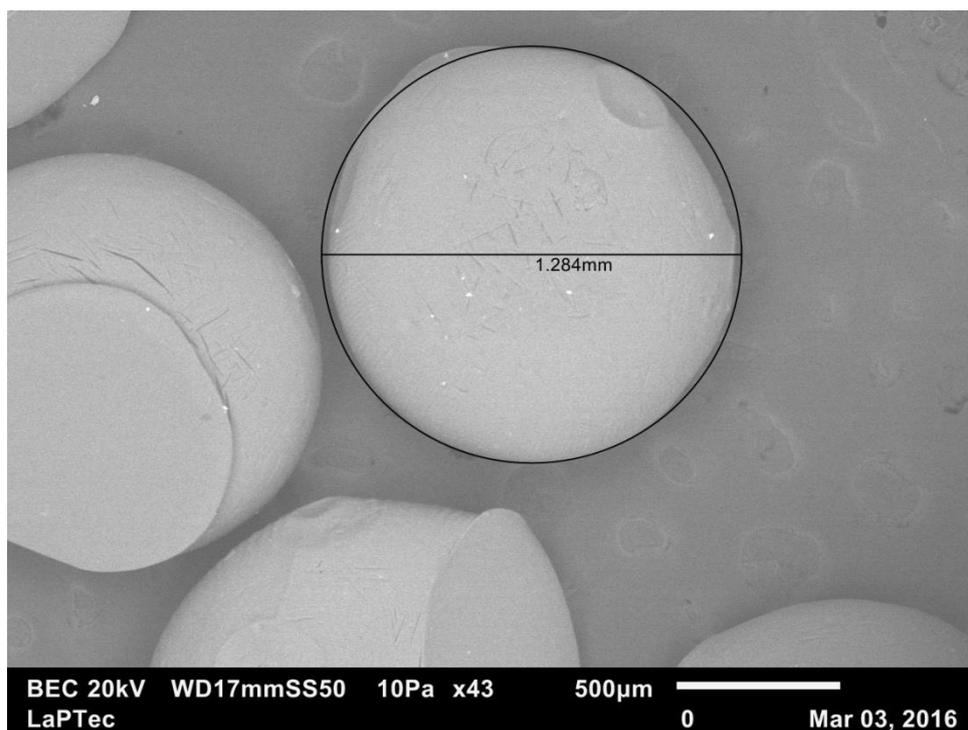


Figura 8. Micrografias das micropartículas de alginato de cálcio via MEV para diferentes concentrações de CaCl₂ e alginato.

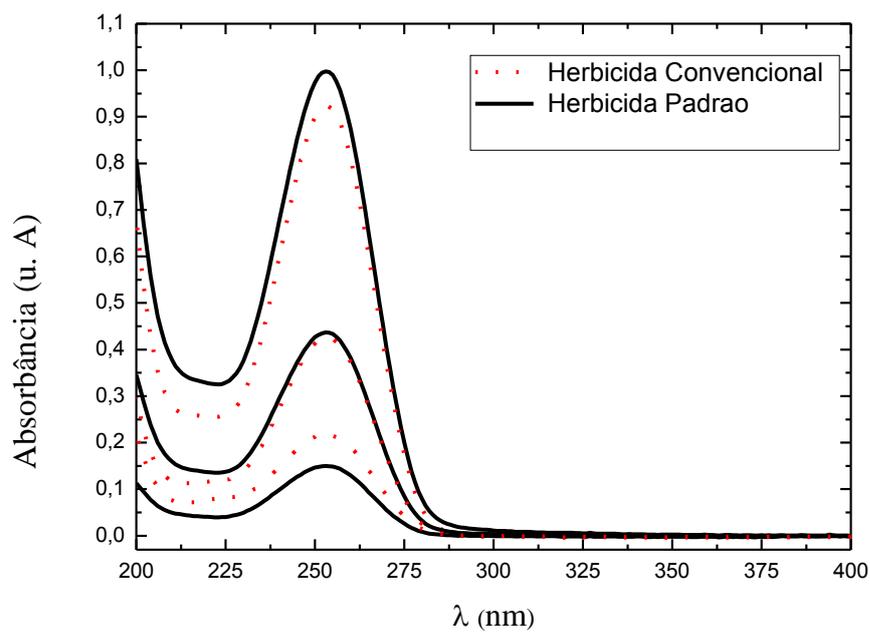


(a)

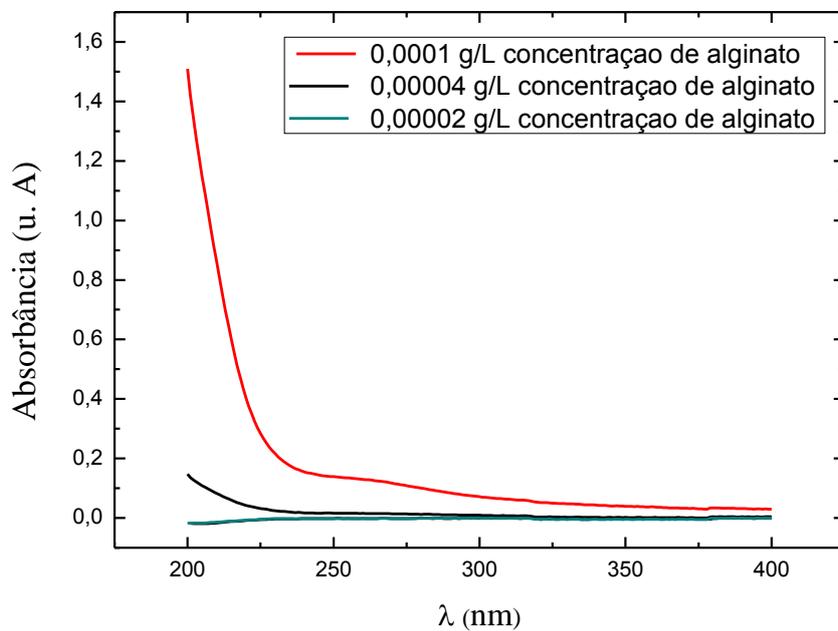


(b)

Figura 9. Micrografias das micropartículas de alginato de cálcio para 3% (m/v) de alginato de 0,1 molL⁻¹ CaCl₂ + NaCl. (a) vista geral e (b) a medição do diâmetro.



(a)



(b)

Figura 10. (a) Os espectros de tebuthiuron (TBH) padrão analítico e soluções de Combine® (500 gL^{-1} de TbH) e (b) os espectros de alginato em diferentes concentrações.

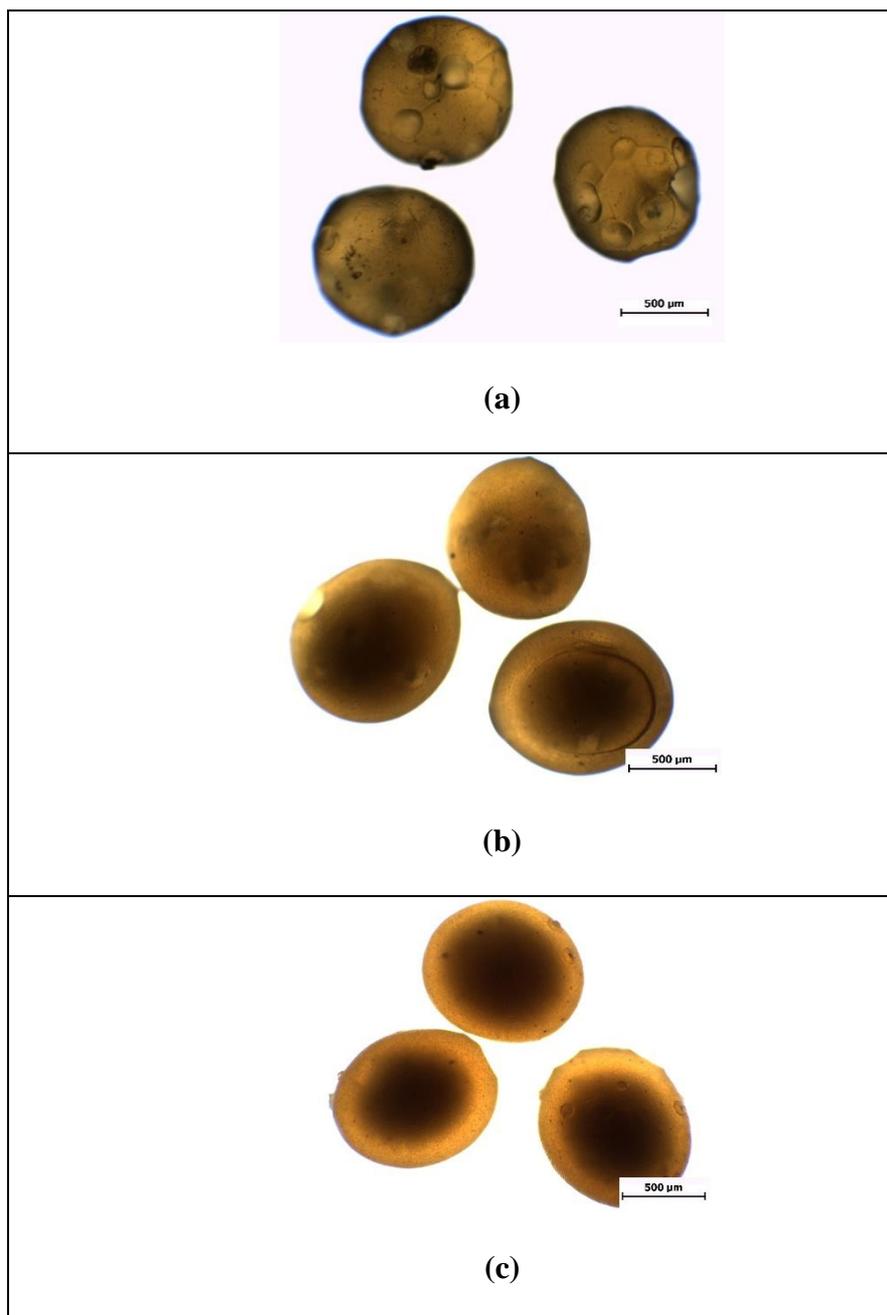
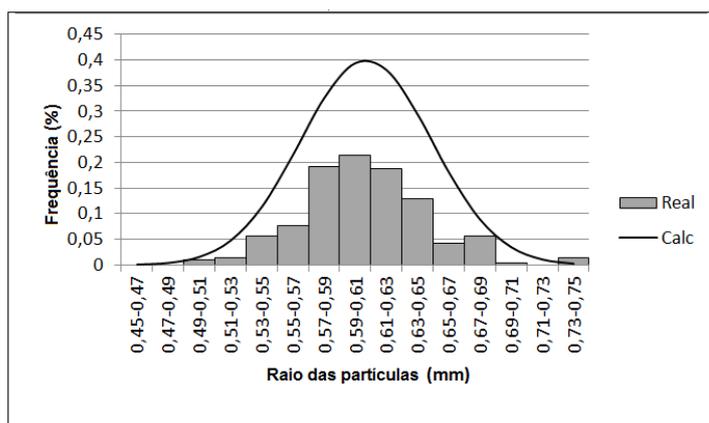
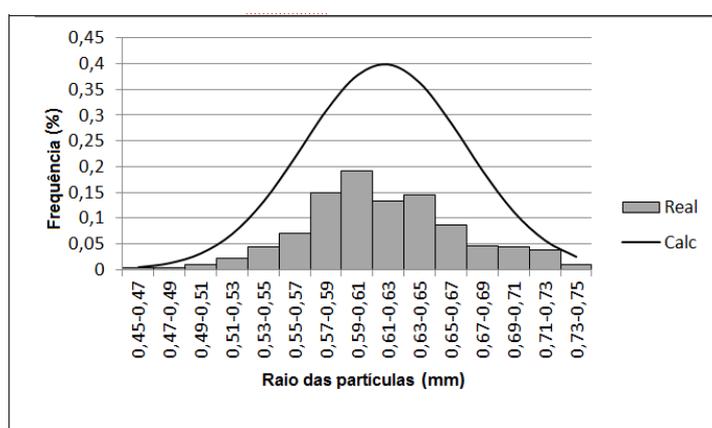


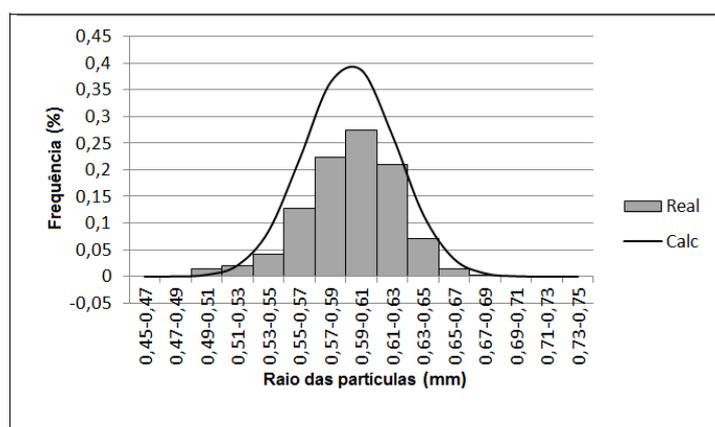
Figura 11. Imagens obtidas por microscopia ótica das micropartículas de alginato secas em diferentes concentrações de herbicida (a) alginato 3% + NaCl + herbicida de 4 gL^{-1} (b) de alginato 3% + NaCl + herbicida 6 gL^{-1} (c) O alginato 3% + NaCl + herbicida 8 gL^{-1} .



(a)



(b)



(c)

Figura 12. Curvas de polidispersão das micropartículas de alginato secas com NaCl para diferentes concentrações de herbicida. (a) concentração de 4 gL^{-1} de herbicida (b) concentração de 6 gL^{-1} de concentração e (c) concentração de 8 gL^{-1} de herbicida.

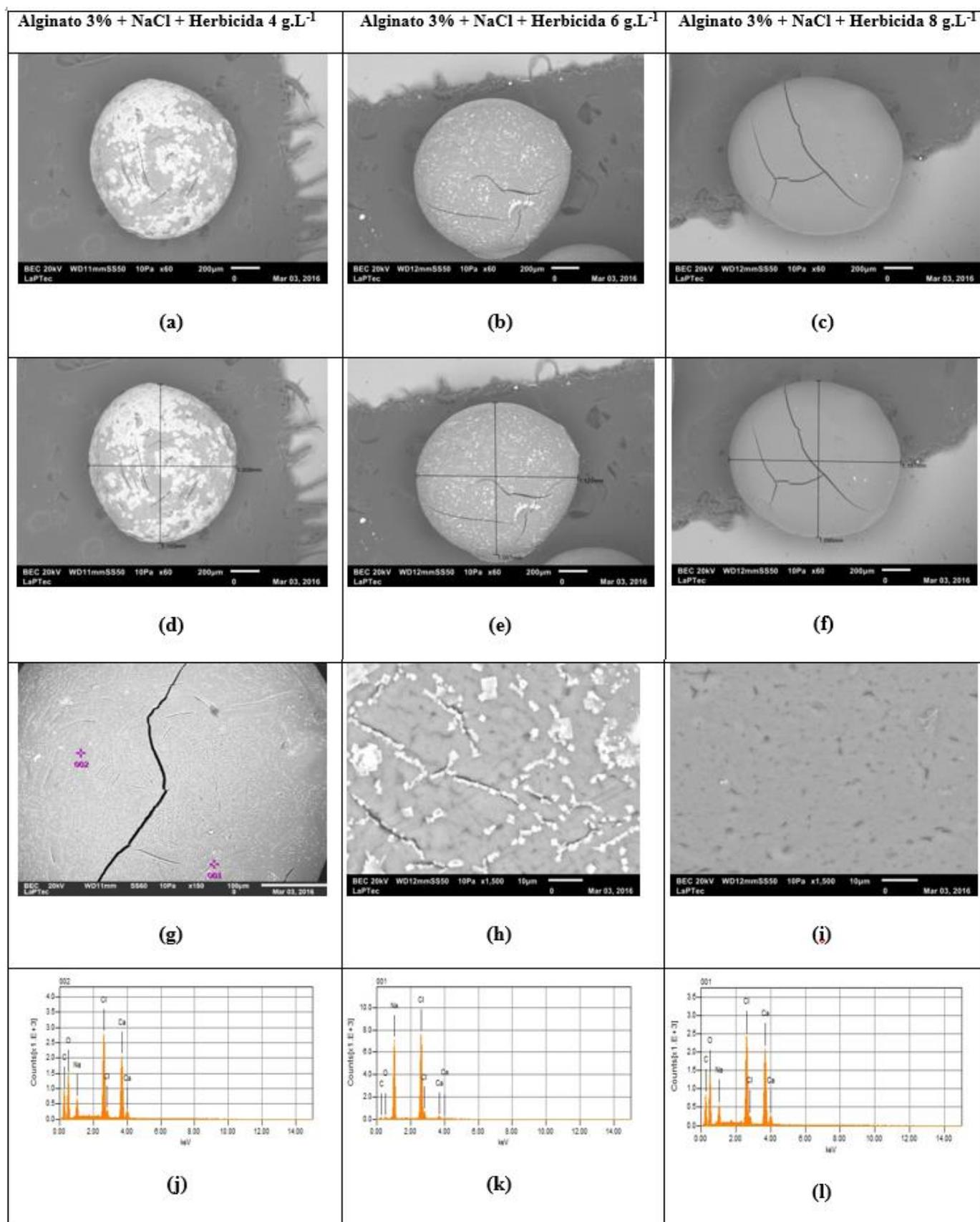


Figura 13. Micrografias e espectros de EDX das micropartículas de alginato de cálcio para 4 g.L⁻¹ de concentração de herbicida, 6 g.L⁻¹ de concentração do herbicida e 8 g.L⁻¹ de concentração de herbicida.

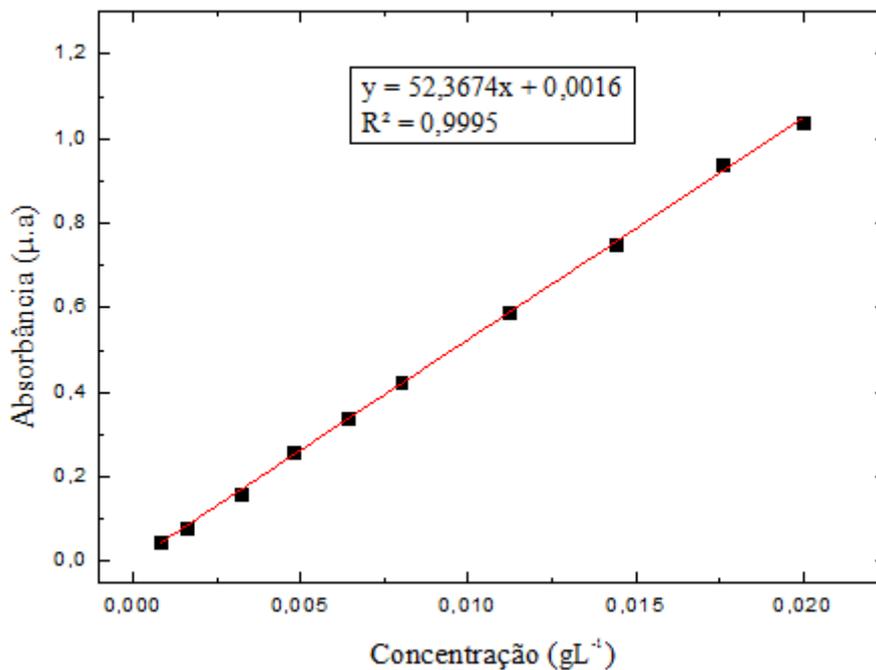


Figura 14. Curva de calibração do herbicida TBH.

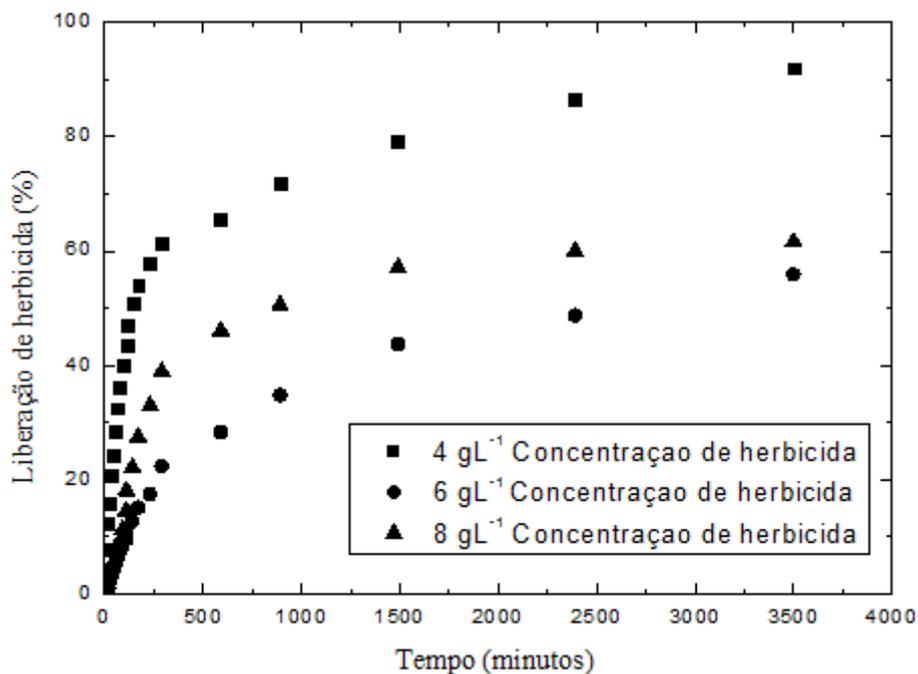


Figura 15 (a). Ensaios de liberação, comparando os perfis cinéticos do Combine® encapsulado em micropartículas de alginato de cálcio à temperatura ambiente para diferentes concentrações de herbicida.

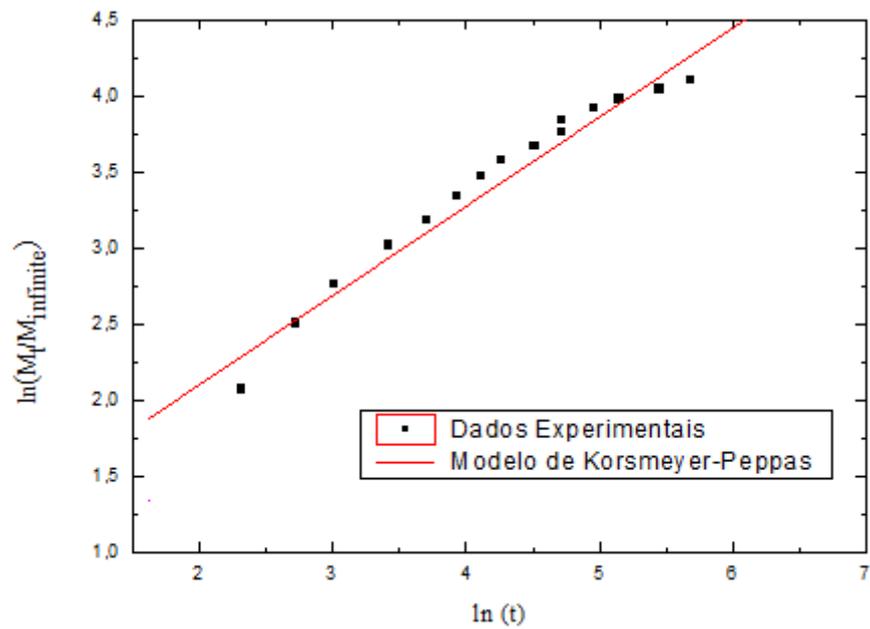


Figura 15 (b). Mecanismo de liberação do herbicida pelo modelo Korsmeyer-Peppas para a concentração 4 g.L^{-1} de herbicida.

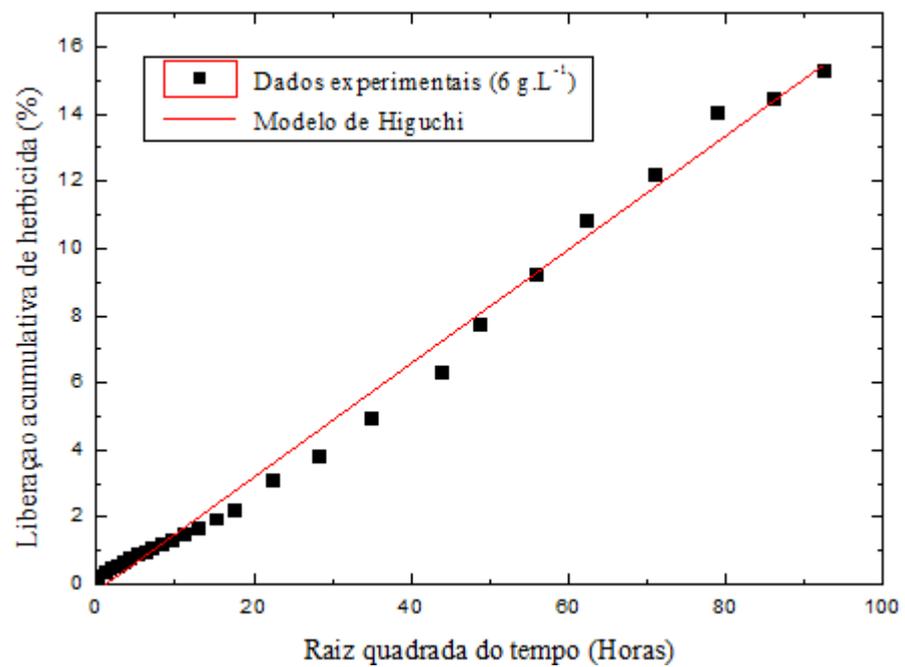


Figura 15 (c). Mecanismo de liberação do herbicida pelo modelo de Higuchi para a concentração 6 g.L^{-1} de herbicida.

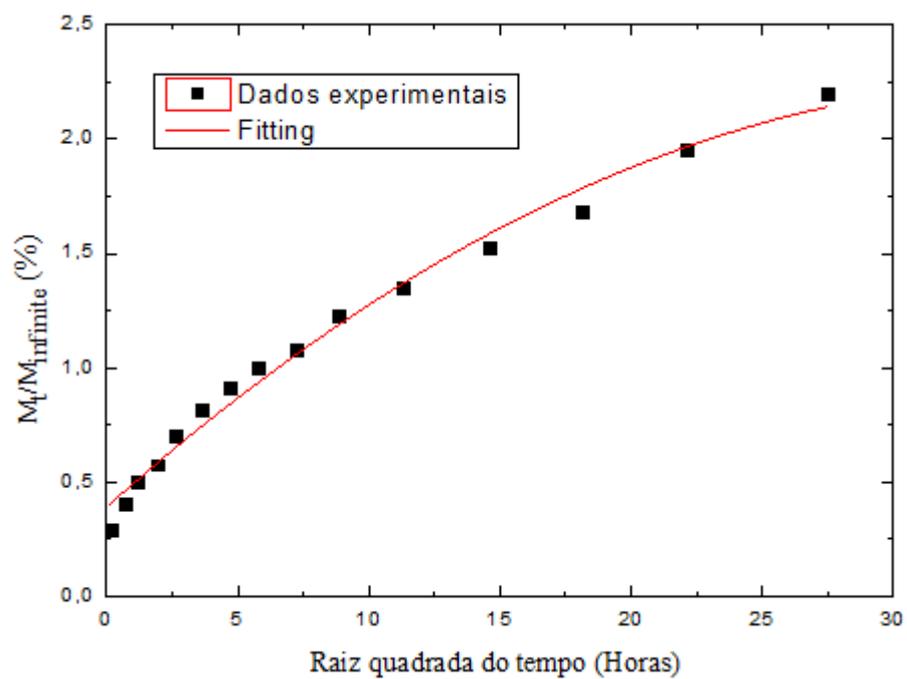


Figura 15 (d). Mecanismo de liberação do herbicida com o modelo proposto para a concentração 8 gL^{-1} de herbicida.

CAPÍTULO II

RESUMO

FARIA, Daniela M. Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde – GO, agosto de 2016. **Estudo do efeito da fitotoxicidade no controle de plantas bioindicadoras utilizando micropartículas de alginato de cálcio.** DSc. Jeferson Aparecido Moreto. Coorientadoras: DSc^a. Renata Pereira Marques, DSc^a. Mariana Buranello Egea.

(Normas de acordo com a revista Weed Science)

Objetivou-se neste trabalho avaliar a eficiência de controle em bioindicadoras e a lixiviação do herbicida tebuthiuron (TBH) em Latossolo vermelho usando micropartículas de alginato de cálcio. Os ensaios consistiram na aplicação do herbicida na forma convencional e micropartículas de alginato de cálcio contendo o herbicida TBH em diferentes concentrações (4, 6 e 8 gL⁻¹) no topo de colunas de pvc com solo. O solo foi irrigado artificialmente a fim de obter uma precipitação de 100 mm. As avaliações de fitotoxicidade nas plantas bioindicadoras (*Lactuca sativa* e *Cucumis sativus*) semeadas nas colunas foram realizadas aos 14, 21, 28 e 35 dias após a semeadura (DAS). Como critério de avaliação de fitotoxicidade das plantas, foi adotada escala de notas de 0 a 100%. Observou-se que o herbicida convencional apesar de eficiente para o controle de espécies bioindicadoras, registrou lixiviação de até 50 cm de profundidade. As micropartículas de alginato de cálcio contendo o herbicida TBH na concentração de 4 gL⁻¹ Apresentou maior eficiência de controle e menor lixiviação que a formulação comercial de TBH. O encapsulamento de TBH reduziu a lixiviação do herbicida no perfil do solo.

Palavras-chave: Herbicidas. Micropartículas. Impacto ambiental. Polímero biodegradável. Agricultura.

2.1. Introdução

Os herbicidas representam uma classe mais comercializada entre os defensivos agrícolas no mundo. De acordo com dados do Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Vegetal (SINDIVEG), o mercado de defensivos agrícolas no Brasil, com ênfase para os herbicidas, teve um aumento crescente de 195%, totalizando assim, o consumo de 940 mil toneladas (SINDIVEG, 2016).

Com o aumento significativo da produção agrícola, vários estudos voltados para o controle químico de pragas, doenças e plantas daninhas, têm sido discutidos no meio científico e tem gerado muita preocupação. No entanto, é evidente que o padrão atual agropecuário tem conquistado bons resultados em razão do uso de defensivos agrícolas para a proteção das plantas (CABRAL, 2016). Ressalta-se que a agricultura de ponta conforme tem se desenvolvido nos países com tradição agrícola é extremamente dependente do uso dos defensivos agrícolas.

A utilização de herbicidas, muitas vezes de forma indiscriminada, faz com que se tornem um dos principais riscos de contaminação nos recursos hídricos superficiais e subterrâneos. Tais substâncias têm variedades de moléculas e diferentes propriedades, assumindo diversas características, seja em relação a sua persistência no meio ambiente, mobilidade e potencial tóxico, atingindo organismos não alvo, como o homem, aves e peixes (ARMAS *et al.* 2007).

Após as aplicações de herbicidas na agricultura, o solo se torna o destino final destes produtos químicos, sejam eles aplicados diretamente no solo ou aplicados na parte aérea das plantas. Quando entram em contato com o solo, os herbicidas estão sujeitos a processos físico-químicos que regulam seu destino no ambiente. Esses processos podem ser: a lixiviação, a fotodegradação, a volatilização, o escoamento superficial, a absorção pelas plantas, a decomposição química e biológica (ROOWELL, 1994; ZAPPAROLI, 2009).

O deslocamento dos herbicidas ao longo do perfil do solo, por meio do movimento da água é chamado de lixiviação e ocorre principalmente com moléculas de alta solubilidade em água e baixo K_{ow} (Coeficiente de partição octanol-água). A lixiviação de um herbicida será eficiente ao atingir o banco de sementes das plantas daninhas, em que ocorrerá à germinação das mesmas (geralmente os 5 cm superficiais do perfil do solo). Todavia, quando o processo de lixiviação ocorre em maiores

profundidades leva o herbicida para regiões nas quais não existem sementes capazes de germinar e conseqüentemente, significa indisponibilidade do produto para o manejo das plantas daninhas, ou até mesmo a contaminação subsuperficial do solo (BLANCO, 1979; ZAPPAROLI, 2009).

Gustafson (1989) classificou o herbicida tebuthiuron (TBH) com alto índice de lixiviação e cuja característica está estreitamente relacionada com seu K_{ow} . Quanto menor o valor de K_{ow} mais solúvel será o herbicida em água e nessas condições a mobilidade dos herbicidas nos solos é facilitado, reduzindo as interações adsorptivas deste herbicida e portanto menor é a adsorção (ZAPPAROLI, 2009). O K_{ow} do herbicida TBH é da ordem de 671 (GOMES *et al.*, 2001).

Na literatura existem diversos estudos realizados para o herbicida TBH relacionados à sua mobilidade. Alguns dos parâmetros do solo interferem e contribuem para a elevada mobilidade do TBH, dentre eles pode-se citar: o baixo teor de argila, baixo teor de matéria e a baixa capacidade de troca de cátions (CTC) (KOSKINEN *et al.* 1996).

Spadotto (2002) avaliou o herbicida TBH em solos argilosos, utilizando o índice lixiviação (LIX), que adota um intervalo de 0 e 1. Os resultados mostram um LIX de aproximadamente 0,86, confirmando seu caráter de composto muito lixiviável. Os resultados que também corroboram com o estudo realizado por Gomes *et al.* (2001), o qual mostra a presença do herbicida TBH em águas subterrâneas do córrego do Espreado, Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil, durante o período de 1995 a 1999. Mesmo que as concentrações encontradas tenham apresentado valores baixos, o herbicida esteve presente em todas as amostras analisadas.

O TBH é um herbicida aplicado em pré-emergência e registrado no Brasil para a cultura da cana-de-açúcar, por apresentar uma série de características favoráveis como seletividade à cultura, controle de plantas daninhas de relevância, alta solubilidade facilitando sua movimentação no solo e, sobretudo, elevada persistência com meia vida variando de 12 a 18 meses. Por ser um herbicida com elevado LIX, se transforma em contaminante dos aquíferos, principalmente quando aplicado sequencialmente ao longo dos anos. Muitos estudos (BARIZON *et al.*, 2006, MONQUERO *et al.*, 2008; SANTANA, 2012), avaliando o potencial de lixiviação deste herbicida foram conduzidos a partir de plantas bioindicadoras, que são espécies altamente sensíveis e que podem detectar quantidades mínimas residuais de herbicidas no solo.

Dada a importância e dependência atual do uso dos herbicidas e a necessidade de proteção do meio-ambiente e dos organismos não alvos é importante o desenvolvimento de sistemas de liberação controlada desses produtos no ambiente, de forma eficaz, que minimize os impactos ambientais e garanta o desenvolvimento sustentável da agricultura. Dentre as novas tecnologias propostas para sistemas de liberação, as micropartículas poliméricas surgem como sistemas carreadores para liberação destes defensivos agrícolas, reduzindo consideravelmente o impacto ambiental e garantindo a alta produtividade (CHEN *et al.* 2011).

Esse tipo de sistema na agricultura reduz a contaminação do meio ambiente, por utilizar menores quantidades de ingrediente ativo necessário para atingir o alvo. Somente uma parte da molécula do defensivo fica imediatamente disponível, sendo que sua maior quantidade está encapsulada em uma matriz inerte. Dessa forma, o composto ativo é liberado lentamente, conforme o mecanismo específico de liberação. Além de causar menores prejuízos ao ambiente, este sistema pode fazer com que o princípio ativo atue principalmente durante o Período Crítico de Prevenção a Interferência (PCPI) das plantas daninhas de forma eficiente, e que minimizem os efeitos indesejáveis aos organismos não alvos, reduzindo a toxicidade e exposição dos trabalhadores quando esses produtos são utilizados na forma convencional (PERLATTI *et al.*, 2013; RAI *et al.*, 2012).

Portanto, o objetivo do presente estudo foi avaliar o uso de micropartículas de alginato de cálcio para liberação controlada do herbicida TBH (Combine 500 SC) a fim de comparar seu potencial de lixiviação, sua eficiência em relação ao herbicida aplicado na forma convencional no controle de plantas bioindicadoras (*Lactuca sativa* e *Cucumis sativus*).

2.2. Material e Métodos

Para o encapsulamento do herbicida TBH nas micropartículas de alginato, quantidades pré determinadas da formulação comercial Combine (4 gL⁻¹, 6 gL⁻¹ e 8 gL⁻¹), foram preparadas a 3% (m/v) de solução de alginato. As micropartículas TBH-carregadas foram obtidas por gotejamento na solução de 0,1 molL⁻¹ de CaCl₂.

As micropartículas obtidas contendo o herbicida TBH, foram secas à temperatura de 35 °C por 24 h e posteriormente distribuídas em colunas de PVC com 50

cm de altura e 15 cm de diâmetro. As colunas de pvc foram preenchidas com solo (Latosolo Vermelho) e demarcados externamente a cada 10 cm. A borda inferior das colunas de pvc foi amparada para reter o solo, com telas finas, após a coleta as mesmas foram conduzidas até uma casa de vegetação. As características físico-químicas do solo utilizado para preencher as colunas de PVC estão descritas nas **Tabelas 1 e 2**.

Tabela 1. Características químicas do solo coletado na profundidade a 0-40 cm. Rio Verde, 2016.

Identificação Amostra	cmol _c dm ⁻³						mg dm ⁻³					pH
	Cálcio	Magnésio	Ca + Mg	Alumínio	H + Al	Potássio	Potássio	Enxofre	Fósforo	Fósforo	CaCl ₂	
	Ca	Mg		Al	Al	K	K	S	P(mel)	P(res)		
0-10 cm	4,1	2,0	6,1	0,01	7,2	0,3	111	2,8	2,8	ND	5,48	
10-20 cm	4,5	1,9	6,4	0,01	7,5	0,3	111	2,5	2,2	ND	5,39	
20-30 cm	4,2	1,6	5,8	0,01	7,1	0,2	93	2,4	1,6	ND	5,35	
30-40 cm	3,8	1,3	5,1	0,01	6,4	0,2	84	2,2	1,2	ND	5,34	
Identificação Amostra	Micronutrientes - mg dm ⁻³						g dm ⁻³	cmol _c dm ⁻³	Sat. Bases	Sat. Al		
	Sódio	Ferro	Manganês	Cobre	Zinco	Boro						
	Na	Fe	Mn	Cu	Zn	B	M.O	CTC	Soma de bases	V%	m%	
0-10 cm	6	38,1	127,7	2,8	2,5	0,3	52,3	13,6	6,4	47	0,2	
10-20 cm	8	31,3	158,6	2,8	2,4	0,2	52,3	14,2	6,7	47	0,1	
20-30 cm	8	33	142	3,1	1,8	0,2	45,9	13,2	6,1	46	0,2	
30-40 cm	7	46,5	136,3	3,7	1,5	0,2	37,1	11,7	5,4	46	0,2	

Tabela 2. Características físicas do solo e relação entre bases coletadas na profundidade de 0-40 cm. Rio Verde, 2016.

Identificação Amostra	Textura (%)			Relação entre Bases		
	Argila	Silte	Areia	Ca/Mg	Ca/K	Mg/K
0-10 cm	56	5,0	39,0	2,0	14,3	7,2
10-20 cm	56	7,0	37,0	2,3	15,7	6,8
20-30 cm	57	7,0	36,0	2,6	17,7	6,7
30-40 cm	57	7,0	36,0	2,9	17,8	6,2

O delineamento experimental utilizado foi inteiramente ao acaso em esquema fatorial, sendo cinco tratamentos com e sem herbicida e cinco profundidades (5 x 5). Os tratamentos foram constituídos da aplicação convencional e de micropartículas contendo o herbicida: [1,0 L.ha⁻¹ (convencional), 0,0 (controle), 4 gL⁻¹, 6 gL⁻¹, 8 gL⁻¹] e cinco profundidades avaliadas no perfil do solo (0-10, 10-20, 20-30, 30-40 e 40-50 cm) com três repetições.

O herbicida aplicado na forma convencional foi o Combine 500 SC, pulverizado sobre as colunas de PVC contendo solo utilizando um pulverizador costal pressurizado por CO₂, munido de 4 pontas tipo leque Teejet 1103-BD distanciadas 50 cm entre si, a uma pressão de trabalho de 2,5 bar, que proporcionou volume de calda 250 L ha⁻¹ (**Figura 1 (a)**). No momento da aplicação as condições climáticas estavam favoráveis a operação, com temperatura do ar em torno de 28,6 °C, umidade do ar de 53,2% e a velocidade do vento de 5,6 km/h.

As micropartículas secas nas diferentes concentrações foram distribuídas na superfície das colunas de PVC manualmente. A quantidade de micropartículas distribuídas foi calculada em razão da área total das colunas de PVC.

Após, foi feito o cálculo para a concentração de herbicida em cada micropartícula (4 gL⁻¹, 6 gL⁻¹, 8 gL⁻¹) de acordo com a recomendação da bula do Combine 500 SC, resultando em 12 micropartículas para 4 gL⁻¹, 5 micropartículas para 6 gL⁻¹ e 4 micropartículas para 8 gL⁻¹.

Posteriormente, os solo das colunas de PVC foram irrigados artificialmente até acumularem 100 mm de água (**Figura 1 (b)**) e, então separadas em duas metades por meio de uma serra elétrica (**Figura (c e d)**). Imediatamente, foi realizada a semeadura das duas espécies bioindicadoras (*Cucumis sativus* – pepino, *Lactuca sativa* – alface). Essas espécies foram escolhidas por apresentarem alta sensibilidade ao herbicida de interesse (**Figura 2 (a e b)**). A cada demarcação de 10 cm na coluna de PVC foram distribuídas 8 sementes de pepino e 10 sementes de alface.

As avaliações de fitotoxicidade nas plantas bioindicadoras semeadas nas colunas foram realizadas aos 14 (**Figura 2 (c e d)**), 21, 28 e 35 dias após a semeadura (DAS). Como critério de avaliação de fitotoxicidade (injúrias) das plantas, foi adotado a escala de notas de 0 a 100% (SBCPD, 1995), em que 0 corresponde a nenhuma injúria e 100% é equivalente a morte das plantas.

Aos 35 DAS as plantas de pepino e alface foram coletadas, acondicionadas em sacos de papel e secas em estufa de circulação forçada a 72°C até atingirem massa

constante. Posteriormente, foram aferidas em balança analítica para determinação de sua massa de matéria seca. Os resultados foram submetidos à análise de variância pelo Teste “F” e as médias dos tratamentos comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. Os dados de porcentagem (%) foram transformados em arco seno $\sqrt{x/100}$.



Figura 1. Aparato experimental utilizado para os testes de fitotoxicidade utilizando plantas bioindicadoras (a) herbicida pulverizado de maneira convencional (b) irrigação artificial durante o período de 2 meses (c e d) corte das colunas de PVC.



Figura 2. Semeadura das plantas bioindicadoras (a) *Lactuca sativa* – alface (b) *Cucumis sativus* – pepino (c e d) visão geral após 14 DAS.

2.3. Resultados e discussão

Na profundidade de 0-10 cm aos 21 DAA para a alface, observou-se diferença entre os tratamentos, sendo que o melhor resultado de controle foi observado para o tratamento convencional, enquanto os demais tratamentos não diferiram. Esse comportamento se manteve ao longo das avaliações de fitotoxidez com 91,67 e 98,33% aos 28 e 35 DAS, respectivamente. Para os demais tratamentos nessa profundidade o melhor resultado foi apresentado pelo tratamento de 4 gL⁻¹, atingindo 40% de controle (**Tabela 3**).

Tabela 3. Porcentagem de fitointoxicação de plantas de *Lactuca sativa* (alface) submetidas aos tratamentos na camada de 0 – 10 cm de profundidade.

	DIAS APÓS A SEMEADURA			
	14	21	28	35
Controle	--	--	--	--
Convencional	--	70,00b	91,67c	98,33c
4 g/L	--	1,67a	13,33b	40,00b
6 g/L	--	0,00a	9,00ab	21,67a
8 g/L	--	0,00a	1,67a	9,00a
F Tratamento	--	173,70**	272,80**	156,42**
DMS	--	11,94	11,55	14,31
CV%	--	25,48	15,27	12,95
Erro Padrão	--	2,64	2,55	3,16

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey ($P \leq 0,05$)

Os dados de porcentagem (%) foram transformados em arco seno $\sqrt{x/100}$

• **: significativo a 1% de probabilidade

Para a profundidade de 10-20 cm o melhor resultado de controle foi observado para o tratamento convencional, com controle de 96,66% das plantas de alface ao final das avaliações. Nesta profundidade, nota-se que as micropartículas contendo as diferentes concentrações de TBH não foram eficientes para controlar as plantas de alface, subentendendo-se que a mobilidade do herbicida em profundidade é muito menor do que o herbicida aplicado na forma convencional e conseqüentemente, a chance de contaminação das camadas subsuperficiais do solo é menor (**Tabela 4**).

Tabela 4. Porcentagem de fitointoxicação de plantas de *Lactuca sativa* (alface) submetidas aos tratamentos na camada de 10 – 20 cm de profundidade.

	DIAS APÓS A SEMEADURA			
	14	21	28	35
Controle	--	--	--	--
Convencional	--	73,33b	91,66b	96,66c
4 g/L	--	0,00a	8,33a	10,00b
6 g/L	--	0,00a	4,66a	7,66a
8 g/L	--	0,00a	0,00a	7,33a
F Tratamento	--	21,275**	98,80**	509,24**
DMS	--	36,03	19,96	8,87
CV%	--	75,10	29,17	11,15
Erro Padrão	--	7,94	4,40	1,95

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey ($P \leq 0,05$)

Os dados de porcentagem (%) foram transformados em arco seno $\sqrt{x/100}$

• **: significativo a 1% de probabilidade

Aos 21 DAS para a alface, observou-se que o melhor controle foi com o tratamento convencional, enquanto os demais tratamentos não apresentaram nenhum controle. Ao final das avaliações nesta profundidade, o controle foi insatisfatório até mesmo para o herbicida aplicado na forma convencional, portanto, não houve mobilidade do herbicida (**Tabela 5**). Em campo o processo de lixiviação de defensivos agrícolas podem ocasionar implicações diretas para a contaminação de recursos hídricos (Sarmah *et al.*; Prata *et al.* 2001).

Tabela 5. Porcentagem de fitointoxicação de plantas de *Lactuca sativa* (alface) submetidas aos tratamentos na camada de 20 – 30 cm de profundidade.

	DIAS APÓS A SEMEADURA			
	14	21	28	35
Controle	--	--	--	--
Convencional	--	36,66b	36,67b	48,33b
4 g/L	--	0,00a	0,00a	0,00a
6 g/L	--	0,00a	0,00a	0,00a
8 g/L	--	0,00a	0,00a	0,00a
F Tratamento	--	121,00**	69,14**	11,53**
DMS	--	7,56	9,99	32,27
CV%	--	31,49	41,66	102,06
Erro Padrão	--	1,67	2,21	7,12

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo Teste de Tukey ($P \leq 0,05$)

Os dados de porcentagem (%) foram transformados em arco seno $\sqrt{x}/100$

• **: significativo a 1% de probabilidade

Na profundidade de 30-40 cm os resultados indicam baixa eficiência de todos os tratamentos em todas as avaliações, mesmo que o tratamento convencional tenha sobressaindo-se dos demais (Tabela 6). O processo de lixiviação só será eficiente quando atingir o banco de sementes das plantas daninhas (por volta de 5 cm no perfil do solo), porém quando ocorre em maiores profundidades, como neste caso, o herbicida é levado para região em que não existe a presença de sementes capazes de germinar, resultando indisponibilidade de produto para o manejo das plantas daninhas, ou até mesmo a contaminação no meio ambiente. De acordo com Ionue (2002), a lixiviação é considerada a principal rota de contaminação de mananciais aquáticos subsuperficiais (BLANCO, 1979).

Tabela 6. Porcentagem de fitointoxicação de plantas de *Lactuca sativa* (alface) submetidas aos tratamentos na camada de 30 – 40 cm de profundidade.

	DIAS APÓS SEMEADURA			
	14	21	28	35
Controle	--	--	--	--
Convencional	--	21,67b	20,00a	16,67b
4 g/L	--	0,00a	0,00a	0,00a
6 g/L	--	0,00a	0,00a	0,00a
8 g/L	--	0,00a	0,00a	0,00a
F Tratamento	--	8,89**	3,00 ^{ns}	5,26*
DMS	--	16,47	26,17	16,47
CV%	--	116,15	200,00	151
Erro Padrão	--	3,64	5,78	3,64

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo Teste de Tukey ($P \leq 0,05$)

Os dados de porcentagem (%) foram transformados em arco seno $\sqrt{x}/100$

• **: significativo a 1% de probabilidade

• *: significativo a 5% de probabilidade

• ns: não significativo

Para a profundidade 40-50 cm para a alface, observou-se que não houve resultado significativo de controle para todos os tratamentos (**Tabela 7**).

Tabela 7. Porcentagem de fitointoxicação de plantas de *Lactuca sativa* (alface) submetidas aos tratamentos na camada de 40 – 50 cm de profundidade.

	DIAS APÓS A SEMEADURA			
	14	21	28	35
Controle	--	--	--	--
Convencional	--	5,00a	6,67a	8,33a
4 g/L	--	0,00a	0,00a	0,00a
6 g/L	--	0,00a	0,00a	0,00a
8 g/L	--	0,00a	0,00a	0,00a
F Tratamento	--	1,00 ^{ns}	1,00 ^{ns}	8,33 ^{ns}
DMS	--	11,33	15,11	18,89
CV%	--	346,41	346,41	346,41
Erro Padrão	--	2,5	3,34	4,17

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo Teste de Tukey ($P \leq 0,05$)

Os dados de porcentagem (%) foram transformados em arco seno $\sqrt{x/100}$

• ns: não significativo

Na profundidade de 0-10 cm, para o pepino, observou-se diferença significativa entre os tratamentos, sendo que os melhores resultados de controle foram observados para o tratamento 4 gL⁻¹ aos 14 dias, enquanto o convencional e 6 gL⁻¹ não diferiram entre si. Com 21 DAS, os melhores resultados de controle foram observados para o tratamento convencional, enquanto os demais tratamentos não diferiram do mesmo. Aos 28 DAS, o tratamento convencional foi satisfatório, pois alcançou quase 100%, seguido com o tratamento 4 gL⁻¹, enquanto os demais tratamentos não diferiram entre si. Foi observado que aos 35 DAS o tratamento convencional que resultou em 98,33% de fitointoxicação. Para os demais tratamentos nessa profundidade os melhores resultados foi apresentado pelo tratamento de 4 gL⁻¹, atingindo 58,33% de controle e eficiência (**Tabela 8**).

Tabela 8. Porcentagem de fitointoxicação de plantas de *Cucumis sativus* (pepino) submetidas aos tratamentos na camada de 0 – 10 cm de profundidade.

	DIAS APÓS A SEMEADURA			
	14	21	28	35
Controle	--	--	--	--
Convencional	15,00b	51,67b	90,00c	98,33c
4 g/L	10,00a	10,00a	20,00b	58,33b
6 g/L	15,00b	12,00a	15,00ab	35,00a
8 g/L	20,00c	15,00a	9,00a	28,33a
F Tratamento	1,009**	23,53**	325,82**	120,00**
DMS	4,67	18,48	9,53	13,08
CV%	0,00	31,85	10,87	9,09
Erro Padrão	0,00	4,07	2,11	2,89

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo Teste de Tukey ($P \leq 0,05$)

Os dados de porcentagem (%) foram transformados em arco seno $\sqrt{x/100}$

• **: significativo a 1% de probabilidade

Nos 10 a 20 cm de profundidade, aos 14 DAS para o pepino, observou-se diferença significativa entre os tratamentos, sendo que os melhores resultados de controle foram observados para o tratamento convencional, enquanto os demais tratamentos não diferiram entre si. Com 21 DAS, o tratamento convencional obteve um melhor resultado de 70,67%; para os demais tratamentos não foram observadas diferenças estatísticas entre si. Aos 28 DAS, o tratamento convencional foi satisfatório, seguido do tratamento 4 gL⁻¹ e 8 gL⁻¹ que não diferiram com o tratamento 6 gL⁻¹. Ao final das avaliações, aos 35 DAS, observou-se que o tratamento convencional permaneceu como o melhor resultado, no entanto, o tratamento com 4 g.L⁻¹ apresentou controle satisfatório das plantas de pepino. Os demais tratamentos não foram eficientes por apresentarem menos 30% de controle. (**Tabela 9**).

Tabela 9. Porcentagem de fitointoxicação de plantas de *Cucumis sativus* (pepino) submetidas aos tratamentos na camada de 10 – 20 cm de profundidade.

	DIAS APÓS A SEMEADURA			
	14	21	28	35
Controle	--	--	--	--
Convencional	17,67b	70,67b	90,00c	95,00c
4 g/L	0,00a	8,33a	30,00b	70,00b
6 g/L	0,00a	7,33a	15,00ab	26,66a
8 g/L	0,00a	1,67a	0,00a	13,33a
F Tratamento	16,621**	18,539**	35,571**	59,076**
DMS	9,82	33,94	29,98	22,35
CV%	84,97	59,41	33,95	16,66
Erro Padrão	2,17	7,49	6,62	4,94

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo Teste de Tukey ($P \leq 0,05$)

Os dados de porcentagem (%) foram transformados em arco seno $\sqrt{x/100}$

• **: significativo a 1% de probabilidade

O controle das plantas de pepino não foi satisfatório na profundidade de 20 – 30 cm, porém, a maior porcentagem de fitointoxicação foi observada pelas plantas tratadas com o herbicida da forma convencional (**Tabela 10**).

Tabela 10. Porcentagem de fitointoxicação de plantas de *Cucumis sativus* (pepino) submetidas aos tratamentos na camada de 20 – 30 cm de profundidade.

	DIAS APÓS A SEMEADURA			
	14	21	28	35
Controle	--	--	--	--
Convencional	0,00a	31,67b	48,33b	68,33b
4 g/L	0,00a	0,00a	2,33a	0,00a
6 g/L	0,00a	0,00a	0,00a	0,00a
8 g/L	0,00a	0,00a	0,00a	0,00a
F Tratamento	1,009 ^{ns}	19,00**	30,263**	60,036**
DMS	0,00	16,47	19,60	19,99
CV%	0,00	79,47	59,17	44,71
Erro Padrão	0,00	3,64	4,33	4,40

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo Teste de Tukey ($P \leq 0,05$)

Os dados de porcentagem (%) foram transformados em arco seno $\sqrt{x/100}$

• **: significativo a 1% de probabilidade

• ns: não significativo

Na profundidade de 30-40 cm os melhores resultados de controle ocorreram com o tratamento convencional, enquanto os demais tratamentos não diferiram entre si. Estes resultados apontam que nesta profundidade ainda ocorre o processo de lixiviação para o TBH aplicado na forma convencional. (**Tabela 11**).

Tabela 11. Porcentagem de fitointoxicação de plantas de *Cucumis sativus* (pepino) submetidas aos tratamentos na camada de 30 – 40 cm de profundidade.

	DIAS APÓS A SEMEADURA			
	14	21	28	35
Controle	--	--	--	--
Convencional	0,00a	15,00b	20,00b	46,66b
4 g/L	0,00a	0,00a	0,00a	0,00a
6 g/L	0,00a	0,00a	0,00a	0,00a
8 g/L	0,00a	0,00a	0,00a	0,00a
F Tratamento	1,009 ^{ns}	27,00**	16,00**	21,189**
DMS	0,00	6,55	11,33	22,98
CV%	0,00	66,67	86,60	75,25
Erro Padrão	0,00	1,45	2,5	5,06

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo Teste de Tukey ($P \leq 0,05$)

Os dados de porcentagem (%) foram transformados em arco seno $\sqrt{x/100}$

- **: significativo a 1% de probabilidade
- ns: não significativo

Na profundidade de 40 - 50 cm não houve diferença de controle entre os tratamentos aos 21 e 28 DAS. Com 35 DAS, o melhor resultado de controle foi para o tratamento convencional, enquanto os demais não apresentaram controle. Controle da bioindicadora nessa profundidade não é desejável, já que evidencia maior lixiviação em local no solo onde o controle de plantas daninhas não é eficiente, ou seja, parte do produto está sendo perdido resultando em maior contaminação ambiental e maior perda econômica. O encapsulamento com alginato em contrapartida reduziu a zero o efeito do herbicida no bioindicador, ou seja, não lixiviou a essa profundidade, reduzindo portanto os efeitos deletérios acima citados na formulação comercial. (**Tabela 12**).

Tabela 12. Porcentagem de fitointoxicação de plantas de *Cucumis sativus* (pepino) submetidas aos tratamentos na camada de 40 – 50 cm de profundidade.

	DIAS APÓS A SEMEADURA			
	14	21	28	35
Controle	--	--	--	--
Convencional	0,00a	8,34a	8,34a	35,00b
4 g/L	0,00a	0,00a	0,00a	0,00a
6 g/L	0,00a	0,00a	0,00a	0,00a
8 g/L	0,00a	0,00a	0,00a	0,00a
F Tratamento	1,009 ^{ns}	3,571 ^{ns}	1,000 ^{ns}	7,00**
DMS	0,00	9,98	18,89	29,98
CV%	0,00	183,3	346,41	130,93
Erro Padrão	0,00	2,20	4,16	6,62

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo Teste de Tukey ($P \leq 0,05$)

Os dados de porcentagem (%) foram transformados em arco seno $\sqrt{x/100}$

- **: significativo a 1% de probabilidade
- ns: não significativo

Os resultados apresentados para a massa seca para a alface nas profundidades de 0-10 e 10-20 cm, demonstram que a menor massa seca foi observada para o tratamento convencional, logo os demais tratamentos não diferiram entre si. Para a profundidade de 20-30 no tratamento convencional e controle os resultados foram significativos. Nas profundidades para 30-40 e 40-50 cm, o tratamento convencional apresentou o menor valor de massa seca, apresentado eficiência e mobilidade do herbicida no solo. Ao longo das avaliações é possível observar a lixiviação do herbicida convencional. Comparando o tratamento convencional à liberação controlada do mesmo em micropartículas, e conseqüentemente maior mobilidade no solo (**Tabela 13**).

Analisando a massa da matéria seca para os tratamentos, observou-se que para o convencional a menor massa foi obtida para a profundidade de 10-20 cm, e em seguida para as profundidades de 0-10, 20-30 e 30-40 cm. Para os tratamentos de 4 gL⁻¹, 6 gL⁻¹ e 8 gL⁻¹ não obteve resultados significativos entre si.

Tabela 13. Massa seca (g) da planta *Lactuca sativa* (alface) submetida aos tratamentos nas camadas de 0 – 10, 10 – 20, 20 – 30, 30 – 40 e 40 – 50 cm de profundidade.

Profundidade (cm)	Controle	Convencional	4 g.L ⁻¹	6 g.L ⁻¹	8 g.L ⁻¹
	(g)				
10	0,1750Aa	0,0021Bb	0,0508Bb	0,1397ABa	0,1733ABa
20	0,0890Bb	0,0026Bc	0,322ABa	0,0734Aa	0,1211Aa
30	0,0831Ab	0,0407ABbc	0,0504Aa	0,9510Aa	0,0703Aa
40	0,1257Aa	0,0861Aabc	0,1105Aa	0,0760Aa	0,0753Aa
50	0,1323Aa	0,989ABa	0,1147Ba	0,0765Ba	0,0892Ba
BLOCOS	2	0,00071	0,00036		
PROFUNDIDADE	4	0,0516	0,0129	3,17894	
TRATAMENTO	4	0,02461	0,00615	1,51604	
PRONF _x TRAT	16	0,06493	0,00406	3,16735	
RESÍDUO	48	0,0615	0,00128		
CV%			40,95		

Médias seguidas da mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

Os resultados obtidos via massa seca para o pepino, nas profundidades de 0-10 cm, mostram que o menor valor encontrado foi para o tratamento convencional, seguida de 4 gL⁻¹. Os demais tratamentos não diferiram. Para a profundidade de 20-30 cm o tratamento convencional foi significativo. Nas profundidades de 30-40 cm, o tratamento convencional apresentou a menor massa seca, seguido dos tratamentos 6 gL⁻¹ e controle. No que diz respeito aos 30-40 cm, foram obtidos os menores resultados para convencional, 6 gL⁻¹ e 8 gL⁻¹ e os demais resultados não foram significativos. Por fim, na profundidade de 40-50 cm, o tratamento convencional apresentou o menor valor da massa seca (**Tabela 14**).

Analisando a massa seca, para os tratamentos utilizados no presente trabalho, verificou-se que o menor resultado foi apresentado pelo tratamento convencional na profundidade de 0-10 cm e 30-40 cm. O tratamento de 4 gL⁻¹ apresentou menor massa seca para a profundidade de 10-20 cm. As profundidades de 0-10, 20-30 e 30-40 cm não apresentaram resultados significativos.

O tratamento de 6 gL⁻¹ apresentou menor valor de massa seca para as profundidades de 40-50 cm. Os valores obtidos para as demais profundidades não diferiram entre si. No que diz respeito à concentração de 8 gL⁻¹ observou-se que na profundidade de 20-30 cm apresentou menor valor, vide **Tabela 14**.

Por meio dos resultados de massa seca foi possível verificar a eficiência do herbicida convencional nas profundidades ao longo das avaliações. Foi possível considerar a alta mobilidade do herbicida ao longo do perfil do solo.

Tabela 14. Massa seca (g) da planta *Cucumis sativus* (pepino) submetida aos tratamentos nas camadas de 0 – 10, 10 – 20, 20 – 30, 30 – 40 e 40 – 50 cm de profundidade.

Profundidade (cm)	Controle	Convencional	4 g.L ⁻¹	6 g.L ⁻¹	8 g.L ⁻¹
		(g)			
10	2,3424Aa	0,2024ABa	0,9701Bab	2,0820ABa	2,2625ABab
20	1,9138Bc	0,2297Bb	0,6200Ab	1,7646Aa	2,3859Ab
30	1,5990Cdb	1,1530Db	1,4095BCab	1,9079Ba	1,5889Aa
40	2,0164Aa	1,5691Aa	1,7505Aa	1,8539Aa	1,9804Ab
50	2,167ABa	1,6065Aa	2,5467Bab	1,7794ABa	2,1276ABab
BLOCOS	2	0,96135	0,48067		
PROFUNDIDADE	4	13,14232	3,28558	4,99309	
TRATAMENTOS	4	4,18816	1,04704	1,59119	
PROF×TRAT	16	10,5284	0,65803	6,60031	
RESÍDUO	48	4,78541	0,0997		
CV%			18,87		

Médias seguidas da mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ($p>0,05$).

Os resultados da massa seca corroboraram com os resultados de fitointoxicação das plantas bioindicadoras, evidenciando a mobilidade do herbicida convencional no solo em profundidades em torno de 40 e 50 cm, enquanto o herbicida encapsulado nas micropartículas poliméricas de alginato de cálcio não apresentou lixiviação a partir de 20-30 cm de profundidade.

Através da **Figura 3** é possível verificar a influência do processo de lixiviação do herbicida TBH nas plantas bioindicadoras. De acordo com Dinardo-Miranda *et al.* (2006), são sintomas do herbicida amarelecimento da folha, requeima das folhas começando pelo ápice e estendendo-se para a nervura central, promovendo em plantas sensíveis secamento total.

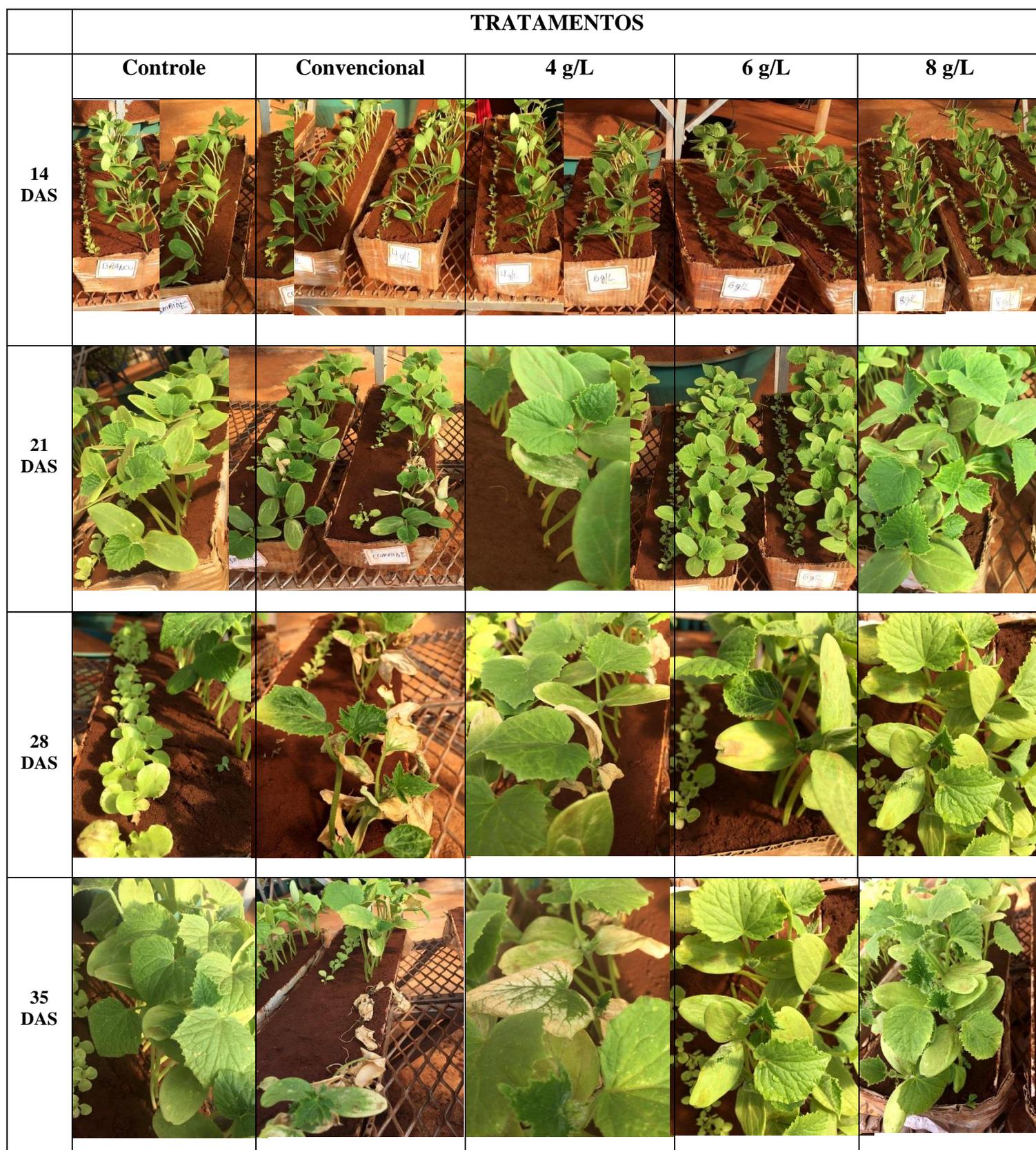


Figura 3. Fitointoxicação causada pelos tratamentos contendo o herbicida tebuthiuron (TBH) aplicados em pré-emergência e sua eficiência para o controle de *Cucumis sativus* e *Lactuca sativa* aos 14, 21, 28 e 35 Dias Após a Semeadura. Rio Verde, 2016.

Monquero *et al.* (2008), desenvolveu estudos para aplicação de herbicidas em colunas de solo montadas em colunas de pvc. Para a simulação de 80 mm de chuva, para os herbicidas diuron e hexazinone, os autores verificaram lixiviação de 30 cm, provocando efeitos tóxicos sobre as plantas bioindicadoras de 25 e 60% respectivamente.

Matallo *et al.* (2003), estudaram a aplicação do herbicida diuron e TBH em colunas de solo dos tipos Latossolo Vermelho (argiloso) e Neossolo Quartzarênico (arenoso). Os resultados mostraram que os dois herbicidas lixiviaram até a profundidade de 50 cm e que a capacidade de lixiviação dos herbicidas pode ser determinada pelo teor de matéria orgânica. A lixiviação de defensivos agrícolas no perfil do solo tem implicações diretas no potencial de contaminação de recursos hídricos do subsolo, já que, uma vez retirado das camadas superficiais do solo, em que há maior teor de matéria orgânica e atividade microbiana, a sua persistência no ambiente pode ser intensamente prolongada (SARMAH *et al.*, 1998; PRATA *et al.*, 2001).

Thornton e Elledge (2016) estudaram o processo de lixiviação do herbicida TBH na região de Brigalow Belt na Austrália. Segundo os autores, a maior concentração de herbicida ocorreu nas profundidades de 0-0,5 m de profundidade após 30-57 dias de aplicação. As concentrações em todas as profundidades diminuíram após 55 - 104 dias.

Santana (2012) ressalta que o herbicida TBH em uma camada de aproximadamente 40 cm de profundidade não garante a segurança dos lençóis freáticos, uma vez que, a combinação entre a baixa capacidade absorviva do TBH e sua alta persistência no solo aparecem como fatores importantes na sua lixiviação por meio do perfil do solo e assim podendo apresentar grande potencial de risco de contaminação.

2.4. Conclusão

Através deste trabalho, pode-se concluir que, o herbicida convencional (Combine 500 SC) mostrou eficiente para o controle de espécies bioindicadoras, porém registrou mobilidade de até 50 cm de profundidade. As micropartículas de alginato de cálcio contendo o herbicida TBH na concentração de 4 gL⁻¹ mostrou-se superior quando comparadas às demais concentrações estudadas e com controle satisfatório, principalmente, nas camadas superficiais. No presente estudo, as plantas de pepino se mostraram a melhor espécie bioindicadora para o herbicida TBH.

2.5. Referências bibliográficas

- ARMAS, E.D.; MONTEIRO, R.T.R.; ANTUNES, P.M.; SANTOS, M.A.P.F.; CAMARGO, P.B. Diagnóstico espaço-temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimentos do rio Corumbataí e principais afluentes. *Quim. Nova*, v.30, n.5, p.1119-1127, 2007.
- BLANCO, H.G. Destino, comportamento e resíduos de herbicidas no solo. *O Biológico*, São Paulo, v.45, n.11/12, p.225-48, 1979.
- CABRAL, C. M. Grupo INOVAHERB: excelência em pesquisas sobre fitorremediação de ambientes com resíduos de herbicidas no Brasil. *Revista Vozes dos Vales*. v. 05, p. 11, 2016 Acadêmicas 2011 – UFVJM
- CHEN, H; YADA, R. Nanotechnologies in agriculture: New tools for sustainable development. *Trends Food Sci. Technol.*, v. 22, p.585-594, 2011.
- CRAIG M. THORNTON* AND AMANDA E. ELLEDGE. Tebuthiuron Movement via Leaching and Runoff from Grazed Vertisol and Alfisol Soils in the Brigalow Belt Bioregion of Central Queensland, Australia. *J. Agric. Food Chem.*, 2016, 64 (20), pp 3949–3959.
- DINARDO-MIRANDA, L. L.; GIL, M. A.; GONÇALVEZ, R. F. Interação entre nematicidas e herbicidas aplicados no plantio de cana-de-açúcar. *Planta daninha*, Viçosa-MG, v.24, p.557-562, 2006.
- GOMES, M. A. F.; SPADOTTO, C. A.; LANCHOTTE, V. L. Ocorrência do herbicida tebuthiuron na água subterrânea da microbacia do Córrego do Espriado, Ribeirão Preto – SP. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, Curitiba, v.11, p.65-76, 2001.
- GUSTAFSON, D. I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Tarrytown, v.8, n.4, p.339- 357,1989.
- INOUE, M.H., MARCHIORI JR., O., OLIVEIRA JR., R.S.; CONSTANTIN, J.; TORMENA, C. A. Calagem e o potencial de lixiviação de imazaquin em colunas de solo. *Planta Daninha*, v. 20, p. 125-132, 2002.
- KOSKINEN, W. C.; STONE, D. M.; HARRIS, A. R. Sorption of hexazinone, sulfometuron methyl, and tebuthiuron on acid, low base saturated sands. *Chemosphere*, Oxford, v.32, n.9, p.1681-1689, 1996.

- MATALLO, M. B. et al. Lixiviação dos herbicidas tebuthiuron e diuron em colunas de solo. *Pesticidas. R. Ecotoxicol. Meio Amb.*, v. 13, p. 83-90, 2003.
- MONQUERO, P. A.; BINHA, D. P.; AMARAL, L. R.; SILVA, P. V.; SILVA, A. C.; INACIO, E. M. Ametryn + clomazone, diuron + hexazinone, and isoxaflutole leaching in two types of soil. *Planta Daninha, Viçosa-MG*, v. 26, n. 3, p. 685-691, 2008.
- PERLATTI, B., BERGO, S. L. P., DA SILVA, F. G. F. M., FERNANDES, B. J., FORIM, R. M. Polymeric Nanoparticle-Based Insecticides: A Controlled Release Purpose for Agrochemicals. In: STANISLAV, T. (Ed). *Insecticides - Development of Safer and More Effective Technologies*. Intech, 2013, p. 523-550.
- PRATA, F. et al. Degradação e sorção de ametrina em dois solos com aplicação de vinhaça. *Pesquisa Agropecuária Brasileira.*, v. 36, n. 7, p. 975-981, 2001.
- RAI, M., INGLE, A. Role of nanotechnology in agriculture with special reference to management of insect pests. *Appl Microbiol Biotechnol*, v.94, p.287-293, 2012.
- ROOWELL, D.L. *Soil science: methods and applications*. London: Longman Scientific Technical, 1994. 350 p.
- SANTANA, D. C. Estudo da lixiviação de herbicidas utilizados na cultura na cana-de-açúcar com plantas bioindicadoras. 127 f. Dissertação (Mestrado) apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas da Unesp - Câmpus de Botucatu, Botucatu, 2012.
- SARMAH, A.; KOOKANA, R.; ALSTON, A. Fate and behaviour of triasulfuron, metsulfuron-methyl and chlorsulfuron in the Australian soil environment: A review. *J. Agric. Res.*, v. 49, n.5, p. 775-790, 1998.
- SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA VEGETAL - SINDIVEG. Banco de dados. São Paulo: SINDIVEG. Disponível em: <http://sindiveg.org.br/?p=764>. Acesso em: 29 julho. 2016.
- SPADOTTO, C. A., GOMES, M. A. F., HORNSBY, A. G. Pesticide leaching potential assessment in multi-layered soils. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, Curitiba, v.12, p.1-13, 2002.
- ZAPPAROLI, R. A. Método simplificado de extração e quantificação do herbicida tebuthiuron em solo sob diferentes sistemas de cultivo de cana-de-açúcar. 71 f. Dissertação (Mestrado) apresentada à Faculdade Agronômicas da UNESP – Câmpus de Botucatu, São Paulo, 2009.

SANTANA, D. C. Estudo da lixiviação de herbicidas utilizados na cultura na cana-de-açúcar com plantas bioindicadoras. 127 f. Dissertação (Mestrado) apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas da Unesp - Câmpus de Botucatu, Botucatu, 2012.

SARMAH, A.; KOOKANA, R.; ALSTON, A. Fate and behaviour of triasulfuron, metsulfuron-methyl and chlorsulfuron in the Australian soil environment: A review. *J. Agric. Res.*, v. 49, n.5, p. 775-790, 1998.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA VEGETAL - SINDIVEG. Banco de dados. São Paulo: SINDIVEG. Disponível em: <http://sindiveg.org.br/?p=764>. Acesso em: 29 julho. 2016.

SPADOTTO, C. A., GOMES, M. A. F., HORNSBY, A. G. Pesticide leaching potential assessment in multi-layered soils. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, Curitiba, v.12, p.1-13, 2002.

ZAPPAROLI, R. A. Método simplificado de extração e quantificação do herbicida tebuthiuron em solo sob diferentes sistemas de cultivo de cana-de-açúcar. 71 f. Dissertação (Mestrado) apresentada à Faculdade Agronômicas da UNESP – Câmpus de Botucatu, São Paulo, 2009.

CONCLUSÃO GERAL

- As micropartículas poliméricas contendo TBH foram obtidas com sucesso por meio de um simples método. Com base nos testes realizados, observou-se que o método por gotejamento é adequado para a formação de micropartículas de alginato;
- A microscopia ótica e MEV demonstraram a forte influência de cloreto de sódio sobre a morfologia das micropartículas de alginato;
- A adição de NaCl promoveu aumento no diâmetro das micropartículas confirmando a formação de micropartículas regulares e com distribuição apropriada de tamanhos;
- A modelagem matemática Korsmeyer-Peppas revelou comportamento anômalo com liberação não Fickiano (combinação de difusão e relaxação da cadeias poliméricas) para a concentração de 4 gL^{-1} de TBH;
- A equação Higuchi foi usada para descrever o mecanismo de liberação para a concentração de 6 gL^{-1} de herbicida;
- A grande eficiência de encapsulação do herbicida TBH, nas micropartículas de alginato, apresentou grande potencial para o processo de liberação controlada em aplicações agrícolas;
- Estes resultados demonstram que a estrutura das propriedades cinéticas das micropartículas de alginato é adequada como sistema transportador para liberação controlada de herbicidas e podem ser eficazes para o controle de plantas daninhas;
- A liberação do herbicida Combine® ocorreu mais rápido na concentração de 4 gL^{-1} .
- O herbicida convencional (Combine 500 SC) mostrou-se eficiente para o controle de espécies bioindicadoras, porém registrou mobilidade de até 50 cm de profundidade. As micropartículas de alginato de cálcio contendo o herbicida TBH na concentração de 4 gL^{-1} mostrou-se superior quando comparadas às demais concentrações estudadas e com controle satisfatório, principalmente, nas camadas superficiais. No presente estudo, as plantas de pepino se mostraram a melhor espécie bioindicadora para o herbicida TBH.

Sugestões para trabalhos futuros

- Mais estudos devem ser realizados para comprovar a eficiência de micropartículas contendo o herbicida TBH, uma vez que, os dados apresentados neste estudo são os primeiros a serem obtidos pela comunidade da Ciência das Plantas Daninhas;
- Desenvolver estudos para melhorar a eficiência de micropartículas com herbicida utilizando outros polímeros naturais biodegradáveis;
- Ampliar a eficiência de controle de herbicidas utilizando micropartículas de forma a convencer os agricultores que essa tecnologia é promissora, pois além de controlar eficientemente as plantas daninhas em pré-emergência, também protege o solo e as águas subterrâneas de contaminação acidental;
- Propor estudos para quantificar a duração do residual das micropartículas contendo tebuthiuron, uma vez que o herbicida na forma convencional apresenta $\frac{1}{2}$ vida de aproximadamente de 365 dias no ambiente.

Trabalhos realizados durante o mestrado

DUARTE, G. R.; SILVA, A. T.; FARIA, D. M.; NUNES, E. S.; MORETO, J. A. *Síntese de nanopartículas de alginato para liberação controlada de doxorrubicina (dox) para terapia do câncer*. In: IV Congresso Estadual de Iniciação Científica do IF Goiano, 2015, Morrinhos. IV Congresso Estadual de Iniciação Científica do IF Goiano 2015, 2015.

SILVA, A. T.; DUARTE, G. R.; FARIA, D. M.; MARQUES, R. P.; NUNES, E. S.; MORETO, J. A. *Obtenção de micropartículas de alginato para liberação controlada do herbicida tebuthiuron*. In: IV Congresso Estadual de Iniciação Científica do IF Goiano, 2015, Morrinhos. IV Congresso Estadual de Iniciação Científica do IF Goiano 2015, 2015.

FARIA, D. M.; DOURADO JUNIOR, S. M.; MARQUES, R. P.; NUNES, E. S.; ROSSINO, L. S.; MORETO, J. A. *Obtenção e caracterização de micropartículas de alginato para liberação controlada de herbicidas*. In: IV Congresso de Pesquisa e Pós-Graduação do Câmpus Rio Verde (IV CPPG) -V Seminário de Avaliação dos Programas de Pós-Graduação, 2015, Rio Verde. IV Congresso de Pesquisa e Pós-Graduação do Câmpus Rio Verde (IV CPPG) -V Seminário de Avaliação dos Programas de Pós-Graduação, 2015.

FARIA, D. M.; DOURADO JUNIOR, S. M.; MARQUES, R. P.; NUNES, E. S.; ROSSINO, L. S.; MORETO, J. A. *Development and evaluation of a controlled system release of tebuthiuron herbicide using microparticles of alginate*. In: Weed Science Congress, República Tcheca, 2016.

DOURADO JUNIOR, S. M.; FARIA, D. M.; MARQUES, R. P.; NUNES, E. S.; ROSSINO, L. S.; MORETO, J. A. *Estudo de diferentes modelos matemáticos na liberação controlada do herbicida sulfentrazone encapsulado em micropartículas de alginato*. Resumo aceito no Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais, CBECIMat, Natal, 2016.

FARIA, D. M.; DOURADO JUNIOR, S. M.; MARQUES, R. P.; NUNES, E. S.; ROSSINO, L. S.; MORETO, J. A. *Modelagem matemática de perfis de liberação do herbicida Tebuthiuron encapsulado em micropartículas de alginato*. Resumo aceito no Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais, CBECIMat, Natal, 2016.

FARIA, D. M.; DOURADO JUNIOR, S. M.; MARQUES, R. P.; NUNES, E. S.; ROSSINO, L. S.; MORETO, J. A. *Development and evaluation of a controlled release system of TBH herbicide using alginate microparticles*. Artigo Submetido na Revista Materials Research – Ibero-american Journal of Materials).