

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E
TECNOLOGIA GOIANO – CAMPUS RIO VERDE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROQUÍMICA
(PPGAq)**

**ESTUDO DA LIBERAÇÃO CONTROLADA DO
HERBICIDA SULFENTRAZONA ENCAPSULADO EM
MICROPARTÍCULAS DE ALG-CA: OBTENÇÃO,
CARACTERIZAÇÃO, MODELAGEM MATEMÁTICA E
CINÉTICA DE LIBERAÇÃO EM CAMPO**

Aluno: Sidney Macias Dourado Junior
Orientador: Prof. Dr. Jéferson Aparecido Moreto

**RIO VERDE - GO
Março – 2017**

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E
TECNOLOGIA GOIANO – CAMPUS RIO VERDE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROQUÍMICA
(PPGAq)**

**ESTUDO DA LIBERAÇÃO CONTROLADA DO
HERBICIDA SULFENTRAZONA ENCAPSULADO EM
MICROPARTÍCULAS DE ALG-CA: OBTENÇÃO,
CARACTERIZAÇÃO, MODELAGEM MATEMÁTICA E
CINÉTICA DE LIBERAÇÃO EM CAMPO**

Aluno: Sidney Macias Dourado Junior
Orientador: Prof. Dr. Jéferson Aparecido Moreto

Dissertação apresentada, como parte das exigências para obtenção do título de MESTRE EM AGROQUÍMICA, ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica (PPGAq) do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Rio Verde - Área de concentração Química Ambiental.

**RIO VERDE - GO
Março – 2017**

Sistema desenvolvido pelo ICMC/USP
Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas - Instituto Federal Goiano

DD739e Dourado Junior, Sidney
ESTUDO DA LIBERAÇÃO CONTROLADA DO HERBICIDA
SULFENTRAZONA ENCAPSULADO EM MICROPARTÍCULAS DE ALG-
CA: OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO, MODELAGEM MATEMÁTICA E
CINÉTICA DE LIBERAÇÃO EM CAMPO / Sidney Dourado
Junior; orientador Jéferson Aparecido Moreto; co-
orientadora Eloíza da Silva Nunes. -- Rio Verde, 2017.
79 p.

Dissertação (Mestrado em Agroquímica) -- Instituto
Federal Goiano, Câmpus Rio Verde, 2017.

1. Polímero biodegradável. 2. Micropartículas. 3.
Defensivos agrícolas. 4. Lixiviação. 5. Plantas
daninhas. I. Aparecido Moreto, Jéferson, orient. II.
da Silva Nunes, Eloíza, co-orient. III. Título.


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


**ESTUDO DA LIBERAÇÃO CONTROLADA DO
HERBICIDA SULFENTRAZONA ENCAPSULADO EM
MICROPARTÍCULAS DE ALG-Ca: OBTENÇÃO,
CARACTERIZAÇÃO, MODELAGEM MATEMÁTICA E
CINÉTICA DE LIBERAÇÃO EM CAMPO**

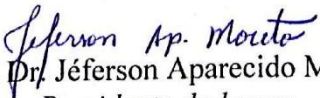
Autor: Sidney Macias Dourado Junior
Orientador: Jéferson Aparecido Moreto

TITULAÇÃO: Mestre em Agroquímica – Área de concentração
Agroquímica.

APROVADA em 10 de março de 2017.


Prof. Dr. José Roberto Siqueira Júnior
Avaliador externo
Universidade Federal do Triângulo
Mineiro


Prof. Dr. Gustavo Castoldi
Avaliador externo
IF Goiano/Rede Arco Norte de
Inovação


Prof. Dr. Jéferson Aparecido Moreto
Presidente da banca
Universidade Federal do Triângulo Mineiro

*"Após o domínio da agricultura
caminhamos a passos largos para o domínio dos
átomos"*

K. Eric Drexler

AGRADECIMENTOS

Agradeço todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, em especial:

Ao meu orientador, prof. Dr. Jéferson Moreto, por toda sua ajuda no desenvolvimento deste trabalho, em todos os momentos difíceis pelos quais passei, sendo sua ajuda imprescindível para a realização deste trabalho.

À Capes, pela bolsa de mestrado.

À professora Dra. Eloíza Nunes, minha coorientadora, por seu auxílio em todos os momentos de que precisei.

À professora Dra. Renata, minha coorientadora, pela ajuda nos testes de liberação em campo. Sem sua ajuda isso não teria sido possível.

À professora Dra. Luciana Sgarbi Rossino, do Programa de Pós-Graduação da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar – Campus Sorocaba), pela ajuda nas microscopias eletrônicas de varredura.

Ao professor Dr. Fernando Júnior Quites, do Departamento de Química da Universidade Federal do Mato Grosso (UFMT), pela valiosa ajuda nas análises de TG e DTA.

Ao professor Dr. Sebastião Vasconcelos, do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano (IFGoiano – Campus Rio Verde), pela disponibilidade de uso de seus laboratórios.

À Msc. Daniela Macedo Faria, minha colega, pelo auxílio na elaboração deste trabalho, tanto na parte teórica quanto na prática.

Ao Msc. João Pedro, meu colega, por sua ajuda em me fazer não desistir.

Ao Msc. Gustavo Quereza, por ter me indicado ao meu orientador para a realização deste trabalho.

Ao Dr. Edson Wartha, pela carta de indicação para entrada no programa de pós-graduação.

À toda minha família, por entender que não pude vê-la durante esse ano para me dedicar a este trabalho.

Aos meus amigos, especialmente André Luis, Alisson, Bruno, Gustavo Carneiro, Klênio, Isabel, Rodolfo, Berto, Maiane e Tássio, pelo apoio em todos os momentos, especialmente à Camille Wartha, pelo auxílio tanto na parte prática quanto na elaboração desta dissertação.

BIOGRAFIA DO AUTOR

Sidney Macias Dourado Júnior, natural de São Paulo – SP. Durante o ensino médio, participou do clube Quark, onde obteve várias premiações, entre as quais, a mais importante, primeiro lugar no 45º Concurso Cientistas do Amanhã da SBPC, realizado na cidade de Goiânia no ano de 2002.

Cursou engenharia química na Universidade de São Paulo (USP – Campus Lorena), findando a graduação em 2012 com a monografia intitulada ESTUDO DA VIABILIDADE ECONÔMICA DO BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO ALIMENTÍCIO USADO.

Em setembro de 2015, iniciou no curso de Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Agroquímica (PPGAq), do IFGoiano – Campus Rio Verde, sob a orientação do Professor Dr. Jéferson Aparecido Moreto.

ÍNDICE GERAL

	Página
ÍNDICE DE TABELAS	IX
ÍNDICE DE FIGURAS	X
LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIACÕES E UNIDADES .	XII
ABSTRACT.....	XIV
CAPÍTULO I.....	17
JUSTIFICATIVA.....	18
OBJETIVOS	19
OBJETIVO GERAL.....	19
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
1. INTRODUÇÃO TEÓRICA.....	20
1.1 HERBICIDAS	20
1.2 SULFENTRAZONA.....	24
1.3 ALGINATO	28
1.4 ENCAPSULAMENTO	32
1.5 MODELAMENTO MATEMÁTICO.....	34
1.5.1 <i>Modelo Korsmeyer-Peppas</i>	34
CAPÍTULO II.....	36
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	37
2.1 PREPARAÇÃO DAS MICROPARTÍCULAS DE ALGINATO CONTENDO O HERBICIDA SULFENTRAZONA	37
2.2. EXPERIMENTO DE LIBERAÇÃO DE SULFENTRAZONA	37
2.3. CARACTERIZAÇÃO DAS MICROPARTÍCULAS DE ALG-CA	39
2.4. MODELAMENTO MATEMÁTICO.....	40
2.5. CINÉTICA DE LIBERAÇÃO NO CONTROLE DE PLANTAS DANINHAS EM CAMPO	40
CAPÍTULO III.....	44
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
3.1 MICROSCOPIAS.....	45
3.2 POLIDISPERSÃO	47
3.3 ESPECTROSCOPIA	48
3.4 TERMOGRAVIMETRIA	50
3.5 EFICIÊNCIA DE ENCAPSULAMENTO E CURVAS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA.....	52
3.6 MODELAMENTO MATEMÁTICO.....	55
3.7 APLICAÇÃO E CAMPO.....	58
5. REFERÊNCIAS	69
TRABALHOS PUBLICADOS	78
APÊNDICES.....	79

ÍNDICE DE TABELAS

Página

Tabela 1. Culturas indicadas para aplicação do herbicida sulfentrazone. Fonte: Bula Boral 500SC®.....	26
Tabela 2. Escala da Associação Latinoamericana de Malezas (ALAM) [62] utilizadas para avaliação da eficiência de controle de planta daninhas.....	43
Tabela 3. Coeficiente de correlação dos modelos matemáticos aplicados para a liberação nas três concentrações de herbicidas nas micropartículas.....	57
Tabela 4. Porcentagem de fitointoxicação de plantas de <i>Cucumis sativus</i> (pepino) submetidas aos tratamentos na camada de 0 – 10 cm de profundidade.....	62
Tabela 5. Porcentagem de fitointoxicação de plantas de <i>Cucumis sativus</i> (pepino) submetidas aos tratamentos na camada de 10 – 20 cm de profundidade.....	63
Tabela 6. Porcentagem de fitointoxicação de plantas de <i>Cucumis sativus</i> (pepino) submetidas aos tratamentos na camada de 20-30 cm de profundidade.	64
Tabela 7. Porcentagem de fitointoxicação de plantas de <i>Cucumis sativus</i> (pepino) submetidas aos tratamentos na camada de 30 – 40 cm de profundidade.....	65
Tabela 8. Porcentagem de fitointoxicação de plantas de <i>Cucumis sativus</i> (pepino) submetidas aos tratamentos na camada de 40 – 50 cm de profundidade.....	66
Tabela 9. Características químicas do solo coletado na profundidade a 0-40 cm. Rio Verde, 2016.....	79
Tabela 10. Características físicas do solo e relação entre bases coletadas na profundidade de 0-40 cm. Rio Verde, 2016.....	79

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Infográfico mostrando o crescimento da produção e consumo de agroquímicos nos últimos anos.....	22
Figura 2. Fórmula estrutural do herbicida sulfentrazone.	25
Figura 3. Composição do alginato. (a) ácido β -D-manurônico. (b) ácido α -L-gulurônico. (c) Fórmula estrutural da molécula do alginato de sódio [38].....	29
Figura 4. Esquema de formação das micropartículas de alginato via técnica de gelificação ionotrópica [35].	30
Figura 5. Ilustração do modelo “caixa de ovos”. Os pontos negros representam os átomos de oxigênio envolvidos na coordenação com os Ca^{2+} [34].....	31
Figura 6. Modelo da estrutura dos diferentes tipos de micropartículas. Adaptado de [41].....	33
Figura 7. (a) Curva de liberação controlada do herbicida paraquat e (b) linearização da curva de liberação do princípio ativo segundo modelo de Korsmeyer-Peppas para obtenção do expoente de difusão (n) [57].....	35
Figura 8. Curva analítica obtida através da elaboração de soluções aquosas de sulfentrazone (Boral 500SC® - 500 g L ⁻¹), variando a concentração do herbicida de 0,3984 para 4,7619 mg L ⁻¹	38
Figura 9. Esquema usado nos ensaios de liberação controlada.	39
Figura 10. Aparato experimental utilizado para os testes de fitotoxicidade, usando planta bioindicadora em casa de vegetação.	41
Figura 11. Imagens obtidas por microscopia ótica (MO) das micropartículas de ALG-Ca secas em diferentes concentrações de herbicida (a) 4 g L ⁻¹ , (b) 5 g L ⁻¹ e (c) 6 g L ⁻¹	45
Figura 12. MEV das micropartículas de ALG-Ca secas para as diferentes concentrações de herbicida: (a) 4 g L ⁻¹ (b) 5 g L ⁻¹ e (c) 6g L ⁻¹	46
Figura 13. Curvas de polidispersão das micropartículas de ALG-Ca + herbicida.	47
Figura 14. Espectros de absorção molecular UV-Vis em diferentes concentrações de (a) Boral® e (b) ALG.	49
Figura 15. (a) Curva de TG e (b) curva de DTA das micropartículas de ALG-Ca em diferentes concentrações.	51

Figura 16. Ensaios de liberação controlada, comparando os perfis cinéticos do herbicida sulfentrazone encapsulado em micropartículas de ALG-Ca à temperatura ambiente em diferentes concentrações de herbicida.....	52
Figura 17. Desenho esquemático das Regiões I e II nas curvas de liberação controlada para as diferentes concentrações do herbicida presentes nas micropartículas de ALG-Ca.	54
Figura 18. Modelos matemáticos usados para explicar os mecanismos de liberação do herbicida sulfentrazone encapsulado em micropartículas de ALG-Ca (a) 4, (b) 5 e (c) 6 g L ⁻¹	56
Figura 19. Planta <i>C. sativus</i> apresentando o primeiro sintoma de clareamento das nervuras (a) e manchas escuras e brancas em suas folhas, correspondentes ao acúmulo de protoporfirinogênio IX no cloroplasto (b), causadas pelo herbicida sulfentrazone...	59
Figura 20. Esquema do herbicida inibitório da protox.	60

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIACÕES E UNIDADES

2,4-D	2,4-diclorofenoxiacético
ALG-Ca	alginato de cálcio
CaCl ₂	cloreto de cálcio
CV%	coeficiente de variância
DAS	dias após semeadura
DDT	diclorodifeniltricloreto
DMS.....	diferença mínima significativa
EE%	eficiência de encapsulamento
F tratamento	distribuição f de Fisher
G	ácido α -l-gulurônico
GUS	índice de Gustafson
K _{oc}	coeficiente de partição de carbono orgânico do solo
LV	latossolo vermelho
LVA	latossolo vermelho-amarelo
LVDF	latossolo vermelho distrófico
M.....	ácido β -d-manurônico
<i>n</i>	expoente de difusão
NV	nitossolo vermelho
pH	potencial hidrogeniônico
pKa.....	potencial da constante de dissociação de um ácido
protox.....	protoporfirinogênio oxidase
r ²	coeficiente de correlação
RQ.....	neossolo quartzarênico
TG.....	termogravimetria
UV-Vis.....	Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

RESUMO

DOURADO JUNIOR, S. M. Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde – GO, março de 2017. **Estudo da liberação controlada do herbicida sulfentrazone encapsulado em micropartículas de ALG-Ca: obtenção, caracterização, modelagem matemática e cinética de liberação em campo.** Orientador: Jeferson Aparecido Moreto; Coorientadora interna: Dra. Eloíza da Silva Nunes; Coorientadora externa: Dra. Renata Pereira Marques.

Herbicidas são produtos químicos aplicados para diminuir perdas devidas à interferência de plantas daninhas nas culturas. Os herbicidas podem ser usados na agricultura, áreas de recreação, rotas de transporte e áreas industriais. No entanto, o uso excessivo e inadequado dessas substâncias pode causar graves consequências para o ambiente. O sulfentrazone (metanossulfonamida N-[2,4-dicloro-5-[4-difluoromethyl)-4-5-dihydro-3methyl-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-il]) é um herbicida que pode ser aplicado tanto no cultivo convencional como em sistema de plantio direto. No entanto, o uso desse herbicida em pré-emergência causa processos de sorção, lixiviação e degradação. Para promover soluções eficazes para herbicidas residuais e reduzir a poluição do meio ambiente, é importante desenvolver sistemas que permitam a alteração das propriedades físicas e controlem a liberação desses herbicidas. O objetivo deste trabalho foi obter e caracterizar um novo sistema de liberação para o herbicida sulfentrazone, utilizando micropartículas poliméricas de alginato de sódio (ALG-Na). Para entender os mecanismos de liberação controlada do herbicida sulfentrazone encapsulado nas micropartículas de alginato de cálcio (ALG-Ca), foram aplicados modelos matemáticos, tendo sido obtidas curvas de liberação controlada para as diferentes concentrações deste herbicida. Foram utilizados os modelos matemáticos de Ordem zero, Primeira ordem, Hixson-crowell, Higuchi, Baker – Lonsdale e Korsmeyer-Peppas para explicar os diferentes mecanismos envolvidos no processo de liberação do herbicida sulfentrazone encapsulado em micropartículas de ALG-Ca. A cinética de liberação no controle de plantas daninhas em campo foi realizada utilizando Latossolo Vermelho. Os tratamentos foram constituídos por aplicação convencional e de micropartículas contendo o herbicida sulfentrazone. A espécie bioindicadora *Cucumis sativus*, pepino, foi utilizada para estudar a avaliação da fitotoxicidade. Os resultados mostraram que as micropartículas de ALG-Ca exibiram boa eficiência de encapsulamento (% EE): 76,11; 78,62 e 80,42% para as concentrações de 4, 5 e 6 g L⁻¹ de herbicida, respectivamente. As taxas de liberação na região I foram de 39,2, 46,5 e 35,5 mg s⁻¹ para as concentrações de 4, 5 e 6 g L⁻¹ de herbicida, respectivamente. As micropartículas de ALG-Ca contendo o herbicida sulfentrazone têm potencial para aplicação em plataformas de liberação controlada na agricultura e no controle de plantas daninhas e minimização do processo de lixiviação.

Palavras-chave: Polímero biodegradável. Micropartículas. Defensivos agrícolas. Lixiviação. Plantas daninhas.

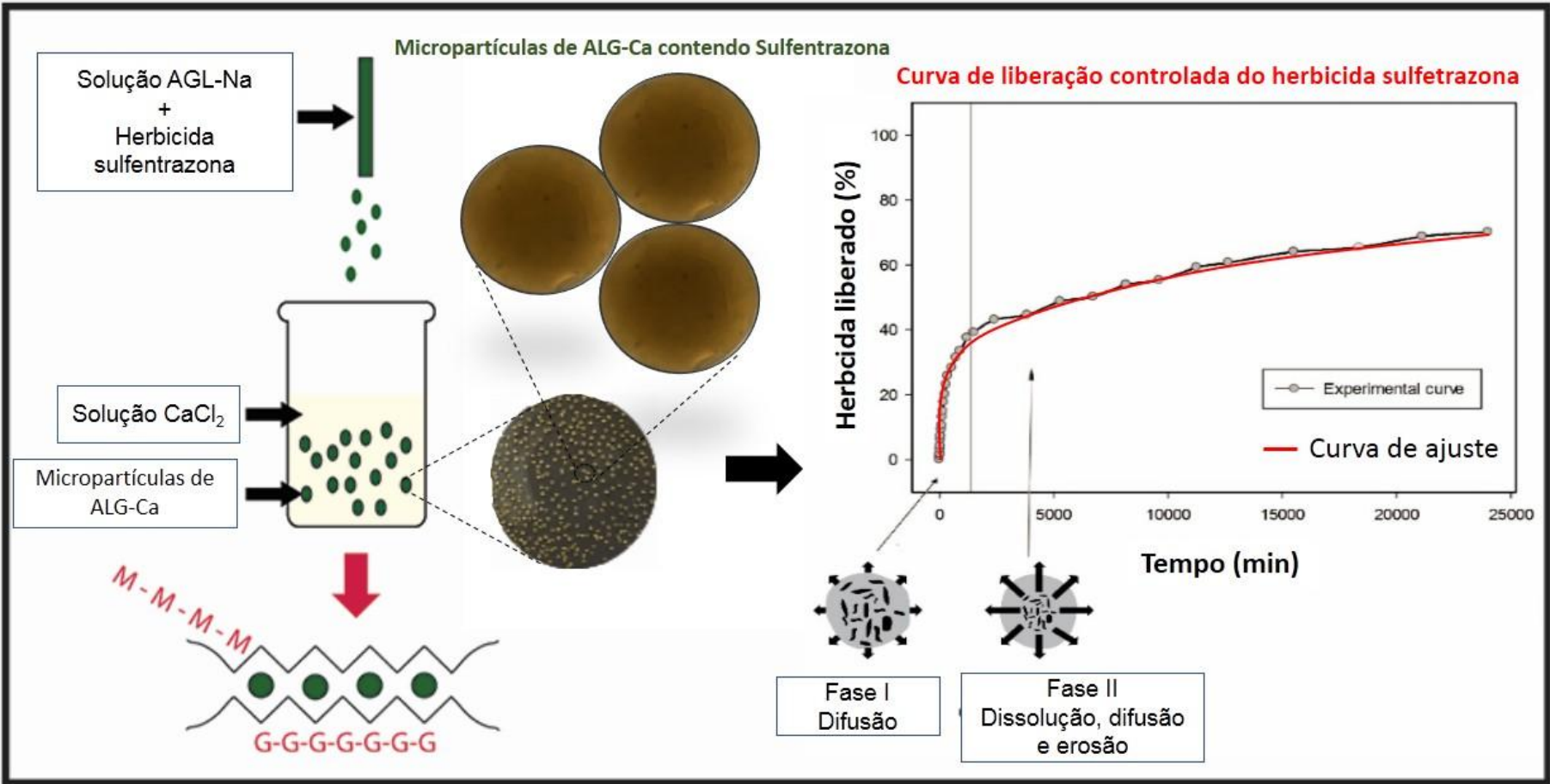
ABSTRACT

DOURADO JUNIOR, S. M. Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde – GO, March 2017. **Controlled release behavior of sulfentrazone herbicide encapsulated in Ca-ALG microparticles: Preparation, characterization, mathematical modelling and release kinetics in field trial weed control.** Advisor: Jeferson Aparecido Moreto, Ph.D; Eloíza da Silva Nunes, Ph.D; Renata Pereira Marques Ph.D.

Herbicides are chemicals applied to eliminate losses of weed interference on crops. The herbicides may be used in agriculture, recreation areas, transport routes and industrial areas. However, excessive and inappropriate use of these substances can cause serious consequences to the environment. The sulfentrazone herbicide may be applied in the conventional cultivation as in no-tillage system. Thus, the use of pre emergence herbicide causes sorption processes, leaching and degradation. In order to promote effective solutions for waste herbicides and reduce pollution of the environment, it is important to develop systems that allow the change of physical properties and controlled release of these herbicides. The aim of this work was to study a new delivery system for sulfentrazone herbicide using calcium alginate (Ca-ALG) microparticles. The controlled release curves were obtained for the different concentrations of herbicide. To understand the mechanisms of controlled release of the sulfentrazone herbicide encapsulated on the Ca-ALG microparticles, mathematical models of first order, Hixson-crowell, Higuchi, Korsmeyer-Peppas and Baker - Lonsdale were checked on the controlled release curves. The release kinetics in field trial weed control were performed using Red Latosol. The treatment were constituted by conventional application and microparticles containing the sulfentrazone herbicide. The bioindicator species (*Cucumis sativus* – Cucumber) was used to study the phytotoxicity evaluation. The results showed that the Ca-ALG microparticles exhibited good encapsulation efficiency (%EE): 76.11, 78.62 and 80.42 % for the 4, 5 and 6 g L⁻¹ concentration of herbicide. The release rates in the region I were 39.2, 46.5 and 35.5 mg s⁻¹ for the 4, 5 and 6 g L⁻¹ of herbicide concentration, respectively. The Ca-ALG microparticles containing sulfentrazone herbicide demonstrated potential application in controlled release platforms in agricultural as well as for controlling of weeds and minimization of leaching processes.

Keywords: Biodegradable polymer. Microparticles. Pesticides. Leaching. Weeds.

RESUMO GRÁFICO



CAPÍTULO I

Justificativa

O uso intensivo de defensivos agrícolas pode acarretar uma série de problemas ao meio ambiente e também à saúde humana. Estes produtos podem persistir por um tempo maior que o desejável no solo ou alcançar os mananciais superficiais e subterrâneos. O movimento descendente de herbicidas ao longo do perfil do solo, causado pela percolação da água, promove o processo de lixiviação. A lixiviação ocorre quando a água da chuva se infiltra no solo, levando os defensivos agrícolas a diferentes profundidades, podendo atingir o lençol freático. Os herbicidas são amplamente utilizados no setor agrícola para combater a concorrência causada por plantas daninhas. No entanto, ainda pouco se conhece a respeito dos processos envolvidos na interação destes defensivos com aspectos físicos do solo, havendo necessidade de mais estudos sobre o efeito destes aspectos na dinâmica destas moléculas e seus resíduos. Neste trabalho, utilizou-se uma abordagem de pesquisa moderna para obter uma liberação controlada do herbicida sulfentrazone encapsulado em micropartículas de ALG-Ca. Para entender os mecanismos de liberação controlada, foram investigados modelos matemáticos. Um estudo detalhado dos testes de liberação no controle de plantas daninhas no campo também foi desenvolvido para avaliar a fitotoxicidade causada pelas micropartículas ALG-Ca em diferentes concentrações e a relação com a profundidade (processo de lixiviação). Para o melhor conhecimento, este é o primeiro estudo relativo a um sistema de liberação controlada eficaz usando o herbicida sulfentrazone encapsulado em uma forma de polímero biodegradável, com altas perspectivas na área de agricultura.

OBJETIVOS

Objetivo geral

Estudar a liberação controlada do herbicida sulfentrazone encapsulado em micropartículas de ALG-Ca e propor modelos matemáticos que, porventura, possam explicar a cinética de liberação e sua relação com testes em campo, utilizando uma planta bioindicadora.

Objetivos específicos

- Obter micropartículas de ALG-Ca pelo processo de gelificação ionotrópica contendo o herbicida sulfentrazone em diferentes concentrações;
- Caracterizar a morfologia das micropartículas de ALG-Ca via microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Determinar a eficiência de encapsulamento (%EE) via espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis);
- Averiguar diferentes modelos matemáticos dispostos na literatura para entender os mecanismos de liberação do herbicida sulfentrazone nas micropartículas de ALG-Ca;
- Verificar a %EE das micropartículas de ALG-Ca contendo o herbicida sulfentrazone na planta bioindicadora *C. sativus*;
- Avaliar a fitotoxicidade na planta bioindicadora *C. sativus* das micropartículas de ALG-Ca em diferentes concentrações, comparada com o método convencional em relação às testemunhas;
- Verificar a mobilidade do herbicida nas formas convencional e encapsulado ao longo do perfil do solo.

1. INTRODUÇÃO TEÓRICA

1.1 Herbicidas

O aumento da agricultura mundial em produtividade e de áreas cultivadas ocorre pela adesão a novas tecnologias como uso de fertilizantes, plantios adensados, difusão de plantas transgênicas e, especialmente, uso de defensivos agrícolas [1]. De acordo com Silva Filho [2], os defensivos agrícolas são amplamente utilizados pela sua eficiência em conter grande diversidade de pragas, doenças e plantas daninhas, que competem com as culturas. Todavia, o uso excessivo e desordenado desses produtos químicos pode apresentar uma série de complicações ao meio ambiente e à saúde humana. Isso se deve ao fato de os defensivos agrícolas utilizados nas culturas serem capazes de persistir por um tempo maior que o desejável no solo e atingir os mananciais superficiais e subterrâneos [3].

Os defensivos agrícolas podem ser naturais ou sintéticos, sendo destinados a moderar de alguma forma as pragas, que são, no sentido mais vasto, tudo aquilo que ataca, lesa ou transmite enfermidade às plantas, aos animais e ao homem [4]. Os defensivos agrícolas podem ser classificados como cancerígenos, mutagênicos, teratogênicos e mimetizadores de hormônios, além de serem persistentes no meio local. Esses compostos são conhecidos sob várias denominações, como agrotóxicos, defensivos agrícolas, pesticidas, praguicidas, medicamentos de plantas, agroquímicos, veneno, podendo ser classificados de acordo com a sua formulação, emprego, forma de atuação e estrutura química. A consideração essencial dos defensivos agrícolas é quanto ao seu emprego: inseticidas, herbicidas, fungicidas, acaricidas, moluscicidas, entre outros [5].

A ecotoxicidade ou a potencialidade dos defensivos agrícolas em prejudicar os ecossistemas é mutável e depende das características dos ingredientes ativos e inertes que compõem estes produtos. Os efeitos da utilização de defensivos agrícolas podem ser agudos (imediatos), subcrônicos (médio tempo) e crônicos (prolongado tempo). Estes efeitos são capazes de afetar a fisiologia, o comportamento, a longevidade, a taxa multiplicação dos organismos, entre outros elementos [6]. Quanto à periculosidade ambiental de um defensivo agrícola, seus componentes e afins, são consideradas 19 características individuais, que resultarão na consideração final do produto, obedecendo à seguinte gradação [7]:

Classe I – Produto Altamente Perigoso

Classe II - Produto Muito Perigoso

Classe III - Produto Perigoso

Classe IV - Produto Pouco Perigoso

As pessoas não estão isentas da contaminação por defensivos agrícolas e estão todos os dias expostas a diversas substâncias tóxicas, como os resíduos de defensivos agrícolas nos alimentos e na água. Estes compostos geram sérias ameaças à saúde humana além de persistirem no ambiente, bioacumular e biomagnificar a cadeia alimentar [8].

É importante salientar que, a partir do momento em que o defensivo agrícola é utilizado em um local, independentemente da sua forma de aplicação, seu destino final, na maioria das vezes, acaba sendo o solo, que, muitas vezes, está sujeito a fatores que regulam seu destino no ambiente, como, por exemplo, acúmulo, lixiviação, volatilização, fotodegradação, deterioração química e microbiológica, escoamento superficial, características do solo e absorção pelas plantas [1], [12]–[14]. A lixiviação vem sendo apontada como substancial via de contaminação das águas subterrâneas, sendo os principais processos que controlam a lixiviação dos defensivos agrícolas no solo sua deterioração e sorção. De acordo com [2], ambos os processos são afetados pelas características físicas e químicas do solo, com especial atenção para a qualidade de matéria orgânica e para condições como temperatura e umidade.

Todavia, pra ser lixiviado, o composto químico precisa estar na solução do solo, livre ou adsorvido nas pequenas partículas, tais como argilas, ácidos fúlvicos e húmicos de baixo peso molecular, aminoácidos, peptídeos e açúcares, entre outros componentes do solo [1]. Outros fatores que afetam a lixiviação de um determinado defensivo agrícola são seu acúmulo pelos coloides do solo, o pH, a qualidade da água do solo, a meia-vida, a potencialidade de remobilização, a topografia, a intensidade pluviométrica ou irrigação e o manejo do solo [1]. As duas características dos defensivos agrícolas mais essenciais relacionadas ao processo de lixiviação são a sorção e o tempo de meia-vida. A sorção dita a disponibilidade de um defensivo agrícola na solução do solo e a meia-vida reflete a persistência deste produto químico [18]. Além do mais, a intensidade com que um defensivo agrícola é lixiviado depende da sua

solubilidade em água, sendo este processo definido pelos aspectos físico-químicos do defensivo agrícola [4].

De acordo com Carbonari *et al.* [25], em sistemas agrícolas o solo é um dos reservatórios finais dos herbicidas, ao mesmo tempo em que é fonte pela qual os resíduos são capazes de ser liberados para o ambiente. Para promover soluções eficazes para os resíduos de herbicidas e reduzir a poluição do ambiente, é importante desenvolver sistemas que permitam a liberação controlada destas substâncias, promovendo alterações desejadas das suas propriedades físicas [31].

De acordo com Passos [29], uma das maneiras usadas para avaliar a potencialidade de lixiviação dos herbicidas é o índice GUS, estimado pelo tempo de meia-vida do composto no solo ($t^{1/2}$) e pelo coeficiente de sorção, normalizado para o teor de carbono básico (K_{oc}). Esse índice é empírico e classifica os compostos de acordo com sua propensão à lixiviação. Os herbicidas com $GUS < 1,8$ são considerados não passíveis de lixiviação, ao passo que os de índices superiores a 2,8 são passíveis de lixiviação, e aqueles com valores entre 1,8 e 2,8 são considerados intermediários [30].

O uso de defensivos agrícolas pela agricultura brasileira está em gradual crescimento nos últimos anos. Em 2014/2015, as quantidades totais de defensivos agrícolas vendidos no Brasil apresentaram expansão quando comparadas ao consumo de 2004/2005. Foram comercializadas 352,3 toneladas de princípio ativo (acréscimo de 64,0% na última década), correspondendo a 342.593 toneladas de princípio ativo[10]. A **Figura 1** apresenta uma relação da produção agrícola e o uso de defensivos agrícolas no Brasil. Pode-se observar uma taxa de crescimento do consumo de agroquímicos muito maior do que o aumento da área cultivada nos últimos anos.

Crescimento do uso de agroquímicos

- Em dez anos, aumento da produção agrícola fez crescer o uso de agroquímicos no Brasil

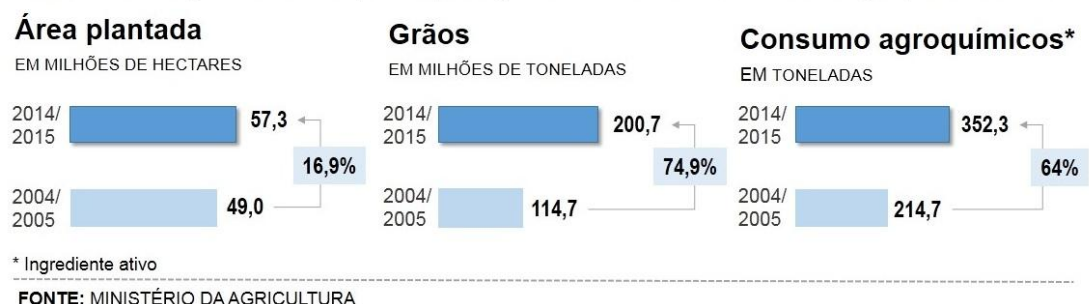


Figura 1. Infográfico mostrando o crescimento da produção e consumo de agroquímicos nos últimos anos

Em termos econômicos, entre os defensivos agrícolas, os herbicidas apresentam maior relevância nas vendas totais, 54% em 2014. As vendas brasileiras de herbicidas passaram de US\$ 533,6 milhões em 1991 para US\$ 1,3 bilhão em 2000, ou seja, mais que dobraram em menos de uma década [11].

1.2 Sulfentrazone

O sulfentrazone é um dos herbicidas mais utilizados nas culturas de soja e de cana-de-açúcar [9]. O produto tem forte atuação quando aplicado em pré-emergência e pré-plantio incorporado [19]. O sulfentrazone é um herbicida criado pela *FMC Corporation* e teve sua utilização qualificada como agente no controle das plantas daninhas em 1997, nos Estados Unidos da América. No Brasil, o sulfentrazone é registrado para a cultura da soja (*Glicine max (L.) Merrill*), da cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*) e do eucalipto (*Eucalyptus spp.*) [20]. Este herbicida pertence ao grupo químico das triazolonas, cujo mecanismo de atuação inibe o desempenho da enzima protoporfirinogênio oxidase (PROTOX), causando rompimento da membrana celular e disseminação de líquido citoplasmático nos intervalos celulares. O consumo de sulfentrazone está despertando grande receio com relação ao perigo ambiental, especialmente quanto à contaminação dos lençóis freáticos [21]. De acordo com Christoffoleti *et al.* [22], o herbicida sulfentrazone tem como princípio ativo 2',4'-dichloro-5'-(4-difluoromethyl-4,5-dihydro-3-methyl-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-yl), podendo ser aplicado tanto no cultivo convencional como no sistema de plantio direto. É membro do grupo herbicida fenil triazolinona [23], é estável no solo, sendo usado para o controle de plantas daninhas de folha larga e algumas gramíneas em culturas como soja [24], grão-de-bico, cana-de-açúcar [25] e arroz [26]. Este herbicida apresenta baixa afinidade pela matéria orgânica e mobilidade apenas em solos com alto teor de areia, requerendo umidade para ativar e movê-lo para o solo. Em virtude de sua utilização intensiva, os herbicidas são frequentemente detectados em estudos de qualidade das águas superficiais e subterrâneas [27]. A **Figura 2** apresenta a fórmula estrutural do herbicida sulfentrazone.

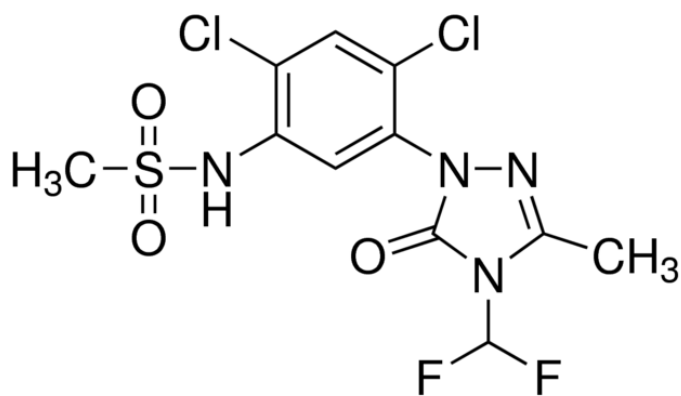


Figura . Fórmula estrutural do herbicida sulfentrazone.

O herbicida sulfentrazone está registrado para utilização em cultura de soja em um interstício de doses de 600 a 700 g ha⁻¹, dependendo da textura do solo e da sua quantidade da matéria orgânica, podendo ser aplicado antes do cultivo (PP) ou em pré-emergência (PRE) (FMC Corporation 2014). Quando aplicado ao solo, o herbicida sulfentrazone é absorvido pelas raízes e translocado pelo xilema até o ponto de ação no qual, na presença de luz solar, é inibida a enzima protoporfirinogênio oxidase, que age na biossíntese da clorofila, procedendo à formação de oxigênio livre, o qual, por sua vez, irá provocar a peroxidação de lipídios da membrana celular e, conseqüentemente, sua ruptura, provocando, assim, a morte dos vegetais susceptíveis. Seu modo de atuação é semelhante ao dos herbicidas do grupo difenil éteres [28].

Spadotto (2002), estudando técnicas para avaliar a potencialidade de lixiviação de pesticidas, adotou, com base em dados disponíveis na literatura, o valor de $K_{oc} = 10$ para o sulfentrazone, o que gerou um índice $GUS = 6,90$, classificando este herbicida como suscetível de lixiviação. O herbicida sulfentrazone é quase não etéreo, com pressão de vapor de 1×10^{-9} mmHg a 25 °C. A deterioração microbiana é considerada o primeiro critério de dissipação, e o tempo de meia vida varia de 110 a 280 dias, dependendo do solo e das condições ambientais.

Faustino *et al.* [16] avaliaram a lixiviação do herbicida sulfentrazone e imazapique sob simulação de chuva de 40 e 80 mm, em diferentes profundidades (5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40 cm) e pHs de um Latossolo Vermelho Distroférico e Latossolo Vermelho Distroférico coletados no Estado de São Paulo, Brasil. Segundo os autores, o processo de lixiviação dos herbicidas é diretamente proporcional ao aumento do volume de chuva simulada. A performance residual do sulfentrazone, na precipitação de 80 mm,

foi constatada até 40 cm de profundidade, sendo grande no solo de textura média e pouco pronunciada no solo de textura argilosa, independentemente do pH.

De acordo com Martinez e colaboradores [17], em pesquisas sobre a degradação do herbicida sulfentrazone em Argissolo Vermelho distrófico, típico no Estado de São Paulo, sob distintas condições de umidade [30, 70 e 100% da Capacidade de Campo (CC)] e temperatura de 27 °C, Martinez e colaboradores [17] verificaram que não houve resultado expressivo da umidade na degradação do herbicida sulfentrazone. Entretanto, as taxas de degradação diminuíram em amostras de solo com 100% da CC e 180 dias de incubação. As amostras de solo com 30 e 70% da CC mostraram mais baixas taxas de degradação anteriormente aos 120 dias de incubação. Observou-se também que o maior nível de deterioração do herbicida foi de 76,4% depois de 255 dias de incubação, em amostras de solo com 70% da CC.

A **Tabela 1** apresenta algumas plantas infestantes para as quais o herbicida sulfentrazone é indicado. Pode-se observar que diversas plantas daninhas de folhas largas e gramíneas são controladas pelo sulfentrazone.

Tabela . Culturas indicadas para aplicação do herbicida sulfentrazone. Fonte: Bula Boral 500SC®

Culturas	Plantas Infestantes	
	Nome Comum	Nome Científico
Cana-de-açúcar	Tiririca	<i>Cyperus rotundus</i>
	Capim braquiária	<i>Brachiaria decumbens</i>
	Capim carrapicho	<i>Cenchrus echinatus</i>
	Capim colchão	<i>Digitaria horizontalis</i>
	Capim colônia (sementes)	<i>Panicum maximum</i>
	Capim marmelada	<i>Brachiaria plantaginea</i>
	Capim pé de galinha	<i>Eleusine indica</i>
	Beldroega	<i>Portulaca oleracea</i>
	Caruru	<i>Amaranthus viridis</i>
	Erva quente	<i>Spermacoce alata</i>
	Guaxuma branca	<i>Sida glaziovii</i>
	Poaia-branca	<i>Richardia brasiliensis</i>

	Trapoeraba	<i>Commelina benghalensis</i>
Soja	Capim arroz	<i>Echinochloa crusgalli</i>
	Capim braquiária	<i>Brachiaria decumbens</i>
	Capim carrapicho	<i>Cenchrus echinatus</i>
	Capim colchão	<i>Digitaria horizontalis</i>
	Capim colonião (sementes)	<i>Panicum maximum</i>
	Capim custódio	<i>Pennisetum setosum</i>
	Capim marmelada	<i>Brachiaria plantaginea</i>
	Capim pé de galinha	<i>Eleusine indica</i>
	Amendoim bravo	<i>Euphorbia heterophylla</i>
	Beldroega	<i>Portulaca oleracea</i>
	Carrapicho de carneiro	<i>Acanthospermum hispidum</i>
	Carrapicho rasteiro	<i>Acanthospermum australe</i>
	Caruru roxo	<i>Amaranthus hybridus</i>
	Cheirosa	<i>Hyptis suaveolens</i>
	Corda de viola	<i>Ipomoea grandifolia</i>
	Desmódio	<i>Desmodium tortuosum</i>
	Erva quente	<i>Spermacoce alata</i>
	Erva palha	<i>Blainvillea latifolia</i>
	Falsa serralha	<i>Emilia sonchifolia</i>
	Guanxuma	<i>Sida rhombifolia</i>
	Joá de capote	<i>Nicandra physaloides</i>
	Maria pretinha	<i>Solanum americanum</i>
	Mentrasto	<i>Ageratum conyzoides</i>
	Poaia branca	<i>Richardia brasiliensis</i>
	Picão preto	<i>Bidens pilosa</i>
Trapoeraba	<i>Commelina benghalensis</i>	

1.3 Alginato

O alginato de sódio (ALG-Na) tem sido usado na técnica de encapsulamento de compostos [32], pelo o fato de proteger os compostos encapsulados de fatores adversos como temperatura e umidade, melhorando a estabilidade e a biodisponibilidade. O alginato de sódio (ALG-Na) é um polissacarídeo abundante de origem natural, inodoro e não tóxico, podendo ser tirado das algas marinhas marrons (*Phaeophyceae*) e de determinadas espécies de bactérias [33]. O ALG-Na foi identificado em 1881 por um químico britânico conhecido por E. C. C. Stanford, porém sua utilização para fins comerciais foi iniciada apenas em dezembro de 1930 [34].

O ALG-Na tem propriedades interessantes, como atuação gelificante e espessante, biodegradabilidade, biocompatibilidade, habilidade de acúmulo de água e inexistência de toxidez, que permitem aplicações industriais. Sua aplicação pode ser encontrada nas indústrias de cosméticos, no setor agrícola como agente de liberação de pesticidas e nutrientes, na indústria alimentícia como filmes comestíveis protetores e agente espessante com sabor insensível [35]. Pela sua semelhança com os tecidos naturais, o ALG-Na vem sendo utilizado com frequência na indústria de tecidos e drogas, sendo possível obter similarmente aplicações no setor farmacêutico em processos de encapsulação e liberação de princípios ativos. De acordo com Culpi *et al.* [36], o ALG-Na vem sendo muito usado no microencapsulamento de drogas em discussão com as técnicas de microencapsulamento tradicional, que utilizam sistemas de solventes orgânicos. De acordo com Faria e colaboradores [32], o biopolímero ALG-Na pode ser utilizado para microencapsulamento e na liberação controlada de compostos ativos e isso deve ao processo de reticulação ionotrópica.

O ALG-Na é um biopolímero de cadeias lineares solúveis em meio aquoso, composto por diversas unidades de ácido β -D-manurônico (M) e α -L-gulurônico (G) unidas por ligações (1 \rightarrow 4) glicosídicas, de composição e sequência variada [3 7]. A **Figura 3** apresenta a estrutura química do ALG-Na.

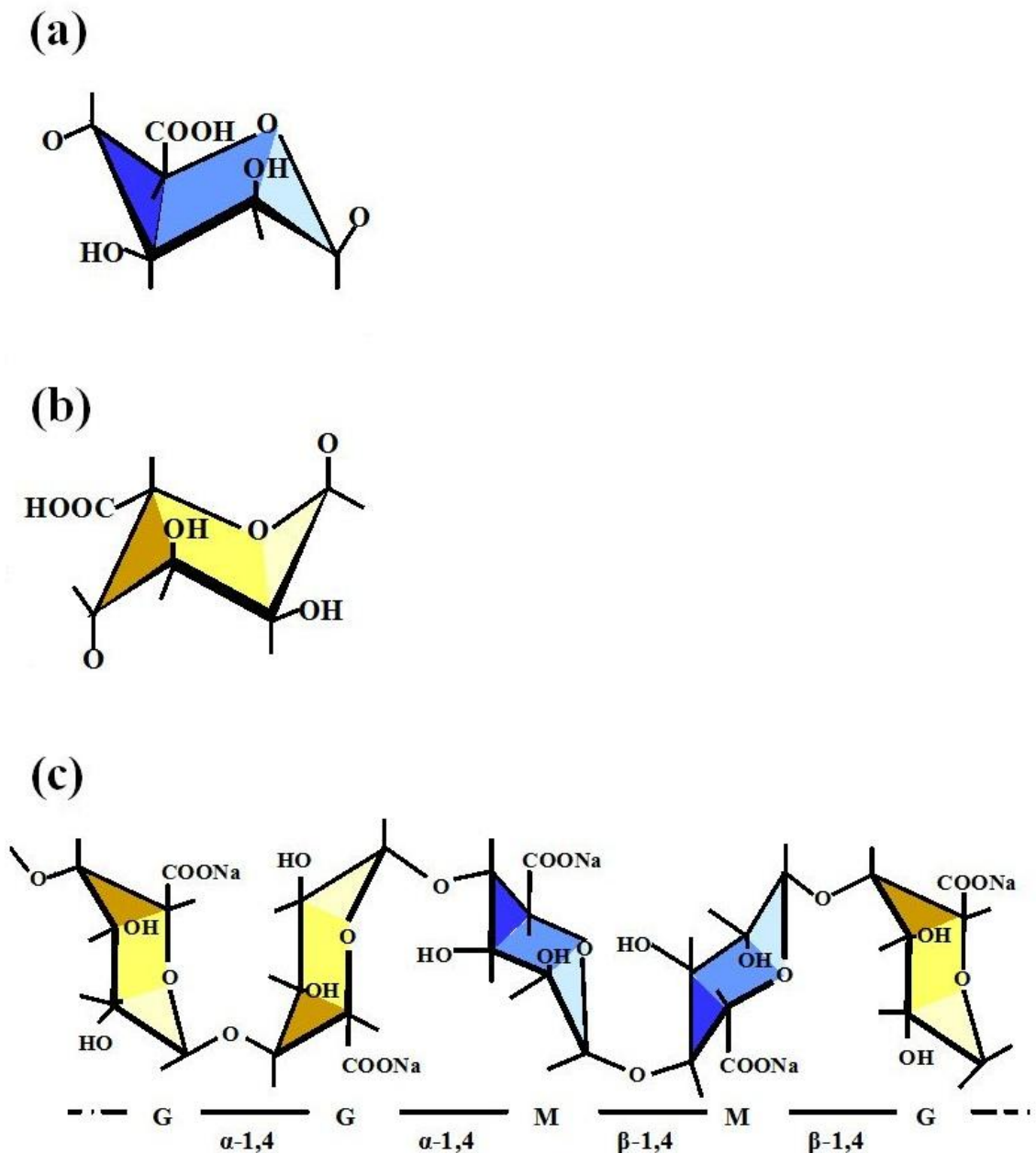


Figura . Composição do alginato. (a) ácido β -D-manurônico. (b) ácido α -L-gulurônico. (c) Fórmula estrutural da molécula do alginato de sódio [38].

O ALG-Na é um polímero hidrofílico, insolúvel em etanol e em solutos hidroalcoólicos, contendo mais de 30% (v/v) de etanol em solventes orgânicos. Sabe-se que a solubilidade do ALG é decisivamente influenciada pelo pH do meio. Os valores de pKa (constante de dissociação do ácido) das unidades ácido manurônico são de 3,38 e do ácido gulurônico são de 3,65. A viscosidade do polímero varia de acordo com o pH, e sua massa molar do ALG comercial se situa em torno de 32.000 e 400.000 g mol⁻¹. Os monômeros G e M são arranjados em estrutura de blocos, sendo que sua

composição e distribuição variam de acordo com a fonte do ALG, ou seja, das espécies de algas e bactérias, estações do ano e instante da coleta [34].

A composição dos resíduos das unidades M e G, a sequência e o peso molecular determinam as qualidades físico-químicas do ALG. A **Figura 4** apresenta, de maneira esquemática, a formação de micropartículas de ALG, segundo a técnica de gelificação ionotrópica. O método de gelificação ionotrópica consiste em incorporar o material a encapsular numa solução de ALG-Na, para depois a mistura sofrer um processo de extrusão (gota a gota) para uma solução de cloreto de cálcio (CaCl_2). O ALG se gelifica após a ligação dos íons bivalentes de cálcio (Ca^{2+}) aos blocos de ácido gulurônico das cadeias de ALG. constituindo o que chamamos de “caixa de ovos” (**Figura 5**).

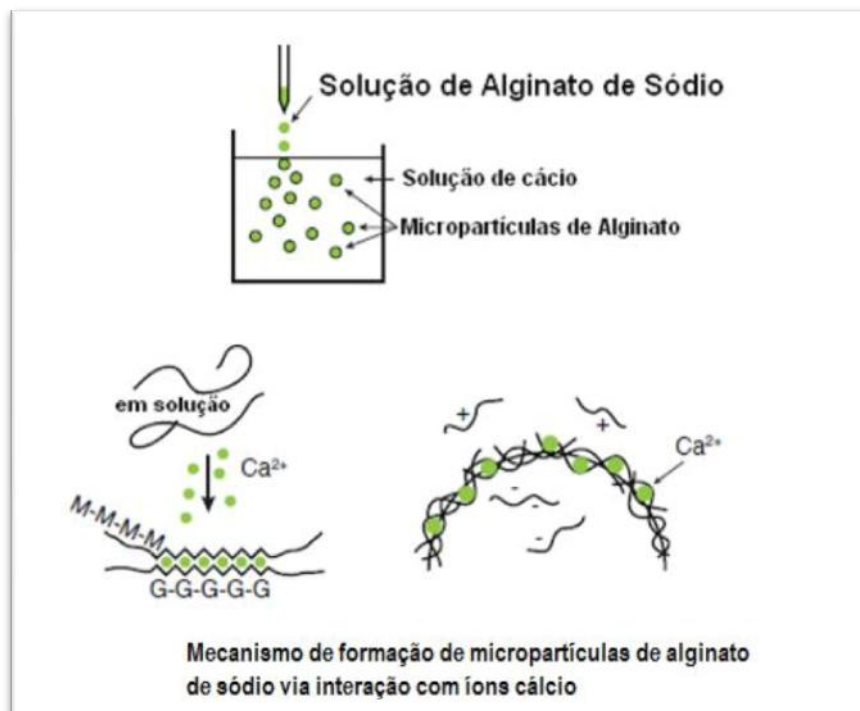


Figura . Esquema de formação das micropartículas de alginato via técnica de gelificação ionotrópica [35].

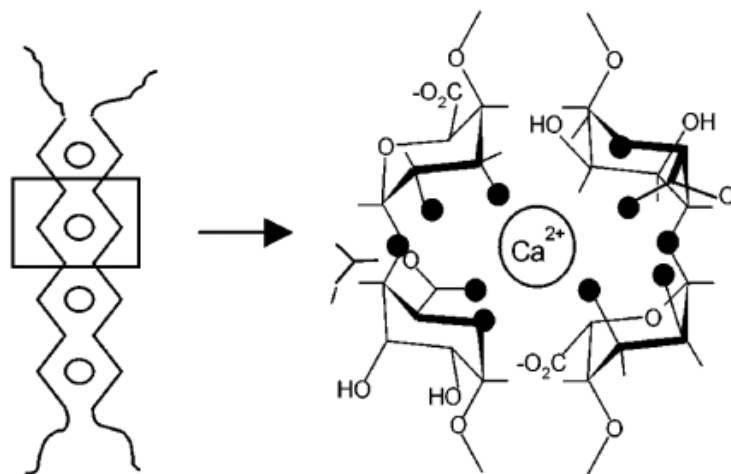


Figura . Ilustração do modelo “caixa de ovos”. Os pontos negros representam os átomos de oxigênio envolvidos na coordenação com os Ca^{2+} [34].

1.4 Encapsulamento

Com o advento da nanotecnologia, houve o desenvolvimento de técnicas envolvendo processamento, fabricação e aplicação de estruturas, com forma e tamanhos controlados (faixa micro e nanométrica) para o estudo da liberação controlada de compostos bioativos. A tecnologia da microencapsulação vem sendo usada em muitas indústrias, como na agropecuária, alimentar, domésticas, médica, gráfica e cosmética. Na indústria farmacêutica, as aplicações são bastante variadas, tais como mascaramento de sabores ou fragrâncias, modificação de líquidos em sólidos, proteção em relação aos agentes atmosféricos (umidade, luz, calor e/ou oxidação), diminuição ou extinção da irritação gástrica ou efeitos colaterais provocados por algum fármaco, diminuição da volatilidade, administração de fármacos incompatíveis, facilitação do manuseamento de substâncias tóxicas, auxílio na difusão de substâncias insolúveis em água em meios aquosos e fabricação de formas farmacêuticas de liberação controlada, sustentada e vetorizada [38].

O encapsulamento pode ser estabelecido como um processamento para confinar compostos ativos dentro de uma matriz em forma de partículas, para atingir um ou mais efeitos desejáveis. As partículas podem ser utilizadas para imobilização, proteção ou estabilização, liberação controlada das moléculas aprisionadas e para alteração das características do princípio ativo [39]. Segundo Mundargi *et al* [40], as micropartículas têm dimensões que variam de 1 a 1000 μm e podem ser classificadas em microcápsulas e microesferas. As microcápsulas são constituídas por uma substância ativa revestida por polímeros de espessuras variáveis, que formam a membrana da cápsula, e as microesferas são sistemas matriciais nos quais o princípio ativo se encontra uniformemente disperso e/ou soluto numa rede polimérica. As microcápsulas podem ser classificadas em mononuclear e polinuclear e as microesferas, em homogêneas e heterogêneas. A **Figura 6** apresenta as estruturas para os diferentes tipos de micropartículas. As micropartículas poliméricas têm sido utilizadas para encapsulamento de compostos ativos, visando a uma liberação controlada, sendo que diversos modelos matemáticos podem ser utilizados para explicar os mecanismos de liberação controlada.

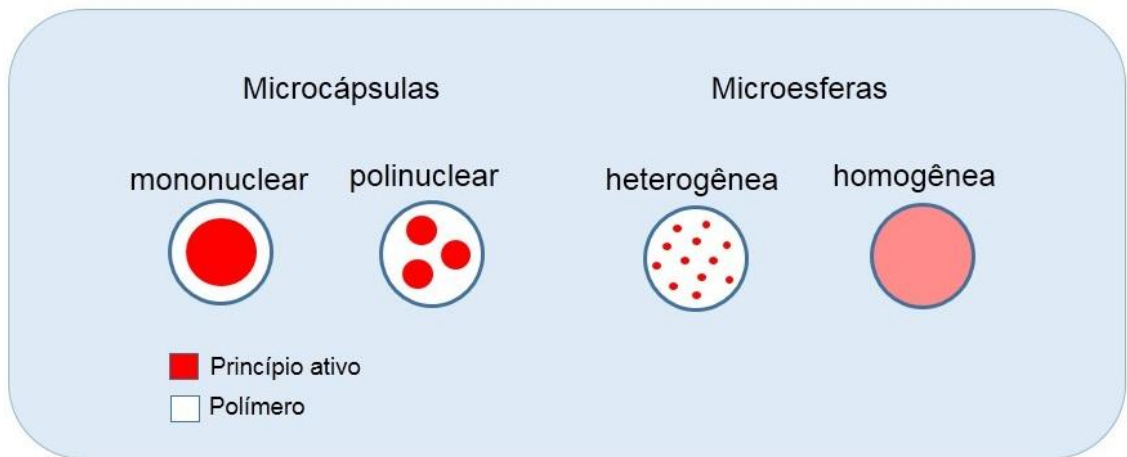


Figura . Modelo da estrutura dos diferentes tipos de micropartículas. Adaptado de [41].

1.5 Modelamento Matemático

A utilização de modelos matemáticos aplicados à liberação controlada, além de ajudar no conhecimento dos mecanismos de transferência de massa, possibilita a diminuição do número de testes experimentais, uma vez que o perfil de liberação de um composto ativo por matrizes poliméricas pode ser predito usando um cálculo aproximado do modelo matemático que o descreva [42]. Existem diversos modelos matemáticos na literatura [43], utilizados para explicar os mecanismos de liberação controlada. Os modelos matemáticos podem ser classificados como empíricos e mecanísticos. No primeiro caso, o tratamento matemático é puramente descritivo e seus processos não apresentam significado físico. Por outro lado, o progresso de modelos mecanísticos é experiente em fenômenos como dispersão, intumescimento ou erosão. Esses modelos permitem a caracterização de processos específicos do sistema, ajudando a sapiência dos mecanismos pretendidos na liberação [44].

Entre os diversos modelos utilizados para explicar os mecanismos de liberação controlada, destacam-se: Ordem Zero, Primeira Ordem, Higuchi, Kosmeyer- Peppas, Baker-Lonsdale, Hixon-Crowell e Weibull.

O modelo matemático proposto por Kosmeyer- Peppas é o único que pode ser utilizado para explicar os mecanismos de liberação pela análise de seu expoente de difusão “ n ”.

1.5.1 Modelo Korsmeyer-Peppas

O mecanismo de liberação do princípio ativo é função do expoente de difusão n . Para um sistema de distribuição de geometria esférica de $n = 0,43$, sugere-se o sistema de difusão fickiana; $0,43 < n \leq 0,85$ corresponde a um transporte não fickiano anômalo (transporte difusional e relaxacional); já para $n = 0,85$, o mecanismo de liberação é do caso II, transporte relaxacional [51-54].

Nos casos em que os valores para o expoente de liberação (n) forem inferiores a 0,5, estando além dos limites do modelo de "lei de potência" de Korsmeyer-Peppas, ele pode ser considerado um mecanismo de difusão fickiano do princípio ativo para hidrogéis convencionais, embasados em microemulsões [55]. O modelo semi-empírico de Korsmeyer-Peppas é dado pela seguinte equação:

$$\left(\frac{Mt}{M_{\infty}}\right) = K_h t^n \quad (7)$$

em que Mt é a liberação de herbicida no tempo t ; M_{∞} é a quantidade de liberação de herbicida para tempo infinito; K é uma constante que considera aspectos estruturais e geométricos do sistema; e o valor do expoente (n) indica o mecanismo de liberação [56].

A difusão pode ser avaliada pelo número de átomos que atravessam um plano de área unitária por unidade de tempo, o Fluxo de partículas. A **Figura 7** apresenta, de forma esquemática, o modelo de Korsmeyer-Peppas para a liberação controlada de um composto ativo qualquer.

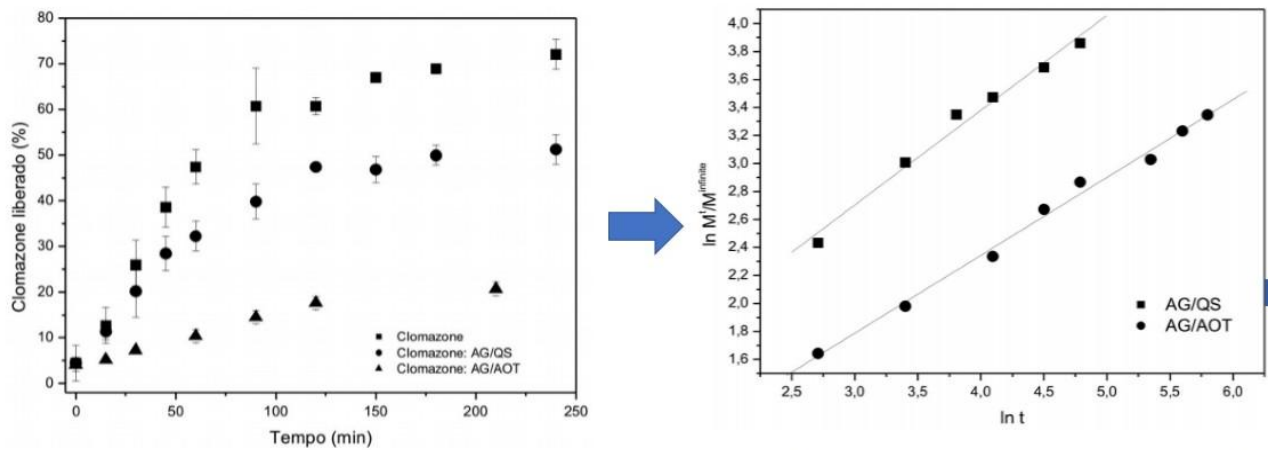


Figura . (a) Curva de liberação controlada do herbicida paraquat e (b) linearização da curva de liberação do princípio ativo segundo modelo de Korsmeyer-Peppas para obtenção do expoente de difusão (n) [57].

Entretanto, a correlação entre o expoente e o mecanismo difusivo de liberação é válida somente para 60% da liberação completa do composto ativo. Para todas as geometrias, o transporte anômalo representa um período intermediário que corresponde à aplicação do mecanismo difusivo com a cinética de ordem zero [57].

CAPÍTULO II

2. Material e métodos

Todos os reagentes utilizados no presente trabalho foram de grau analítico. O biopolímero ALG-Na foi adquirido da Sigma-Aldrich (Brasil) com peso molecular (M/W) de 100.000 g mol⁻¹, viscosidade de 15-20 cP, 61% de ácido manurônico e 39% de ácido gulurônico. Para obtenção das micropartículas de ALG-Ca, também foram utilizados cloreto de cálcio, CaCl₂ (Sigma - Aldrich), cloreto de sódio, NaCl (Sigma - Aldrich) e água deionizada (sistema Milli-Q (Millipore)).

2.1 Preparação das micropartículas de alginato contendo o herbicida sulfentrazone

O aparato utilizado neste trabalho foi construído com base em estudos desenvolvidos por Dias *et al.* [58], Shi *et al.* [59] e Faria [60]. Anteriormente, soluções de ALG-Na (3% m/v) e concentrações de 0,1 mol L⁻¹ de CaCl₂ foram preparadas. Posteriormente, a solução de ALG-Na foi gotejada na solução de CaCl₂, resultando em um total de 100 micropartículas. De acordo com Faria [60], para melhorar a textura e a esfericidade das micropartículas, a solução ALG-Na foi ajustada com 0,1 mol L⁻¹ de cloreto de sódio (NaCl), e novos lotes de micropartículas foram preparadas usando as mesmas condições descritas anteriormente. As micropartículas obtidas foram armazenadas em água deionizada e passaram por um processo de troca de água por um período de 3 dias. Este procedimento foi adotado para retirar a maior quantidade possível de NaCl das micropartículas de ALG-Ca. Após isto, as micropartículas de ALG-Ca foram secas em estufa a 35 °C por um período de 24 h.

2.2. Experimento de liberação de sulfentrazone

Antes de encapsular o herbicida sulfentrazone nas micropartículas de ALG, a técnica de espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-Vis) foi utilizada para verificar a interação entre o herbicida sulfentrazone e ALG. Para tal, utilizou-se um espectrofotômetro PerkinElmer Lambda 750 em um intervalo de 200 – 800 nm de comprimento de onda. A curva analítica do herbicida sulfentrazone foi obtida pela elaboração de soluções aquosas de Boral 500SC® (sulfentrazone à 500 g L⁻¹), variando a concentração do herbicida de 0,3984 até 4,7619 mg L⁻¹, que pode ser descrita pela

função linearizada $y = 542,1073x$, com um coeficiente de correlação (R^2) = 0.9975, obtido dos pontos experimentais. A **Figura 8** apresenta os dados de absorbância *versus* concentração para a construção da curva analítica. O ajuste foi realizado pelo Método dos Mínimos Quadrados (MMQ).

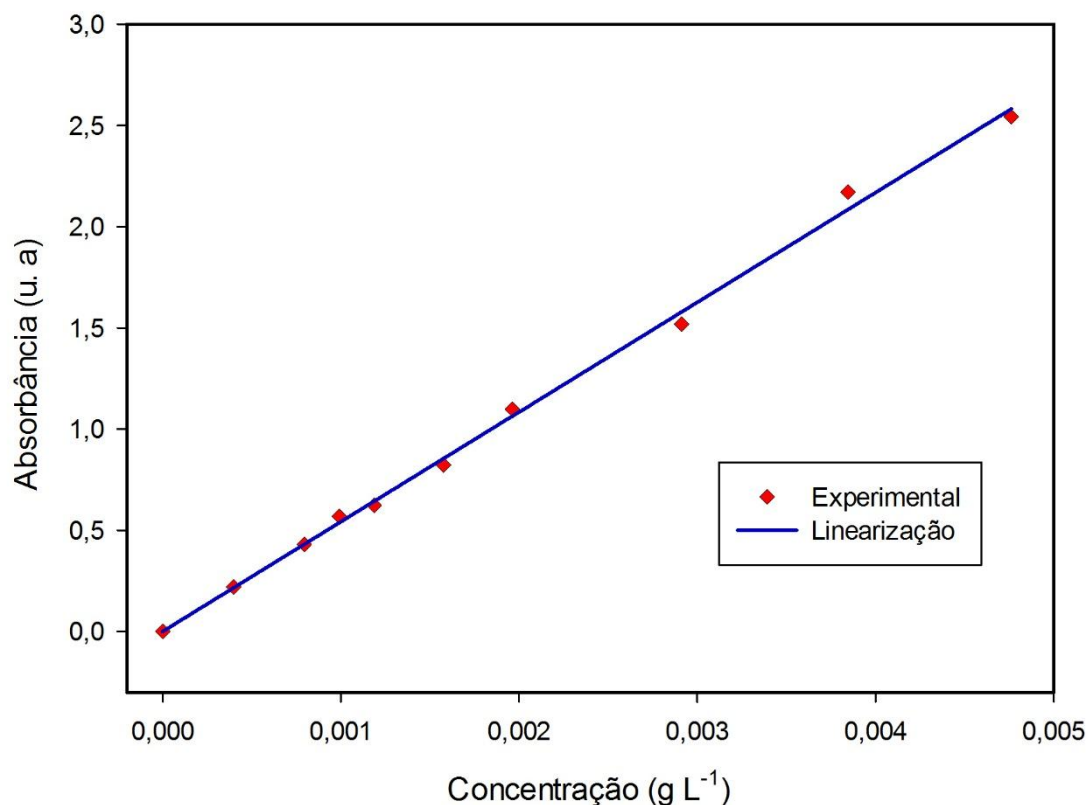


Figura . Curva analítica obtida através da elaboração de soluções aquosas de sulfentrazona (Boral 500SC® - 500 g L⁻¹), variando a concentração do herbicida de 0,3984 para 4,7619 mg L⁻¹.

Para o encapsulamento do herbicida sulfentrazona nas micropartículas de ALG-Ca, quantidades desejadas de sulfentrazona (4 g L⁻¹, 5 g L⁻¹ e 6 g L⁻¹) foram adicionadas a uma solução de ALG 3% (m/v). As micropartículas contendo o herbicida sulfentrazona foram obtidas por adição desta solução em 0,1 mol L⁻¹ de CaCl₂, via método de gotejamento. Após a obtenção das micropartículas, elas foram filtradas e lavadas com água deionizada para remover o NaCl remanescente, depois secas em estufa à temperatura de 35 °C até massa constante. A eficiência de encapsulamento (EE%) do herbicida sulfentrazona foi determinada pela quantidade de herbicida remanescente no sobrenadante, como descrito em Faria *et al.* [32].

$$(8) \quad EE(\%) = \left[\frac{(\text{Sulfentrazone adicionado} - \text{Sulfentrazone não encapsulado})}{\text{Sulfentrazone adicionado}} \right] * 100\%$$

Para os experimentos de liberação controlada, 400 mg de micropartículas de ALG-Ca secas contendo o herbicida sulfentrazone foram misturadas em 50 mL de água deionizada. Assim, alíquotas foram retiradas do sistema, em diferentes intervalos de tempo e levadas para o espectrofotômetro para as medições de absorvância. A **Figura 9** mostra um esquema representativo usado nos ensaios de liberação controlada.

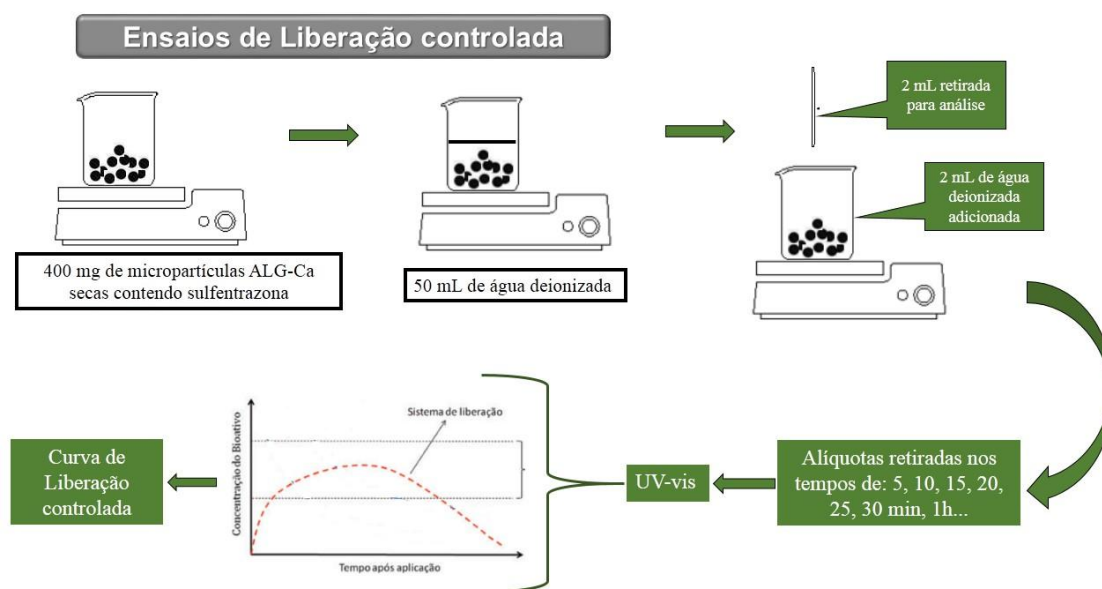


Figura . Esquema usado nos ensaios de liberação controlada.

2.3. Caracterização das micropartículas de ALG-Ca

A forma e o tamanho das micropartículas de ALG-Ca secas foram analisadas, utilizando um microscópio ótico (MO) (LEICA/ICC50), com ampliação de 10x. A superfície e a microestrutura das micropartículas de ALG-Ca foram analisadas com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca JEOL, modelo DA-6601LV, da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, Campus Sorocaba. As amostras foram fixadas em um suporte (*stub*), utilizando uma fita adesiva dupla face, revestidas com ouro (Au). É importante salientar que curvas de distribuição de polidispersão foram obtidas com um total de 800 micropartículas de ALG-Ca para comparação com as técnicas de MO e MEV. O software utilizado para análise dos dados foi o *ImageJ*. Os tamanhos das micropartículas de ALG-Ca secas foram obtidos por análise de imagem digital.

As medidas de termogravimetria e análise térmica diferencial (TG/DTA) foram obtidas em um equipamento Shimadzu 60H. As amostras foram aquecidas desde a temperatura ambiente até 1000 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ sob fluxo de oxigênio (100 mL min⁻¹). Foram utilizados cadinhos de alumina para a obtenção das curvas de TG-DTA.

2.4. Modelamento matemático

Para o estudo dos mecanismos associados à liberação controlada de herbicida sulfentrazone nas micropartículas de ALG-Ca, foram utilizados diferentes modelos matemáticos. Os modelos matemáticos de Primeira ordem, Hixson-crowell, Higuchi, Korsmeyer-Peppas e Baker – Lonsdale, foram verificados nas curvas de liberação controlada.

2.5. Cinética de liberação no controle de plantas daninhas em campo

As micropartículas de ALG-Ca foram 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 demarcadas externamente a cada 10 cm. O solo utilizado para preencher as colunas de PVC era constituído de 56,5% de argila, 6,5% de silte e 37% de areia. Posteriormente, os tubos de PVC foram conduzidos e mantidos em uma casa de vegetação climatizada. A **Figura 10** apresenta, de forma esquemática, o aparato experimental utilizado para os testes de fitotoxicidade, usando planta bioindicadora.

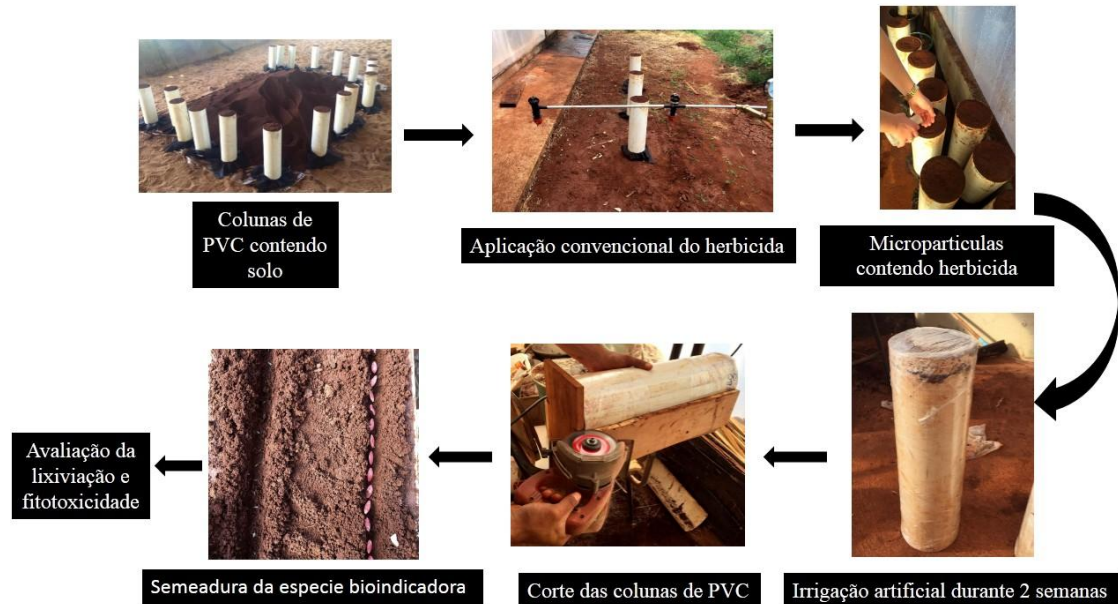


Figura . Aparato experimental utilizado para os testes de fitotoxicidade, usando planta bioindicadora em casa de vegetação.

O delineamento experimental foi o de blocos ao acaso em esquema 5x5, sendo cinco tratamentos, com e sem herbicida (pré-emergência), em cinco profundidades, com três repetições. Os tratamentos foram constituídos da aplicação convencional e de micropartículas contendo o herbicida: [0,0 (controle), 1,2 L ha⁻¹ (convencional), 4 g L⁻¹, 5 g L⁻¹ e 6 g L⁻¹] e cinco profundidades avaliadas no perfil do solo (0-10, 10-20, 20-30, 30-40 e 40-50 cm), com três repetições.

Foi feito o cálculo para a concentração de herbicida aplicado em cada cano para cada concentração (4 g L⁻¹, 5 g L⁻¹, 6 g L⁻¹), segundo recomendação do fabricante do herbicida Boral 500 SC[®], sendo de 600 g de princípio ativo para cada hectare, resultando na quantidade de 9 mg de micropartículas para a concentração 4 g L⁻¹ de herbicida, 8 mg de micropartículas para a concentração 5 g L⁻¹ de herbicida e 6 mg de micropartículas para a concentração de 6 g L⁻¹. As micropartículas foram distribuídas na superfície das colunas de PVC manualmente, e as quantidades distribuídas foram calculadas em razão da área superior das colunas de PVC.

O herbicida aplicado na forma convencional foi o Boral 500 SC[®], pulverizado sobre as colunas de PVC, utilizando um pulverizador costal pressurizado por CO₂, munido de 4 pontas tipo leque Teejet leque 11.04 distanciadas 50 cm entre si, a uma pressão de trabalho de 30 Psi, que proporcionou volume de calda 250 L ha⁻¹. No momento da aplicação, as condições climáticas estavam favoráveis à operação, com

temperatura do ar em torno de 27,7 °C, umidade do ar de 45,4% a velocidade do vento de 4,9 km/h.

Posteriormente, cada coluna de PVC contendo solo foi irrigada artificialmente durante 14 dias até acumular 100 mm de água e separada em duas metades (corte das colunas de PVC). Após, procedeu-se à semeadura da espécie bioindicadora *Cucumis sativus* (pepino). Essa espécie foi escolhida por apresentar alta sensibilidade ao herbicida de interesse. A cada demarcação de 10 cm na coluna de PVC, foram distribuídas oito sementes de pepino. As avaliações de fitotoxicidade nas plantas bioindicadoras semeadas nas colunas foram feitas aos 17, 24, 31 e 38 dias após a semeadura (DAS). Como critério de avaliação de fitotoxicidade (injúrias) das plantas, foi adotada a escala de notas de 0 a 100%, conforme a **Tabela 2** [61], em que 0 corresponde a nenhuma injúria e 100% é equivalente à morte das plantas. Neste trabalho, os dados foram discutidos, associando os resultados de fitointoxicação obtidos nas plantas de pepino com a profundidade de lixiviação, ou seja, quanto maior a porcentagem de fitointoxicação, maior foi a lixiviação do herbicida.

Tabela . Escala da Associação Latinoamericana de Malezas (ALAM) [62] utilizadas para avaliação da eficiência de controle de planta daninhas.

Classe de porcentagem (%)	Nota e conceito de controle
0 – 40	1 – Nenhum a pobre
41 - 60	2 – Regular
61 – 70	3 – Suficiente
71 – 80	4 – Bom
81 – 90	5 – Muito Bom
91 – 100	6 – Excelente

Os resultados foram submetidos à análise das médias dos tratamentos comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. Os dados de porcentagem (%)

de fitointoxicação foram transformados em arco seno $\frac{\sqrt{x}}{100}$ [63].

CAPÍTULO III

3. Resultados e Discussões

3.1 Microscopias

A **Figura 11** apresenta as fotografias obtidas via MO das micropartículas de ALG-Ca secas para as diferentes concentrações de herbicida. As micrografias obtidas via microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram utilizadas para mostrar a morfologia e determinar o tamanho das micropartículas de ALG-Ca (**Figura 12**).

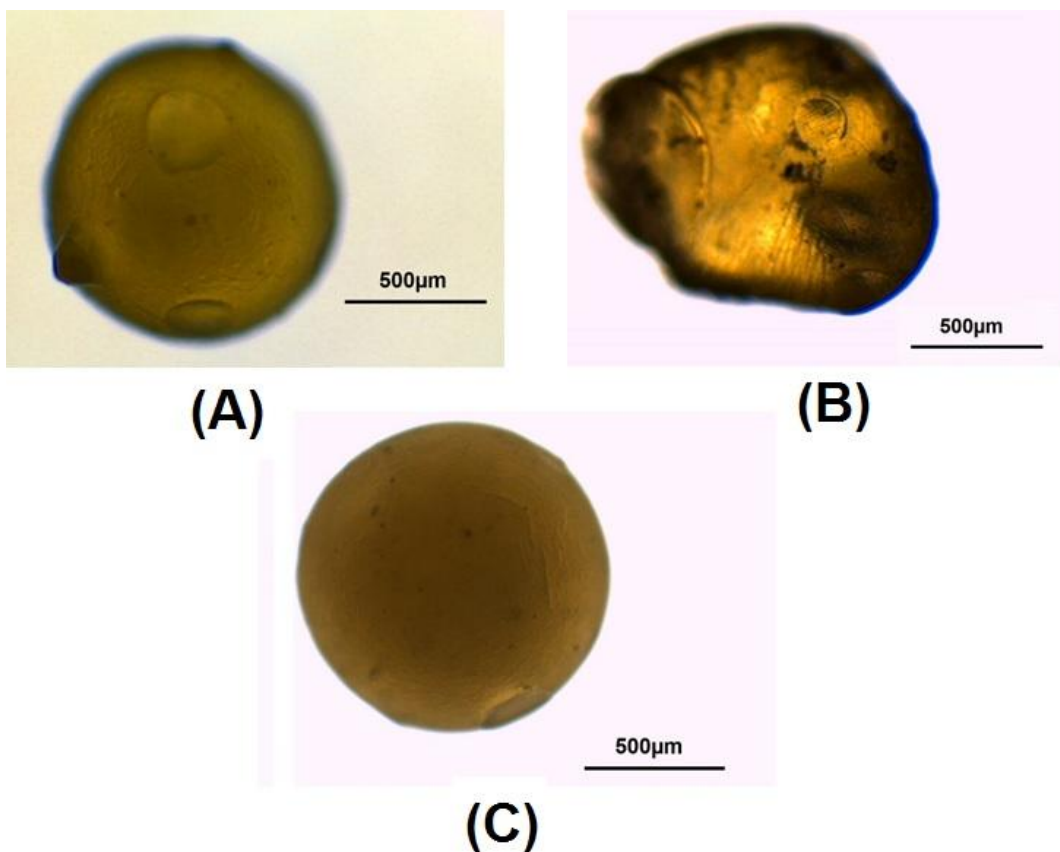


Figura . Imagens obtidas por microscopia ótica (MO) das micropartículas de ALG-Ca secas em diferentes concentrações de herbicida (a) 4 g L^{-1} , (b) 5 g L^{-1} e (c) 6 g L^{-1} .

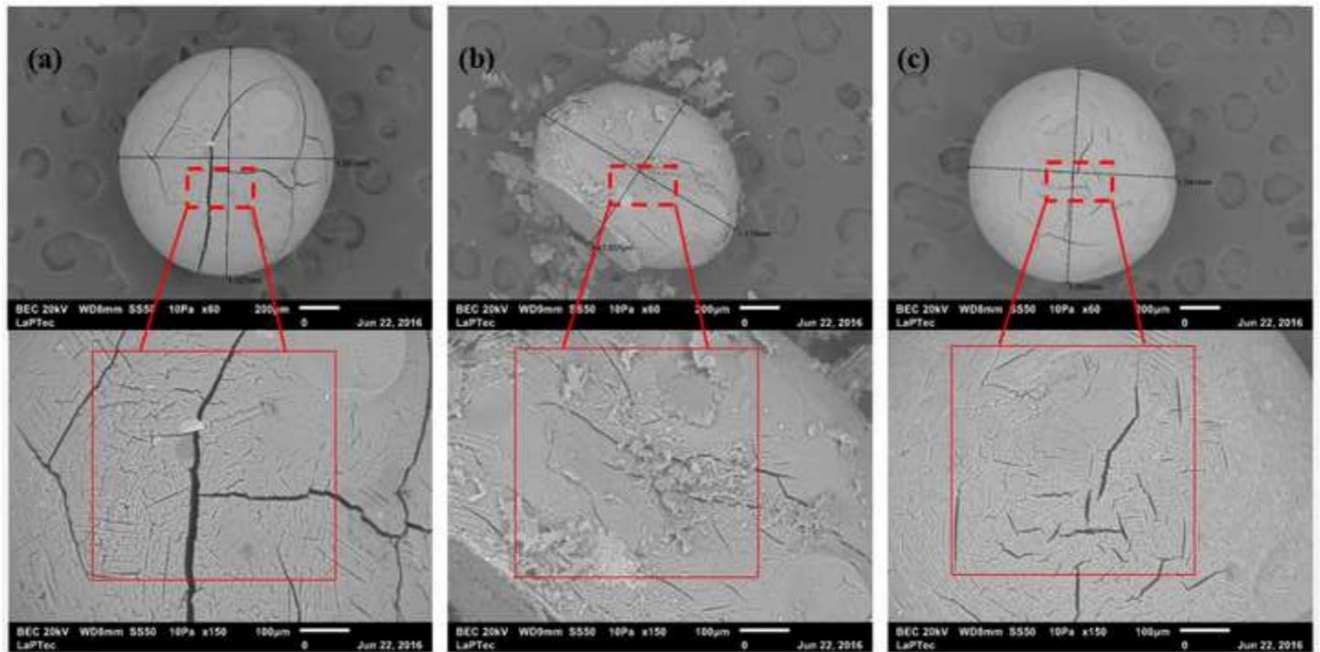


Figura . MEV das micropartículas de ALG-Ca secas para as diferentes concentrações de herbicida: (a) 4 g L^{-1} (b) 5 g L^{-1} e (c) 6 g L^{-1} .

A morfologia das micropartículas ALG-Ca contendo o herbicida sulfentrazone apresentou algumas fissuras na superfície, **Figuras 11 e 12**, na área marcada em cada micrografia. Conforme pode ser observado, as concentrações de 4 e 6 g L^{-1} apresentaram forma mais regular em comparação com a amostra de 5 g L^{-1} . A incorporação de cloreto de sódio na matriz de ALG-Na promove uma partícula mais esférica. A análise morfológica da superfície da micropartícula é muito importante, uma vez que o conhecimento das características de superfície pode ajudar a compreender os mecanismos de liberação do herbicida encapsulado [32, 68]. Em relação ao tamanho, o diâmetro médio das micropartículas foi de cerca de $990,2 \pm 40,8 \mu\text{m}$, $1136,8 \pm 35,4 \mu\text{m}$ e $1172,4 \pm 24,4 \mu\text{m}$ para 4 g L^{-1} , 5 g L^{-1} e 6 g L^{-1} , respectivamente.

3.2 Polidispersão

A **Figura 13** apresenta as curvas de polidispersão das micropartículas de ALG-Ca secas, contendo NaCl para as diferentes concentrações de herbicida. Os raios médios das micropartículas de ALG-Ca foram de 495,1 μm , 568,4 μm e 586,4 μm para as concentrações de 4, 5 e 6 g L^{-1} de herbicida, respectivamente. Conforme descrito por Fernandez-Perez *et al.* [65], o aumento da concentração do herbicida está diretamente relacionado ao tamanho do raio das micropartículas, desvio padrão e esferecidade. De acordo com Tsirigotis-Maniecka *et al.* [66], a melhor esferecidade (concentrações de 4 e 6 g L^{-1} de herbicida) pode estar associada com o alto grau de reticulação do polímero. Segundo Lacerda *et al.* [67], superfícies esféricas rugosas são características típicas de micropartículas constituídas de ALG-Na.

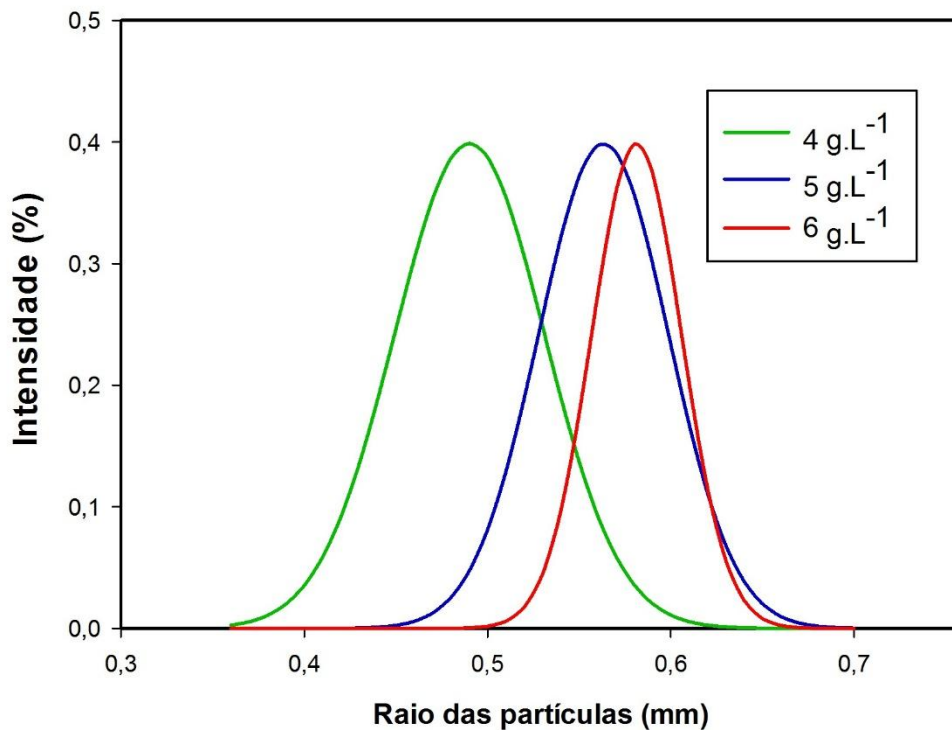


Figura . Curvas de polidispersão das micropartículas de ALG-Ca + herbicida.

3.3 Espectroscopia

Os espectros de absorção molecular UV-vis da solução de Boral® (500 g L⁻¹ de Sulfentrazone), **Figura 14a**, exibem uma banda com absorbância máxima em 207 nm e dois picos de ombro largos em 232 e 245 nm, atribuídos às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do herbicida, o que está em consonância com os dados da literatura [64]. Estas bandas são função de grupos de substituição no anel de benzeno e são esperadas ocorrer relativamente a um menor comprimento de onda, em consequência da aromaticidade prolongada do anel de benzeno. Estes valores podem ser ligeiramente alterados pelos efeitos do solvente. O mesmo procedimento foi aplicado para o ALG, **Figura 14b**, que não apresentou absorção na região UV-vis. Por uma questão de clareza, a interferência entre as bandas (interação entre estes dois compostos) foi demonstrada por procedimento de diálise (não mostrada no presente trabalho).

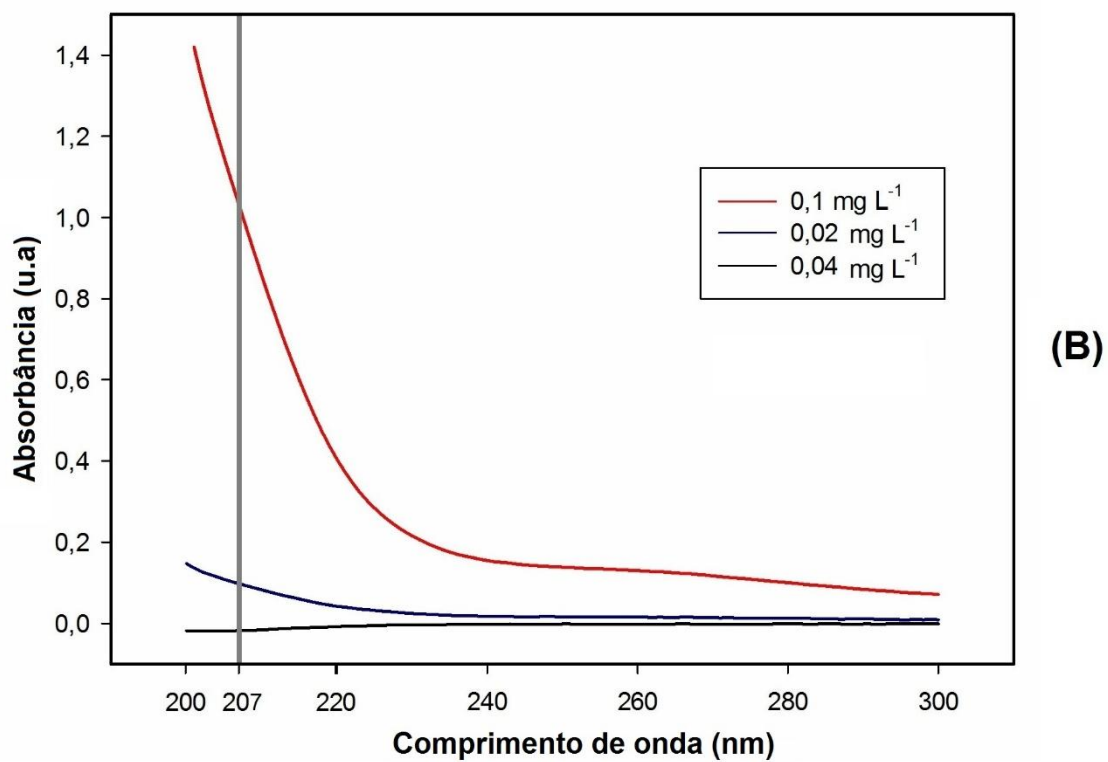
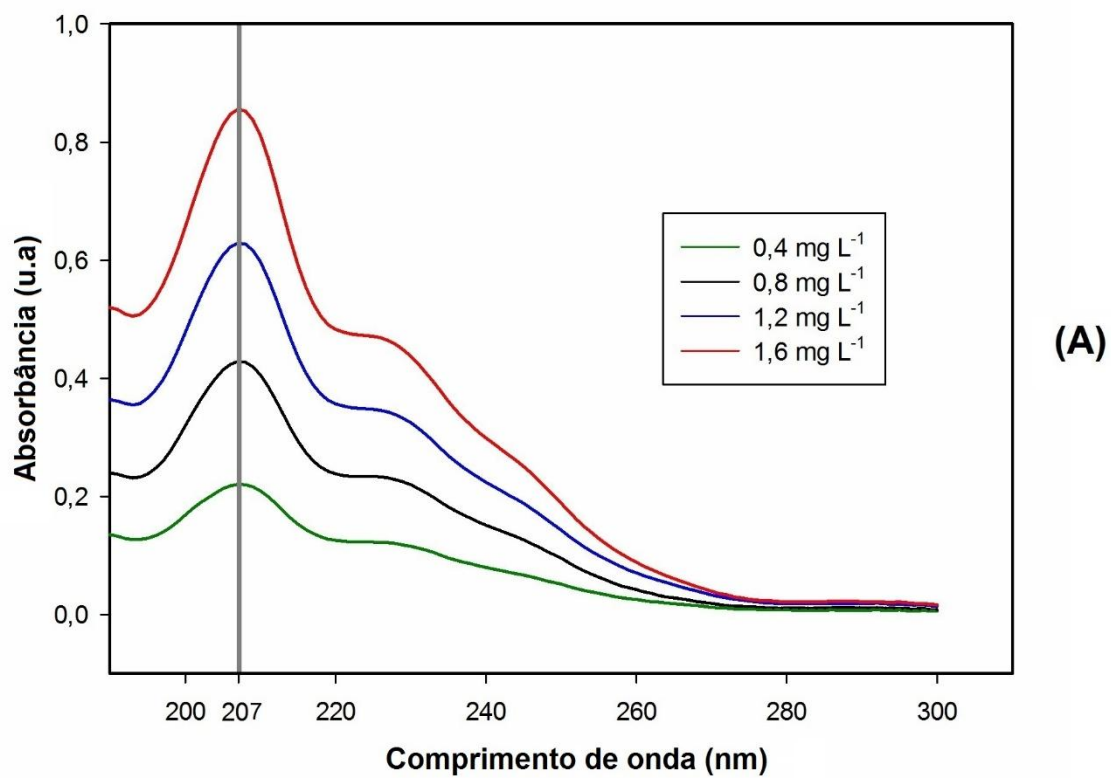


Figura . Espectros de absorção molecular UV-Vis em diferentes concentrações de (a) Boral® e (b) ALG.

3.4 Termogravimetria

No presente estudo, o comportamento térmico das micropartículas de ALG-Ca também foi investigado pela análise de TG/DTA. A **Figura 15a** mostra as curvas de TG do ALG-Na e das micropartículas (ALG-Ca) contendo o herbicida sulfentrazone em atmosfera de ar. É possível verificar que a curva de TG pode ser caracterizada por três regiões de perda de massa. A primeira perda de massa (13,1%) ocorreu pelo aquecimento do complexo até a temperatura de 210 °C e corresponde à evolução das moléculas de água adsorvidas. A segunda etapa de decomposição começa acima de 200 °C e estende-se até 315 °C, aproximadamente. O segundo passo envolve perda de massa de 32,5% para todas as amostras. Este valor pode corresponder à degradação do ALG-Na por alterações nas interações para formar um composto intermediário. A **Figura 15** mostra que o ALG-Na não segue a segunda perda de massa. Este comportamento sugere que a formação do intermediário ocorre suavemente, isto é, sem ganho ou perda de calor. Ao aumentar a temperatura até 495 °C, a curva de TG mostra que o terceiro estágio de decomposição está associado a uma perda de massa de aproximadamente 23,1%. Este valor corresponde à decomposição do intermediário ao produto final, óxido de sódio ou cálcio. Para as amostras contendo ALG e herbicida, este último passo de decomposição ocorre em temperaturas mais altas - 510, 517 e 527 °C. Além disso, as amostras de ALG-Ca + herbicida apresentaram menor quantidade de resíduo, 31,4 e 27,4% para o ALG-Ca e ALG+herbicida, respectivamente. Dessa maneira, pode-se demonstrar que a decomposição do ALG ocorre em três fases e que o composto ALG-Ca + herbicida apresenta estabilidade térmica ligeiramente mais elevada quando comparado à matriz de ALG-Na.

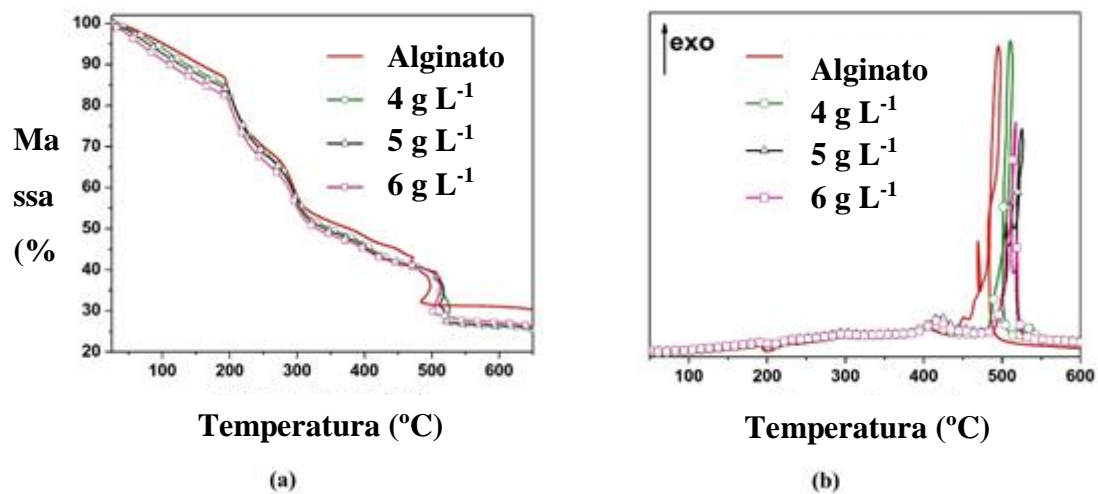


Figura . (a) Curva de TG e **(b)** curva de DTA das micropartículas de ALG-Ca em diferentes concentrações.

3.5 Eficiência de encapsulamento e curvas de liberação controlada

As eficiências de encapsulamento (%EE) foram de 76,10%, 78,90% e 80,36% para as concentrações de 4, 5 e 6 g L⁻¹ de herbicida, respectivamente. Os valores de encapsulamento estão relacionados com a solubilidade do herbicida em água (solubilidade do sulfentrazona = 490 mg L⁻¹) [69]. A **Figura 16** apresenta as curvas de liberação controlada do herbicida sulfentrazona encapsulado nas micropartículas de ALG-Ca para as diferentes concentrações.

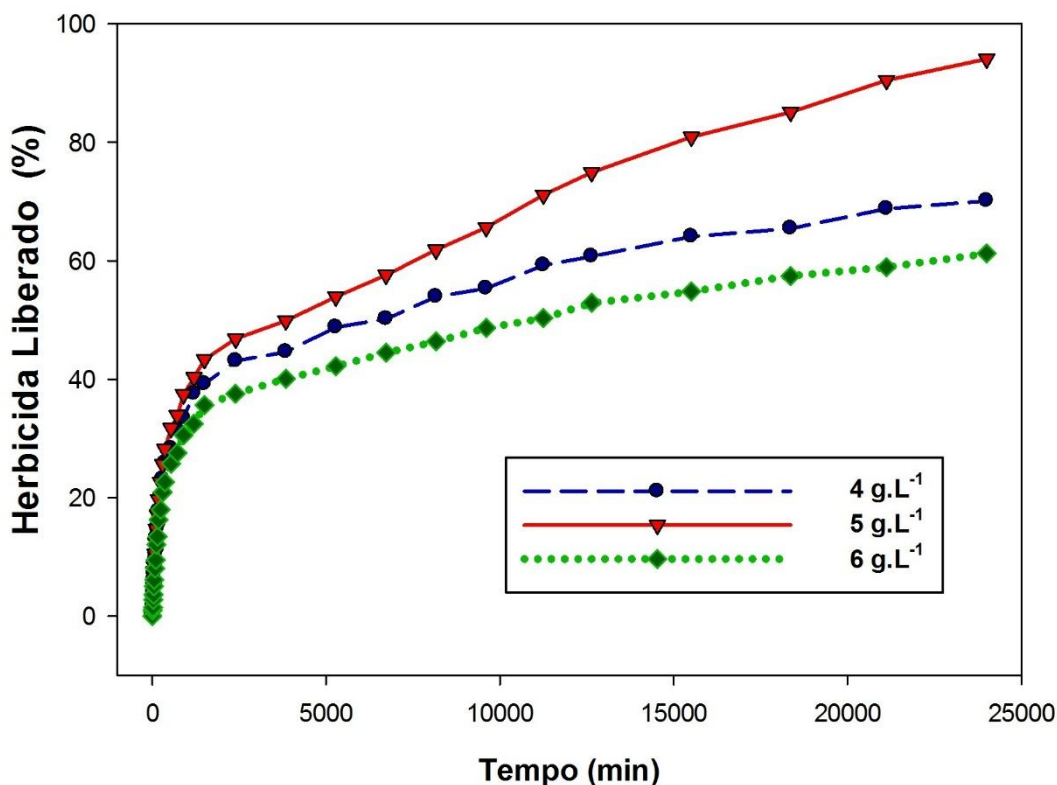


Figura . Ensaios de liberação controlada, comparando os perfis cinéticos do herbicida sulfentrazona encapsulado em micropartículas de ALG-Ca à temperatura ambiente em diferentes concentrações de herbicida.

Como pode ser visto, as curvas de liberação apresentam regiões distintas. De acordo com Siepmann e Siepmann [44], quando a liberação do composto ativo é controlada por mecanismo de erosão da matriz polimérica, a cinética de liberação mostra um perfil trifásico. Na primeira região (Região I), imediatamente após a colocação das micropartículas de ALG-Ca contendo o herbicida sulfentrazona em

contato com o meio de liberação, uma grande quantidade de herbicida é cedida ao meio. Esse fenômeno é comumente conhecido como efeito *Burst* [70]. O efeito *Burst* conduz a uma liberação inicial acelerada do composto ativo.

Inicialmente, certa quantidade do herbicida se encontra na superfície das micropartículas, caracterizando a dissolução como o principal fenômeno de liberação. Após a difusão do herbicida aderido à parte exterior das micropartículas, ainda há herbicida dentro da matriz do polímero, o qual se difunde para fora das micropartículas, o que, por sua vez, explica o aparecimento da região II. A Região II está associada à difusão do composto e à relaxação da cadeia polimérica pela formação de poros. As concentrações de 4 e 6 g L⁻¹ de herbicida apresentam comportamento muito semelhante após 2400 min. Estas características estão de acordo com os estudos desenvolvidos por Siepmann, Faisant e Benoit [44]. A região III está associada com o composto ativo que ainda se encontra presente dentro da micropartícula no momento em que a estrutura polimérica começa a ser desintegrada. Neste trabalho, todos os dados relacionados às curvas de liberação controlada foram verificados e foi possível identificar ausência de uma região III. A **Figura 17** apresenta um desenho esquemático das Regiões I e II nas curvas de liberação controlada para as diferentes concentrações do herbicida presentes nas micropartículas de ALG-Ca.

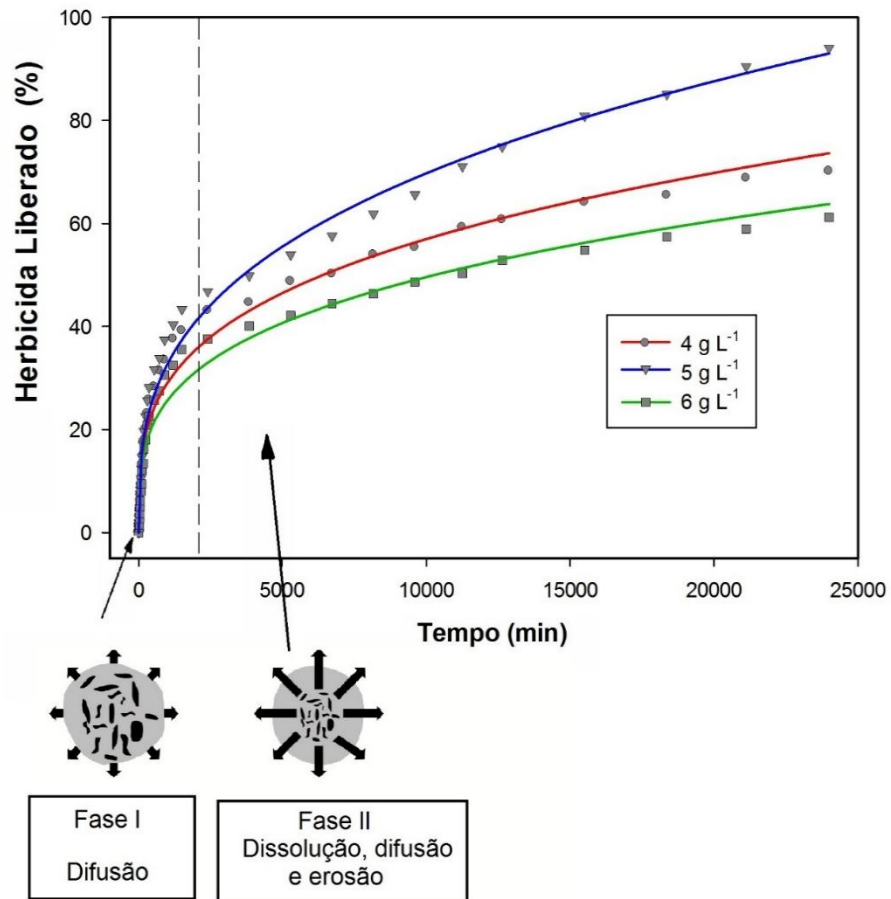
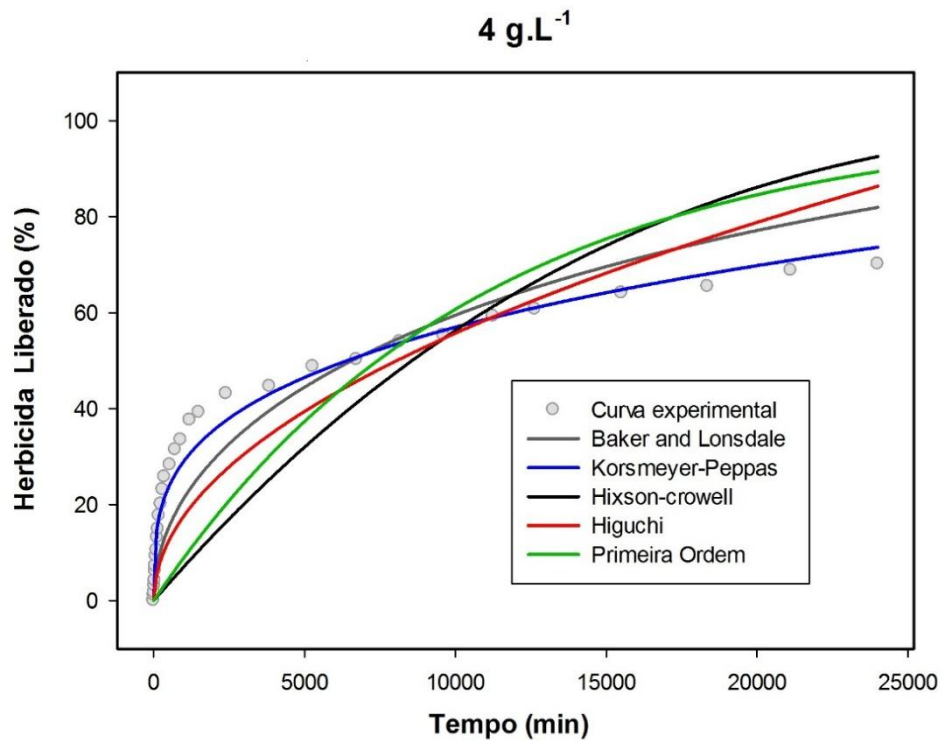


Figura . Desenho esquemático das Regiões I e II nas curvas de liberação controlada para as diferentes concentrações do herbicida presentes nas micropartículas de ALG-Ca.

3.6 Modelamento Matemático

A Figuras 18 a, b e c mostram os diferentes modelos matemáticos aplicados para explicar os mecanismos de liberação do herbicida sulfentrazone encapsulado nas micropartículas de ALG-Ca.



(a)

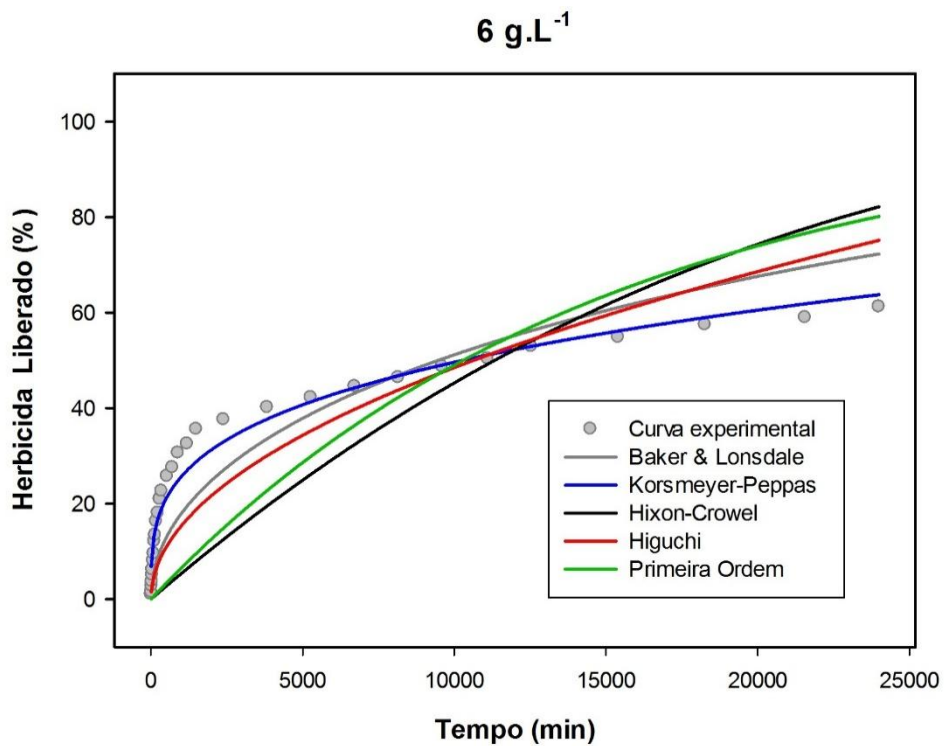
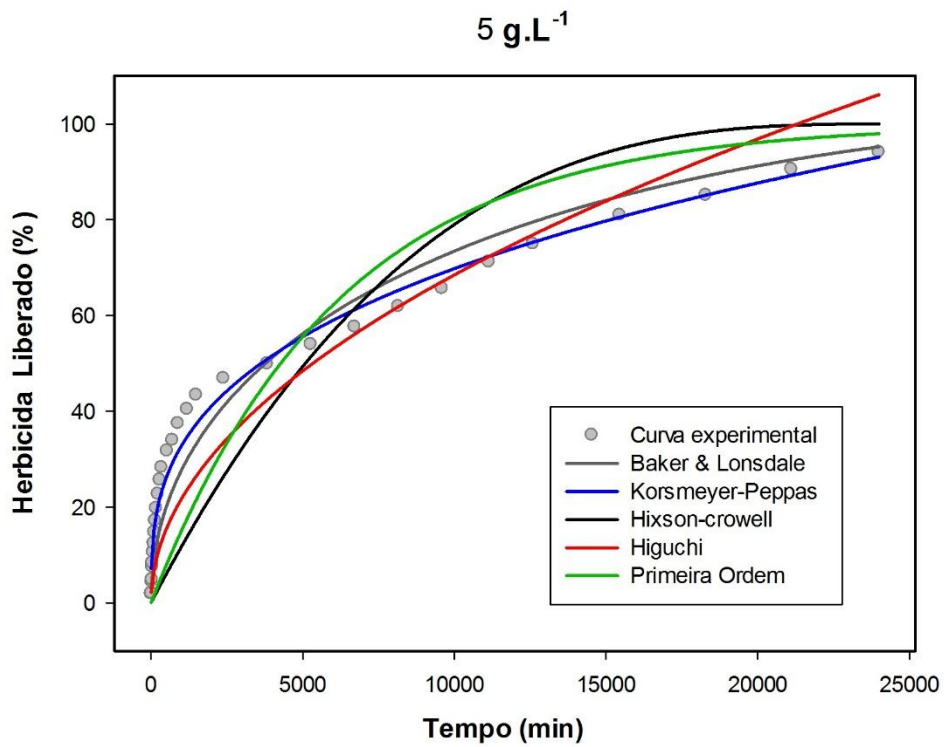


Figura . Modelos matemáticos usados para explicar os mecanismos de liberação do herbicida sulfentrazone encapsulado em micropartículas de ALG-Ca (a) 4, (b) 5 e (c) 6 g L⁻¹.

De acordo com Siepmann e Peppas [71], a modelagem matemática fornece base para o estudo dos mecanismos de transporte de massa envolvidos no controle da liberação de princípios ativos. Como pode ser visto, o modelo que mais se aproxima dos dados experimentais, para as três concentrações estudadas, foi o proposto por Korsmeyer-Peppas. O modelo Korsmeyer-Peppas foi usado para a liberação de 60% do herbicida [72]. O modelo matemático escolhido foi o que apresentou o melhor coeficiente de correlação, R^2 , conforme pode ser visto na **Tabela 3** [55].

Tabela . Coeficiente de correlação dos modelos matemáticos aplicados para a liberação nas três concentrações de herbicidas nas micropartículas.

	Baker-Lonsdale	Korsmeyer-Peppas	Hixson-crowell	Higuchi	Primeira Ordem
6 g L⁻¹	0,8786	<u>0,9657</u>	0,4717	0,8023	0,5506
5 g L⁻¹	0,9505	<u>0,9809</u>	0,7093	0,8808	0,7656
6 g L⁻¹	0,836987	<u>0,9582</u>	0,5869	0,7656	0,4215

Os valores de parâmetro de difusão encontrados neste estudo foram 0,29, 0,33 e 0,29 para as concentrações de 4, 5 e 6 g L⁻¹ de herbicida, respectivamente. De acordo com o modelo de Korsmeyer-Peppas, o valor de n descreve o mecanismo de liberação do princípio ativo. Para geometrias cilíndricas, $n \leq 0,45$ corresponde a um mecanismo de difusão fickiana, $0,45 < n \leq 0,89$, para transporte anômalo (não fickiano), e $n > 0,89$, para transporte do caso II [49]. A liberação de princípios ativos em partículas de ALG contendo íons de Ca^{2+} apresenta $n < 0,43$ de acordo com a lei de Fick [73]. A difusão fickiana refere-se ao processo de transporte de soluto, em que o tempo de relaxamento do polímero (τ_r) é muito maior do que o tempo de difusão do solvente característico (t_d) [73]. Em geral, a difusão, a erosão e a degradação são os mecanismos mais importantes para o transporte de soluto em matrizes poliméricas [71].

3.7 Aplicação e campo

Conforme descrito na seção de material e métodos, as micropartículas de ALG-Ca foram distribuídas em colunas de PVC com o objetivo de estudar o processo de lixiviação e a fitotoxicidade de espécies bioindicadoras pela liberação do herbicida sulfentrazone. Vale ressaltar que a espécie bioindicadora *C. sativus* foi escolhida pela sua alta sensibilidade ao herbicida sulfentrazone. Nesta etapa do trabalho, discutiremos a fitointoxicação observada nas plantas de pepino pela profundidade de lixiviação. Como mencionado anteriormente, a fitotoxicidade foi avaliada aos 17, 24, 31 e 38 dias após a semeadura (DAS) de acordo com o critério de avaliação da fitotoxicidade (injúrias).

A **Figura 19a** mostra os primeiros sintomas apresentados pelo herbicida sulfentrazone liberado das micropartículas de ALG-Ca. Os sintomas são iniciados por uma clorose foliar acastanhada, seguida por manchas verde-escuras, apresentando aspecto de inundação, pela ruptura da membrana celular e derramamento de fluido citoplasmático em intervalos celulares, tornando-se esbranquiçadas e posteriormente levando à necrose da planta (**Figura 19b**). As manchas escuras e brancas em suas folhas correspondem ao acúmulo de protoporfirinogênio IX nos cloroplastos e ao extravasamento de translocação subsequente no citosol e na acumulação de formas reativas de oxigênio, que levam à necrose, paralisando o crescimento e levando à morte da planta.

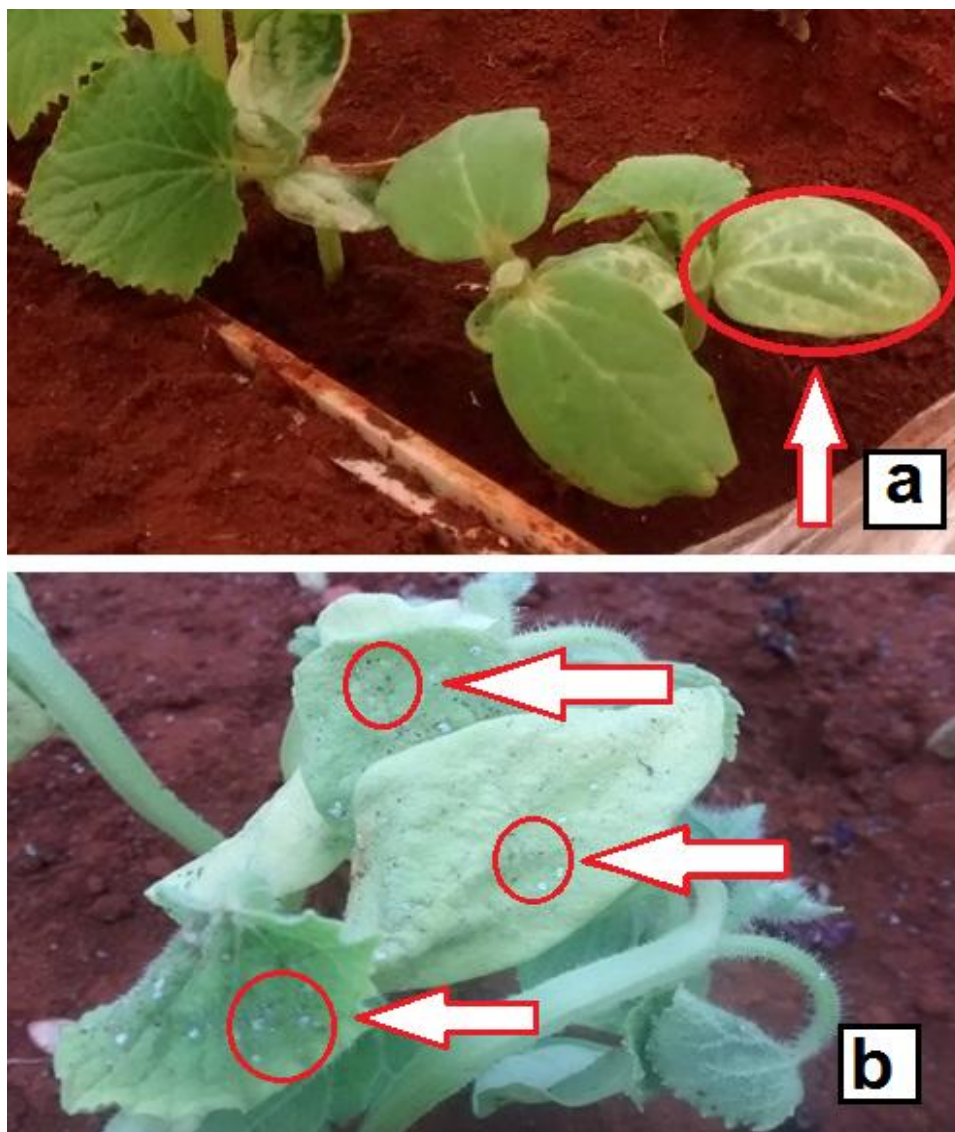


Figura . Planta *C. sativus* apresentando o primeiro sintoma de clareamento das nervuras (a) e manchas escuras e brancas em suas folhas, correspondentes ao acúmulo de protoporfirinogênio IX no cloroplasto (b), causadas pelo herbicida sulfentrazone.

É importante notar que a taxa com que esses sintomas foram observados em aplicações de pré-emergência para todos os tratamentos não coincide com os relatados na literatura para os herbicidas Inibidores de Protox, que ocorrem de 3 a 7 dias após a pulverização [1, 49, 74-75] . Neste trabalho, a percepção de sintomas visuais somente foi verificada aos 17 DAS, quando ocorreu a primeira avaliação. As diferenças neste comportamento podem estar relacionadas com a sorção da molécula do herbicida aos coloides do solo, tornando-se indisponíveis para um controle eficaz. Desta forma, o conhecimento da relação solo-herbicida é muito importante, pois existem processos como lixiviação e sorção que interferem na ação deste herbicida quando aplicado em pré-emergência. O herbicida sulfentrazone apresenta alta capacidade de adsorção,

sendo, o teor de matéria orgânica geralmente o fator mais importante a ser considerado, uma vez que este teor no solo promove menor processo de lixiviação [76-80]. Um esquema representativo dos herbicidas Protóx inibidores é mostrado na **Figura 20**.

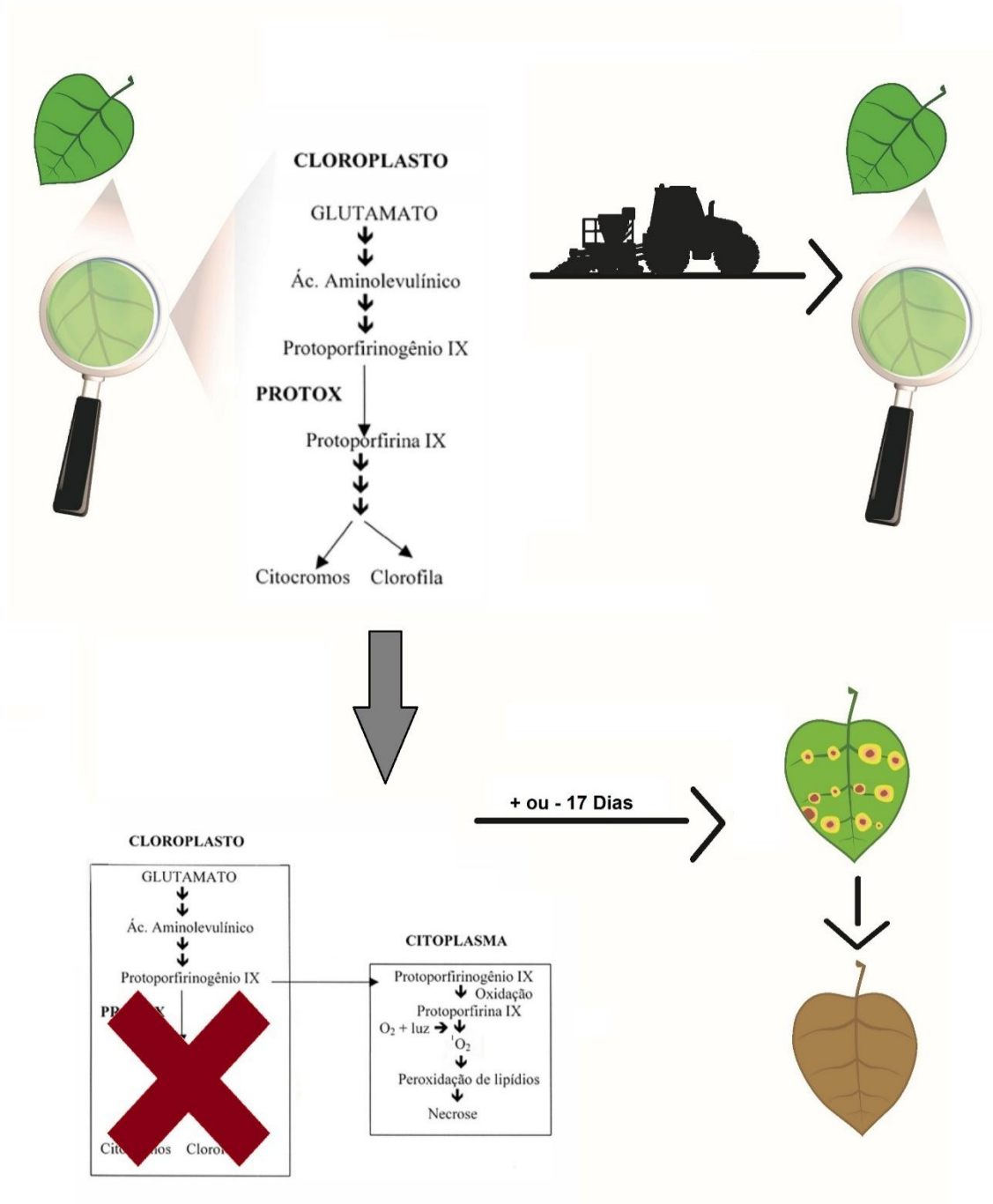


Figura . Esquema do herbicida inibitório da protox.

Além disso, consideramos o tempo de ação do herbicida sulfentrazone nas plantas bioindicadoras. De acordo com Freitas *et al.* [81], o pH do solo interfere diretamente na dissociação do herbicida. O herbicida sulfentrazone é um ácido fraco ($pK_a = 6,56$) e tende a não interagir com a solução do solo, fazendo com que ele aumente seu tempo de latência para a atividade em solos de pH baixo, como usado neste estudo ($pH = 5,4$). O tempo de liberação máximo para a concentração de 5 g L^{-1} de herbicida (25000 min) corresponde a, aproximadamente, 17 dias para liberação *in vitro*. Estudos envolvendo a sorção de herbicidas em solos brasileiros são fundamentais por duas razões: avaliar a eficácia do controle de plantas daninhas do local, pois a sorção elevada pode comprometer a eficácia dos herbicidas utilizados em pré-emergência, e avaliar o alto risco de lixiviação e contaminação das águas subterrâneas [17], [82].

Quando analisamos a relação profundidade-fitotoxicidade, não foi observada diferença significativa nos sintomas visuais entre as concentrações de 4, 5 e 6 g L^{-1} de herbicida para os 17 e 24 DAS nas profundidades de 0-10 cm, respectivamente. Em relação aos 31 DAS, as micropartículas contendo 6 g L^{-1} de sulfentrazone resultaram em 40% de sintomas de fitotoxicidade, seguida de tratamento convencional e 4 g L^{-1} . Aos 38 DAS, foram observados um processo homogêneo de lixiviação e uma alta taxa de fitotoxicidade nas plantas de pepino para o tratamentos convencional e concentração de 4 g L^{-1} . Os outros dois tratamentos a essa profundidade apresentaram menor lixiviação, enquanto a porcentagem de controle não foi satisfatória de acordo com ALAM [62].

A porcentagem de fitotoxicidade de plantas de *C. sativus* submetidas a tratamentos na profundidade de 0 a 10 cm pode ser observada na **Tabela 4**. O processo de lixiviação do herbicida sulfentrazone aplicado na forma convencional em colunas de PVC para diferentes índices pluviométricos (30, 60 e 90 mm), utilizando um Latossolo Vermelho e Chernossolo, foi relatado por Rossi *et al.* [83]. De acordo com os autores [84], no último, houve uniformidade na distribuição do produto ao longo da coluna, proporcional à precipitação, e no Latossolo Vermelho, a sulfentrazone não era muito móvel, permanecendo na camada superficial, independentemente da precipitação.

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

	DIAS APÓS A SEMEADURA			
	17	24	31	38
Controle	0,00c	0,00b	0,00c	0,00c
Convencional	25,00a	36,67a	35,00ab	98,00a
4 g/L	4,33bc	38,33a	33,33ab	94,33a
5 g/L	15,00ab	20,00ab	26,67b	63,33b
6 g/L	15,00ab	36,67a	40,00a	68,33b
F Tratamento	10,92**	12,92**	48,76**	212,41**
CV%	43,60	30,22	14,54	7,21
DMS	14,60	22,46	11,08	13,19
Erro Padrão	2,99	4,59	2,27	2,70

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

A **Tabela 5** apresenta a porcentagem de fitotoxicidade de plantas de *C. sativus* submetidas a tratamentos na profundidade de 10-20 cm. Em 17 DAS, a maior lixiviação observada foi para os tratamentos convencional e com concentração de 5 g L⁻¹ de herbicida, não tendo ocorrido diferença significativa entre estes tratamentos. Com 24 e 31 DAS, não houve diferença entre os tratamentos. Foi observada alta lixiviação para o tratamentos convencional e com concentração de 4 g L⁻¹ de sulfentrazone aos 38 DAS. Estes tratamentos apresentaram mais de 90% de fitointoxicação. Estes resultados estão de acordo com a concentração de 5 g L⁻¹ de herbicida, que apresentou a maior taxa de liberação em relação às demais concentrações, o que explica sua maior efetividade nas profundidades de 10-20 cm. Como relatado por Rodrigues *et al.* [83], o herbicida sulfentrazone pode ser lixiviado para camadas abaixo de 10 cm quando submetido à irrigação de 20 mm durante 24 h após a pulverização.

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

	DIAS APÓS A SEMEADURA			
	17	24	31	38
Controle	0,00b	0,00b	0,00b	0,00c
Convencional	11,67a	20,00a	25,00a	94,67a
4 g/L	0,00b	26,67a	28,33a	91,67a
5 g/L	12,33a	24,33a	21,67ab	63,33b
6 g/L	0,00b	23,33a	31,67a	68,33b
F Tratamento	23,52**	12,34**	7,70**	142,50**
CV%	48,93	28,26	36,56	8,70
DMS	6,63	15,05	22,01	15,62
Erro Padrão	1,36	3,08	4,50	3,20

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

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

• **: significativo a 1% de probabilidade

Rossi *et al.*, [84] avaliaram a mobilidade do herbicida sulfentrazone em colunas de PVC e encontraram pequena mobilidade do herbicida em Nitossolo-Vermelho (até 7,5 cm) e Neossolo Quartzarênico (até 12,5 cm) mesmo quando submetidos a 90 mm de chuva. Esses autores também citaram que um dos fatores que influenciaram a ação do herbicida foi a saturação do solo, pois quanto maior o índice de precipitação, maior a intensidade da lesão nas plantas.

No que diz respeito às profundidades de 20-30 cm, aos 17 DAS, verificou-se diferença significativa entre os tratamentos. A lixiviação do herbicida a essa profundidade causou lesões nas plantas bioindicadoras nas formas convencional e 5 g L⁻¹. É importante notar que as concentrações de 4 e 6 g L⁻¹ não diferiram entre si. Com 24 e 31 DAS, não houve diferenciação entre os tratamentos. No final das avaliações, aos 38 DAS, observou-se que a lixiviação a essa profundidade resultou em lesões da ordem de 91,67% de fitointoxicação no tratamento convencional, seguido do tratamento de 4 g L⁻¹ (73,33%).

A **Tabela 6** apresenta a porcentagem de fitotoxicidade de *C. sativus* submetidas a tratamentos nas profundidades de 20-30 cm. Faustino *et al.* [16] observaram a mobilidade do herbicida sulfentrazone em 60 mm de precipitação simulada quando utilizaram o Latossolo Vermelho Amarelo.

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

	DIAS APÓS A SEMEADURA			
	17	24	31	38
Controle	0,00c	0,00b	0,00b	0,00d
Convencional	11,67a	20,00a	21,67a	91,67a
4 g/L	0,00c	20,00a	28,33a	73,33ab
5 g/L	5,00b	11,67ab	20,00a	57,67bc
6 g/L	0,00c	18,33a	30,00a	53,33c
F Tratamento	47,50**	7,85**	19,81**	70,40**
CV%	38,73	37,74	23,27	12,84
DMS	3,64	14,91	13,13	20,00
Erro Padrão	0,75	3,05	2,69	4,09

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

À profundidade de 30-40 cm, aos 17 e 24 DAS, não houve diferença significativa entre os tratamentos. Aos 31 DAS, a fitointoxicação mais alta foi observada para a concentração de 4 g L⁻¹ de herbicida. Ao final das avaliações, aos 38 DAS, verificou-se que o tratamento convencional e 4 g L⁻¹ foram estatisticamente semelhantes, obtendo uma fitointoxicação de 91% e 78,33%, respectivamente. As concentrações de 5 e 6 g L⁻¹ apresentaram menor eficiência de controle e, conseqüentemente, menor lixiviação.

A porcentagem de fitotoxicidade de *C. sativus* submetidas a tratamentos nas profundidades de 30-40 cm pode ser observada na **Tabela 7**. Segundo Braga e Melo [85], a lixiviação é maior no Latossolo Vermelho, até 35 cm de profundidade, quando comparada aos solos Acrisol, Cambissolo e Gleissolo.

Tabela 7. Porcentagem de fitointoxicação de plantas de *Cucumis sativus* (pepino) submetidas aos tratamentos na camada de 30 – 40 cm de profundidade.

	DIAS APÓS A SEMEADURA			
	17	24	31	38
Controle	0,00	0,00b	0,00c	0,00c
Convencional	7,67	18,33a	24,33ab	91,00a
4 g/L	3,33	20,00a	36,67a	78,33a
5 g/L	0,00	13,33a	20,00b	56,00b
6 g/L	0,00	16,00a	32,67ab	57,33b
F Tratamento	1,57 ^{ns}	26,85**	22,01**	126,13**
CV%	212,07	19,69	23,25	9,51
DMS	13,16	7,52	14,91	15,17
Erro Padrão	2,69	1,54	3,05	3,10

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

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

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

As avaliações referentes às últimas profundidades (40-50 cm) não apresentaram diferenças significativas aos 17 DAS. No que se refere aos 24 DAS, os resultados de controle foram de 20,00; 18,33 e 12,67 % para os tratamentos de 4 g L⁻¹, 5 g L⁻¹ e convencional, respectivamente. Aos 31 DAS, a maior percentagem de lesão foi causada pela concentração de 4 g L⁻¹ de herbicida. A última avaliação ocorreu aos 38 DAS e observou-se que o tratamento convencional resultou em 94,67 % de fitointoxicação.

A **Tabela 8** mostra a percentagem de fitotoxicidade de *C. sativus* submetidas a tratamentos nas profundidades de 40 – 50 cm.

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

	DIAS APÓS A SEMEADURA			
	17	24	31	38
Controle	0,00	0,00c	0,00c	0,00d
Convencional	7,67	18,33a	31,67ab	94,67a
4 g/L	3,33	20,00a	45,00a	76,00b
5 g/L	0,00	12,67ab	26,67b	56,00c
6 g/L	0,00	7,33bc	35,33ab	61,67bc
F Tratamento	1,57 ^{ns}	16,34**	32,70**	128,81**
CV%	212,07	30,16	18,45	9,40
DMS	13,16	9,93	14,44	15,30
Erro Padrão	2,69	2,03	2,95	3,13

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

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

• **: significativo a 1% de probabilidade

• ns: não significativo

Comparando todos os dados, pode-se verificar que os melhores resultados de fitointoxicação do herbicida encapsulado nas micropartículas foram exibidos para a concentração de 4 g L^{-1} quando comparados com o tratamento convencional, de acordo com a escala de ALAM [62], aos 38 DAS. Ressalta-se que quando comparamos o processo de lixiviação do herbicida convencional com as micropartículas de ALG-Ca contendo diferentes concentrações de sulfentrazone, a partir dos sintomas visuais de intoxicação, pode-se observar que o encapsulamento reduziu as lesões ao longo do perfil do solo, indicando menor eluição.

Os resultados de lixiviação apresentados pelos tratamentos com micropartículas de ALG-Ca contendo herbicida permitirão a implementação da técnica em grande escala, de forma correta e segura no controle de plantas daninhas em diferentes solos, com baixo impacto ambiental. Vale ressaltar que a técnica de encapsulamento de herbicidas em micropartículas ALG é bastante inovadora e ainda existem lacunas na literatura sobre seu comportamento no solo e no meio ambiente e sua eficiência no controle de plantas daninhas. No entanto, as micropartículas de ALG-Ca contendo herbicida sulfentrazone são potenciais candidatas para plataformas de liberação controlada em aplicações agrícolas e podem ser eficazes para controlar plantas daninhas.

4. Conclusão

Concluimos que foi empregado um novo processo para a obtenção de um sistema de liberação controlada do herbicida sulfentrazone encapsulado em micropartículas de ALG-Ca. Para maior conhecimento, este é o primeiro estudo de um sistema de liberação controlada eficaz utilizando o herbicida sulfentrazone encapsulado em um polímero biodegradável com grandes perspectivas na área da agricultura. Os ensaios de liberação controlada para o herbicida sulfentrazone encapsulado nas micropartículas de ALG-Ca em diferentes concentrações do herbicida (4, 5 e 6 g L⁻¹) mostraram regiões distintas, e o modelo que mais se aproxima dos dados experimentais para as três concentrações de herbicida foi o modelo proposto por Korsmeyer-Peppas. As regiões distintas apresentadas nas curvas de liberação concordam com as análises TG / DTA, que também mostraram a decomposição do alginato em três fases e o herbicida causando ligeira elevação da estabilidade térmica da matriz de alginato. Os resultados da lixiviação apresentados pelos tratamentos com micropartículas de ALG-Ca conduzirão à implementação da técnica em grande escala, assegurando corretas e seguras recomendações do herbicida sulfentrazone, o que permitirá a eficácia no controle de plantas daninhas nos diferentes tipos de solo, com baixo impacto ambiental. Assim, as micropartículas de ALG-Ca contendo herbicida de sulfentrazone são compostos potenciais para plataformas de liberação controlada em aplicações agrícolas e podem ser eficazes no controle de plantas daninhas.

5. Referências

- [1] D. O. M. Fernandes and A. M. Brighenti, *Comportamento dos Herbicidas no Ambiente*. 2011.
- [2] C. F. da Silva Filho, “Determinação de resíduos dos pesticidas pirimetanil, pirimicarb e buprofezina em águas ambientais por spme e gc-ms,,” Universidade Federal de Sergipe, 2009.
- [3] C. T. Menezes, “Método para priorização de ações de vigilância da presença de agrotóxicos em águas superficiais: um estudo em Minas Gerais,” UFMG, 2006.
- [4] F. F. Gonçalves, “Estudo de métodos empregando HPLC-DAD e LC- MS/MS para determinação de resíduos de herbicidas em água e solo do cultivo de arroz irrigado,” UFSM, 2007.
- [5] “Pesticide Information Profiles.” [Online]. Available: <http://extoxnet.orst.edu/pips/ghindex.html>.
- [6] Rafaela Maciel Rebelo, “Produtos Agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil,” *Inst. Bras. do Meio Ambient. e dos Recur. Nat. Renov.*, 2010.
- [7] “Manual de Procedimentos para Registro de Agrotóxicos,” *Ibama*, 2009. [Online]. Available: <http://www.ibama.gov.br/qualidade-ambiental/manual-de-procedimento-para-registro-de-agrotoxicos>.
- [8] E. F. Fayl, V. L. S. S. Castrol, C. M. M. S. Silva, R. Abakerli, M. Assaliml, and M. N. Eberlin, “Metabolização do herbicida sulfentrazone - obtenção e identificação de 3- hldroxlmetllsulfentrazone em urina de mamíferos,” in *CONGRESO VIRTUAL IBEROAMERICANO SOBRE GESTIÓN DE CALIDAD EN LABORATORIOS*, 2007, pp. 3–4.
- [9] C. S. Brum, A. A. Franco, and R. P. Scorza Júnior, “Degradação do herbicida sulfentrazone em dois solos de Mato Grosso do Sul,,” *Rev. Bras. Eng. Agrícola e Ambient.*, vol. 17, no. 5, pp. 558–564, 2013.
- [10] Célia Regina Roncato Penteado Tavares Ferreira, Celso Luís Rodrigues Vegro, and Maria de Lourdes Barros Camargo, “IEA - Instituto de Economia Agrícola,” 2014. [Online]. Available: <http://www.iea.sp.gov.br/out/LerTexto.php?codTexto=13467>. [Accessed: 04-Apr-2017].
- [11] J. R. Da Silva, C. R. R. P. T. Ferreira, and R. de Assumpção, “Distribuição Territorial Das Vendas De Herbicidas No Brasil, 1991-2000,” *IEA - Instituto de*

- Economia Agrícola*, 2002. [Online]. Available: <http://www.iea.sp.gov.br/out/LerTexto.php?codTexto=49>.
- [12] Carter, “Herbicide movement in soils: principles, pathways and processes,” *Weed Res.*, vol. 40, no. 1, pp. 113–122, Feb. 2000.
- [13] P. J. Rice, T. A. Anderson, and J. R. Coats, “Degradation and persistence of metolachlor in soil: Effects of concentration, soil moisture, soil depth, and sterilization,” *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 21, no. 12, pp. 2640–2648, Dec. 2002.
- [14] B. Gevaio, K. T. Semple, and K. C. Jones, “Bound pesticide residues in soils: a review,” *Environ. Pollut.*, vol. 108, no. 1, pp. 3–14, Apr. 2000.
- [15] C. Mansilha, A. Melo, I. M. P. L. V. O. Ferreira, O. Pinho, V. Domingues, C. Pinho, and P. Gameiro, “Groundwater from infiltration galleries used for small public water supply systems: contamination with pesticides and endocrine disruptors,” *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 87, no. 3, pp. 312–318, Sep. 2011.
- [16] L. A. Faustino, M. A. M. Freitas, A. B. R. J. Passos, D. T. Saraiva, A. T. Faria, A. A. Silva, and L. R. Ferreira, “Mobilidade do sulfentrazone em solos com diferentes características físicas e químicas,” *Planta Daninha*, vol. 33, no. 47, pp. 795–802, 2015.
- [17] C. O. Martinez, C. M. M. S. Silva, E. F. Fay, A. de H. M. Nunes, R. B. Abakerli, and L. R. Durrant, “Degradation of the herbicide sulfentrazone in a Brazilian Typic Hapludox soil,” *Soil Biol. Biochem.*, vol. 40, no. 4, pp. 853–860, 2008.
- [18] H. Katz and Y. G. Mishaël, “Reduced herbicide leaching by in situ adsorption of Herbicide-Micelle formulations to soils,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 62, no. 1, pp. 50–57, 2014.
- [19] B. N. Rodrigues and F. S. de Almeida, *Guia de herbicidas*, 5. ed. Londrina, 2005.
- [20] P. J. Christoffoleti, A. J. Galli, S. J. Carvalho, M. S. Moreira, M. Nicolai, L. L. Foloni, B. A. Martins, and D. N. Ribeiro, “Glyphosate sustainability in South American cropping systems,” *Pest Manag. Sci.*, vol. 64, no. 4, pp. 422–427, Apr. 2008.
- [21] A. T. Faria, D. T. Saraiva, A. M. Pereira, P. R. R. Rocha, A. A. da Silva, D. V. Silva, E. A. Ferreira, and S. da S. Benevenuto, “Atividade fisiológica da cana-de-açúcar após a aplicação de herbicidas em pré-emergência,” *Rev. Bras. Herbic.*, vol. 12, no. 2, pp. 171–178, 2013.

- [22] P. J. Christoffoleti, F. . Machado, M. F. Amaral, and O. P. A. Monquero, “Manejo de plantas daninhas na cultura de milho com os herbicidas sulfentrazone e carfentrazone-ethyl,” *Rev. Bras. Herbic.*, vol. 3, no. 2–3, pp. 145–154, 2002.
- [23] G. Theodoridis, J. S. Baum, F. W. Hotzman, M. C. Manfredi, L. L. Maravetz, J. W. Lyga, J. M. Tymonko, K. R. Wilson, K. M. Poss, and M. J. Wyle, “Synthesis and Herbicidal Properties of Aryltriazolinones,” 1992, pp. 134–146.
- [24] K. D. Belfry, K. E. McNaughton, and P. H. Sikkema, “Weed control in soybean using pyroxasulfone and sulfentrazone,” *Can. J. Plant Sci.*, p. 150810114635002, Aug. 2015.
- [25] C. A. Carbonari, G. L. G. C. Gomes, M. L. B. Trindade, J. R. M. Silva, and E. D. Velini, “Dynamics of sulfentrazone applied to sugarcane crop residues,” *Source Weed Sci.*, vol. 64, no. 1, pp. 201–206, 2016.
- [26] V. M. Duarte, A. M. Duarte, M. T. Tramontin, R. Spannemberg, and F. J. Garbuio, “Controle De Plantas Daninhas Em Pré Emergência Em Sistema De Semeadura De Arroz Em Solo Seco,” *Rev. Técnico Científica do IFSC*, vol. 1, no. 5, p. 49, 2013.
- [27] † Akiko Tanabe, † Hideko Mitobe, † Kuniaki Kawata, ‡ and Akio Yasuhara, and § Takayuki Shibamoto*, “Seasonal and Spatial Studies on Pesticide Residues in Surface Waters of the Shinano River in Japan,” 2001.
- [28] L. H. S. Zobiole, R. S. Oliveira Jr., C. A. Tormena, J. Constantin, S. D. Cavalieri, D. G. Alonso, A. M. Brighenti, and C. Castro, “Efeito da compactação do solo e do sulfentrazone sobre a cultura da soja em duas condições de água no solo,” *Planta Daninha*, vol. 25, no. 3, pp. 537–545, Sep. 2007.
- [29] A. B. R. de J. Passos, “Sorção, dessorção e lixiviação do sulfentrazone em diferentes solos brasileiros.” 2011.
- [30] claudio A. Spadotto, “Uso de herbicidas no Brasil,” *Soc. Bras. Ciência das Plantas Daninhas*, pp. 1–2, 2002.
- [31] F. Bergaya, B. K. G. Theng, G. Lagaly, S. Nir, Y. El Nahhal, T. Undabeytia, G. Rytwo, T. Polubesova, Y. Mishael, U. Rabinovitz, and B. Rubin, “Handbook of Clay Science Edited CLAYS AND PESTICIDES,” *Dev. Clay Sci.*, vol. 1, 2006.
- [32] D. M. Faria, S. M. Dourado Júnior, J. P. L. do Nascimento, E. da S. Nunes, R. P. Marques, L. S. Rossino, J. A. Moreto, D. M. Faria, S. M. Dourado Júnior, J. P. L. do Nascimento, E. da S. Nunes, R. P. Marques, L. S. Rossino, and J. A. Moreto, “Development and evaluation of a controlled release system of TBH herbicide

- using alginate microparticles,” *Mater. Res.*, 2016.
- [33] B. Zeeb, A. H. Saberi, J. Weiss, and D. J. McClements, “Formation and characterization of filled hydrogel beads based on calcium alginate: Factors influencing nanoemulsion retention and release,” *Food Hydrocoll.*, vol. 50, pp. 27–36, 2015.
- [34] M. V. Leite, “Microcápsulas de alginato-quitosana contendo nanopartículas magnéticas para liberação controlada de progesterona,” UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY, 2014.
- [35] Á. D. N. Maciel, “Influência do íon Ca^{2+} no desenvolvimento de micropartículas de alginato de sódio,” UnB, 2013.
- [36] T. A. CULPI, P. PASQUALIM, M. T. FIN, D. G. B. SASSO, G. A. T. KAMINSKI, G. M. FUJIWARA, P. M. P. NUNES, B. H. RODRIGUES, J. F. G. DIAS, and S. M. W. ZANIN, “IMPORTÂNCIA DE PARÂMETROS DE CONTROLE NA ELABORAÇÃO DE MICROPARTÍCULAS DE Ca^{2+} - ALGINATO,” *Visão Acadêmica*, pp. 38–44, 2010.
- [37] K. V. De Souza, P. Peralta-Zamora, and S. F. Zawadzki, “Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos fenton,” *Quim. Nova*, vol. 31, no. 5, pp. 1145–1149, 2008.
- [38] T. S. Martins, G. R. Medeiros, A. A. Salvados, S. R. S. Ferreira, and B. A. M. Carciofi, “Production of microparticles with defatted ethanolic extract of pecan nut (*Carya illinoensis*) kernel cake,” in *4th FBPOL - French Brazilian Meeting on Polymers*, 2014.
- [39] R. S. B. Santos, “Estudo dos fatores que influenciam os atributos de esferas de alginato,” Universidade de Aveiro, 2012.
- [40] R. C. Mundargi, V. R. Babu, V. Rangaswamy, P. Patel, and T. M. Aminabhavi, “Nano/micro technologies for delivering macromolecular therapeutics using poly(d,l-lactide-co-glycolide) and its derivatives,” *J. Control. Release*, vol. 125, no. 3, pp. 193–209, 2008.
- [41] C. Silva, A. Ribeiro, D. Ferreira, and F. Veiga, “Administração oral de peptídeos e proteínas: II. Aplicação de métodos de microencapsulação,” *Rev. Bras. Ciências Farm.*, vol. 39, no. 1, pp. 1–20, 2003.
- [42] D. Y. Arifin, L. Y. Lee, and C.-H. Wang, “Mathematical modeling and simulation of drug release from microspheres: Implications to drug delivery systems,” *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 58, no. 12, pp. 1274–1325, 2006.

- [43] A. Siswanto, A. Fudholi, A. K. Nugroho, and S. Martono, "In Vitro Release Modeling of Aspirin Floating Tablets Using Ddsolver," *Indones. J. Pharm.*, vol. 26, no. 2, pp. 94–102, 2015.
- [44] J. Siepmann and F. Siepmann, "Microparticles used as drug delivery systems," in *Smart Colloidal Materials*, Springer Berlin Heidelberg, 2006, pp. 15–21.
- [45] L. Tang, C. Y. Zhao, X. H. Wang, R. S. Li, J. R. Yang, Y. P. Huang, and Z. S. Liu, "Macromolecular crowding of molecular imprinting: A facile pathway to produce drug delivery devices for zero-order sustained release," *Int. J. Pharm.*, vol. 496, no. 2, pp. 822–833, 2015.
- [46] R. Manadas, M. E. Pina, and F. Veiga, "A dissolução in vitro na previsão da absorção oral de fármacos em formas farmacêuticas de liberação modificada," *Rev. Bras. Ciência do Solo*, vol. 38, no. 4, pp. 375–399, Dec. 2002.
- [47] T. Higuchi, "Rate of release of medicaments from ointment bases containing drugs in suspension," *J. Pharm. Sci.*, vol. 50, no. 10, pp. 874–875, 1961.
- [48] C. A. Salome, O. C. Godswill, and O. I. Ikechukwu, "Kinetics and mechanisms of drug release from swellable and non swellable matrices: A Review," *Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci.*, vol. 4, no. 2, pp. 975–8585, 2013.
- [49] S. Dash, P. N. Murthy, L. Nath, and P. Chowdhury, "Kinetic modeling on drug release from controlled drug delivery systems.," *Acta Pol. Pharm.*, vol. 67, no. 3, pp. 217–23, Jan. 2010.
- [50] P. J. C. da Costa, "Avaliação in vitro da bioequivalência de formulações farmacêuticas," *Rev. Bras. Ciências Farm.*, vol. 38, no. 2, pp. 141–153, Jun. 2002.
- [51] P. Sriamornsak, J. Nunthanid, M. Luangtana-Anan, and S. Puttipipatkachorn, "Alginate-based pellets prepared by extrusion/spheronization: A preliminary study on the effect of additive in granulating liquid," 2006.
- [52] H. K. Stulzer, M. Antonio, S. Silva, D. Fernandes, and J. Assreuy, "Development of controlled release captopril granules coated with ethylcellulose and ethylcellulose by fluid bed dryer," *Drug Deliv.*, vol. 15, pp. 11–18, 2008.
- [53] A. Jain, R. Teja, L. Pariyani, V. Balamuralidhara, and N. V. Gupta, "Formulation and evaluation of spray-dried esomeprazole magnesium microspheres," *Pharm Res Trop. J. Pharm. Res. J. Cit. ReportsScience Ed.*, vol. 12, no. 123, pp. 299–299, 2013.
- [54] Y. Gao, M.-W. Chang, Z. Ahmad, and J.-S. Li, "Magnetic-responsive

- microparticles with customized porosity for drug delivery,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 91, pp. 88157–88167, 2016.
- [55] V. Cojocaru, A. E. Ranetti, L. G. Hinescu, M. Ionescu, C. Cosmescu, A. G. Poștoarcă, and L. O. Cintează, “Formulation and evaluation of in vitro release kinetics of Na₃CaDTPA decorporation agent embedded in microemulsion-based gel formulation for topical delivery,” *Farmacia*, vol. 63, no. 5, 2015.
- [56] R. Grillo, A. E. S. Pereira, C. S. Nishisaka, R. De Lima, K. Oehlke, R. Greiner, and L. F. Fraceto, “Chitosan/tripolyphosphate nanoparticles loaded with paraquat herbicide: An environmentally safer alternative for weed control,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 278, pp. 163–171, 2014.
- [57] P. L. Ritger and N. A. Peppas, “A simple equation for description of solute release I. Fickian and non-fickian release from non-swellable devices in the form of slabs, spheres, cylinders or discs,” *J. Control. Release*, vol. 5, no. 1, pp. 23–36, Jun. 1987.
- [58] F. S. Dias, D. C. Queiroz, R. F. Nascimento, and M. B. Lima, “Um sistema simples para preparação de microesferas de quitosana,” *Quim. Nova*, vol. 31, no. 1, pp. 160–163, 2008.
- [59] L.-E. Shi, X.-J. Fang, L.-Y. Xing, M. Chen, D.-S. Zhu, X.-F. Guo, L.-M. Zhao, and Z.-X. Tang, “Chitosan nanoparticles as drug delivery carriers for biomedical engineering,” *Chem. Soc. Pakistan*, vol. 33, no. 6, pp. 929–934, Dec. 2011.
- [60] D. M. Faria, “Obtenção e caracterização de micropartículas de alginato para a liberação controlada do herbicida tebuthiuron,” IFGoiano, 2016.
- [61] S. Sociedade Brasileira da Ciência de Plantas Daninhas, *Procedimentos para instalação, avaliação e análise de experimentos com herbicidas*. Londrina, 1995.
- [62] ASOCIACION LATINOAMERICANA DE MALEZAS - ALAM, “Recomendaciones sobre unificación de los sistemas de evaluación en ensayos de control de malezas,” *Curso corto postgrado en Control malezas*, vol. 1, no. 1, pp. 35–38, 1974.
- [63] G. S. F. Souza, H. dos S. Vitorino, A. C. da C. L. Fioreze³, M. R. R. Pereira, and D. Martins, “Seletividade de herbicidas na cultura de crambe Selectivity,” *Semin. Ciências Agrárias*, vol. 35, no. 1, pp. 161–168, 2014.
- [64] M. A. Nascimento, R. P. Lopes, J. C. Cruz, A. A. Silva, and C. F. Lima, “Sulfentrazone dechlorination by iron-nickel bimetallic nanoparticles,” *Environ. Pollut.*, vol. 211, pp. 406–413, 2016.

- [65] M. Fernández-Pérez, M. Villafranca-Sánchez, F. Flores-Céspedes, and I. Daza-Fernández, “Prevention of Herbicides Pollution Using Sorbents in Controlled Release Formulations,” in *Herbicides and Environment*, Dr Andreas., InTech, 2011, pp. 157–172.
- [66] M. Tsirigotis-Maniecka, R. Gancarz, and K. A. Wilk, “Preparation and characterization of sodium alginate/chitosan microparticles containing esculin,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 510, pp. 22–32, 2016.
- [67] L. Lacerda, A. L. Parize, V. Fávere, M. C. M. Laranjeira, and H. K. Stulzer, “Development and evaluation of pH-sensitive sodium alginate/chitosan microparticles containing the antituberculosis drug rifampicin,” *Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.*, vol. 39, pp. 161–7, Jun. 2014.
- [68] R. Grillo, A. do E. S. Pereira, N. F. S. de Melo, R. M. Porto, L. O. Feitosa, P. S. Tonello, N. L. Dias Filho, A. H. Rosa, R. Lima, and L. F. Fraceto, “Controlled release system for ametryn using polymer microspheres: preparation, characterization and release kinetics in water,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 186, no. 2–3, pp. 1645–51, Feb. 2011.
- [69] C. A. Carbonari, E. D. Velini, J. R. M. Silva, S. R. P. Bentivenha, and E. N. Takahashi, “Eficácia da utilização de grânulos de argila como veículo para a aplicação aérea de sulfentrazone e isoxaflutole em área de implantação de eucalipto,” *Planta Daninha*, vol. 28, no. 1, pp. 207–212, 2010.
- [70] X. Huang and C. S. Brazel, “On the importance and mechanisms of burst release in matrix-controlled drug delivery systems,” *J. Control. Release*, vol. 73, no. 2–3, pp. 121–36, Jun. 2001.
- [71] J. Siepmann, N. Faisant, and J.-P. Benoit, “A new mathematical model quantifying drug release from bioerodible microparticles using Monte Carlo simulations,” *Pharm. Res.*, vol. 19, no. 12, pp. 1885–93, Dec. 2002.
- [72] F. M. Carbinatto, A. D. de Castro, R. C. Evangelista, and B. S. F. Cury, “Insights into the swelling process and drug release mechanisms from cross-linked pectin/high amylose starch matrices,” *Asian J. Pharm. Sci.*, vol. 9, no. 1, pp. 27–34, Feb. 2014.
- [73] N. Wilson, A. Wilson, M. Blenner, and A. Guiseppi-Elie, “Polyplex formation influences release mechanism of mono- and di-valent ions from phosphorylcholine group bearing hydrogels,” *Polymers (Basel)*, vol. 6, no. September, pp. 2451–2472, Sep. 2014.

- [74] E. N. Takahashi, P. L. da C. A. Alves, T. P. Salgado, M. A. Farias, A. C. Silva, and B. T. Biaggioni, “Consequências da deriva de clomazone e sulfentrazone em clones de *E. grandis* x *E. urophylla*,” *Rev. Árvore*, vol. 33, no. 4, pp. 675–683, Aug. 2009.
- [75] A. R. Kulkarni, K. S. Soppimath, and T. M. Aminabhavi, “Controlled release of diclofenac sodium from sodium alginate beads crosslinked with glutaraldehyde,” *Pharm. Acta Helv.*, vol. 74, no. 1, pp. 29–36, 1999.
- [76] P. Sprankle, W. F. Meggitt, and D. Penner, “Adsorption, mobility, and microbial degradation of glyphosate in the soil JSTOR,” *Weed Sci.*, vol. 23, pp. 229–234, 1975.
- [77] Y. A. Madhun, J. L. Young, and V. H. Freed, “Binding of herbicides by water-soluble organic materials from soil,” *J. Environ. Qual.*, vol. 15, no. 1, p. 64, 1986.
- [78] N. Senesi, G. Brunetti, P. La Cava, and T. M. Miano, “Adsorption of alachlor by humic acids from sewage sludge and amended and non-amended soils,” *Soil Sci.*, 1994.
- [79] N. A. Peppas and B. Narasimhan, “Mathematical models in drug delivery: How modeling has shaped the way we design new drug delivery systems,” *J. Control. Release*, vol. 190, pp. 75–81, Sep. 2014.
- [80] P. H. Nicholls, “Factors influencing entry of pesticides into soil water,” *Pestic. Sci.*, vol. 22, no. 2, pp. 123–137, 1988.
- [81] M. Freitas, A. Passos, L. Torres, H. M. F. MORAES, L. A. FAUSTINO, P. R. R. ROCHA, and A. . SILVA, “Sulfentrazone sorption in different types of soil by bioassays,” *Planta Daninha*, vol. 32, pp. 385–392, 2014.
- [82] S. C. A, H. A. G, and G. M. A, “Sorption and leaching potential of acidic herbicides in Brazilian soils,” *J. Environ. Sci. Heal.*, vol. 40, no. 1, pp. 29–42, Jan. 2005.
- [83] B. N. Rodrigues, J. de Lima, I. F. U. Yada, and D. A. Fornarolli, “Influência da cobertura morta no comportamento do herbicida sulfentrazone,” *Planta Daninha*, vol. 17, no. 3, pp. 445–458, Dec. 1999.
- [84] C. V. S. Rossi, P. L. C. A. Alves, and J. Marques Júnior, “Mobilidade do sulfentrazone em latossolo vermelho e em chernossolo,” *Planta Daninha*, vol. 23, no. 4, pp. 701–710, 2005.
- [85] D. F. Braga and V. C. Melo, “Leaching of sulfentrazone in soils from the

sugarcane region in the northeast region of Brazil,” *Planta Daninha*, vol. 34, no. 1, pp. 161–169, 2016.

Trabalhos publicados

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 Campus Rio Verde (IV CPPG) -V Seminário de Avaliação dos Programas de Pós-Graduação, 2015, Rio Verde. IV Congresso de Pesquisa e Pós-graduação do Campus 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: 7° 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*. In: 22° 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*. In: 22° 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*. In: Materias Research – Ibero-american Journal of Materials, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0443>

DOURADO JUNIOR, S. M.; FARIA, D. M.; NUNES, E. S.; MARQUES, R. P.; MORETO, J. A. *Estudo da liberação controlada do herbicida sulfentrazone utilizando micropartículas de alginato de cálcio*. In: V Congresso de Pesquisa e Pós-Graduação do Campus Rio Verde, 2016, Rio Verde. V Congresso de Pesquisa e Pós-graduação do Campus Rio Verde, 2016.

DOURADO JUNIOR, S. M.; NUNES, E. S.; MARQUES, R. P.; ROSSINO, L. S.; QUITES, F. J.; SIQUEIRA, JR. J.; MORETO, J. A. *Controlled release behavior of sulfentrazone herbicide encapsulated in Ca-ALG microparticles: Preparation, characterization, mathematical modelling and release kinetics in field trial weed control* In: Journal of Materials Science, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-017-1103-9>

Apêndices

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

Identificação Amostra	cmol _c dm ⁻³						mg dm ⁻³				pH
	Ca	Mg	Ca + Mg	Al	H + Al	K	K	S	P(mel)	P(res)	CaCl ₂
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
	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 . 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