

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

**Complexo de inclusão de metribuzin e 2-hidroxiopropil--ciclodextrina: síntese,
caracterização, comportamento no solo e eficácia de controle**

Alessandro da Costa Lima
Doctor Scientiae

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2025**

ALESSANDRO DA COSTA LIMA

Complexo de inclusão de metribuzin e 2-hidroxiopropil--ciclodextrina: síntese, caracterização, comportamento no solo e eficácia de controle

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

Orientador: Kassio Ferreira Mendes

Coorientadores: Gustavo F. de Castro
Gustavo F. de Castro

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2025**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

L732c
2025

Lima, Alessandro da Costa, 1996-
Complexo de inclusão de metribuzin e
2-hidroxipropil-beta-ciclodextrina: síntese, caracterização,
comportamento no solo e eficácia de controle / Alessandro da
Costa Lima. – Viçosa, MG, 2025.
1 tese eletrônica (129 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Kássio Ferreira Mendes.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Agronomia, 2025.
Inclui bibliografia.
DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2025.660>
Modo de acesso: World Wide Web.

1. Herbicidas. 2. Pesticidas - Aspectos ambientais.
3. Cápsulas. 4. Metribuzin. 5. 2-hidroxipropil-beta-ciclodextrina.
I. Mendes, Kássio Ferreira, 1990-. II. Universidade Federal de
Viçosa. Departamento de Agronomia. Programa de
Pós-Graduação em Fitotecnia. III. Título.

CDD 22. ed. 632.954

ALESSANDRO DA COSTA LIMA

Complexo de inclusão de metribuzin e 2-hidroxipropil--ciclodextrina: síntese, caracterização, comportamento no solo e eficácia de controle

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 10 de outubro de 2025.

Assentimento:

Alessandro da Costa Lima
Autor

Kassio Ferreira Mendes
Orientador

Essa tese foi assinada digitalmente pelo autor em 15/10/2025 às 17:53:52 e pelo orientador em 15/10/2025 às 19:50:21. As assinaturas têm validade legal, conforme o disposto na Medida Provisória 2.200-2/2001 e na Resolução nº 37/2012 do CONARQ. Para conferir a autenticidade, acesse <https://siadoc.ufv.br/validar-documento>. No campo 'Código de registro', informe o código **EZP2.MOFW.H246** e clique no botão 'Validar documento'.

Dedico esta obra à minha mãe, Maria Trindade; aos meus irmãos, Alanderson, Alef e Vitória; e ao meu pai, Sidnei. Obrigado por tudo.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado com o apoio das seguintes agências de pesquisa brasileiras: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

“O homem é do tamanho do seu sonho.” — Fernando Pessoa

RESUMO

LIMA, Alessandro da Costa, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, outubro de 2025. **Complexo de inclusão de metribuzin e 2-hidroxiopropil--ciclodextrina: síntese, caracterização, comportamento no solo e eficácia de controle.** Orientador: Kassio Ferreira Mendes. Coorientadores: Gustavo Franco de Castro e Gustavo Franco de Castro.

O metribuzin é um herbicida amplamente utilizado no manejo de plantas daninhas, mas sua elevada solubilidade em água, baixa sorção e alta mobilidade no solo limitam a eficácia agronômica e ampliam os riscos de lixiviação e contaminação ambiental. Neste contexto, a nanoencapsulação com ciclodextrinas surge como alternativa promissora para modular a liberação, aumentar a estabilidade e reduzir os impactos ambientais. Esta tese teve como objetivo avaliar o potencial da 2-hidroxiopropil- β -ciclodextrina (HP β CD) para nanoencapsulação de metribuzin como estratégia para aumentar a eficiência e reduzir impactos ambientais. A síntese do complexo (MZ-HP β CD) apresentou elevada eficiência de complexação (92,6% a 101,8%) e teor de ingrediente ativo entre 11,2 e 12,3% (m/m), com manutenção da estabilidade em solução aquosa por até 192 h. A caracterização por MEV evidenciou alterações morfológicas da ciclodextrina após a inclusão, enquanto a espectroscopia Raman confirmou a formação do complexo por deslocamentos no anel triazinônico (668 cm^{-1}). Nos estudos de sorção-dessorção, o MZ-HP β CD apresentou coeficientes de sorção superiores aos da formulação comercial, com destaque para o LVAe ($K_f = 0,56$ vs. $0,05\text{ mg}^{(1-1/n)}\text{ L}^{1/n}\text{ kg}^{-1}$) e para o LVe ($K_f = 0,80$ vs. $0,47\text{ mg}^{(1-1/n)}\text{ L}^{1/n}\text{ kg}^{-1}$). A dessorção foi menor no encapsulado (3,87% no LVAe e 10,62% no LVe), enquanto a formulação comercial apresentou valores três vezes superiores (12,67% e 36,67%, respectivamente). No ensaio de lixiviação, o MZ-HP β CD reduziu a mobilidade, com apenas 20% do aplicado recuperado abaixo de 30 cm no LVAe sob 100 mm de chuva, frente a 40% da formulação comercial. Na degradação, observou-se maior persistência do encapsulado, com DT_{50} de 22,35 dias no LVe (61% acima do comercial, 13,86 dias) e 24,75 dias no LVAe (21,4% acima do comercial, 20,38 dias). O MZ-HP β CD apresentou ainda menor variação entre solos, reduzindo a influência das características edáficas sobre o processo. Na avaliação de eficácia agronômica em *Amaranthus hybridus*, o MZ-HP β CD apresentou maior desempenho, especialmente em doses baixas e intermediárias. Para injúria visual, o C_{50} foi de $28,8\text{ g i.a. ha}^{-1}$ no encapsulado e $36,0\text{ g i.a. ha}^{-1}$ no comercial; para biomassa seca, a diferença foi ainda mais expressiva, com GR50 de $17,4\text{ g i.a. ha}^{-1}$ no encapsulado, menos da metade da dose do comercial ($38,7\text{ g i.a. ha}^{-1}$). De forma integrada, os resultados

comprovam que a nanoencapsulação do metribuzin com HP β CD aumentou a sorção, reduziu a dessorção e a lixiviação, prolongou a persistência no solo e melhorou a eficácia agronômica. Esses avanços evidenciam o potencial da tecnologia para desenvolver formulações mais seguras, eficazes e sustentáveis, com ganhos agronômicos e ambientais relevantes.

Palavras-chave: nanoencapsulação; herbicida; ambiente

ABSTRACT

LIMA, Alessandro da Costa, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, October, 2025. **Inclusion complex of metribuzin and 2-hydroxypropyl-β-cyclodextrin: synthesis, characterization, soil behavior, and control efficacy.** Adviser: Kassio Ferreira Mendes. Co-advisers: Gustavo Franco de Castro and Gustavo Franco de Castro.

Metribuzin is a widely used herbicide in weed management; however, its high water solubility, low sorption, and high soil mobility limit agronomic efficacy and increase the risks of leaching and environmental contamination. In this context, nanoencapsulation with cyclodextrins emerges as a promising strategy to modulate release, enhance stability, and mitigate environmental impacts. This thesis aimed to evaluate the potential of 2-hydroxypropyl-β-cyclodextrin (HPβCD) for metribuzin nanoencapsulation as a strategy to improve efficiency and reduce environmental risks. The synthesized complex (MZ-HPβCD) showed high complexation efficiency (92.6–101.8%) and active ingredient content between 11.2 and 12.3% (w/w), maintaining stability in aqueous solution for up to 192 h. SEM analysis revealed morphological changes of the cyclodextrin after inclusion, while Raman spectroscopy confirmed the formation of the complex by shifts in the triazinone ring (668 cm^{-1}). In sorption–desorption studies, MZ-HPβCD presented higher sorption coefficients than the commercial formulation, particularly in LVAe ($K_f = 0.56$ vs. $0.05\text{ mg}^{(1-1/n)}\text{ L}^{1/n}\text{ kg}^{-1}$) and LVe (0.80 vs. $0.47\text{ mg}^{(1-1/n)}\text{ L}^{1/n}\text{ kg}^{-1}$). Desorption was lower for the encapsulated formulation (3.87% in LVAe and 10.62% in LVe) compared to the commercial one (12.67% and 36.67%, respectively). In leaching assays, MZ-HPβCD reduced mobility, with only 20% of the applied dose recovered below 30 cm in LVAe under 100 mm rainfall, against 40% for the commercial product. Degradation analysis indicated greater persistence of the encapsulated herbicide, with DT_{50} of 22.35 days in LVe (61% higher than the commercial, 13.86 days) and 24.75 days in LVAe (21.4% higher than the commercial, 20.38 days). MZ-HPβCD also showed less variation between soils, reducing the influence of edaphic characteristics. In agronomic efficacy trials with *Amaranthus hybridus*, MZ-HPβCD performed better, especially at low and intermediate doses. For visual injury, C_{50} was $28.8\text{ g a.i. ha}^{-1}$ in the encapsulated and $36.0\text{ g a.i. ha}^{-1}$ in the commercial formulation; for dry biomass, the difference was even more pronounced, with GR_{50} of $17.4\text{ g a.i. ha}^{-1}$ in the encapsulated, less than half the commercial dose ($38.7\text{ g a.i. ha}^{-1}$). Overall, results confirmed that metribuzin nanoencapsulation with HPβCD increased sorption, reduced desorption and leaching, prolonged soil persistence, and improved agronomic efficacy. These advances highlight

the potential of this technology to develop safer, more effective, and sustainable formulations, with significant agronomic and environmental benefits.

Keywords: nanoencapsulation; herbicide; environment

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL	13
1.1. REFERÊNCIAS	16
2. HERBICIDAS, METRIBUZIN E NANOTECNOLOGIA: ASPECTOS FÍSICO-QUÍMICOS, RISCOS E ESTRATÉGIAS DE ENCAPSULAÇÃO – UMA REVISÃO DE LITERATURA	19
2.1. HERBICIDAS NA AGRICULTURA	21
2.1.1. Uso de herbicidas	21
2.1.2. Comportamento de herbicidas no ambiente: processos fundamentais	21
2.1.2.1. Sorção e desorção	22
2.1.2.2. Lixiviação	23
2.2. METRIBUZIN	25
2.2.1. Eficácia agrônômica do metribuzin	26
2.2.2. Características físico-químicas e comportamento ambiental do metribuzin	27
2.3. NANOTECNOLOGIA PARA ENCAPSULAÇÃO DE COMPOSTOS	29
2.3.1. Encapsulação	29
2.3.2. Química supramolecular	31
2.3.3. Ciclodextrinas	31
2.3.4. 2-Hidroxiopropil- β -ciclodextrina	35
2.3.5. Técnicas de preparação de complexos de inclusão	36
2.3.6. Complexo de inclusão com maceração (<i>kneading</i>)	37
2.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS	38
2.5. REFERÊNCIAS	39
3. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXO DE INCLUSÃO DE METRIBUZIN E 2-HIDROXIPROPIL-β-CICLODEXTRINA	49
3.1. INTRODUÇÃO	51
3.2. MATERIAL E MÉTODOS	52
3.2.1. Síntese do complexo de inclusão MZ-HP β CD por maceração (<i>kneading</i>)	52
3.2.2. Caracterização dos complexos de inclusão MZ-HP β CD	53
3.2.2.1. Microscopia eletrônica de varredura	53
3.2.2.2. Espectroscopia Raman	54
3.2.2.3. Eficiência de complexação e teor de metribuzin no MZ-HP β CD	54
3.2.2.4. Estabilidade do complexo de inclusão MZ-HP β CD em meio aquoso	55
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
3.3.1. Microscopia eletrônica de varredura	56
3.3.2. Espectroscopia Raman	58
3.3.3. Eficiência de complexação e concentração de metribuzin	60

3.3.4.	Estabilidade do complexo de inclusão em meio aquoso	61
3.4.	CONCLUSÃO.....	62
3.5.	REFERÊNCIAS.....	64
4.	NANOENCAPSULAÇÃO DE METRIBUZIN COM 2-HIDROXIPROPIL-β-CICLODEXTRINA: SORÇÃO-DESSORÇÃO E LIXIVIAÇÃO EM SOLOS AGRICULTÁVEIS	68
4.1.	INTRODUÇÃO	70
4.2.	MATERIAL E MÉTODOS.....	70
4.2.1.	Amostragem e coleta de solo.....	71
4.2.2.	Formulações de metribuzin utilizadas	72
4.2.3.	Sorção e dessorção do metribuzin.....	72
4.2.3.1.	Delineamento experimental	72
4.2.3.2.	Validação do método e condições cromatográficas.....	73
4.2.3.3.	Seletividade	73
4.2.3.4.	Linearidade de resposta na faixa de trabalho.....	73
4.2.3.5.	Limites de detecção e quantificação	73
4.2.3.6.	Exatidão do método	74
4.2.3.7.	Precisão do método	74
4.2.3.8.	Parâmetros das isotermas de sorção-dessorção	74
4.2.4.	Estudo de lixiviação	75
4.2.4.1.	Preparo das colunas de lixiviação.....	75
4.2.4.2.	Método de extração do metribuzin	76
4.2.4.3.	Condições cromatográficas e validação do método	76
4.2.4.4.	Análise estatística da lixiviação.....	76
4.3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
4.3.1.	Sorção e dessorção.....	77
4.3.1.1.	Validação do método cromatográfico	77
4.3.1.2.	Estudo de sorção e dessorção.....	79
4.3.2.	Lixiviação.....	86
4.3.2.1.	Validação do método cromatográfico	86
4.3.2.2.	Estudo de lixiviação em colunas	89
4.4.	CONCLUSÃO.....	92
4.5.	REFERÊNCIAS.....	93
5.	DEGRADAÇÃO E EFEITO RESIDUAL DE METRIBUZIN NANOENCAPSULADO COM 2-HIDROXIPROPIL-β-CICLODEXTRINA EM DOIS SOLOS AGRICULTÁVEIS	97
5.1.	INTRODUÇÃO	99
5.2.	MATERIAL E MÉTODOS.....	101
5.2.1.	Amostragem e coleta de solo.....	101

5.2.2.	Delineamento experimental e aplicação dos herbicidas.....	102
5.2.3.	Avaliação do efeito residual	103
5.2.4.	Avaliação da degradação	104
5.2.5.	Condições cromatográficas, método de extração do metribuzin e validações 104	
5.2.6.	Análise estatística.....	104
5.3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	105
5.4.	CONCLUSÕES	110
5.5.	REFERÊNCIAS.....	111
6.	EFICÁCIA AGRONÔMICA DE METRIBUZIN NANOENCAPSULADO COM 2- HYDROXYPROPYL-β-CYCLODENTRIN NO CONTROLE DE CARURU-ROXO EM PRÉ- EMERGÊNCIA	114
6.1.	INTRODUÇÃO	116
6.2.	MATERIAL E MÉTODOS.....	118
6.2.1.	Local de estudo e coleta do solo.....	118
6.2.2.	Delineamento experimental e avaliação do nível de injúria e acúmulo de biomassa	119
6.2.3.	Análises estatísticas dos dados	120
6.3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	120
6.4.	CONCLUSÕES	124
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	129

1. INTRODUÇÃO GERAL

O uso de agroinsumos é essencial para maximizar a produtividade e garantir a sustentabilidade das práticas agrícolas. Os principais agroinsumos incluem sementes de alta qualidade, adubos que fornecem os nutrientes necessários ao solo e pesticidas que protegem as culturas de pragas e doenças. Entre esses, os pesticidas desempenham um papel crucial ao assegurar que as lavouras se desenvolvam sem a interferência de organismos prejudiciais. Dentro da categoria de pesticidas, os herbicidas são especialmente importantes, pois controlam as plantas daninhas que competem com as culturas por luz, água e nutrientes, proporcionando maior produtividade e qualidade nos cultivos. Assim, o uso adequado de herbicidas contribui há quase 80 anos para o aumento da eficiência agrícola e para a satisfação da demanda global por alimentos (Gaines et al., 2020; Ofosu et al., 2023).

Os herbicidas, apesar de possuírem muitas vantagens, apresentam potenciais riscos, como a contaminação do solo e da água, impactos adversos na biodiversidade e na saúde humana, e o desenvolvimento de resistência em plantas daninhas (Mehdizadeh et al., 2021). Por isso, é crucial um manejo criterioso e responsável para maximizar os benefícios dos herbicidas enquanto se mitigam os riscos associados ao seu uso.

Os riscos associados ao uso de herbicidas na agricultura são variados. A lixiviação, por exemplo, ocorre quando os herbicidas se infiltram no solo e alcançam as águas subterrâneas (Jorfi et al., 2021). Uma lixiviação moderada (15 a 20 cm) é desejável para herbicidas pre-emergentes, pois permite que o produto controle plantas daninhas abaixo da superfície. No entanto, lixiviação excessiva, com migração além dessa faixa, aumenta o risco de contaminação corpos hídricos subterrâneos, tornando-se indesejável. A deriva, que é a dispersão dos herbicidas pelo vento durante a pulverização, pode afetar áreas adjacentes não alvo, causando danos a culturas sensíveis e à vegetação nativa (Bish; Oseland; Bradley, 2021). Além disso, a contaminação do solo pode alterar a microbiota e a saúde do ecossistema, afetando a fertilidade do solo a longo prazo (Meena et al., 2020). A contaminação de corpos d'água superficiais, como rios e lagos, é outra preocupação, pois pode prejudicar a fauna aquática e comprometer a qualidade da água (Syafrudin et al., 2021).

Em termos de saúde humana, os riscos são particularmente altos para os trabalhadores que manuseiam e aplicam os herbicidas, que podem ser expostos a produtos químicos tóxicos através da pele, inalação ou ingestão acidental (Silva Pinto

et al., 2020). Essas exposições podem levar a problemas de saúde agudos e crônicos, ressaltando a importância de medidas de segurança rigorosas no manuseio e aplicação desses produtos.

O metribuzin (4-amino-6-tert-butyl-3-methylsulfonil-1,2,4-triazin-5-one), amplamente empregado no Brasil, destaca-se como um herbicida aplicado em pré-emergência (PRE) e pós-emergência inicial (POS-inicial). Esse herbicida sistêmico é um inibidor do fotossistema II (FSII), pertencente ao grupo químico triazinone, que possui grande espectro de controle para plantas daninhas de folhas largas e algumas gramíneas (Lewis et al., 2016). No Brasil, o metribuzin tem registro para uso nas culturas da batata, café, cana-de-açúcar, mandioca, trigo, tomate, soja e aspargo (MAPA, 2025). Por outro lado, esse herbicida apresenta alta solubilidade em água, dose de campo relativamente alta, baixa sorção no solo e alto potencial de lixiviação. Essas características aumentam principalmente o risco ambiental do produto; portanto, alternativas que aumentem a segurança do metribuzin devem ser abordadas.

Diversas práticas e tecnologias têm sido desenvolvidas para mitigar os potenciais riscos associados ao uso de herbicidas. As ferramentas da nanotecnologia, por exemplo, têm sido exploradas para desenvolver formulações de herbicidas mais eficientes e seguras. O uso de nanopartículas pode melhorar a estabilidade dos herbicidas, reduzir a quantidade necessária para controle das plantas daninhas e minimizar a lixiviação e deriva durante a aplicação (Bindu et al., 2023). Além disso, as formulações com liberação controlada dos herbicidas podem reduzir a quantidade de produto necessária, bem como a frequência de aplicação, diminuindo assim o potencial impacto no meio ambiente e na saúde humana (Kumar e Chinnamuthu, 2020; Muchhadiya et al., 2022). Essas práticas e tecnologias representam avanços importantes na busca por uma agricultura mais sustentável e segura, demonstrando o compromisso contínuo do setor agrícola em minimizar os impactos negativos do uso de herbicidas (Choudhary et al., 2020; Muchhadiya et al., 2022).

O encapsulamento de herbicidas, uma ferramenta da nanotecnologia, surge como uma alternativa promissora para reduzir os riscos associados ao uso desses produtos na agricultura. O encapsulamento pode ser definido como um processo de aprisionamento de uma substância dentro de outra substância produzindo partículas com diâmetros de alguns nanômetros a alguns milímetros. O material aprisionado é geralmente um líquido, mas pode ser um sólido ou um gás (Bratovicic e Suljagic, 2019).

O encapsulamento pode melhorar a eficácia do herbicida, protegendo-o da degradação precoce (fotólise, hidrólise e biodegradação), diminuir a lixiviação e deriva do herbicida, minimizando assim seu impacto ambiental e riscos à saúde humana (Muchhadiya et al., 2022; Rodríguez-Mejías et al., 2023). Portanto, o encapsulamento de herbicidas representa uma abordagem inovadora e promissora para tornar o uso desses produtos mais seguro e sustentável na agricultura moderna.

Um dos hospedeiros mais utilizados para o encapsulamento é a ciclodextrina e seus derivados como a 2-hidroxipropil- β -ciclodextrina (HP β CD). A HP β CD é um oligossacarídeo cíclico composto por anéis de glucose ligados de forma glicosídica (Van der Veen et al., 2000). A estrutura em forma de cone da HP β CD possui uma cavidade hidrofílica e uma superfície externa hidrofóbica, o que lhe confere a capacidade de formar complexos de inclusão com moléculas orgânicas de diferentes tamanhos e propriedades (Cid-Samamed et al., 2022). Essa característica faz da ciclodextrina um excelente agente encapsulante, possibilitando a melhoria da solubilidade, estabilidade e biodisponibilidade desses compostos (Marques, 2010; Varan et al., 2017). Além disso, a ciclodextrina é considerada segura para uso em aplicações agrícolas e outras áreas, pois é biodegradável e não tóxica (Su et al., 2019; Vahedikia et al., 2019).

O uso de ciclodextrina no encapsulamento de herbicidas tem sido amplamente estudado devido aos benefícios que essa técnica pode proporcionar (Gao et al., 2019, 2020; Garrido et al., 2017; Geng et al., 2019); no entanto, existem poucas informações sobre seu uso específico para o encapsulamento do metribuzin. Diante disso, o objetivo deste estudo foi produzir um complexo de inclusão de metribuzin e 2-hidroxipropil- β -ciclodextrina, bem como realizar sua caracterização e avaliação do comportamento ambiental em solos agricultáveis.

1.1.REFERÊNCIAS

- BINDU, V. K. *et al.* A review on nanotechnology in weed management. **Mysore Journal of Agricultural Sciences**, v. 57, n. 4, p. 1–10, 2023.
- BISH, M; OSELAND, E; BRADLEY, K. Off-target pesticide movement: a review of our current understanding of drift due to inversions and secondary movement. **Weed Technology**, v. 35, n. 3, p. 345–356, 2021.
- BRATOVCIC, A; SULJAGIC, J. Micro- and nano-encapsulation in food industry. **Croatian journal of food science and technology**, v. 11, n. 1, p. 113–121, 2019.
- CHOUDHARY, S. K.; KUMAR, A.; KUMAR, R. Novel nanotechnological tools for weed management—A review. **Chemical Science Review and Letters**, v. 9, n. 36, p. 886–894, 2020.
- CID-SAMAMED, A. *et al.* Cyclodextrins inclusion complex: Preparation methods, analytical techniques and food industry applications. **Food Chemistry**, v. 384, p. 132467, 2022.
- GAINES, T. A. *et al.* Mechanisms of evolved herbicide resistance. **Journal of Biological Chemistry**, v. 295, n. 30, p. 10307–10330, 2020.
- GAO, S. *et al.* Enhanced Solubility, Stability, and Herbicidal Activity of the Herbicide Diuron by Complex Formation with β -Cyclodextrin. **Polymers**, v. 11, n. 9, p. 1396, 2019.
- GAO, S. *et al.* Enhanced physicochemical properties and herbicidal activity of an environment-friendly clathrate formed by β -cyclodextrin and herbicide cyanazine. **Journal of Molecular Liquids**, v. 305, p. 112858, 2020.
- GARRIDO, E. M. *et al.* Molecular Encapsulation of Herbicide Terbutylazine in Native and Modified β -Cyclodextrin. **Journal of Chemistry**, v. 2017, p. 1–9, 2017.
- GENG, Q. *et al.* The mechanism of bensulfuron-methyl complexation with β -cyclodextrin and 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin and effect on soil adsorption and bio-activity. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1882, 2019.

- JORFI, S. *et al.* Herbicide Residues in Water Resources: A Scoping Review. **Avicenna Journal of Environmental Health Engineering**, v. 8, n. 2, p. 126–133, 2021.
- KUMAR, P; CHINNAMUTHU, C. R. Role of nanotechnology in slow release of herbicide and season long weed control: A review. **Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry**, v. 9, n. 5, p. 1882–1887, 2020.
- LEWIS, K. A. *et al.* An international database for pesticide risk assessments and management. **Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal**, v. 22, n. 4, p. 1050–1064, 2016.
- MAPA. **Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento**. Disponível em: <https://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: 28 abr. 2025.
- MARQUES, H. M. C. A review on cyclodextrin encapsulation of essential oils and volatiles. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 25, n. 5, p. 313–326, 2010.
- MEENA, R. *et al.* Impact of Agrochemicals on Soil Microbiota and Management: A Review. **Land**, v. 9, n. 2, p. 34, 2020.
- MEHDIZADEH, M. *et al.* Herbicide Residues in Agroecosystems: Fate, Detection, and Effect on Non-Target Plants. **Reviews in Agricultural Science**, v. 9, n. 0, p. 157–167, 2021.
- MUCHHADIYA, R. M. *et al.* Weed management with the use of nano-encapsulated herbicide formulations: A review. **Journal of Pharmaceutical Innovation**, v. 11, p. 2068–2075, 2022.
- OFOSU, R. *et al.* Herbicide Resistance: Managing Weeds in a Changing World. **Agronomy**, v. 13, n. 6, p. 1595, 2023.
- RODRÍGUEZ-MEJÍAS, F. J. *et al.* Perspectives and Advances in Organic Formulations for Agriculture: Encapsulation of Herbicides for Weed Control. **Agronomy**, v. 13, n. 7, p. 1898, 2023.

- SILVA PINTO, B. G. *et al.* Occupational exposure to pesticides: Genetic danger to farmworkers and manufacturing workers – A meta-analytical review. **Science of The Total Environment**, v. 748, p. 141382, 2020.
- SU, Z. *et al.* Inclusion Complex of Exocarpium Citri Grandis Essential Oil with β -Cyclodextrin: Characterization, Stability, and Antioxidant Activity. **Journal of Food Science**, v. 84, n. 6, p. 1592–1599, 2019.
- SYAFRUDIN, M. *et al.* Pesticides in Drinking Water—A Review. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 18, n. 2, p. 468, 2021.
- VAHEDIKIA, N. *et al.* Biodegradable zein film composites reinforced with chitosan nanoparticles and cinnamon essential oil: Physical, mechanical, structural and antimicrobial attributes. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 177, p. 25–32, 2019.
- VAN DER VEEN, B. A. *et al.* Engineering of cyclodextrin glycosyltransferase reaction and product specificity. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Protein Structure and Molecular Enzymology**, v. 1543, n. 2, p. 336–360, 2000.
- VARAN, G. *et al.* Amphiphilic cyclodextrin nanoparticles. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 531, n. 2, p. 457–469, out. 2017.

2. HERBICIDAS, METRIBUZIN E NANOTECNOLOGIA: ASPECTOS FÍSICO-QUÍMICOS, RISCOS E ESTRATÉGIAS DE ENCAPSULAÇÃO – UMA REVISÃO DE LITERATURA

RESUMO

Os herbicidas são fundamentais para a produtividade agrícola, mas seu uso intensivo traz desafios relacionados à persistência, lixiviação e contaminação ambiental. O metribuzin é um herbicida importante no controle de diversas espécies daninhas; no entanto, apresenta alta solubilidade em água, baixa sorção e elevado potencial de lixiviação, fatores que aumentam o risco de contaminação de corpos hídricos e afetam sua eficácia agrônômica. Este estudo teve como objetivo avaliar os aspectos físico-químicos e o comportamento ambiental do metribuzin, abordando os principais mecanismos de transporte e dissipação no solo, além dos riscos associados ao seu uso. A literatura evidencia que o comportamento ambiental dos herbicidas é fortemente influenciado por suas propriedades físico-químicas e pelas características do solo, afetando processos como sorção, dessorção, persistência e lixiviação. A sorção reduz a mobilidade e o potencial de contaminação, enquanto a dessorção facilita o transporte para camadas mais profundas, impactando diretamente a eficácia agrônômica e os riscos ambientais. Nesse contexto, o encapsulamento do metribuzin com ciclodextrinas, como a β -CD, surge como uma estratégia promissora para modular esses processos. Embora haja estudos sobre encapsulamento de pesticidas com ciclodextrinas, ainda são escassas as publicações específicas sobre a formulação com metribuzin, indicando uma lacuna relevante. A análise conjunta dos dados sugere que a complexação com β -CD pode influenciar a liberação, a retenção e a disponibilidade do herbicida no solo, contribuindo para o desenvolvimento de formulações mais seguras e eficazes.

Palavras-chave: pré-emergência, ciclodextrina, comportamento ambiental.

HERBICIDES, METRIBUZIN AND NANOTECHNOLOGY: PHYSICOCHEMICAL ASPECTS, RISKS, AND ENCAPSULATION STRATEGIES – A REVIEW

ABSTRACT

The intensive use of herbicides is essential for agricultural productivity but poses challenges related to persistence, leaching, and environmental contamination. Metribuzin stands out among herbicides for its effectiveness in controlling various weed species, although its high water solubility, low sorption, and elevated leaching potential increase the risk of water contamination and reduce its agronomic efficacy. This study aimed to evaluate the physicochemical aspects and environmental behavior of metribuzin, addressing the main transport and dissipation mechanisms in soil, as well as the associated risks. The literature shows that the environmental behavior of herbicides is strongly influenced by their physicochemical properties and soil characteristics, affecting processes such as sorption, desorption, persistence, and leaching. Sorption reduces mobility and contamination potential, while desorption facilitates transport to deeper layers, directly impacting agronomic performance and environmental risk. In this context, the encapsulation of metribuzin with cyclodextrins, such as β -CD, emerges as a promising strategy to modulate these processes. Although studies on the encapsulation of pesticides with cyclodextrins exist, publications specifically addressing metribuzin formulations remain scarce, revealing a relevant research gap. The combined analysis of the data suggests that complexation with β -CD can influence the release, retention, and availability of the herbicide in soil, contributing to the development of safer and more effective formulations.

Keywords: pre-emergence, cyclodextrin, environmental behavior.

2.1. HERBICIDAS NA AGRICULTURA

2.1.1. Uso de herbicidas

Os herbicidas são os pesticidas mais utilizados na agricultura brasileira. Em 2023 foram comercializadas quase 500 mil toneladas de ingrediente ativo que corresponderam a 61,4% de todo o volume de pesticidas comercializados no Brasil (Figura 2.1) (IBAMA, 2025). Outras classes como fungicidas e inseticidas correspondem a 16,1% e 11,1%, respectivamente, destacando a importância dos herbicidas. Atualmente, existem 121 ingredientes ativos de herbicidas (considerando diferentes sais) e 1184 produtos formulados registrados no Brasil (MAPA, 2025). Devido à grande diversidade, os herbicidas podem ser classificados de acordo com diversos parâmetros, mas os mais utilizados são quanto a seletividade, época de aplicação, translocação e mecanismo de ação.

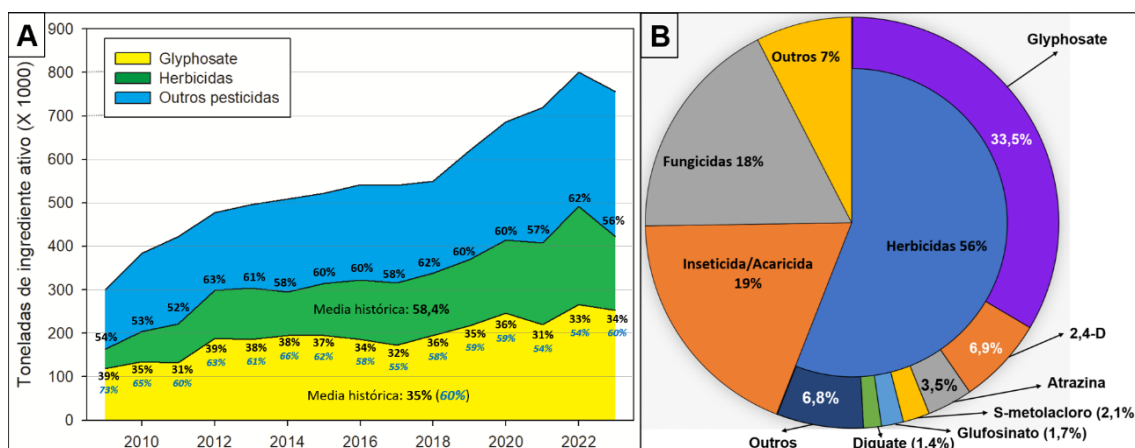


Figura 2.1. Volume de pesticidas comercializados no Brasil em 2022. Fonte: IBAMA (2025).

2.1.2. Comportamento de herbicidas no ambiente: processos fundamentais

O uso de herbicidas deve ser feito a partir de recomendações técnicas que abordem os diferentes aspectos relacionados a eficiência agrônoma conciliada com a redução nos impactos ambientais. Entretanto, é comum observar a ocorrência de diversos problemas relacionados ao mau uso dos herbicidas, tais como deriva, lixiviação, *carryover* em culturas em sucessão, falhas no controle de daninhas, seleção de resistência, impacto negativo sobre organismos não-alvo, contaminação de recursos hídricos e riscos à saúde humana (Reeg et al., 2020; Menon, 2021; Arshad et al., 2024; Ashu; Gehrke et al., 2021; Tan et al., 2024).

O destino de um herbicida no ambiente é determinado por uma série de processos físico-químicos e biológicos complexos (Moraes et al., 2023; Mahr et al., 2024; Hossain et al., 2024). A compreensão desses mecanismos é fundamental para avaliar os riscos ambientais e desenvolver estratégias de manejo mais sustentáveis.

2.1.2.1. Sorção e dessorção

A sorção e a dessorção de herbicidas em solos são processos fundamentais que regulam o destino, a eficácia agronômica, a persistência, a mobilidade e o potencial de contaminação ambiental desses compostos. A sorção refere-se à retenção dos herbicidas nas partículas do solo, enquanto a dessorção consiste na liberação dessas moléculas de volta para a solução do solo, podendo aumentar sua disponibilidade e mobilidade (Silva et al., 2022; Lima et al., 2024; Zheng et al., 2025).

A sorção pode ocorrer por mecanismos físico-químicos como forças de *van der Waals*, ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas, complexação iônica e troca de ligantes (Zanasi et al., 2021; Zheng et al., 2025). As características físico-químicas do herbicida e do solo determinam a intensidade dessas interações (Douibi et al., 2023; Garba et al., 2024). Por exemplo, compostos como o paraquat apresentam forte sorção em solos argilosos devido à interação entre cargas opostas, enquanto herbicidas pouco polares podem ter sua retenção favorecida pela matéria orgânica (MO) (Zanasi et al., 2021; Franco et al., 2022). A dessorção, por sua vez, pode ser limitada pela presença de sítios de alta energia, histerese ou formação de complexos estáveis com componentes do solo, reduzindo a biodisponibilidade do herbicida ao longo do tempo (Silva et al., 2022; Baudin et al., 2025). Em alguns casos, processos reversíveis ou irreversíveis ocorrem, influenciando o risco de remobilização e lixiviação (Baudin et al., 2025).

Os fatores que modulam a sorção e a dessorção de herbicidas em solos são variados. Propriedades do solo como o teor e o tipo de MO, o conteúdo e a composição das frações de argila, a presença de óxidos de ferro e alumínio, além do pH e da capacidade de troca de cátions, são determinantes para a retenção ou mobilidade dos herbicidas (Silva et al., 2022; Douibi et al., 2023; Garba et al., 2024; Lima et al., 2024; Baudin et al., 2025). As propriedades do herbicida também exercem influência significativa, sendo a solubilidade em água (S_w), o coeficiente de partição octanol-água ($\log K_{ow}$), a constante de partição carbono-orgânico (K_{oc}), a carga iônica e a estrutura molecular responsáveis por determinar a afinidade do composto pela fase sólida do solo (Mendes et al., 2023; Zheng et al., 2025). Além disso, práticas

agrícolas, como a incorporação de resíduos orgânicos como o biochar, esterco ou restos culturais tendem a aumentar a capacidade de sorção do solo, reduzindo a dessorção e, conseqüentemente, o risco de lixiviação (Douibi et al., 2023; Garba et al., 2024). Por fim, condições ambientais, como umidade, temperatura e o grau de decomposição dos resíduos presentes, também podem alterar a disponibilidade de sítios de sorção e modificar o comportamento dos herbicidas no solo (Douibi et al., 2023).

A sorção reduz a biodisponibilidade dos herbicidas para as plantas daninhas, diminuindo a eficiência agrônômica se a retenção for excessiva. Por outro lado, baixa sorção e alta dessorção aumentam o risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por lixiviação (Silva et al., 2022; Baudin et al., 2025). Assim, a compreensão detalhada desses processos é essencial para o manejo racional dos herbicidas, visando maximizar o controle de plantas daninhas e minimizar impactos ambientais (Ferreira Mendes et al., 2023; Zheng et al., 2025). Esse conhecimento permite ajustar práticas de manejo, reduzir riscos ambientais e promover uma agricultura mais sustentável.

2.1.2.2. Lixiviação

A lixiviação é definida como o movimento descendente do herbicida no perfil do solo. Uma pequena lixiviação no perfil do solo (até 20 cm) é algo desejável para herbicidas com efeito residual aplicados na pré-emergência em culturas seletivas, pois proporciona maior controle do banco de sementes e de plantas que germinam e maior profundidade. Por outro lado, a lixiviação em maiores profundidades é um problema que pode resultar em contaminação de corpos hídricos por herbicidas, bem como a redução na dissipação do herbicida, tendo em vista que a degradação do produto ocorre principalmente nas camadas superficiais do solo (Henriksen et al., 2004; Guimarães et al., 2019; Kolupaeva et al., 2019; Mendes et al., 2019). A lixiviação pode ser afetada por diferentes fatores como o herbicida, tipo de solo, intensidade de chuvas e o manejo do solo. Alguns herbicidas como o metribuzin podem ser altamente lixiviáveis mesmo em solos com adição de resíduos orgânicos (Pérez-Lucas et al., 2020).

As propriedades da molécula do herbicida desempenham um papel fundamental para determinar a intensidade da lixiviação. As principais são solubilidade em água (S_w), coeficiente de sorção e a capacidade de dissociação (pK_a e pK_b) (Araya et al., 2024; Lewis et al., 2016). Os herbicidas que possuem alta S_w tendem a ter maior

potencial de lixiviação. O hexazinone e o sulfometuron-methyl, por exemplo, são altamente móveis e podem atingir camadas mais profundas do solo, impulsionados por sua alta ou moderada S_w e pelo pH do solo que favorece suas formas moleculares ou dissociadas, tornando-os mais disponíveis para o transporte (Silva et al., 2022; Medeiros et al., 2024). O diuron, por outro lado, demonstra baixa mobilidade e é predominantemente retido nas camadas superficiais do solo devido à sua baixa solubilidade e maior afinidade por compostos hidrofóbicos (Medeiros et al., 2024). Apesar disso, existem herbicidas como o glyphosate, diquat e paraquat que possuem alta solubilidade em água e baixo potencial de lixiviação devido a sorção irreversível na fração coloidal do solo (Lewis et al., 2016).

As propriedades do solo, como textura, teor de MO, capacidade de troca de cátions (CTC) e pH, exercem papel fundamental na retenção ou mobilidade dos herbicidas. Solos arenosos, com baixa fração de argila e reduzido teor de MO, apresentam menor capacidade de adsorção, favorecendo a mobilidade vertical e, consequentemente, a lixiviação dos compostos para camadas mais profundas e águas subterrâneas (Marín-Benito et al., 2021; Guimarães et al., 2022; Kaur et al., 2025). Por outro lado, solos argilosos ou ricos em MO geralmente apresentam maior sorção, reduzindo o potencial de lixiviação, embora possam aumentar a persistência residual dos herbicidas na superfície do solo (Guimarães et al., 2022).

As condições ambientais, especialmente precipitação e irrigação, influenciam diretamente o transporte dos herbicidas no perfil do solo. Eventos de chuva intensa ou irrigação excessiva elevam o risco de lixiviação, sobretudo em solos pouco estruturados ou de baixa capacidade de retenção de água (Dugan et al., 2023; Kaur et al., 2025). A profundidade do lençol freático e as condições hidrogeológicas locais também afetam a vulnerabilidade do aquífero à contaminação, principalmente em áreas com alta recarga hídrica ou solos rasos (Navarro et al., 2021; Dugan et al., 2023; Araya et al., 2024).

As práticas de manejo agrícola, como dose, frequência e método de aplicação dos herbicidas, bem como o uso de resíduos orgânicos e corretivos, impactam diretamente a dinâmica dos herbicidas no solo. A incorporação de resíduos orgânicos, como composto, esterco e biochar, tem sido efetiva em aumentar a sorção de diversos herbicidas, diminuindo a mobilidade e a lixiviação desses compostos, conforme demonstrado para substâncias como S-metolachlor, imazapyr e tebuthiuron (Marín-Benito et al., 2021; Yavari et al., 2022; Yavari et al., 2023). No entanto, a magnitude

desse efeito depende da natureza do resíduo orgânico e do tipo de solo, sendo mais expressivo em solos arenosos com baixa MO (Marín-Benito et al., 2021; Yavari et al., 2022; Yavari et al., 2023).

Diante da complexidade que envolve a lixiviação de herbicidas, compreender como o metribuzin se comporta nesse processo é fundamental para avaliar seus riscos e potencial agrônomo, especialmente em diferentes condições de solo e manejo.

2.2. METRIBUZIN

O metribuzin (4-amino-6-tert-butyl-3-methylsulfonyl-1,2,4-triazin-5-one) é um herbicida aplicado em PRE e POS-inicial, seletivo, de ação sistêmica, do grupo químico triazinona (Figura 2.2). Esse herbicida possui grande espectro de controle para plantas daninhas de folhas largas e algumas gramíneas (Lewis et al., 2016). No Brasil, o metribuzin tem registro para uso nas culturas da batata, café, cana-de-açúcar, mandioca, trigo, tomate, soja e aspargo (MAPA, 2025).

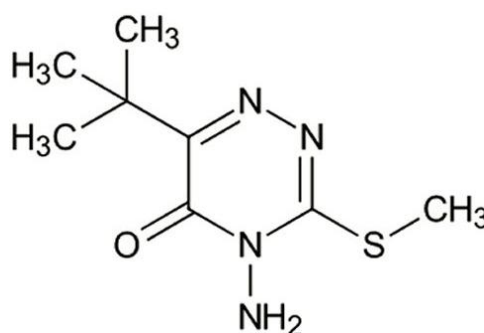


Figura 2.2. Fórmula estrutural da molécula de metribuzin. Fonte:(Lewis et al. 2016).

O mecanismo de ação do metribuzin é baseado na inibição do fotossistema II (FSII). Os herbicidas do FSII inibem a rota fotossintética bloqueando o sítio de ligação da plastoquinona-B (Q_b) no complexo de proteínas D1 localizados na membrana dos tilacoides do cloroplasto. A ligação do herbicida na proteína D1 interrompe o sistema de transporte de elétrons da plastoquinona-A (Q_a para Q_b) e bloqueia a fixação de CO_2 , geração de adenosina trifosfato (ATP) e produção de $NADPH_2$, necessária para várias vias bioquímicas como parte do crescimento e desenvolvimento da planta. Como resultado do bloqueio da cadeia de transporte de elétrons, a planta é incapaz de reoxidar a Q_a , gerando clorofila no estado tripleto (3Chl), que forma oxigênio singleto ao reagir com o oxigênio molecular (O_2). Os ácidos graxos insaturados e lipídios liberam hidrogênio na presença de 3Chl e oxigênio singleto, enquanto formam um radical lipídico, causando a peroxidação lipídica. A peroxidação lipídica faz com

que os lipídios na bicamada e outras proteínas sejam oxidados, produzindo espécies reativas de oxigênio (EROs) (Lambrevia et al., 2014; Roach e Krieger-Liszkay, 2014; Sherwani et al., 2015).

2.2.1. Eficácia agronômica do metribuzin

O metribuzin é eficiente para controle de diversas espécies daninhas, tais como *Agropyron repens*, *Amaranthus deflexus*, *Amaranthus palmeri*, *Amaranthus retroflexus*, *Amaranthus viridis*, *Bidens pilosa*, *Capsella bursa-pastoris*, *Ipomoea grandifolia*, *Panicum maximum*, *Raphanus raphanistrum*, *Sida glaziovii*, *Sida rhombifolia*, *Sonchus arvensis*, *Urochloa decumbens*, *Mollugo verticillata*, *Ipomoea hederacea*, *Solanum carolinense* e *Physalis longifolia* (Godoy et al., 2007; Carvalho et al., 2010; Pizzo et al., 2010; Meyers; Jennings; Monks, 2017; Meyers e Shankle, 2017; Hermeziu et al., 2018)

O metribuzin também é importante em sistemas de manejo para redução da população de plantas daninhas importantes ao longo dos anos, proporcionando o controle de espécies como *Anchusa arvensis*, *Chenopodium album*, *Echinochloa crus-galli*, *Elymus repens*, *Equisetum arvense* e *Plantago major* em áreas de cultivo de batata (Pawlonka et al., 2015). A aplicação sequencial de metribuzin reduz tanto a população total quanto a massa seca de plantas daninhas no cultivo de soja, destacando-se como uma opção eficaz para o controle de espécies de folhas largas em PRE e, em menor escala, de algumas gramíneas (Tuti et al., 2015). Além da eficácia no controle direto, o metribuzin também desempenha um papel importante no manejo da resistência a herbicidas, especialmente ao glyphosate, sendo eficiente no controle de biótipos resistentes de *Ambrosia artemisiifolia*, *Conyza canadensis* e *Lolium perenne* (Ditschun et al., 2016; Soltani et al., 2017; Byker et al., 2018; Bararpour et al., 2020).

O metribuzin também pode ser utilizado no manejo da resistência a outros mecanismos de ação, sendo eficaz no controle de biótipos de *Phalaris minor* resistentes a inibidores da acetil-CoA carboxilase (ACCase) (Abbas et al., 2017) e de *Arabidopsis thaliana* resistentes a inibidores da acetolactato sintase (ALS) na cultura do trigo, quando aplicado em PRE (Randhawa et al., 2018). A associação de metribuzin com paraquat proporciona controle eficiente de *A. palmeri* resistente a inibidores da protoporfirinogênio oxidase (PROTOX) (Copeland et al., 2019), enquanto misturas de metribuzin com isoxaflutole ou mesotrione favorecem o controle de biótipos resistentes de *Amaranthus tuberculatus* a inibidores da 4-hidroxifenil-piruvato

deoxigenase (HPPD) (O'Brien et al., 2018). Assim, a correta utilização do metribuzin, com doses ajustadas à comunidade infestante de plantas daninhas e à capacidade de retenção do solo, é fundamental para garantir sua eficácia.

2.2.2. Características físico-químicas e comportamento ambiental do metribuzin

O metribuzin possui características físico-químicas (Tabela 2.1) que o tornam um herbicida de alta solubilidade em água, baixa sorção, alto potencial de lixiviação, baixa persistência e baixa volatilidade (Lewis et al., 2016). As características físico-químicas do solo interferem diretamente nesses processos, com destaque para o teor de carbono orgânico (CO), teor de argila, capacidade de troca catiônica (CTC) e pH (Sha'ato et al., 2000; Daniel et al., 2002; Oukali-Haouchine et al., 2013; Rigi; Farahbakhsh; Rezaei, 2015).

Tabela 2.1. Propriedades físico-químicas da molécula de metribuzin.

Propriedades	Valores
Nome químico (IUPAC)	4-amino-6-tert-butyl-3-methylsulfonil-1,2,4-triazin-5-one
Nome comum	Metribuzin
Número CAS	21087-64-9
Fórmula molecular	C ₈ H ₁₄ N ₄ OS
Massa molecular	214,29 g mol ⁻¹
Classe	Herbicida
Grupo químico	Triazinona
Ponto de fusão	125,3 °C
Pressão de vapor (PV) a 20 °C	0,121 mPa
Constante da lei de Henry à 25 °C (K _H)	0,25 x 10 ⁻⁰⁴ Pa m ³ mol ⁻¹
Solubilidade em água (S _w)	10.700 mg L ⁻¹ (20°C)
Coeficiente de partição ácido (pK _a)	(1) 1,3; (2) 12,8 (à 25 °C)
Coeficiente octanol-água (K _{ow})	5,62 x 10 (pH 7, 20°C)
Tempo de meia-vida da degradação no solo (DT ₅₀)	19 dias

Fonte:(Lewis et al. (2016).

A molécula de metribuzin apresenta regiões hidrofílicas e hidrofóbicas em sua estrutura. Os grupos tert-butil ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$) e metiltio ($-\text{S}-\text{CH}_3$) conferem caráter hidrofóbico, enquanto a presença de grupos amina ($-\text{NH}_2$), carbonila ($-\text{C}=\text{O}$) e os átomos de nitrogênio no anel triazina ($-\text{N}=\text{}$) contribuem para o caráter hidrofílico. Essas características estruturais explicam a considerável solubilidade do metribuzin tanto em água quanto em solventes orgânicos.

A maior parte do metribuzin aplicado no solo não é retido e pode ser lixiviado para águas subterrâneas (Vinther et al., 2008). Além disso, parte do metribuzin que é sorvida inicialmente é dessorvida e volta para a solução do solo, entretanto o processo de sorção não é completamente revertido (Rigi et al., 2015). A sorção do metribuzin pode variar de acordo com as características físico-químicas do solo, principalmente com o teor de MO. Em solo com teores de MO próximos a 5% a sorção pode chegar a 33%, enquanto solos com menos de 3% de MO suportam pouco mais de 17% de sorção (Lima et al., 2024).

A lixiviação é o principal problema relacionado ao uso do metribuzin, sendo uma consequência da alta solubilidade, baixa sorção do herbicida e por estar majoritariamente na forma dissociada no solo ($\text{pK}_a = 1,3$), formando cargas residuais negativas e facilitando seu movimento descendente no solo. Os estudos que avaliam o potencial de lixiviação do metribuzin relatam com frequência que o herbicida foi encontrado em profundidades de até 150 cm e inclusive em águas subterrâneas para diversas condições de solo (Guimarães et al., 2019; Kolupaeva et al., 2019; Mendes et al., 2019; Kolupaeva et al., 2020).

A degradação do metribuzin no solo é considerada rápida, com DT_{50} de aproximadamente 19 dias (Lewis et al., 2016). Em solos não modificados com biocarvão de palha de cana-de-açúcar, o metribuzin apresenta DT_{50} inferior a 10 dias, enquanto em solos com adição de biocarvão esse período pode se estender até 17,32 dias (Mielke et al., 2023). No entanto, o DT_{50} pode variar em função do tipo de solo, tratamentos culturais, regime hídrico e outros fatores. Quando lixiviado para camadas mais profundas, a degradação do metribuzin torna-se muito mais lenta, sendo possível detectar resíduos do herbicida mesmo após um ano da aplicação (Henriksen et al., 2004).

A melhoria no comportamento ambiental do metribuzin requer alternativas eficazes. Nesse contexto, o encapsulamento de herbicidas se destaca como uma promissora solução para reduzir os riscos associados ao seu uso.

2.3. NANOTECNOLOGIA PARA ENCAPSULAÇÃO DE COMPOSTOS

2.3.1. Encapsulação

A encapsulação pode ser definida como um processo de aprisionamento de uma substância (hospede) dentro de outra substância (hospedeiro) produzindo partículas com diâmetros de alguns nanômetros a alguns milímetros. O material aprisionado é geralmente um líquido, mas pode ser um sólido ou um gás (Bratovcic e Suljagic, 2019). Esses métodos simples de revestimento retêm o material ativo dentro de uma membrana semipermeável ou matriz transportadora, permitindo a transferência controlada de substâncias. Mecanismos de liberação controlada, acionados por pH, temperatura e pressão, são comuns. Aplicações incluem tratamento de água, armazenamento de energia e práticas agrícolas. Na agricultura, partículas encapsuladas oferecem liberação prolongada e protegida de agroquímicos, aumentando a eficiência e resistência a condições ambientais adversas (Ayyaril et al., 2023).

O processo de encapsulação pode resultar em partículas menores que 1 mm, denominadas como microcápsulas (MICs) ou microesferas (MISs), de acordo com as particularidades do sistema em relação à morfologia e estrutura interna (Sopeña et al., 2009). Entretanto, quando essas partículas têm tamanho menor que 1 μm , são chamadas de nanocápsulas ou nanoesferas apesar de não necessariamente possuírem o formato esférico.

Entre os materiais empregados como carreadores em sistemas de encapsulação, destacam-se lipídios e diferentes classes de polímeros, que atuam como matriz protetora do composto ativo (Corrêa-Filho et al., 2019). Apesar da utilidade dos lipídios, sua aplicação pode ser limitada por dificuldades relacionadas à eficiência de retenção e à solubilidade em água (Das et al., 2019). Assim, observa-se crescente interesse no uso de biopolímeros, obtidos de fontes renováveis, devido à sua disponibilidade e características funcionais favoráveis (Shetta et al., 2019). Entre eles incluem-se polissacarídeos e proteínas, como amido, quitina, quitosana, albumina e globulina, amplamente explorados em formulações de encapsulação (Prakash et al., 2018). O amido, em especial, é reconhecido por sua relevância nutricional e tecnológica, além de ser abundante em órgãos de reserva de plantas cultivadas, como grãos, raízes e tubérculos (Van der Veen et al., 2000; Walter et al., 2005).

O amido é uma mistura de dois polissacarídeos: amilose e amilopectina. A amilose é formada por unidades de glicose, D-glicopirranose, unidas por ligações α -(1,4) glicosídicas, originando uma cadeia linear (Figura 2.3). Enquanto a amilopectina é formada por D-glicopirranose unidas em α -(1,4) e α -(1,6), formando uma estrutura ramificada (Denardin e Silva, 2009). As proporções em que estas estruturas aparecem podem variar dependendo da fonte de amido, da variedade de uma espécie e na mesma variedade, de acordo com o estágio de desenvolvimento da planta (Denardin e Silva, 2009).

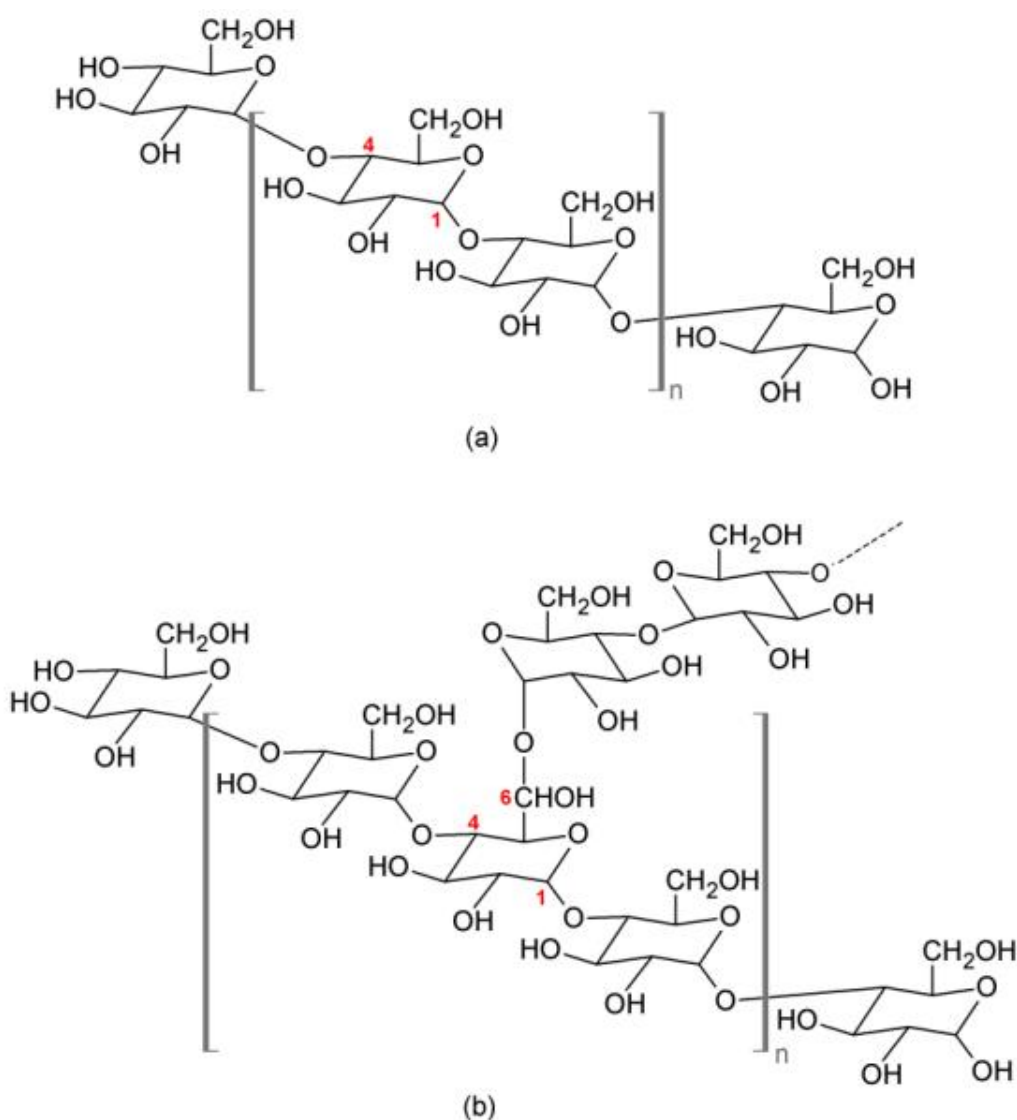


Figura 2.3. Estrutura da amilose (a) e da amilopectina (b), com destaque para as ligações glicosídicas α (1 $\rightarrow$ 4) na cadeia principal e α (1 $\rightarrow$ 6) nos pontos de ramificação da amilopectina (números vermelhos). Fonte: adaptado de Corradini et al. (2005).

A modificação enzimática do amido em ciclodextrina (CD) é possível através da enzima ciclodextrina glicosiltransferase (CGTase), que permite a formação de

cavidades hidrofóbicas e superfície hidrofílica (Charoenlap et al., 2004). Para isso, ocorre uma reação de ciclização, com ataque às cadeias de glicose com extremidades não redutoras (Figura 2.4). De acordo com a clivagem, ciclos maiores podem ser formados a partir de quantidades superiores de unidades de glicose, formando oligossacarídeos. Assim, as CDs podem formar complexos de inclusão e fazem parte das aplicações da química supramolecular, que possibilita a formação de nano ou microestruturas (Ogoshi e Harada, 2008).

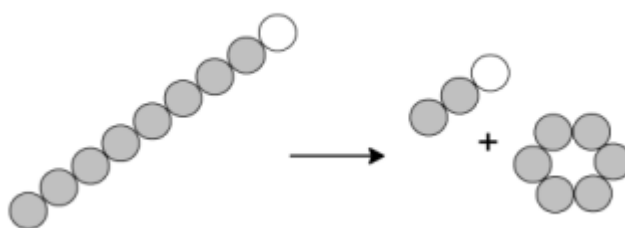


Figura 2.4. Representação esquemática da reação de ciclização do amido catalisada pela enzima ciclodextrina glicosiltransferase (CGTase). A esfera cinza representa a molécula de glicose sem extremidade redutora; a molécula branca representa a molécula de glicose com extremidade redutora. Fonte: adaptado de Van der Veen et al. (2000).

2.3.2. Química supramolecular

A química supramolecular dedica-se ao estudo de sistemas baseados na associação de moléculas, cujo objetivo é explorar propriedades e funcionalidades específicas (Araki e Toma, 2002; Godoy et al., 2007). O elevado nível de organização observado nesses sistemas decorre da interação entre duas ou mais espécies químicas, mediada por diferentes forças intermoleculares, como ligações de hidrogênio e interações de *Van der Waals* (Godoy et al., 2008). Entre as moléculas mais investigadas nesse contexto destacam-se as ciclodextrinas, amplamente empregadas pela capacidade de formar complexos de inclusão e modificar características físico-químicas dos compostos encapsulados (Venturini et al., 2008; Villalonga et al., 2007).

2.3.3. Ciclodextrinas

As ciclodextrinas foram identificadas no final do século XIX como subprodutos da degradação enzimática do amido (Venturini et al., 2008). A CD é um oligossacarídeo e um agente complexante formado, geralmente, por 6, 7 ou 8 unidades (α , β ou γ -CD, respectivamente) de D-glicopirranose ligadas por ligações α -(1,4) glicosídicas (Figura 2.5) (Van der Veen et al., 2000).

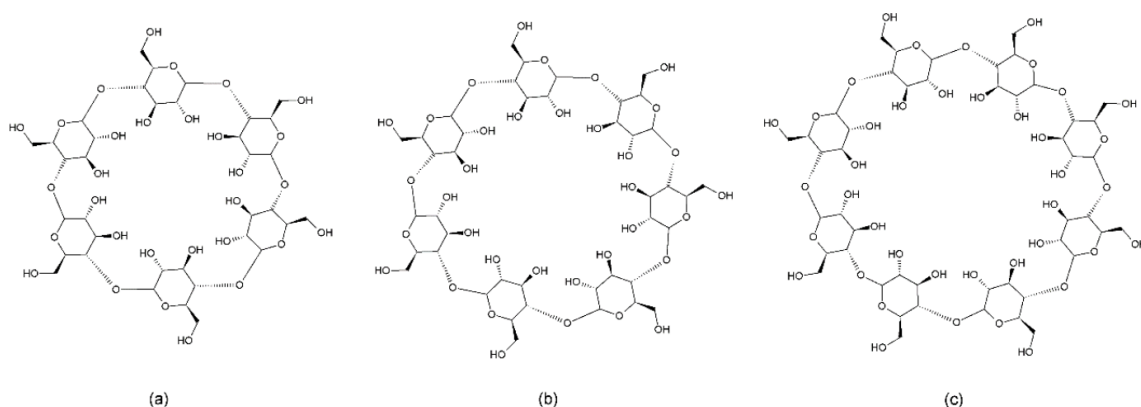


Figura 2.5. Estrutura da α (a), β (b) e γ (c) ciclodextrina. Adaptado de Varan et al. (2017).

As ciclodextrinas possuem formato molecular semelhante a um cone truncado e oco (Varan et al., 2017). Nessa estrutura, os grupos hidroxila primários concentram-se na borda mais estreita, enquanto os secundários se localizam na extremidade mais larga (Brewster e Loftsson, 2007; Harada et al., 2009). Essa disposição confere polaridade diferenciada às superfícies: a região externa é hidrofílica, capaz de estabelecer ligações de hidrogênio com a água, enquanto a cavidade central apresenta caráter hidrofóbico, com ambiente de menor polaridade (Marques, 2010; Varan et al., 2017). O interior, constituído por anéis de glicopirranose ligados por pontes glicosídicas, acomoda cadeias hidrocarbonadas e grupos éteres, favorecendo a inserção de moléculas apolares. Dessa forma, compostos hidrofóbicos podem ser encapsulados no interior da cavidade, originando complexos de inclusão (Suganya e Anuradha, 2017).

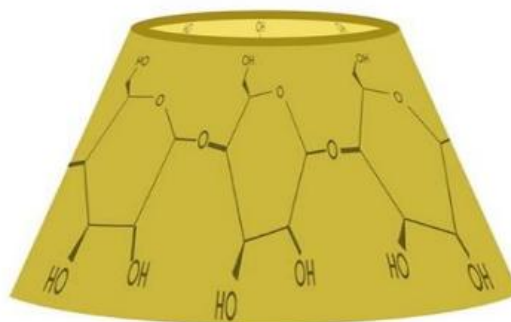


Figura 2.6. Forma geométrica de ciclodextrina. Fonte: adaptado de Varan et al. (2017).

Os complexos de inclusão (CIs) podem permanecer dispersos em meio aquoso, apesar de abrigarem compostos apolares em sua cavidade. Nessas

estruturas, o composto aprisionado recebe o nome de hóspede e a molécula que o encapsula denomina-se hospedeiro. Quando se utiliza uma CD como hospedeiro, a estequiometria hóspede:hospedeiro costuma apresentar proporção molar 1:1 (Marreto et al., 2008; Ciobanu et al., 2013; Galvão et al., 2019; Herrera et al., 2019; Kfoury et al., 2019; Pandiyan et al., 2019; Magalhães et al., 2020).

O amido de milho e de batata constitui a principal fonte utilizada na produção de ciclodextrinas (Marques, 2010). Devido à baixa toxicidade, elevada biodegradabilidade e compatibilidade ambiental, essas moléculas têm recebido ampla atenção, sobretudo nas áreas farmacêutica e alimentícia (Su et al., 2019; Vahedikia et al., 2019). As CDs possibilitam a solubilização de fármacos pouco hidrossolúveis, favorecendo sua difusão através de membranas biológicas. Esse processo ocorre porque, dentro da cavidade da CD, o composto encapsulado permanece em maior concentração, enquanto na fase externa ocorre redução da concentração livre, o que facilita o gradiente de difusão (Jansook et al., 2018). Dessa forma, esses complexos têm sido explorados no desenvolvimento de formulações capazes de liberar o princípio ativo de maneira mais eficiente.

Em relação às diferenças estruturais, a Tabela 2.2 e a Figura 2.7 apresentam um resumo das propriedades físico-químicas das ciclodextrinas α , β e γ . Essas variações estão relacionadas ao número de unidades de glicopiranosose que compõem o anel, definindo os diâmetros interno e externo, enquanto a altura da molécula permanece semelhante em todos os casos. Essa diferenciação estrutural influencia a solubilidade em água: a β -CD é a menos solúvel, a α -CD apresenta maior solubilidade e a γ -CD ocupa posição intermediária. As constantes de estabilidade dos complexos formados refletem essas particularidades, sendo a β -CD, em geral, a mais estável (Connors, 1995). Esses parâmetros, ilustrados na tabela e figura correspondentes, auxiliam na escolha da CD mais adequada conforme a aplicação pretendida.

Tabela 2.2. Propriedades físico-químicas da α , β e γ -ciclodextrina.

	Tipo de ciclodextrina		
	α -CD	β -CD	γ -CD
Diâmetro da cavidade / Å	4,7-5,3	6,0-6,5	7,5-8,3
Diâmetro externo / Å	14,6	15,4	17,5
Altura do cone truncado / Å	7,9	7,9	7,9
Massa molar / g mol ⁻¹	972	1134	1296

Solubilidade em água / mg mL ⁻¹ ; 25 °C	145	18,5	232
K _{1:1} / L mol ^{-1a}	130	490	350

^a Valor médio da constante de estabilidade de complexos de inclusão na razão molar 1:1 (hóspede:CD) em soluções aquosas a 25 °C. Fonte: adaptado de Brewster e Loftsson (2007), Connors (1995) e Varan et al. (2017).

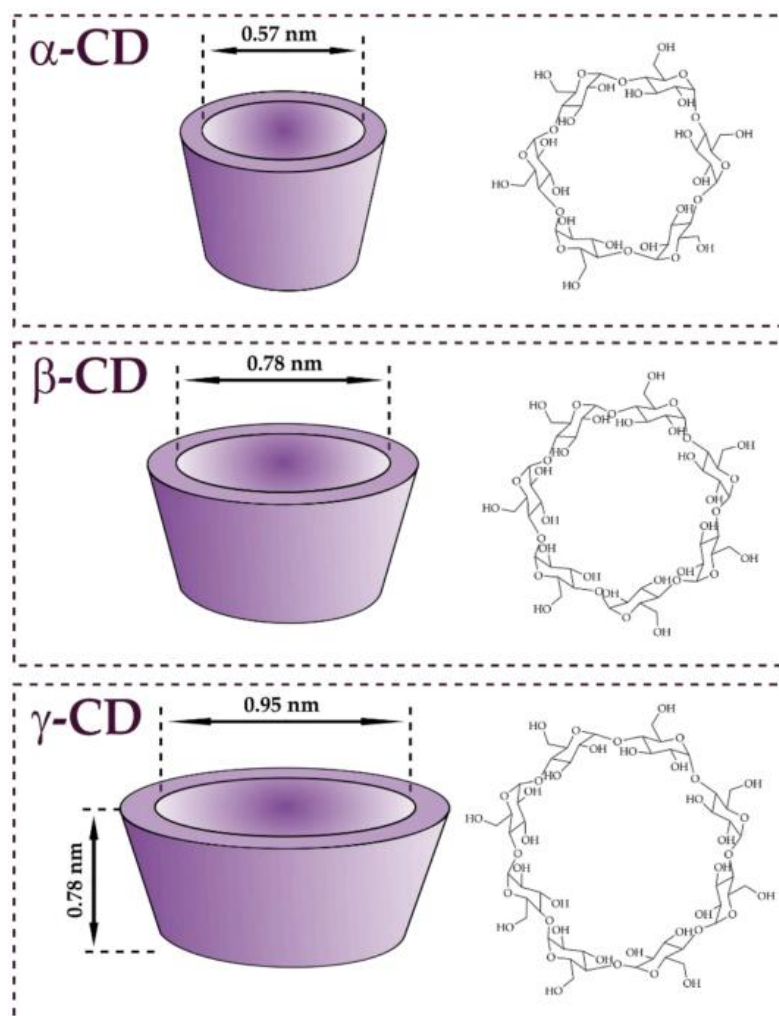


Figura 2.7. Dimensões da α-CD, β-CD e γ-CD, respectivamente. Fonte: Cid-Samamed et al. (2022).

Em solução aquosa, a cavidade das ciclodextrinas — menos polar do que sua superfície externa — tende a conter inicialmente moléculas de água. Essas moléculas podem ser substituídas por compostos menos polares, uma vez que as interações formadas nesse processo são termodinamicamente mais favoráveis nesse caso específico (Venturini et al., 2008). Essa substituição contribui para a estabilidade do complexo de inclusão, pois as moléculas de água são deslocadas por moléculas hóspedes reduzindo a tensão conformacional da CD (Brewster e Loftsson, 2007;

Venturini et al., 2008). A formação desses complexos representa, assim, um processo viável do ponto de vista energético, sustentado por variações entálpicas favoráveis, aumento da entropia e diminuição da energia livre do sistema (Brewster e Loftsson, 2007; Lima et al., 2012). Esses fatores, aliados à capacidade de complexação, justificam a ampla aplicação das CDs. Além disso, interações intermoleculares adicionais, como forças de Van der Waals (dipolo–induzido e dipolo–dipolo) e ligações de hidrogênio entre hóspede e hospedeiro, reforçam a formação e a estabilidade dos complexos (Lima et al., 2012).

2.3.4. 2-Hidroxipropil- β -ciclodextrina

As ciclodextrinas naturais (α , β e γ) apresentam solubilidades distintas em meio aquoso, e em alguns casos podem precipitar na forma de complexos de inclusão em vez de se dissolver completamente (Brewster e Loftsson, 2007). Essa limitação levou ao crescente interesse no uso de derivados semissintéticos, que oferecem desempenho superior em determinadas aplicações. Em termos estruturais, a α -CD possui cavidade menor, restritiva para abrigar moléculas volumosas, enquanto a γ -CD apresenta cavidade ampla e de custo mais elevado (Varan et al., 2017). A β -CD, apesar de apresentar solubilidade aquosa reduzida, destaca-se por sua capacidade de formar complexos estáveis e por possuir cavidade adequada para moléculas com massas molares na faixa de 200 a 800 g mol⁻¹ (Teixeira et al., 2013; Tao et al., 2014). Em razão dessas características, a β -CD é amplamente utilizada, e esforços têm sido direcionados ao desenvolvimento de modificações estruturais capazes de aumentar sua solubilidade.

As CDs modificadas mais utilizadas são: 2-hidroxipropil- β -ciclodextrina (HP β CD), sulfo-butil-éter- β -CD (SB β CD) e metil- β -CD randomizada (RM β CD), que apresentam solubilidade em água de aproximadamente 600, 500 e 500 mg mL⁻¹, respectivamente (Brewster e Loftsson, 2007). Estes valores são maiores do que as solubilidades das CDs naturais (Tabela 2.2). Além disso, apresentam maior capacidade de inclusão e maior estabilidade, devido às alterações das suas propriedades físico-químicas originais (Lima et al., 2012). Estudos comparativos envolvendo α -, β - e γ -ciclodextrinas, além da hidroxipropil- β -ciclodextrina (HP β CD), indicam que a derivatização com grupos hidroxipropil confere maior solubilidade em água e favorece a eficiência na formação de complexos, quando comparada às CDs naturais (Ciobanu et al., 2013). Esse desempenho aprimorado está relacionado ao aumento da região hidrofóbica disponível na cavidade da β -CD, o que contribui para

a estabilidade das moléculas encapsuladas (Jansook et al., 2018). Durante o processo de complexação, destaca-se que a fração lipofílica do composto hóspede tende a se alojar preferencialmente no interior da HP β CD (Marques, 2010; Jansook et al., 2018), conforme ilustrado na Figura 2.8.

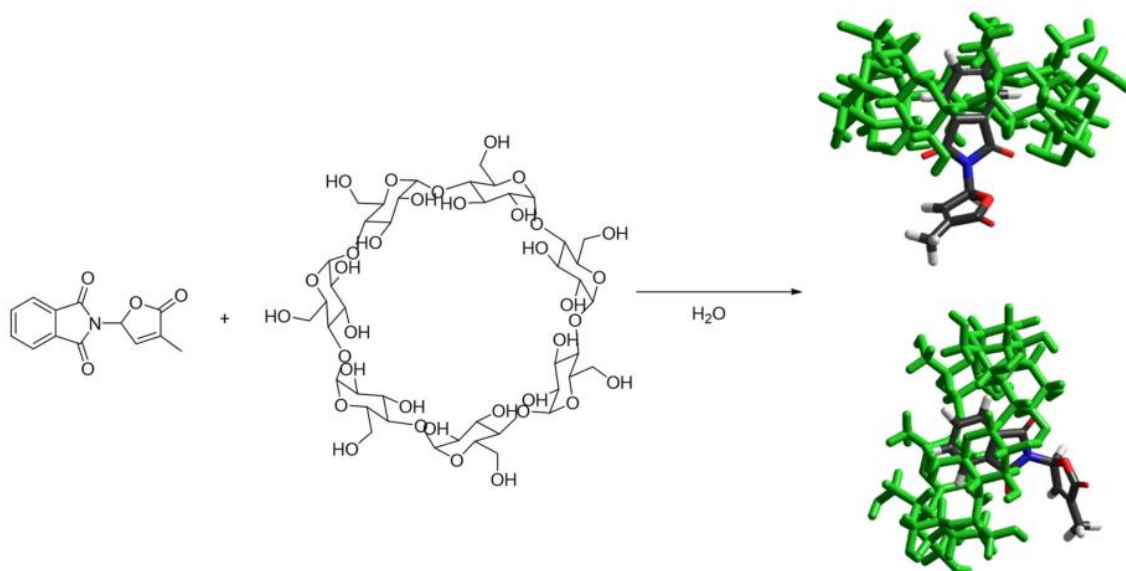


Figura 2.8. Exemplo de complexação da HP β CD com ametryn e atrazine. Fonte: Rodríguez-Mejías et al. (2023).

Ao considerar a alta eficiência para complexar e a estabilidade do complexo formado, a HP β CD vem sendo muito utilizada. Os grupos OH dos carbonos 2, 3 e 6 da CD podem sofrer modificação estrutural sem o risco de eliminar a cavidade central (Marques, 2010). No entanto, os grupos OH no carbono 6 da CD são os mais reativos, interagindo mais com o hóspede (Brewster e Loftsson, 2007). Por esse motivo, para obter melhor complexação da HP β CD com os compostos que serão incluídos, as modificações nas CDs geralmente ocorrem no carbono ligado as hidroxilas primárias. O número de radicais 2-hidroxipropil nos anéis da β -CD pode ser variável dependendo do fabricante do reagente, podendo ser uma ou mais substituições.

2.3.5. Técnicas de preparação de complexos de inclusão

A formação de complexos de inclusão (CIs) é considerada um procedimento relativamente simples. A associação do herbicida com HP β CD pode ser favorecida por técnicas físicas, como maceração ou agitação, que estimulam o contato entre as moléculas. A obtenção desses complexos pode envolver diferentes abordagens, classificadas em métodos químicos (polimerização em emulsão, por exemplo), físico-químicos (como coacervação ou encapsulação lipossômica) e físicos (incluindo

gelificação iônica, liofilização, secagem por pulverização ou maceração) (Favaro-Trindade et al., 2008; Shah et al., 2016). Durante a complexação, a inserção do herbicida na cavidade da CD pode modificar características físico-químicas da molécula hóspede, o que contribui para a melhoria de sua estabilidade e desempenho. Entre os métodos relatados, a maceração foi adotada nos experimentos descritos neste trabalho, visando à obtenção de um material sólido contendo o herbicida aprisionado (Marques, 2010).

Quanto ao critério de classificação dos CIs com base no tamanho, não há consenso na literatura. Enquanto alguns autores definem a faixa nanométrica entre 1 e 1000 nm e a micrométrica entre 1 e 1000 µm (Whelehan e Marison, 2011; Suganya e Anuradha, 2017), outros restringem o intervalo nano ao intervalo de 1 a 100 nm (Joye e McClements, 2014). Neste estudo, adotou-se como referência a faixa de 1 a 100 nm para definir os complexos como nanomateriais. É fundamental destacar que a simples redução de tamanho não caracteriza um material como nano ou micro; é necessário que ocorra modificação de suas propriedades originais, conferindo novas funcionalidades à estrutura (Zarbin, 2007).

2.3.6. Complexo de inclusão com maceração (*kneading*)

A maceração pode ser considerada o método mais comum, pois fornece um bom rendimento e possui baixo custo para preparar os CIs (Patil et al., 2010). Para a realização dessa técnica, inicialmente, o herbicida é adicionado à CD (Figura 2.10-A) e misturado sob pressão por um tempo determinado (Figura 2.10-B). Em seguida, é acrescentada uma pequena quantidade de um solvente, como etanol ou água, formando-se uma pasta do herbicida com a CD (Figura 2.10-C) e ao continuar a maceração esta é então seca (Figura 2.10-D) (Marques, 2010). O sólido obtido é posteriormente levado ao dessecador sob vácuo (Figura 2.10-E). A execução manual desse procedimento pode comprometer a reprodutibilidade, uma vez que variações na intensidade e na velocidade dos movimentos interferem diretamente no processo (Marques, 2010). Por esse motivo, em produções em escala industrial, a utilização de sistemas automatizados mostra-se mais apropriada, pois permite padronizar os parâmetros operacionais e assegurar maior uniformidade entre os lotes.



Figura 2.10. Obtenção do complexo de inclusão por maceração. Adição do herbicida à CD (A), mistura sob pressão e adição de solvente (B), mistura até a formação do composto seco (C), armazenamento apropriado (D) e dessecação sob vácuo (E). Fonte: O próprio autor (2025).

2.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A literatura evidencia que o comportamento ambiental dos herbicidas é fortemente influenciado por suas propriedades físico-químicas e pelas características do solo, afetando processos como sorção, dessorção, persistência e lixiviação. A sorção reduz a mobilidade e o potencial de contaminação, enquanto a dessorção facilita o transporte para camadas mais profundas, impactando diretamente a eficácia agrônoma e os riscos ambientais. Nesse contexto, o encapsulamento do metribuzin com ciclodextrinas, como a 2-hidroxipropil- β -ciclodextrina, surge como uma estratégia promissora para modular esses processos. Embora haja estudos sobre encapsulamento de pesticidas com ciclodextrinas, ainda são escassas as publicações específicas sobre a formulação com metribuzin, indicando uma lacuna relevante. A análise conjunta dos dados sugere que a complexação com 2-hidroxipropil- β -ciclodextrina pode influenciar a liberação, a retenção e a disponibilidade do herbicida no solo, contribuindo para o desenvolvimento de formulações mais seguras e eficazes.

2.5. REFERÊNCIAS

- ABBAS, T. *et al.* Evaluation and management of acetyl-CoA carboxylase inhibitor resistant littleseed canarygrass (*Phalaris minor*) in Pakistan. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 63, n. 11, p. 1613–1622, 2017.
- ARAKI, K.; TOMA, H. E. Química de sistemas supramoleculares constituídos por porfirinas e complexos metálicos. **Química Nova**, v. 25, p. 962–975, 2002.
- ARAYA, G. *et al.* Groundwater Leaching Potential of Pesticides: A Historic Review and Critical Analysis. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 43, n. 12, p. 2478–2491, 2024.
- ARSHAD, M. A. *et al.* Environmental Benefits and Risks of Herbicides Use in Forestry – Review. **Haya: The Saudi Journal of Life Sciences**, v. 9, n. 02, p. 23–35, 2024.
- ASHU; MENON, S. Review on herbicides resistance and their mode of action. **Plant Archives**, v. 21, n. 2, 2021.
- AYYARIL, S. S. *et al.* Recent progress in micro and nano-encapsulation techniques for environmental applications: A review. **Results in Engineering**, v. 18, p. 101094, 2023.
- BARARPOUR, T. *et al.* Glyphosate-Resistant Italian Ryegrass (*Lolium perenne* L. spp. Multiflorum) Control and Seed Suppression in Mississippi. **Agronomy**, v. 10, n. 2, p. 162, 2020.
- BAUDIN, N. *et al.* A comparative study of ionic pesticide sorption and degradation in contrasting Brazilian soils and the development of a novel 3-Phase Assay to assess sorption reversibility. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 197, n. 2, p. 207, 2025.
- BRATOVCIC, A.; SULJAGIC, J. Micro- and nano-encapsulation in food industry. Croatian journal of food science and technology, v. 11, n. 1, p. 113–121, 2019.
- BREWSTER, M. E.; LOFTSSON, T. Cyclodextrins as pharmaceutical solubilizers. **Advanced drug delivery reviews**, v. 59, n. 7, p. 645–666, 2007.
- BYKER, H. P. *et al.* Preplant followed by postemergence herbicide programs and biologically effective rate of metribuzin for control of glyphosate-resistant common ragweed (*Ambrosia artemisiifolia*) in soybean. **Canadian Journal of Plant Science**, v. 98, n. 4, p. 809–814, 2018.

- CARVALHO, F. T. *et al.* Controle de dez espécies daninhas em cana-de-açúcar com o herbicida mesotrione em mistura com ametryn e metribuzin. **Planta Daninha**, v. 28, p. 585–590, 2010.
- CHAROENLAP, N. *et al.* Optimization of cyclodextrin production from sago starch. **Bioresource Technology**, v. 92, n. 1, p. 49–54, 2004.
- CID-SAMAMED, A. *et al.* Cyclodextrins inclusion complex: Preparation methods, analytical techniques and food industry applications. **Food Chemistry**, v. 384, p. 132467, 2022.
- CIOBANU, A.; LANDY, D.; FOURMENTIN, S. Complexation efficiency of cyclodextrins for volatile flavor compounds. **Food research international**, v. 53, n. 1, p. 110–114, 2013.
- CONNORS, K. A. Population characteristics of cyclodextrin complex stabilities in aqueous solution. **Journal of pharmaceutical sciences**, v. 84, n. 7, p. 843–848, 1995.
- COPELAND, J. D.; MONTGOMERY, G. B.; STECKEL, L. E. Evaluation of the time-of-day effect of herbicides applied POST on protoporphyrinogen IX oxidase-resistant and-susceptible Palmer amaranth (*Amaranthus palmeri*). **Weed Technology**, v. 33, n. 5, p. 651–657, 2019.
- CORRADINI, E. *et al.* Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros**, v. 15, n. 4, p. 268–273, 2005.
- CORRÊA-FILHO, L. C.; MOLDAO-MARTINS, M.; ALVES, V. D. Advances in the application of microcapsules as carriers of functional compounds for food products. **Applied Sciences**, v. 9, n. 3, p. 571, 2019.
- LIMA, A. C. *et al.* Spatial variability mapping of indaziflam and metribuzin sorption-desorption for precision weed control. **Precision Agriculture**, v. 25, n. 1, p. 30–50, 2024.
- DA SILVA, C. C. *et al.* Risk of environmental contamination due to the hexazinone application in agricultural soils in northeastern Brazil. **Geoderma Regional**, v. 28, p. e00481, 2022.
- DANIEL, P. E. *et al.* Atrazine and metribuzin sorption in soils of the Argentinean humid pampas. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 21, n. 12, p. 2567–2572, 2002.

- DAS, S. *et al.* Encapsulation in chitosan-based nanomatrix as an efficient green technology to boost the antimicrobial, antioxidant and in situ efficacy of *Coriandrum sativum* essential oil. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 133, p. 294–305, 2019.
- DE ALMEIDA MAGALHÃES, T. S. S. *et al.* Development and Evaluation of Antimicrobial and Modulatory Activity of Inclusion Complex of Euterpe oleracea Mart Oil and β -Cyclodextrin or HP- β -Cyclodextrin. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 21, n. 3, p. 942, 2020.
- DE LIMA, J. R.; ALVES, L. D. S.; DE SANTANA, D. P. Complexos de inclusão como estratégia para veiculação de óleos essenciais. **Revista Brasileira de Farmácia**, v. 93, n. 4, p. 397–402, 2012.
- DE MEDEIROS, R. C. A. *et al.* Herbicide Leaching in Soil with Different Properties: Perspectives from Commercial Formulations and Analytical Standards. **Toxics**, v. 12, n. 3, p. 199, 2024.
- DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v. 39, p. 945–954, 2009.
- DITSCHUN, S. *et al.* Control of glyphosate-resistant Canada fleabane [*Conyza canadensis* (L.) Cronq.] with isoxaflutole and metribuzin tank mix. **Canadian Journal of Plant Science**, v. 96, n. 1, p. 72–80, 2016.
- DOUIBI, M. *et al.* Mulching vs. organic soil amendment: Effects on adsorption-desorption of herbicides. **Science of The Total Environment**, v. 892, p. 164749, 2023.
- DUGAN, S. T.; MUHAMMETOGLU, A.; USLU, A. A combined approach for the estimation of groundwater leaching potential and environmental impacts of pesticides for agricultural lands. **Science of The Total Environment**, v. 901, p. 165892, 2023.
- FAVARO-TRINDADE, C. S.; PINHO, S. C.; ROCHA, G. A. Review: Microencapsulation of food ingredients. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 11, n. 2, p. 103–109, 2008.
- MENDES, K. F. *et al.* **Understanding the Environmental Behavior of Herbicides: A Systematic Review of Practical Insights**. In: Pesticides - Agronomic Application and Environmental Impact. [S.l.]: IntechOpen, 2023.

- FRANCO, D. S. P. *et al.* Advances made in removing paraquat herbicide by adsorption technology: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 49, p. 102988, 2022.
- GALVÃO, J. G. *et al.* *Lippia gracilis* essential oil in β -cyclodextrin inclusion complexes: an environmentally safe formulation to control *Aedes aegypti* larvae. **Pest management science**, v. 75, n. 2, p. 452–459, 2019.
- GARBA, J. *et al.* Adsorption-desorption of glyphosate in tropical sandy soil exposed to burning or applied with agricultural waste. **Turkish Journal of Engineering**, v. 8, n. 3, p. 469–482, 2024.
- GEHRKE, V. R. *et al.* Understanding the Opportunities to Mitigate Carryover of Imidazolinone Herbicides in Lowland Rice. **Agriculture**, v. 11, n. 4, p. 299, 2021.
- GODOY, M. C. *et al.* Efeito da cobertura morta de milheto (*Pennisetum americanum*) sobre a eficácia do herbicida metribuzin no controle de *Ipomoea grandifolia* e *Sida rhombifolia*. **Planta Daninha**, v. 25, n. 1, p. 79–86, 2007.
- GODOY NETTO, A. V.; FREM, R. C. G.; MAURO, A. E. A química supramolecular de complexos pirazólicos. **Química Nova**, v. 31, p. 1208–1217, 2008.
- GUIMARÃES, A. C. D. *et al.* Leaching of Herbicides Commonly Applied to Sugarcane in Five Agricultural Soils. **Planta Daninha**, v. 37, 2019.
- GUIMARÃES, A. C. D. *et al.* Can soil type interfere in sorption-desorption, mobility, leaching, degradation, and microbial activity of the ^{14}C -tebuthiuron herbicide? **Journal of Hazardous Materials Advances**, v. 6, p. 100074, 2022.
- HARADA, A.; TAKASHIMA, Y.; YAMAGUCHI, H. Cyclodextrin-based supramolecular polymers. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 4, p. 875–882, 2009.
- HENRIKSEN, T.; SVENSMARK, B.; JUHLER, R. K. Degradation and Sorption of Metribuzin and Primary Metabolites in a Sandy Soil. **Journal of Environmental Quality**, v. 33, n. 2, p. 619–627, 2004.
- HERMEZIU, M. *et al.* Weeds control in potato crop using different Metribuzin doses. **Agricultura**, v. 2, n. 1, p. 11–16, 2018.
- HERRERA, A. *et al.* Antifungal and physicochemical properties of inclusion complexes based on β -cyclodextrin and essential oil derivatives. **Food Research International**, v. 121, p. 127–135, 2019.
- IBAMA. **Painéis de informações de agrotóxicos**. Disponível em: <<https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e->

- biologicos/agrotoxicos/paineis-de-informacoes-de-agrotoxicos/paineis-de-informacoes-de-agrotoxicos#Painel-comercializacao>. Acesso em: 29 abr. 2025.
- JANSOOK, P.; OGAWA, N.; LOFTSSON, T. Cyclodextrins: structure, physicochemical properties and pharmaceutical applications. **International journal of pharmaceutics**, v. 535, n. 1–2, p. 272–284, 2018.
- JOYE, I. J.; MCCLEMENTS, D. J. Biopolymer-based nanoparticles and microparticles: Fabrication, characterization, and application. **Current opinion in colloid & interface science**, v. 19, n. 5, p. 417–427, 2014.
- KAUR, P.; KAUR, H.; BHULLAR, M. S. Effect of soil properties on adsorption, degradation and leaching potential of four herbicides. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 105, n. 5, p. 1020–1037, 2025.
- KFOURY, M. *et al.* Encapsulation in cyclodextrins to widen the applications of essential oils. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, p. 129–143, 2019.
- KOLUPAEVA, V. N. *et al.* Risk assessment of pesticide leaching into groundwater based on the results of a lysimetric experiment. IOP Conference Series: **Earth and Environmental Science**, v. 368, n. 1, p. 012023, 2019.
- KOLUPAEVA, V.; KOKOREVA, A.; BONDAREVA, T. The study of metribuzin migration in lysimeters. **E3S Web of Conferences**, v. 175, p. 07008, 2020.
- LAMBREVA, M. *et al.* Structure/Function/Dynamics of Photosystem II Plastoquinone Binding Sites. **Current Protein & Peptide Science**, v. 15, n. 4, p. 285–295, 2014.
- LEWIS, K. A. *et al.* An international database for pesticide risk assessments and management. **Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal**, v. 22, n. 4, p. 1050–1064, 2016.
- MAPA. **Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento**. Disponível em: <https://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: 28 abr. 2025.
- MARÍN-BENITO, J. M. *et al.* The role of two organic amendments to modify the environmental fate of S-metolachlor in agricultural soils. **Environmental Research**, v. 195, p. 110871, 2021.
- MARQUES, H. M. C. A review on cyclodextrin encapsulation of essential oils and volatiles. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 25, n. 5, p. 313–326, 2010.

- MARRETO, R. N. *et al.* Thermal analysis and gas chromatography coupled mass spectrometry analyses of hydroxypropyl- β -cyclodextrin inclusion complex containing *Lippia gracilis* essential oil. **Thermochimica Acta**, v. 475, n. 1–2, p. 53–58, 2008.
- MENDES, K. F. *et al.* **Efeito residual de herbicidas em solos agricultáveis**. In: Contaminantes orgânicos: da análise à biorremediação. [S.l.]: FEALQ, 2019.
- MEYERS, S. L.; JENNINGS, K. M.; MONKS, D. W. Sweetpotato tolerance and Palmer amaranth control with metribuzin and oryzalin. **Weed Technology**, v. 31, n. 6, p. 903–907, 2017.
- MEYERS, S. L.; SHANKLE, M. W. Effects of metribuzin applied lay-by on weed control and sweetpotato crop response. **Weed Technology**, v. 31, n. 5, p. 689–693, 2017.
- MIELKE, K. C. *et al.* Pyrolysis Temperature vs. Application Rate of Biochar Amendments: Impacts on Soil Microbiota and Metribuzin Degradation. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 24, n. 13, p. 11154, 2023.
- NAVARRO, L. *et al.* Assessment of the potential risk of leaching pesticides in agricultural soils: study case Tibasosa, Boyacá, Colombia. **Heliyon**, v. 7, n. 11, p. e08301, 2021.
- O'BRIEN, S. R.; DAVIS, A. S.; RIECHERS, D. E. Quantifying resistance to isoxaflutole and mesotrione and investigating their interactions with metribuzin POST in waterhemp (*Amaranthus tuberculatus*). **Weed Science**, v. 66, n. 5, p. 586–594, 2018.
- OGOSHI, T.; HARADA, A. Chemical sensors based on cyclodextrin derivatives. **Sensors**, v. 8, n. 8, p. 4961–4982, 2008.
- OUKALI-HAOUCHINE, O. *et al.* Factors affecting metribuzin retention in Algerian soils and assessment of the risks of contamination. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, n. 5, p. 4107–4115, 2013.
- PANDIYAN, G. N.; MATHEW, N.; MUNUSAMY, S. Larvicidal activity of selected essential oil in synergized combinations against *Aedes aegypti*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 174, p. 549–556, 2019.
- PATIL, J. S. *et al.* Inclusion complex system; a novel technique to improve the solubility and bioavailability of poorly soluble drugs: A review. **International Journal of Pharmaceutical Science Review and Research**, v. 2, p. 29–34, 2010.

- PAWLONKA, Z. *et al.* Biodiversity of segetal weed community in continuous potato cultivated with metribuzin-based weed control. **Journal of Plant Protection Research**, v. 55, n. 1, p. 52–57, 2015.
- PÉREZ-LUCAS, G.; GAMBÍN, M.; NAVARRO, S. Leaching behaviour appraisal of eight persistent herbicides on a loam soil amended with different composted organic wastes using screening indices. **Journal of Environmental Management**, v. 273, p. 111179, 2020.
- PIZZO, I. V. *et al.* Seletividade e eficácia de controle de plantas daninhas pela associação entre óleo fúsel e herbicidas em cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, v. 28, p. 347–357, 2010.
- PRAKASH, B. *et al.* Nanoencapsulation: An efficient technology to boost the antimicrobial potential of plant essential oils in food system. **Food Control**, v. 89, p. 1–11, 2018.
- RANDHAWA, R. S. *et al.* Interference and Control of ALS-Resistant Mouse-Ear Cress (*Arabidopsis thaliana*) in Winter Wheat. **Weed Technology**, v. 32, n. 6, p. 671–677, 2018.
- REEG, J. *et al.* Herbicide risk assessments of non-target terrestrial plant communities: A graphical user interface for the plant community model IBC-grass. **PLOS ONE**, v. 15, n. 3, p. e0230012, 2020.
- RIGI, M. R.; FARAHBAKHS, M.; REZAEI, K. Adsorption and desorption behavior of herbicide metribuzin in different soils of Iran. **Journal of Agricultural Science and Technology**, v. 17, n. 3, p. 777–787, 2015.
- ROACH, T.; KRIEGER-LISZKAY, A. Regulation of Photosynthetic Electron Transport and Photoinhibition. **Current Protein & Peptide Science**, v. 15, n. 4, p. 351–362, 2014.
- RODRÍGUEZ-MEJÍAS, F. J. *et al.* Perspectives and Advances in Organic Formulations for Agriculture: Encapsulation of Herbicides for Weed Control. **Agronomy**, v. 13, n. 7, p. 1898, 2023.
- SHA'ATO, R. *et al.* Kinetics and equilibria of Metribuzin sorption on model soil components. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 80, n. 2, p. 301–307, 2000.
- SHAH, B. R. *et al.* Preparation and optimization of Pickering emulsion stabilized by chitosan-tripolyphosphate nanoparticles for curcumin encapsulation. **Food Hydrocolloids**, v. 52, p. 369–377, 2016.

- SHERWANI, S. I.; ARIF, I. A.; KHAN, H. A. Modes of action of different classes of herbicides. **Herbicides, physiology of action, and safety**, v. 10, p. 61779, 2015.
- SHETTA, A.; KEGERE, J.; MAMDOUH, W. Comparative study of encapsulated peppermint and green tea essential oils in chitosan nanoparticles: Encapsulation, thermal stability, in-vitro release, antioxidant and antibacterial activities. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 126, p. 731–742, 2019.
- SILVA, C. C. *et al.* Sorption, desorption, half-life and leaching of sulfometuron-methyl in different soil classes. **Revista Caatinga**, v. 35, n. 3, p. 557–566, 2022.
- SOLTANI, N. *et al.* Biologically effective rate of metribuzin for glyphosate-resistant Canada fleabane control in soybean. **Canadian Journal of Plant Science**, p. CJPS-2016-0343, 2017.
- SOPEÑA, F.; MAQUEDA, C.; MORILLO, E. Controlled release formulations of herbicides based on micro-encapsulation. **Ciencia e Investigación Agraria**, v. 36, n. 1, 2009.
- SU, Z. *et al.* Inclusion Complex of *Exocarpium Citri Grandis* Essential Oil with β -Cyclodextrin: Characterization, Stability, and Antioxidant Activity. **Journal of Food Science**, v. 84, n. 6, p. 1592–1599, 2019.
- SUGANYA, V.; ANURADHA, V. Microencapsulation and nanoencapsulation: a review. **International Journal of Pharmaceutical and Clinical Research**, v. 9, n. 3, p. 233–239, 2017.
- TAN, H. *et al.* Occurrence, multiphase partitioning, drivers, and ecological risks of current-use herbicides in a river basin dominated by rice–vegetable rotations in tropical China. **Science of The Total Environment**, v. 908, p. 168270, 2024.
- TAO, F. *et al.* Synthesis and characterization of β -cyclodextrin inclusion complexes of thymol and thyme oil for antimicrobial delivery applications. **LWT - Food Science and Technology**, v. 59, n. 1, p. 247–255, 2014.
- TEIXEIRA, B. N. *et al.* Synthesis and Characterization of Nano-Encapsulated Black Pepper Oleoresin using Hydroxypropyl Beta-Cyclodextrin for Antioxidant and Antimicrobial Applications. **Journal of Food Science**, v. 78, n. 12, 2013.
- TUTI, M. D. *et al.* Effect of sequential application of metribuzin on selectivity and weed control in soybean. **International Journal of Pest Management**, v. 61, n. 1, p. 17–25, 2015.

- VAHEDIKIA, N. *et al.* Biodegradable zein film composites reinforced with chitosan nanoparticles and cinnamon essential oil: Physical, mechanical, structural and antimicrobial attributes. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 177, p. 25–32, 2019.
- VAN DER VEEN, B. A. *et al.* Engineering of cyclodextrin glycosyltransferase reaction and product specificity. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Protein Structure and Molecular Enzymology**, v. 1543, n. 2, p. 336–360, 2000.
- VARAN, G. *et al.* Amphiphilic cyclodextrin nanoparticles. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 531, n. 2, p. 457–469, 2017.
- VENTURINI, C. G. *et al.* Propriedades e aplicações recentes das ciclodextrinas. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 360–368, 2008.
- VILLALONGA, R.; CAO, R.; FRAGOSO, A. Supramolecular chemistry of cyclodextrins in enzyme technology. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 7, p. 3088–3116, 2007.
- VINTHER, F. P. *et al.* Field-Scale Variation in Microbial Activity and Soil Properties in Relation to Mineralization and Sorption of Pesticides in a Sandy Soil. **Journal of Environmental Quality**, v. 37, n. 5, p. 1710–1718, 2008.
- WALTER, M.; SILVA, L. P.; EMANUELLI, T. Amido resistente: características físico-químicas, propriedades fisiológicas e metodologias de quantificação. **Ciência rural**, v. 35, p. 974–980, 2005.
- WHELEHAN, M.; MARISON, I. W. Microencapsulation using vibrating technology. **Journal of microencapsulation**, v. 28, n. 8, p. 669–688, 2011.
- YAVARI, S. *et al.* Efficiency of carbon sorbents in mitigating polar herbicides leaching from tropical soil. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 24, n. 1, p. 251–260, 2022.
- YAVARI, S. *et al.* The fate of imazapyr herbicide in the soil amended with carbon sorbents. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 13, n. 9, p. 7561–7569, 2023.
- ZANASI, G. *et al.* Sensing Atrazine Herbicide Degradation Products through Their Interactions with Humic Substances by Surface-Enhanced Raman Scattering. **Chemosensors**, v. 9, n. 6, p. 148, 2021.
- ZARBIN, A. J. G. Química de (nano) materiais. **Química nova**, v. 30, p. 1469–1479, 2007.

ZHENG, K. M. *et al.* Adsorption–desorption behavior of pesticides in soil environment: a systematic review. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 22, n. 6, p. 5007–5022, 2025.

3. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXO DE INCLUSÃO DE METRIBUZIN E 2-HIDROXIPROPIL- β -CICLODEXTRINA

RESUMO

O metribuzin é um herbicida amplamente utilizado na agricultura, porém sua elevada solubilidade e mobilidade no solo limitam a eficiência agronômica e aumentam riscos ambientais. A nanoencapsulação com 2-hidroxipropil- β -ciclodextrina (HP β CD) é uma estratégia promissora para melhorar a estabilidade, solubilidade e controle de liberação de compostos bioativos. Este estudo teve como objetivo sintetizar e caracterizar o complexo de inclusão de metribuzin com HP β CD (MZ- HP β CD). O MZ-HP β CD foi obtido por maceração, utilizando razão molar 1:1 (metribuzin:HP β CD), seguido de secagem sob vácuo. A caracterização incluiu microscopia eletrônica de varredura (MEV) para análise morfológica, espectroscopia Raman para identificação de interações moleculares, e quantificação por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) para determinar a eficiência de complexação, teor de metribuzin e estabilidade em meio aquoso. A eficiência de complexação variou de 92,6% a 101,8%, com teor de metribuzin no complexo entre 11,2% e 12,3% (m/m), próximo ao valor teórico. A análise por MEV revelou alteração estrutural da HP β CD após encapsulação. O espectro Raman do complexo apresentou deslocamento e alteração de intensidade das bandas do metribuzin, destacou-se o pico em torno de 668 cm⁻¹, atribuído ao anel triazinônico que indica formação do complexo de inclusão. Estudos de estabilidade via CLAE demonstraram manutenção das concentrações em solução aquosa por até 192 h, com coeficientes de variação entre 0,89% e 5,71% e ausência de efeito significativo do tempo ($p = 0,098$). Os resultados comprovam a eficiência do método de síntese e o potencial do complexo MZ-HP β CD para uso em formulações de pesticidas agrícolas.

Palavras-chave: nanoencapsulação, estabilidade, espectroscopia, formulação agrícola, interação supramolecular.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE INCLUSION COMPLEX OF METRIBUZIN AND 2-HYDROXYPROPYL- β -CYCLODEXTRIN

ABSTRACT

Metribuzin is a widely used herbicide in agriculture; however, its high solubility and mobility in soil limit agronomic efficiency and increase environmental risks. Nanoencapsulation with 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HP β CD) is a promising strategy to enhance the stability, solubility, and controlled release of bioactive compounds. This study aimed to synthesize and characterize the inclusion complex of metribuzin with HP β CD (MZ-HP β CD). The MZ-HP β CD was obtained by maceration, using a 1:1 molar ratio (metribuzin:HP β CD), followed by vacuum drying. Characterization included scanning electron microscopy (SEM) for morphological analysis, Raman spectroscopy for identification of molecular interactions, and quantification by high-performance liquid chromatography (HPLC) to determine complexation efficiency, metribuzin content, and aqueous stability. Complexation efficiency ranged from 92.6% to 101.8%, with metribuzin content in the complex between 11.2% and 12.3% (w/w), close to the theoretical value. SEM analysis revealed structural changes in HP β CD after encapsulation. The Raman spectrum of the complex showed shifts and intensity changes in metribuzin bands, particularly the peak around 668 cm^{-1} , attributed to the triazinone ring, indicating the formation of the inclusion complex. Stability studies via HPLC demonstrated maintenance of concentrations in aqueous solution for up to 192 h, with coefficients of variation between 0.89% and 5.71% and no significant effect of time ($p = 0.098$). The results confirm the efficiency of the synthesis method and the potential of the MZ-HP β CD complex for use in agricultural pesticide formulations.

Keywords: nanoencapsulation, stability, spectroscopy, agricultural formulation, supramolecular interaction.

3.1. INTRODUÇÃO

O metribuzin é um herbicida triazinico amplamente utilizado no controle de plantas daninhas em pré- e pós-emergência em diversas culturas (Albero et al., 2022). Embora eficaz, sua alta solubilidade em água e mobilidade no solo levantam preocupações ambientais, que podem levar à contaminação de águas subterrâneas (Takeshita et al., 2022). A exposição humana ocorre por inalação e ingestão, especialmente em ambientes agrícolas e causam efeitos agudos e crônicos à saúde (Samir et al., 2020). Para mitigar esses problemas, a nanoencapsulação do metribuzin em nanopartículas poliméricas tem se mostrado promissora para aumentar a eficiência no controle de plantas daninhas e reduzir os riscos ambientais (Takeshita et al., 2022).

As ciclodextrinas, em especial a hidroxipropil- β -ciclodextrina (HP β CD), têm se destacado como agentes promissores para a nanoencapsulação de compostos hidrofóbicos, como pesticidas. A HP β CD forma complexos de inclusão com diversos herbicidas e fungicidas (Garrido et al., 2017; Gao et al., 2018), que melhoram a solubilidade, aumentam a estabilidade térmica e preservam a bioatividade dos compostos encapsulados (Gao et al., 2018). Além disso, a complexação com ciclodextrinas tem se mostrado eficaz em aumentar a fotoestabilidade de pesticidas em soluções aquosas, além de prolongar sua ação no ambiente (Fernandes et al., 2014). A versatilidade das ciclodextrinas na formação de complexos de inclusão torna essas moléculas valiosas em diversas áreas, desde formulações agroquímicas até aplicações farmacêuticas potenciais (Garrido et al., 2017). A nanoencapsulação de pesticidas com ciclodextrinas e seus derivados é objeto de estudos para melhorar a estabilidade, a solubilidade e a biodisponibilidade, ao mesmo tempo em que reduzem o impacto ambiental (Liu et al., 2022).

O metribuzin já foi encapsulado em polímeros biodegradáveis como os polihidroxialcanoatos que apresentaram resultados promissores quanto à liberação controlada e à atividade herbicida (Vijayamma et al., 2022). A hidroxipropil- β -ciclodextrina (HP β CD) também tem sido empregada com sucesso para aumentar a solubilidade e a eficácia de fungicidas por meio da formação de nanofibras (Gao et al., 2020). Embora esses estudos evidenciem o potencial de diferentes métodos de encapsulação de pesticidas, como as ciclodextrinas, há uma escassez de pesquisas focadas especificamente na encapsulação do metribuzin com HP β CD, o que indica a necessidade de investigações adicionais nessa área.

Diante disso, o objetivo deste estudo foi sintetizar e caracterizar o complexo de inclusão de metribuzin com HP β CD, por meio da sua morfologia, interações moleculares, eficiência de complexação e estabilidade em meio aquoso. Este estudo pode contribuir para a agricultura ao viabilizar formulações de herbicidas mais seguras e eficientes, reduzindo riscos ambientais e otimizando o manejo de plantas daninhas.

3.2. MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1. Síntese do complexo de inclusão MZ-HP β CD por maceração (*kneading*)

A síntese do complexo de inclusão de metribuzin e ciclodextrina (MZ-HP β CD) foi realizada por maceração (Santos et al., 2015). O metribuzin e a HP β CD foram adicionados nas razões molares de 1:1 (MZ-HP β CD), utilizando 1,29 g da formulação comercial de metribuzin (Sencor[®] 480 g i.a. L⁻¹, Bayer CropScience LP, Kansas City, MO, USA) e 4,00 g de HP β CD (2-hidroxipropil-beta-ciclodextrina, Oakwood Chemical, Estill, SC, USA), em triplicata (Figura 3.1-A). As amostras foram manualmente misturadas sob pressão por 10 min com almofariz e pistilo. Em seguida, foi adicionado 2 mL de álcool etílico 95% (C₂H₅OH, 95%, Didática, SP, Brasil) para formar uma pasta homogênea (Figura 3.1-B), e logo após a mistura foi macerada por 40 min até evaporação completa do álcool e secagem da amostra (Figura 3.1-C). O MZ-HP β CD produzido foi acondicionado em frascos âmbar abertos (Figura 3.1-D) e mantidos a 5 °C em dessecador sob vácuo por 72 h (Figura 3.1-E). Posteriormente, os frascos com MZ-HP β CD foram vedados e armazenados à -20 °C.



Figura 3.1. Síntese do complexo de inclusão do metribuzin e 2-hidroxipropil-beta-ciclodextrina (MZ-HP β CD) por maceração. A) Pesagem em razão molar 1:1 (MZ:HP β CD), B) mistura manual por 10 min e adição de álcool etílico 95%, C) mistura até evaporação do álcool e obtenção de um pó homogêneo, D) armazenamento em frasco âmbar, E) dessecação sob vácuo.

A concentração máxima teórica de metribuzin no complexo de inclusão foi estimada por meio das massas de reagentes utilizados no preparo (4,00 g de HP β CD e 1,29 g da formulação comercial Sencor[®] 480 SC com 48% de metribuzin). Assim, a massa total do material utilizado foi de 5,29 g com aproximadamente 619 mg de metribuzin puro, proveniente da fração ativa presente no Sencor[®]. Dessa forma, a fração máxima de metribuzin no complexo foi estimada em ~11,7%.

3.2.2. Caracterização dos complexos de inclusão MZ-HP β CD

3.2.2.1. Microscopia eletrônica de varredura

A MEV foi realizada com objetivo de avaliar a forma, tamanho e aspectos de disposição espacial e superficial das amostras MZ-HP β CD e HP β CD. As imagens foram obtidas por meio de um equipamento TESCAN MIRA (modelo S6123, TESCAN, Brno–Kohoutovice, República Checa), com fonte emissora tipo Schottky e tensão de aceleração de 10 kV, nas dependências do laboratório DPF LABMINAS (Departamento de Física, Universidade Federal de Viçosa, MG, Viçosa). As amostras foram previamente fixadas em suportes metálicos e recobertas com uma fina camada de ouro, a fim de conferir condutividade elétrica adequada à superfície. A leitura foi

realizada em modo de campo amplo com detector de elétrons secundários (SE) e distância de trabalho (WD) de aproximadamente 7,8 mm. Os parâmetros de aquisição, como tempo de varredura, ganho do detector e tamanho do pixel, foram ajustados automaticamente pelo *software* TESCAN Essence (versão 1.2.1.1), para gerar imagens com alta resolução e contraste adequado para a análise morfológica.

3.2.2.2. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos para caracterizar as interações moleculares e a estrutura vibracional dos compostos, o que permite identificar grupos funcionais, alterações estruturais e interações entre o herbicida e a ciclodextrina. A aquisição dos espectros Raman foi realizada em um espectrômetro InVia (InVia, Renishaw, Inglaterra), com laser de comprimento de onda de 785 nm, objetiva de 50× (NA 0,75) e potência ajustada em 5% para evitar danos à amostra. Cada leitura envolveu 10 s de exposição e 30 acumulações para melhorar a relação sinal-ruído, na faixa de 600 a 1800 cm^{-1} . As amostras (Metribuzin P.A., comercial, MZ-HP β CD e HP β CD) foram dispostas em porta-amostras adequado, sem pré-tratamento especial além homogeneização.

A amostra do produto comercial, por tratar-se de um material líquido, foi analisada dentro de um *vial* de vidro. Esse procedimento gerou um efeito de fluorescência no espectro que foi corrigido com base no espectro do *vial* sem o herbicida. Além disso, a correção da linha de base e o processamento dos espectros Raman foram realizados por meio do *software* R (versão 4.3.3) e os pacotes *baseline*, *tidyr*, *dplyr* e *ggplot2*. Para remover interferências da linha de base, aplicou-se o método *Asymmetric Least Squares* (ALS) disponível no pacote *baseline*, com os parâmetros de suavização $\lambda = 5$ e penalização $p = 0.01$. A linha de base foi ajustada e subtraída dos espectros originais, o que resultou nos espectros corrigidos.

3.2.2.3. Eficiência de complexação e teor de metribuzin no MZ-HP β CD

A eficiência de complexação e teor de metribuzin no complexo de inclusão (MZ-HP β CD) foi quantificada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Assim, foram preparadas soluções estoque em triplicata com 130 mg do complexo de inclusão diluídos em 50 mL de água ultrapura. A concentração máxima teórica de metribuzin na solução estoque foi estimada em 304,4 mg L^{-1} , de acordo com a composição inicial do complexo de inclusão. A partir da solução estoque, foram preparadas soluções padrão por diluições sucessivas, nas concentrações teóricas de

15, 30, 75, 150 e 300 mg L⁻¹. As amostras foram filtradas em filtro de membrana PTFE (0,45 µm), armazenadas em frascos tipo *vial* de 1,5 mL e posteriormente analisadas por CLAE.

A quantificação foi realizada em cromatógrafo da marca Shimadzu (Kyoto, Japão) equipado com desgaseificador DGU-20A5, autoinjeter SIL-10AF, bomba LC-20AT, forno de coluna CTO-10ASvp, central de controle CBM-20A e detector UV-Vis SPD-20A, todos da Shimadzu (Kyoto, Japão). O método utilizou fase móvel composta por acetonitrila e solução de ácido fosfórico (0,01% v/v) na proporção 45:55, tempo de eluição de 7 min, temperatura da coluna ajustada para 30°C, comprimento de onda de 293 nm, coluna Shim-pack VP-ODS (partícula 5 µm, diâmetro interno 4,6 mm e comprimento de 150 mm, Shimadzu, Kyoto, Japão) e volume de injeção de 50 µL.

As áreas dos picos cromatográficos obtidas para cada concentração das amostras de MZ-HPβCD foram ajustadas por meio dos parâmetros de uma curva de calibração previamente construída com soluções do padrão analítico de metribuzin ($y = 110118x + 101039$). A curva de calibração, ajustada por regressão linear, permitiu calcular as concentrações observadas de metribuzin em cada solução de MZ-HPβCD, a partir das áreas médias obtidas experimentalmente.

Os resultados foram organizados em uma tabela com a concentração teórica, a concentração observada (expressa como média ± desvio padrão das replicatas), a eficiência de complexação e o teor de metribuzin no MZ-HPβCD. A eficiência de complexação (EC) foi calculada pela razão entre a concentração observada e a concentração teórica, expressa em percentual, conforme a Equação 3.1:

$$EC (\%) = \frac{\text{Concentração observada}}{\text{Concentração teórica}} * 100 \quad (\text{Eq.3.1})$$

A porcentagem de metribuzin no complexo (CM) foi determinada pela razão entre a massa de metribuzin quantificada e a massa total de complexo utilizada na preparação de cada solução, de acordo com a Equação 3.2:

$$CM (\% \text{ m/m}) = \frac{\text{Massa de metribuzin quantificada (mg)}}{\text{Massa de MZ-HP}\beta\text{CD utilizada (mg)}} * 100 \quad (\text{Eq.3.2})$$

3.2.2.4. Estabilidade do complexo de inclusão MZ-HPβCD em meio aquoso

A estabilidade do complexo de inclusão MZ-HPβCD em meio aquoso foi avaliada por CLAE. Soluções estoque foram preparadas em triplicata com 130 mg do complexo diluídos em 50 mL de água ultrapura. A partir dessas soluções, foram

realizadas diluições sucessivas para obtenção de oito doses, conforme descrito no item 3.2.2.3.

As amostras foram armazenadas em tubos *falcon* de 50 mL e analisadas nos tempos de 0, 24, 48, 96 e 192 horas após o preparo. A quantificação foi realizada por CLAE, com base em curva de calibração previamente estabelecida ($y = 110118x + 101039$) nas mesmas condições cromatográficas descritas no item 3.2.2.3.

Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) em esquema fatorial duplo (dose $\times$ tempo), a fim de verificar o efeito do tempo sobre a estabilidade do complexo. As análises estatísticas foram realizadas no *software* R (versão 4.3.3) com o pacote *ExpDes.pt* e o teste F ao nível de 5% de significância.

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1. Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura evidenciou alterações morfológicas entre a HP β CD e o complexo de inclusão MZ-HP β CD (Figura 3.2). Na escala de 500 μ m, a HP β CD apresentou morfologia predominantemente esférica, com distribuição uniforme e baixa tendência à aglomeração (Figura 3.2-A), características típicas de ciclodextrinas livres (Pinho et al., 2014). Em contraste, o complexo MZ-HP β CD exibiu agrupamento mais denso, com formação de blocos ou aglomerados de morfologia heterogênea, com estruturas lamelares e superfícies com texturas complexas (Figura 3.2-B), o que sugere que a presença do herbicida e o processo de maceração influenciaram a organização das partículas.

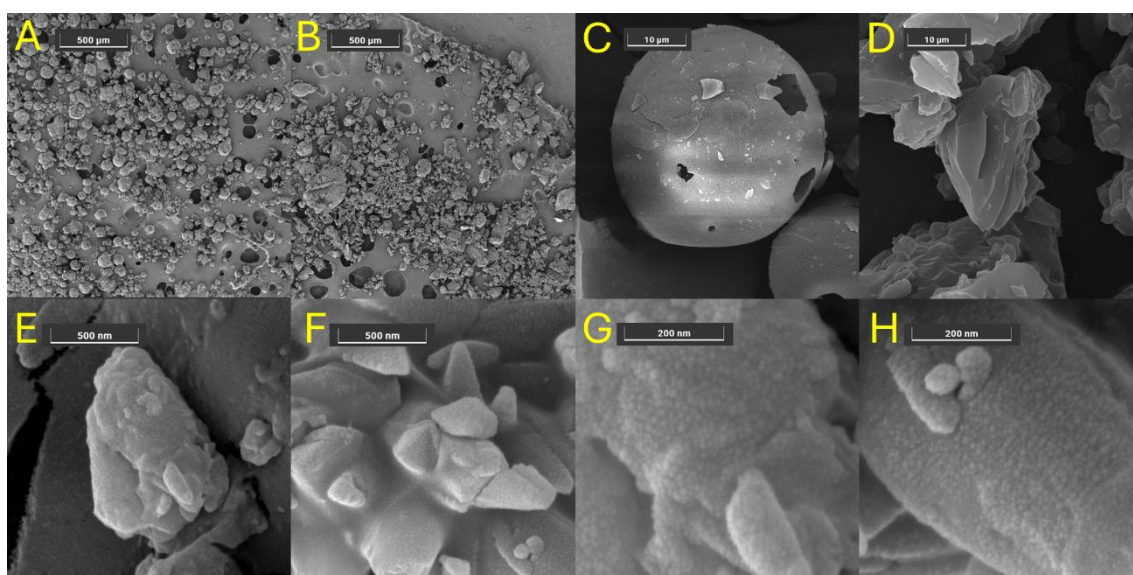


Figura 3.2. Análise morfológica da HP β CD (A, C, E e G) e do complexo de inclusão MZ-HP β CD (B, D, F e H) por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em diferentes

escalas de ampliação (500 μm - A e B; 10 μm - C e D; 500 nm – E e F; 200 nm – G e H).

Diferenças adicionais na morfologia das partículas foram observadas na escala de 10 μm . A HP β CD manteve formas esféricas ou arredondadas, com cavidades superficiais atribuídas ao processo de secagem (Figura 3.2-C). Por outro lado, o MZ-HP β CD apresentou estruturas irregulares, com aspectos lamelares ou cristalinos que indicam possível interação físico-química entre o metribuzin e a ciclodextrina durante o processo de complexação (Figura 3.2-D).

A escala de 500 nm permitiu observar diferenças na organização superficial das partículas. A HP β CD exibiu contornos bem definidos e superfície relativamente lisa (Figura 3.2-E), enquanto o MZ-HP β CD apresentou estruturas sobrepostas em forma de placas e com texturas mais complexas (Figura 3.2-F). Essa morfologia reforça a hipótese de adsorção heterogênea do herbicida à superfície da ciclodextrina, com consequente impacto na morfologia final do sistema (Liu et al., 2022).

Nas imagens de maior ampliação (200 nm), partículas nanométricas distribuídas de forma uniforme foram visualizadas em ambas as amostras (Figuras 3.2-G e H). Parte dessas estruturas corresponde ao revestimento de ouro (*sputtering*) necessário para condutividade elétrica da amostra, porém, no complexo encapsulado, pequenos aglomerados adicionais foram observados, o que sugere a presença de material adsorvido além do recobrimento metálico (Figura 3.2-H).

As alterações morfológicas observadas indicam que a inclusão do herbicida promoveu reorganização físico-química entre as moléculas de HP β CD e resultaram em estruturas mais agregadas ou irregulares, como também relatado em sistemas encapsulados com óleos essenciais e pesticidas (Capelezzo et al., 2018; Devrnja et al., 2024). Essas modificações estruturais podem impactar propriedades como solubilidade, estabilidade térmica e perfil de liberação controlada do composto ativo. A complexação com ciclodextrinas é reconhecida por favorecer a solubilização de compostos hidrofóbicos e aumentar sua biodisponibilidade, além de oferecer proteção contra a degradação ambiental (Poulson et al., 2021; Mejías et al., 2023). Dessa forma, os dados morfológicos obtidos corroboram a eficácia do processo de encapsulação e reforçam que a presença do metribuzin altera substancialmente a organização estrutural da HP β CD. Tais alterações são relevantes para o desempenho

funcional do sistema, especialmente em aplicações agrícolas voltadas à liberação controlada e à dinâmica de sorção e dessorção em ambientes de solo.

3.3.2. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman permitiu identificar bandas vibracionais características do metribuzin em diferentes formulações (padrão analítico, produto comercial e nanoencapsulado MZ-HP β CD), bem como da matriz encapsulante HP β CD (hidroxipropil- β -ciclodextrina). A Figura 3.3 exibe os espectros obtidos na faixa de 600 a 1800 cm^{-1} . O padrão analítico apresentou espectro limpo, com bandas bem definidas, enquanto a formulação comercial manteve a assinatura espectral do composto. Porém com intensidades alteradas e bandas adicionais atribuídas a excipientes (como 714, 910, 1030, 1313 e 1359 cm^{-1}), que explicam o alargamento ou deslocamento de certas bandas. Já o complexo MZ-HP β CD exibiu a assinatura principal do metribuzin com variações de posição e intensidade, que sugerem formação do complexo de inclusão (Lamcharfi et al., 1995; Inoue et al., 2021).

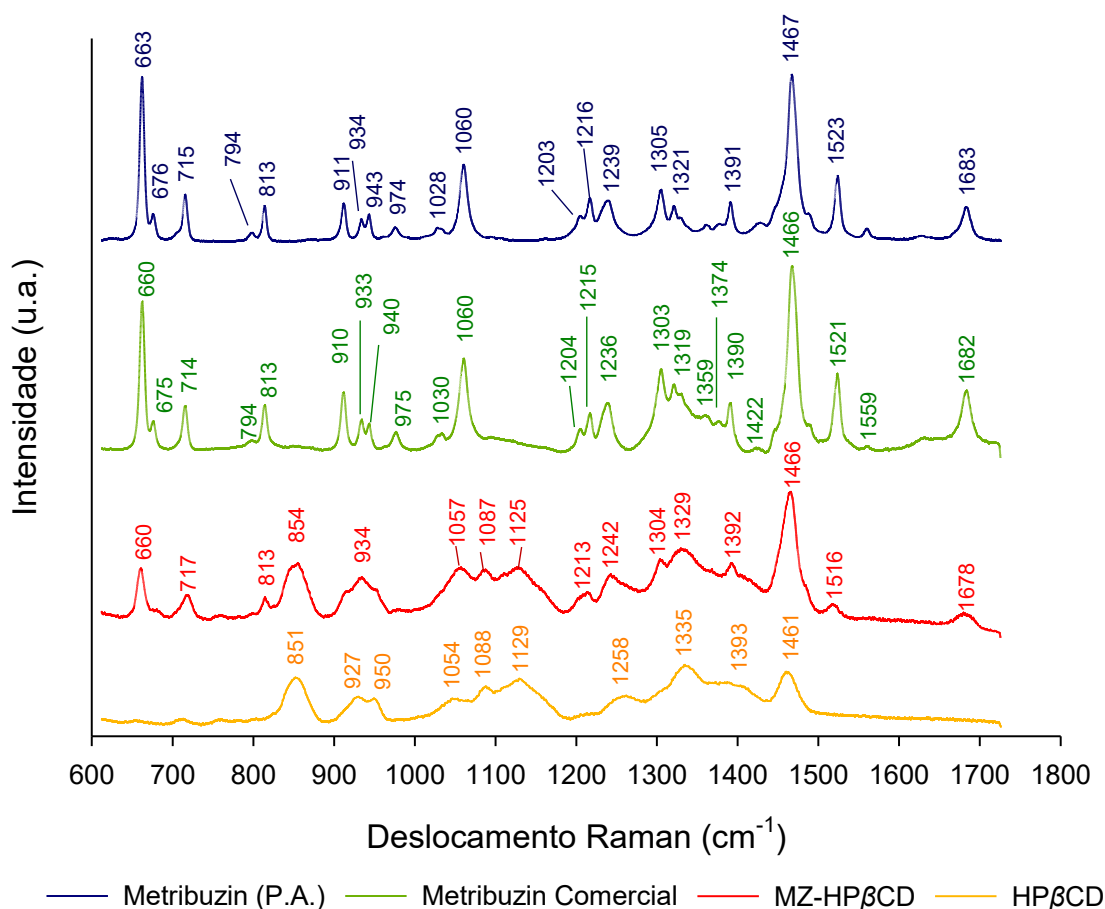


Figura 3.3. Espectros Raman das amostras de metribuzin (padrão analítico, produto comercial e nanoencapsulado MZ-HP β CD) e da ciclodextrina HP β CD, na faixa de 600 a 1800 cm^{-1} .

Na região de 600–800 cm^{-1} foram observadas bandas atribuídas a deformações fora do plano de anéis aromáticos e triazínicos. Picos em torno de 660–680 cm^{-1} , presentes em todas as amostras com metribuzin, estão relacionados ao esqueleto triazínico e às ligações S–C e N–C do herbicida. No complexo encapsulado, essas bandas sofreram deslocamentos e mudanças, indicando modificações no ambiente químico da molécula, compatíveis com interações de inclusão e confinamento dentro da cavidade da ciclodextrina (Rossi et al., 2007; Arrais e Savarino, 2009).

A faixa de 800–1200 cm^{-1} incluiu vibrações C–H fora do plano, deformações de grupos metil e estiramentos de ligações C–N e C–O. Bandas intensas observadas nas amostras com metribuzin, como ~813, 934, 975 e 1050–1080 cm^{-1} , podem ser atribuídas à sua estrutura heterocíclica. A HP β CD também apresentou bandas nessa faixa, especialmente associadas a vibrações do anel glicopiranosídico, o que resultou em regiões de sobreposição espectral no espectro do complexo encapsulado (Figura 3.3). Essas sobreposições foram acompanhadas por mudanças na intensidade relativa de bandas típicas do metribuzin que reforçam a evidência de complexação (Heise et al., 2010; Singh e Sardana, 2024).

Entre 1200 e 1500 cm^{-1} , ocorreram estiramentos de anéis aromáticos e heterocíclicos (C=C, C–N), além de deformações de CH_2 e CH_3 . Bandas em ~1210–1240, 1300–1400 e 1450–1470 cm^{-1} foram atribuídas ao anel triazínico e às vibrações de C–O–C da ciclodextrina, que também sofreram alterações no complexo encapsulado. Por outro lado, a região de 1500–1700 cm^{-1} apresentou vibrações C=C, N–H e possíveis carbonilas conjugadas. Picos em torno de 1520–1550 cm^{-1} , presentes no metribuzin, e deslocamentos próximos a ~1680 cm^{-1} no complexo sugerem formação de ligações do tipo hidrogênio e reorganizações supramoleculares, que indicam confinamento na cavidade da HP β CD (Yao et al., 2014).

Essas observações são compatíveis com deslocamentos típicos de ~5–15 cm^{-1} em sistemas de inclusão e refletem a formação bem-sucedida do complexo, com possíveis implicações na estabilidade e no comportamento ambiental do herbicida. As alterações observadas — tanto nos deslocamentos quanto na intensidade relativa das bandas — corroboram a ocorrência de interações específicas e a encapsulação do metribuzin pela HP β CD.

3.3.3. Eficiência de complexação e concentração de metribuzin

As concentrações observadas de metribuzin nas soluções do complexo de inclusão (MZ-HP β CD), quantificadas por CLAE, apresentaram elevada concordância com os valores teóricos estimados a partir da composição inicial do complexo (Tabela 3.1). Os valores de eficiência de complexação (EC) variaram de 92,6% a 101,8% e indicam que a maior parte do herbicida previsto foi efetivamente encapsulada e quantificada após o preparo das amostras.

Tabela 3.1. Concentração esperada (CE) e observada (CO), eficiência de complexação (EC) e teor de metribuzin (TM) no complexo de inclusão MZ-HP β CD.

CE	CO (mg L ⁻¹)	EC (%)	TM (% m/m)
15,22	14,10 $\pm$ 0,01	92,64 $\pm$ 0,05	11,20 $\pm$ 0,01
30,44	30,54 $\pm$ 0,06	100,32 $\pm$ 0,19	12,12 $\pm$ 0,02
76,1	77,45 $\pm$ 0,14	101,77 $\pm$ 0,18	12,28 $\pm$ 0,02
152,2	141,54 $\pm$ 0,32	92,99 $\pm$ 0,20	11,23 $\pm$ 0,02
304,4	290,14 $\pm$ 0,81	95,31 $\pm$ 0,25	11,50 $\pm$ 0,03

Média e desvio padrão ($n = 3$)

Além disso, o teor de metribuzin no complexo de inclusão variou de 11,2 a 12,3% (m/m), próximos ao valor teórico previsto de 11,7% (m/m), o que reforça a eficiência do processo de encapsulamento. Essas variações mínimas entre as diferentes concentrações indicam boa homogeneidade do produto obtido e ausência de perdas significativas durante o preparo.

A HP β CD forma complexos de inclusão estáveis com compostos hidrofóbicos, como o anel triazinônico do metribuzin, que aumenta sua solubilidade e estabilidade. A cavidade cíclica da HP β CD favorece a inserção de regiões apolares da molécula hóspede, com possível estabilização adicional por ligações de hidrogênio periféricas (Zhang et al., 2022). Estudos de modelagem molecular indicam que a orientação da molécula encapsulada depende da distribuição de grupos funcionais, onde pode ocorrer inclusão parcial ou completa, geralmente pela extremidade mais hidrofóbica (Kerdpol et al., 2019; Ai et al., 2024).

A formação dos complexos é termodinamicamente espontânea ($\Delta G^\circ < 0$), e impulsionada principalmente por forças de van der Waals e pela liberação de moléculas de água da cavidade (D'Aria et al., 2022; Oo et al., 2022). Nesse contexto,

mesmo com a escassez de estudos que avaliam diretamente o metribuzin, os resultados sugerem que a encapsulação ocorre por inserção parcial do anel triazinônico na cavidade da HP β CD.

A elevada eficiência de complexação (92,6–101,8%) obtida neste estudo confirma a eficácia do método supera ou se equipara a resultados com outros pesticidas e óleos essenciais, cujas ECs geralmente variam entre 57 e 92,8% (Taban et al., 2020; Babaei et al., 2022;). Estudos recentes com herbicidas encapsulados em ciclodextrinas reforçam estes resultados e indicam melhorias na solubilidade, estabilidade e redução da volatilização (Liu et al., 2022; Jayasoorya e Kumar, 2024).

A pequena diferença entre a concentração teórica e a observada evidencia não apenas a eficiência do processo de maceração e secagem, mas também a precisão do método analítico por CLAE. Essa proximidade é compatível com resultados de encapsulamentos baseados em biopolímeros, que demonstram comportamento semelhante de liberação sustentada (Volova et al., 2020a, 2020b).

Em conjunto, os resultados confirmam que o procedimento adotado foi eficiente e reprodutível, além de resultar em complexos estáveis com alta fidelidade à composição teórica e potencial aplicabilidade em sistemas de liberação controlada.

3.3.4. Estabilidade do complexo de inclusão em meio aquoso

A Tabela 3.2 apresenta as concentrações observadas do complexo de inclusão MZ-HP β CD ao longo de cinco tempos distintos, em diferentes doses aplicadas. Os valores permaneceram constantes, sem variações expressivas ao longo do período avaliado.

Tabela 3.2. Concentração de metribuzin MZ-HP β CD ao longo do tempo (0, 24, 48, 96 e 192 h) em diferentes doses (0,34; 1,32; 4,06; 14,27; 30,85; 80,41; 143,34; 295,19 mg L⁻¹) analisados por cromatografia líquida de alta eficiência.

Dose (mg L ⁻¹)	Concentração do herbicida (mg L ⁻¹) ao longo do tempo ^{ns}					
	0 h	24 h	48 h	96 h	192 h	CV (%)
0,34	0,37	0,34	0,34	0,33	0,31	5,71
1,32	1,44	1,30	1,31	1,29	1,30	4,66
4,06	3,98	4,06	4,14	4,10	4,06	1,50
14,27	14,10	14,37	14,44	14,31	14,14	1,03
30,85	30,54	31,04	31,24	30,96	30,51	1,04
80,41	77,45	78,97	80,15	81,07	84,43	3,26
143,34	141,54	143,84	144,43	144,38	142,51	0,89

295,19	290,14	294,46	294,57	300,69	296,12	1,28
--------	--------	--------	--------	--------	--------	------

ns = não houve efeito significativo do tempo sobre a concentração observada ($p = 0,098$).

A análise de variância indicou ausência de efeito do tempo sobre a concentração do herbicida em solução ($p = 0,098$). Os coeficientes de variação, entre 0,89% e 5,71%, evidenciaram alta homogeneidade e estabilidade da formulação em meio aquoso por até 192 horas, para todas as concentrações testadas. Esse comportamento sugere que, após o preparo, o complexo encapsulado atinge rapidamente o equilíbrio entre as frações livre e complexada de metribuzin. No entanto, a técnica utilizada (CLAE) não permite distinguir entre as duas formas, desde que ambas estejam solubilizadas, o que limita a interpretação sobre a ocorrência de liberação controlada.

Os resultados estão de acordo com estudos recentes que destacam a capacidade da HP β CD em formar complexos estáveis e solúveis com compostos bioativos e mantém concentrações constantes em solução aquosa ao longo do tempo (Occhiuzzi et al., 2020). Essa estabilidade é desejável em formulações agrícolas, pois contribui para evitar a degradação ou precipitação do ingrediente ativo. A manutenção das concentrações ao longo do tempo reforça a ausência de degradação ou precipitação, o que é desejável em formulações que requerem disponibilidade prolongada da substância ativa (Jitapunkul et al., 2021).

Os dados evidenciam a estabilidade do complexo MZ-HP β CD em solução aquosa por até 192 horas, com concentrações constantes e sem efeito significativo do tempo, reforçando o potencial da encapsulação com HP β CD na manutenção da disponibilidade do metribuzin em formulações líquidas.

3.4. CONCLUSÃO

A encapsulação do metribuzin em HP β CD por maceração resultou em complexos com eficiência de complexação entre 92,6% e 101,8% e teor de metribuzin que variou de 11,2 a 12,3% (m/m), próximos ao valor teórico estimado de 11,7%. As análises morfológicas por MEV evidenciaram reorganização estrutural da HP β CD na presença do herbicida, e os espectros Raman indicaram interações moleculares compatíveis com a formação do complexo de inclusão. A estabilidade do sistema em solução aquosa foi confirmada por concentrações constantes por até 192 h, com coeficientes de variação entre 0,89% e 5,71% e ausência de efeito significativo do

tempo ($p = 0,098$). Esses resultados demonstram a eficácia do método de encapsulamento e o potencial do complexo MZ-HP β CD para aplicação em formulações de herbicidas agrícolas com maior estabilidade e controle de liberação, o que viabiliza estudos comportamentais sobre sorção-dessorção, lixiviação, persistência, degradação e eficácia de controle.

3.5. REFERÊNCIAS

- Al, F. *et al.* Deciphering the multi-state binding and dissociation of fenofibrate with β -cyclodextrin and its derivatives: Insights from phase solubility analysis and molecular modeling. **Journal of Molecular Liquids**, v. 415, p. 126374, 2024.
- ALBERO, B. *et al.* Rapid Determination of Metribuzin and Three Major Transformation Products in Soil and Plant by Gas Chromatography–Tandem Mass Spectrometry. **Separations**, v. 9, n. 12, p. 386. 2022.
- ARRAIS, A; SAVARINO, P. Raman spectroscopy is a convenient technique for the efficient evaluation of cyclodextrin inclusion molecular complexes of azo-dye colorants and largely polarisable guest molecules. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, v. 64, n. 1–2, p. 73–81, 2009.
- BABAEI, S. *et al.* Preparation and characterization of chloridazon-loaded alginate/chitosan nanocapsules. **Cellular and Molecular Biology**, v. 68, n. 3, p. 34–42, 2022.
- CAPELEZZO, A. P. *et al.* β -Cyclodextrins as Encapsulating Agents of Essential Oils. *In: Cyclodextrin - A Versatile Ingredient*. [S.l.]: InTech, 2018.
- D'ARIA, F; PAGANO, B; GIANCOLA, C. Thermodynamic properties of hydroxypropyl- β -cyclodextrin/guest interaction: a survey of recent studies. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 147, n. 8, p. 4889–4897, 2022.
- DEVNRJA, N. *et al.* Encapsulation of Fennel and Basil Essential Oils in β -Cyclodextrin for Novel Biopesticide Formulation. **Biomolecules**, v. 14, n. 3, p. 353, 2024.
- FERNANDES, C. *et al.* Influence of Hydroxypropyl- β -Cyclodextrin on the Photostability of Fungicide Pyrimethanil. **International Journal of Photoenergy**, v. 2014, p. 1–8, 2014.
- GAO, S. *et al.* Enhanced physicochemical properties and herbicidal activity of an environment-friendly clathrate formed by β -cyclodextrin and herbicide cyanazine. **Journal of Molecular Liquids**, v. 305, p. 112858, 2020.
- GAO, S. *et al.* Functional Supramolecular of Inclusion Complex of Herbicide Fluroxypyr with HP β CD. **Polymers**, v. 10, n. 12, p. 1294, 2018.
- GARRIDO, E. M. *et al.* Molecular Encapsulation of Herbicide Terbutylazine in Native and Modified β -Cyclodextrin. **Journal of Chemistry**, v. 2017, p. 1–9, 2017.
- HEISE, H. M. *et al.* Infrared spectroscopy and Raman spectroscopy of cyclodextrin derivatives and their ferrocene inclusion complexes. **Vibrational Spectroscopy**, v. 53, n. 1, p. 19–23, 2010.

- INOUE, M. *et al.* Solid-State Analysis of Alpha-Cyclodextrin Inclusion Complexes Using Low-Frequency Raman Spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 93, n. 2, p. 704–708, 2021.
- JAYASOORYA, R; KUMAR, P. Utilization of biodegradable carrier-based nano herbicide formulations for sustainable weed management in agriculture. **Frontiers in Agronomy**, v. 6, 2024.
- JITAPUNKUL, K; TOOCHINDA, P; LAWTRAKUL, L. Molecular Dynamic Simulation Analysis on the Inclusion Complexation of Plumbagin with β -Cyclodextrin Derivatives in Aqueous Solution. **Molecules**, v. 26, n. 22, p. 6784, 2021.
- KERDPOL, K. *et al.* Cavity Closure of 2-Hydroxypropyl- β -Cyclodextrin: Replica Exchange Molecular Dynamics Simulations. **Polymers**, v. 11, n. 1, p. 145, 2019.
- LAMCHARFI, E. *et al.* Investigation of cyclodextrin inclusion compounds using FT-IR and Raman spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 51, n. 11, p. 1861–1870, 1995.
- LIU, Z. *et al.* Recent progress in encapsulation and controlled release of pesticides based on cyclodextrin derivative carriers. **Advanced Agrochem**, v. 1, n. 2, p. 89–99, 2022.
- MEJÍAS, F. J. R. *et al.* On the formulation of disulfide herbicides based on aminophenoxazinones: polymeric nanoparticle formulation and cyclodextrin complexation to combat crop yield losses. **Pest Management Science**, v. 79, n. 4, p. 1547–1556, 2023.
- OCCHIUZZI, M. A. *et al.* Cyclodextrins in topical gel formulation as photoprotective system for Nabumetone. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 777, n. 1, p. 012005, 2020.
- OO, A. *et al.* Molecular encapsulation of emodin with various β -cyclodextrin derivatives: A computational study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 347, p. 118002, 2022.
- PINHO, E. *et al.* Cyclodextrins as encapsulation agents for plant bioactive compounds. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, p. 121–135, 2014.
- POULSON, B. G. *et al.* Cyclodextrins: Structural, Chemical, and Physical Properties, and Applications. **Polysaccharides**, v. 3, n. 1, p. 1–31, 2021.

- ROSSI, B. *et al.* Vibrational dynamics of inclusion complexes by Raman scattering: an experimental and numerical study. **Philosophical Magazine**, v. 87, n. 3–5, p. 559–567, 2007.
- SAMIR, D; SELMA, R. M. O; ASMA, S. The Effect of Herbicide Metribuzin on Environment and Human: A Systematic Review. **Pharmaceutical and Biosciences Journal**, p. 10–15, 2020.
- SANTOS, E. H. *et al.* Characterization of carvacrol beta-cyclodextrin inclusion complexes as delivery systems for antibacterial and antioxidant applications. **LWT - Food Science and Technology**, v. 60, n. 1, p. 583–592, 2015.
- SINGH, G. P; SARDANA, N. Vibrational Modes of Metribuzin: A Theoretical and Experimental Comparison. **ChemistrySelect**, v. 9, n. 33, 2024.
- TABAN, A; SAHARKHIZ, M. J; KHORRAM, M. Formulation and assessment of nano-encapsulated bioherbicides based on biopolymers and essential oil. **Industrial Crops and Products**, v. 149, p. 112348, 2020.
- TAKESHITA, V. *et al.* Development of a Preemergent Nanoherbicide: From Efficiency Evaluation to the Assessment of Environmental Fate and Risks to Soil Microorganisms. **ACS Nanoscience Au**, v. 2, n. 4, p. 307–323, 2022.
- VIJAYAMMA, R. *et al.* A study of the properties and efficacy of microparticles based on P(3HB) and P(3HB/3HV) loaded with herbicides. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 139, n. 10, 2022.
- VOLOVA, T. *et al.* Biological effects of the free and embedded metribuzin and tribenuron-methyl herbicides on various cultivated weed species. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 55, n. 11, p. 1009–1019, 2020b.
- VOLOVA, T. *et al.* efficacy of slow-release formulations of metribuzin and tribenuron methyl herbicides for controlling weeds of various species in wheat and barley stands. **ACS Omega**, v. 5, n. 39, p. 25135–25147, 2020a.
- YAO, Q. *et al.* Inclusion complexes of cypermethrin and permethrin with monochlorotriazinyl-beta-cyclodextrin: A combined spectroscopy, TG/DSC and DFT study. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 117, p. 576–586, 2014.
- ZHANG, Z. *et al.* Investigation on detoxication effects of 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin over two halogenated aromatic DBPs 2,4,6-trichlorophenol and

2,4,6-tribromophenol binding with human serum albumin. **Food Chemistry**, v. 382, p. 132349, 2022.

4. NANOENCAPSULAÇÃO DE METRIBUZIN COM 2-HIDROXIPROPIL- β -CICLODEXTRINA: SORÇÃO-DESSORÇÃO E LIXIVIAÇÃO EM SOLOS AGRICULTÁVEIS

RESUMO

O metribuzin é altamente móvel no solo, mas a nanoencapsulação com ciclodextrinas pode aumentar sua retenção e reduzir a lixiviação e, consequentemente, os impactos ambientais. Este estudo avaliou a sorção-dessorção e lixiviação do metribuzin nanoencapsulado com 2-hidroxipropil- β -ciclodextrina (MZ-HP β CD) em dois solos: LVe (2,55 % de matéria orgânica e 48% de argila) e LVAe (0,47 % de matéria orgânica e 15,9% de argila). A sorção-dessorção foi avaliada pelo método da batelada em equilíbrio e quantificação por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), com ajuste aos modelos de Freundlich e linear para obtenção de K_f , K_{foc} , K_d , K_{oc} , porcentagens sorvida/dessorvida e índice de histerese (H). A lixiviação foi avaliada em colunas de solo com simulações de chuva de 50 e 100 mm. O herbicida foi extraído com metanol/água e quantificado por CLAE. O MZ-HP β CD teve maior sorção (8,33% no LVAe e 11,67% no LVe) em relação à formulação comercial (2,48% e 9,34%, respectivamente). No LVAe, os coeficientes de sorção ($K_f = 0,56 \text{ mg}^{(1-1/n)} \text{ L}^{1/n} \text{ kg}^{-1}$) do MZ-HP β CD foram superiores aos da formulação comercial ($K_f = 0,05 \text{ mg}^{(1-1/n)} \text{ L}^{1/n} \text{ kg}^{-1}$). Resultado semelhante foi observado no LVe, em que o MZ-HP β CD obteve $K_f = 0,80 \text{ mg}^{(1-1/n)} \text{ L}^{1/n} \text{ kg}^{-1}$, frente a $K_f = 0,47 \text{ mg}^{(1-1/n)} \text{ L}^{1/n} \text{ kg}^{-1}$ da formulação comercial. Na dessorção, o MZ-HP β CD teve quantidades dessorvidas inferiores (3,87% no LVAe e 10,62% no LVe) em relação à formulação comercial (12,67% no LVAe e 36,67% no LVe), além de H próxima de 1, o que indica maior estabilidade do complexo no solo. A lixiviação do MZ-HP β CD foi menor, especialmente no LVAe com 100 mm de chuva, com 20% do aplicado inicialmente e encontrado no lixiviado (>30 cm), frente a 40% da formulação comercial. Nas demais condições, as formulações foram semelhantes, mas o encapsulado apresentou menor índice de mobilidade relativa. Assim, o MZ-HP β CD representa uma alternativa viável para formulações mais seguras e sustentáveis, com maior retenção, menor lixiviação no solo e menor risco de contaminação de águas subterrâneas.

Palavras-chave: mobilidade no solo, destino ambiental, formulação de herbicida

NANOENCAPSULATION OF METRIBUZIN WITH 2-HYDROXYPROPYL- β -CYCLODEXTRIN: SORPTION-DESORPTION AND LEACHING IN AGRICULTURAL SOILS

ABSTRACT

Metribuzin is highly mobile in soil, but nanoencapsulation with cyclodextrins can increase its retention and reduce leaching and environmental impacts. This study evaluated the sorption–desorption and leaching behavior of metribuzin nanoencapsulated with 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin (MZ-HP β CD) in two soils: LVA (2.55% organic matter and 48% clay) and LVAe (0.47% organic matter and 15.9% clay). Sorption–desorption was assessed using the batch equilibrium method and quantified by high-performance liquid chromatography (HPLC), with adjustments to Freundlich and linear models to obtain K_f , K_{foc} , K_d , K_{oc} , sorbed/desorbed percentages, and the hysteresis index (H). Leaching was evaluated in soil columns under simulated rainfall of 50 and 100 mm. The herbicide was extracted with methanol/water and quantified by HPLC. MZ-HP β CD showed higher sorption (8.33% in LVAe and 11.67% in LVA) compared to the commercial formulation (2.48% and 9.34%, respectively). In LVAe, the sorption coefficient ($K_f = 0.56 \text{ mg}^{(1-1/n)} \text{ L}^{1/n} \text{ kg}^{-1}$) of MZ-HP β CD was higher than that of the commercial formulation ($K_f = 0.05 \text{ mg}^{(1-1/n)} \text{ L}^{1/n} \text{ kg}^{-1}$). A similar result was observed in LVA, where MZ-HP β CD presented $K_f = 0.80 \text{ mg}^{(1-1/n)} \text{ L}^{1/n} \text{ kg}^{-1}$, compared to $K_f = 0.47 \text{ mg}^{(1-1/n)} \text{ L}^{1/n} \text{ kg}^{-1}$ for the commercial product. For desorption, MZ-HP β CD exhibited lower desorbed amounts (3.87% in LVAe and 10.62% in LVA) than the commercial formulation (12.67% in LVAe and 36.67% in LVA), along with an H value close to 1, indicating greater stability of the complex in soil. MZ-HP β CD leaching was reduced, especially in LVAe under 100 mm rainfall, with only 20% of the initially applied herbicide found in the leachate (>30 cm), compared to 40% for the commercial formulation. Under other conditions, both formulations performed similarly, but the encapsulated product showed a lower relative mobility index. Therefore, MZ-HP β CD represents a viable alternative for safer and more sustainable formulations, with increased retention, reduced leaching in soil, and lower risk of groundwater contamination.

Keywords: Soil Mobility, environmental fate, Herbicide formulation

4.1. INTRODUÇÃO

O metribuzin, pertencente ao grupo das triazinas, é amplamente utilizado no manejo de plantas daninhas em culturas como batata, soja e trigo (Javaid et al., 2022; Álvarez et al., 2023). Devido à sua alta solubilidade em água e à reduzida capacidade de sorção no solo, esse herbicida apresenta maior mobilidade no perfil edáfico, o que favorece processos de lixiviação e dessorção, aumentando o risco de contaminação de águas subterrâneas (Pérez-Lucas et al., 2020; Queiroz et al., 2023). Além disso, as diferenças espaciais nas propriedades físico-químicas dos solos influenciam diretamente os coeficientes de sorção-dessorção do metribuzin, ocasionando variações locais em sua eficácia agronômica e em seu comportamento ambiental (Lima et al., 2024).

As limitações ambientais e agronômicas relacionadas ao uso do metribuzin, bem como a demanda por práticas agrícolas sustentáveis e a preocupação pública quanto à presença de resíduos de pesticidas no solo, alimentos e água têm impulsionado o desenvolvimento de formulações avançadas, como a encapsulação do ingrediente ativo em ciclodextrinas. A hidroxipropil- β -ciclodextrina (HP β CD) é um agente encapsulante que pode aprimorar a solubilidade, estabilidade e biodisponibilidade do herbicida, ao mesmo tempo em que reduz perdas ambientais (Gao et al., 2020; Liu et al., 2022). Os complexos de inclusão baseados em HP β CD demonstram aumento da eficiência biológica, maior estabilidade térmica e controle na liberação do composto, possibilitando a redução de doses aplicadas sem prejuízo à eficácia agronômica (Gao et al., 2020; Preisler et al., 2020; Mejías et al., 2023). Embora a literatura registre avanços no desenvolvimento de sistemas nanoencapsulados à base de ciclodextrinas, persistem lacunas quanto ao comportamento do metribuzin encapsulado em diferentes condições de solo, sobretudo em ambientes tropicais.

O desenvolvimento e a avaliação de formulações inovadoras, como as baseadas em HP β CD, aliados à compreensão dos processos de sorção, dessorção e lixiviação do metribuzin em diferentes tipos de solo, são fundamentais para aprimorar a eficácia agronômica do metribuzin e mitigar impactos ambientais. Diante desse cenário, o objetivo com este estudo foi avaliar a sorção-dessorção e lixiviação do metribuzin nanoencapsulado com 2-hidroxipropil- β -ciclodextrina em dois solos agrícolas.

4.2. MATERIAL E MÉTODOS

4.2.1. Amostragem e coleta de solo

Os estudos de sorção-dessorção e lixiviação foram realizados com dois solos de características físico-químicas distintas. As amostras foram coletadas na camada superficial (0-10 cm) de áreas agrícolas sem aplicação de metribuzin nos últimos 2 anos. O primeiro solo foi coletado na Unidade de Ensino, Pesquisa e Extensão em Produção de Grandes Culturas e Bioenergia (UEPE/GCBE) da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG. O segundo solo foi coletado no município de Oratórios-MG. Os solos foram classificados de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Santos et al., 2018). As amostras do solo foram secas ao ar durante 10 dias e posteriormente peneiradas através de uma malha de 2,0 mm e armazenadas à temperatura ambiente. As análises de solo, disponíveis na Tabela 4.1, procederam pelo método Mehlich 1 para P e K; extrator KCl - 1 mol L⁻¹ para Ca, Mg e Al; extrator acetato de cálcio 0,5 mol L⁻¹ - pH 7,0 para H+Al; matéria orgânica (MO) = carbono orgânico (CO) x 1,724, pelo método de Walkley-Black; e método da pipeta para granulometria (areia, silte e argila).

Tabela 4.1. Características físico-químicas de dois solos coletados nos municípios de Viçosa-MG e Oratórios-MG.

Variável	Unidade	LVe	LVAe
Ca	cmol _c dm ⁻³	2,43	1,47
Mg		1,12	0,39
Al		0	0
H+Al		3,96	0,90
SB		4,20	2,03
(t)		4,20	2,03
CTC		8,16	2,93
P	mg dm ⁻³	17,90	25,80
K		250	65
V	%	51,50	69,30
m		0	0
MO		2,55	0,47
Argila		48	15,9
Silte		17	8
Areia		35	76,10
P-rem	mg L ⁻¹	24,30	46,10
pH água		5,70	5,84
Classificação		LVe - Latossolo Vermelho eutrófico	LVAe - Latossolo Vermelho-Amarelo eutrófico

Fonte: Laboratório de Rotina de Fertilidade do Solo e Análise de Plantas da UFV, MG, Viçosa. H+Al = acidez potencial, SB = soma de bases, t = capacidade de troca catiônica efetiva, CTC = capacidade de troca catiônica potencial, V = saturação de bases, m = saturação de alumínio, MO = matéria orgânica, P-rem = fósforo remanescente.

4.2.2. Formulações de metribuzin utilizadas

As formulações de metribuzin utilizadas para realização dos estudos de sorção-dessorção e lixiviação foram o complexo de inclusão de metribuzin em ciclodextrina (MZ-HP β CD), produzido por maceração em complexos com teor de metribuzin que variou de 11,2 a 12,3% (m/m). A segunda formulação foi o metribuzin comercial Sencor 480 g i.a. L⁻¹ (Bayer CropScience LP, Kansas City, MO, USA).

4.2.3. Sorção e dessorção do metribuzin

4.2.3.1. Delineamento experimental

O delineamento foi inteiramente casualizado com 3 repetições em esquema 2x2x5. Com duas formulações de herbicida (MZ-HP β CD e Sencor[®] 480 g i.a. L⁻¹), dois tipos de solo (LVAe e LVe) e cinco concentrações de metribuzin (0,50; 1,00; 4,00; 8,00 e 12,00 mg L⁻¹).

A metodologia para o estudo de sorção e dessorção foi estabelecida de acordo com as diretrizes "106, *Adsorption – Desorption Using a Batch Equilibrium Method*" (OECD, 2000). No estudo de sorção, a partir de uma solução estoque do metribuzin (500 mg L⁻¹) de cada formulação, foram preparadas as soluções de trabalho em solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ com todas as concentrações do metribuzin.

Em tubos tipo *falcon* com capacidade de 50 mL foram adicionados 2 g de solo e 10 mL das soluções de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ com o metribuzin, em triplicata para cada tratamento. Em seguida, os tubos foram submetidos a agitação rotativa por 24 h até atingirem equilíbrio (López-Piñeiro et al., 2013) e logo após foram centrifugados (Kasvi, K14-0815P, Curitiba, Paraná, Brasil) a 1372g por 7 min. Após a centrifugação, foi coletado 7,5 mL do sobrenadante e filtrado através de um filtro de seringa (membrana PTFE, 0,45 μ m). Uma alíquota de 1,50 mL foi coletada e adicionada em *vials* para quantificação por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

O estudo de dessorção foi realizado na mesma condição da sorção. Os tubos *falcon* foram separados após a coleta da sorção e neles adicionados 7,5 mL de uma solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ e submetidos a agitação rotativa com posterior centrifugação nas mesmas condições da sorção. O sobrenadante foi coletado e

filtrado novamente. Uma alíquota de 1,50 mL foi coletada e adicionada em *vials* para quantificação por CLAE.

4.2.3.2. Validação do método e condições cromatográficas

A quantificação foi realizada em cromatógrafo da marca Shimadzu (Kyoto, Japão) equipado com desgaseificador DGU-20A5, autoinjeter SIL-10AF, bomba LC-20AT, forno de coluna CTO-10ASvp, central de controle CBM-20A e detector UV-Vis SPD-20A, todos da Shimadzu (Kyoto, Japão). O método utilizou fase móvel composta por acetonitrila e solução de ácido fosfórico (0,01% v/v) na proporção 45:55, tempo de eluição de 7 min, temperatura da coluna ajustada para 30°C, comprimento de onda de 293 nm, coluna Shim-pack VP-ODS (partícula 5 µm, diâmetro interno 4,6 mm e comprimento de 150 mm, Shimadzu, Kyoto, Japão) e volume de injeção de 50 µL.

A metodologia utilizada foi validada de acordo com os parâmetros de seletividade, linearidade, limites de detecção e quantificação, além da precisão e exatidão de acordo com as orientações propostas para métodos de validação de produtos químicos do (INMETRO, 2020).

4.2.3.3. Seletividade

A seletividade do método ESL-CLAE-UV/Vis foi validada pela comparação dos cromatogramas de extratos obtidos pelo método otimizado, da matriz isenta do herbicida com o cromatograma da matriz fortificada com o metribuzin.

4.2.3.4. Linearidade de resposta na faixa de trabalho

A linearidade de resposta da faixa de trabalho foi avaliada pela análise de regressão dos dados cromatográficos em função da concentração do herbicida em solvente orgânico na faixa de 0,05 a 14,00 mg L⁻¹. Para isto foram injetadas soluções com o padrão analítico do metribuzin nas concentrações de 0,05, 0,50, 1,00, 4,00, 8,00, 12,00 e 14,00 mg L⁻¹ em acetonitrila. Com as áreas obtidas para cada concentração foi construída a curva analítica. A qualidade da regressão foi avaliada pelo coeficiente de determinação e pela análise dos resíduos.

4.2.3.5. Limites de detecção e quantificação

Os limites de detecção (LD) representa a concentração mínima da substância de interesse que é possível ser detectada, mas não necessariamente quantificada com exatidão, determinada pela razão da estimativa do desvio-padrão da resposta analítica gerada pelo branco, pela inclinação da curva analítica (S), multiplicada por 3,3 (Equação 4.1).

$$LD = 3,3 \times s/S \quad \text{Eq. (4.1)}$$

O limite de quantificação (LQ) representa a quantidade mínima da substância de interesse possível de ser quantificada com exatidão e foi determinado por meio dos mesmos parâmetros adotados para o LD, porém a relação desvio/inclinação foi de 10:1 (Equação 4.2).

$$LQ = 10 \times s/S \quad \text{Eq. (4.2)}$$

4.2.3.6. Exatidão do método

A exatidão expressa concordância entre o valor encontrado e o valor aceito como verdadeiro ou aceito como referência. Ela foi avaliada em ensaios de recuperação (R%). As amostras de solo foram fortificadas em três níveis de concentração (0,05; 1,00 e 12,00 mg L⁻¹) em triplicatas.

4.2.3.7. Precisão do método

A precisão representa a dispersão de resultados analíticos obtidos para uma mesma amostra. Neste estudo, foi expressa pela repetitividade e pela precisão intermediária e avaliada pelo desvio padrão relativo (DPR), obtido da Equação 4.3:

$$DPR = \left(\frac{DP}{CMD} \right) \times 100 \quad \text{Eq. (4.3)}$$

Em que DP é o desvio padrão e CMD é a concentração média determinada.

A precisão intermediária do método foi avaliada por meio de análise de variância pelo teste F a 5% de probabilidade para os dados de recuperação quantificados em diferentes dias.

4.2.3.8. Parâmetros das isothermas de sorção-dessorção

Os dados de sorção e dessorção foram ajustados ao modelo das isothermas de Freundlich apresentada na Equação 4.4.

$$C_s = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad \text{Eq. (4.4)}$$

Em que a C_s é a quantidade do metribuzin sorvido no solo (mg kg⁻¹); K_f é a coeficiente de sorção de Freundlich (mg^(1-1/n) L^{1/n} kg⁻¹); C_e é a concentração do metribuzin na solução em equilíbrio (mg L⁻¹) e $1/n$ é o grau de linearidade da isoterma. Para normalizar o K_f , os dados de carbono orgânico (CO) do solo foram considerados no cálculo do K_{foc} , por meio da Equação 4.5.

$$K_{foc} = K_f \cdot 100/CO(\%) \quad \text{Eq. (4.5)}$$

O coeficiente de histerese (H) foi calculado pela Equação 4.6 por meio dos parâmetros derivados das isothermas de Freundlich para sorção e dessorção (Barriuso et al., 1994).

$$H = 1/n_{\text{dessorção}} / 1/n_{\text{sorção}} \quad \text{Eq. (4.6)}$$

Os coeficientes lineares de sorção e da dessorção (K_d , L kg⁻¹) também foram calculados por meio da Equação 4.7:

$$K_d = C_s / C_e \quad \text{Eq. (4.7)}$$

Em que C_s representa a concentração sorvida no solo e C_e a concentração em equilíbrio na solução do solo.

Os coeficientes de sorção e dessorção normalizados pelo teor de carbono orgânico (K_{oc}) foram calculado de acordo com a Equação 4.8:

$$K_{oc} = (K_d / \text{CO}\%) * 100 \quad \text{Eq. (4.8)}$$

As isotermas geradas foram plotadas no *software* Sigma Plot® (versão 15.0 para *Windows*, *Systat Software Inc.*, Point Richmond, VA, EUA) apresentados como médias e desvio padrão ($n = 4$).

4.2.4. Estudo de lixiviação

O experimento foi conduzido no Laboratório de Manejo Integrado de Plantas Daninhas da Universidade Federal de Viçosa, em Viçosa-MG, pelo método de colunas de lixiviação, o qual simula um perfil de solo em colunas de acrílico. O delineamento adotado foi inteiramente casualizado, em esquema fatorial 2×2×2, com três repetições e 24 unidades experimentais. Os fatores avaliados foram duas formulações do herbicida metribuzin (MZ-HPβCD e Sencor® 480 g i.a. L⁻¹), dois tipos de solo (LVAe LVe) e duas intensidades de simulação de chuva (50 e 100 mm). Adicionalmente, foram incluídas seis unidades controle, sem aplicação do herbicida, referentes aos dois tipos de solo, com três repetições cada. A lixiviação do herbicida foi avaliada por meio da coleta de amostras em oito profundidades distintas do perfil de solo (0, 0–5, 5–10, 10–15, 15–20, 20–25, 25–30 cm) e lixiviado (>30 cm), as quais constituem avaliações internas em cada unidade experimental.

4.2.4.1. Preparo das colunas de lixiviação

As colunas de acrílico (altura = 35 cm; diâmetro interno = 2,2 cm) com volume útil de 40 cm³ foram previamente montadas com tecido de microfibra na parte basal interior da coluna para evitar a perda de solo. Em seguida, a coluna foi preenchida uniformemente até 30 cm de altura com o solo de cada tratamento para evitar a formação de espaços vazios. As colunas de solo foram saturadas em solução aquosa a 0,01 M de CaCl₂ dentro de um recipiente de 30 L, de modo que o nível da solução

estivesse 10 cm abaixo do topo das colunas. As colunas foram retiradas do recipiente e drenadas por 24 h.

A dose aplicada para ambas as formulações foi equivalente a 1920 g i.a. ha⁻¹ de metribuzin, calculada com base no diâmetro interno das colunas e aplicada diretamente sobre a superfície do solo com o auxílio de uma micropipeta. A simulação de chuva foi realizada por meio da aplicação gradual de uma solução aquosa de CaCl₂ a 0,01 M.

As simulações de chuva de 100 e 50 mm foram realizadas com um volume total de 38 e 19 mL, respectivamente, para cada coluna. Os volumes foram fracionados em 4 alíquotas e aplicados a cada 6 h. A solução lixiviada por toda a coluna foi coletada em garrafa plástica de 100 mL e posteriormente quantificadas por CLAE. Após 24 h da simulação de chuva e coleta da solução lixiviada, os solos foram retirados das colunas e divididos em seis seções de tamanhos iguais nas profundidades de 0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25 e 25-30 cm. Essas seções foram homogeneizadas e secas ao ar para posterior quantificação por CLAE.

4.2.4.2. Método de extração do metribuzin

As amostras de solo foram pesadas em alíquotas de 5 g e acondicionadas em tubos *falcon* de 50 mL para a extração do herbicida. A extração foi realizada em duas etapas. Na primeira etapa, foram adicionados 5 mL da solução extratora, composta por metanol (grau HPLC) e água ultrapura na proporção de 10:3 (v/v). Em seguida, os tubos foram submetidos à agitação rotativa por 30 minutos até atingirem o equilíbrio, e posteriormente centrifugados (Kasvi, K14-0815P, Curitiba, Paraná, Brasil) a 1372 g por 7 min. O sobrenadante com o herbicida foi transferido para tubos *falcon* de 15 mL.

Na segunda etapa, os mesmos procedimentos de adição da solução extratora, agitação, centrifugação e coleta foram repetidos para cada amostra, com a nova fração adicionada ao mesmo tubo *falcon* de 10 mL. As duas frações obtidas foram homogeneizadas e filtradas em membrana PTFE de 0,45 µm (Millipore). Uma alíquota de 1,5 mL foi então transferida para *vials* para posterior quantificação por CLAE.

4.2.4.3. Condições cromatográficas e validação do método

Os equipamentos utilizados, bem com as condições cromatográficas utilizadas e validação do método são as mesmas descritas nos itens 4.2.3.2 a 4.2.3.7. As doses utilizadas na linearidade foram 0,03; 0,05; 0,50; 1,00; 4,00; 8,00 e 12,00 mg L⁻¹. As doses utilizadas para precisão e exatidão foram 0,03; 1,00 e 12,00 mg L⁻¹.

4.2.4.4. Análise estatística da lixiviação

Os dados foram expressos como média e desvio padrão da porcentagem recuperada do herbicida inicialmente aplicado em cada coluna. Também foi calculado o índice de mobilidade relativa (IMR), onde foram consideradas as porcentagens de herbicida recuperado em cada camadas de solo das colunas (Equação 4.9)

$$\text{IMR} = \frac{\sum(\text{profundidade média} \times \text{quantidade})}{\text{Quantidade total recuperada}} \quad \text{Eq. (4.9)}$$

Os dados foram avaliados por meio de estatística descritiva e plotados no *software* Sigma Plot® (versão 15.0 para *Windows*, *Systat Software Inc.*, Point Richmond, VA, EUA) apresentados como médias e desvio padrão ($n = 4$).

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1. Sorção e dessorção

4.3.1.1. Validação do método cromatográfico

A validação do método cromatográfico comprovou que o método foi seletivo, com resposta de concentração linear, com baixos limites de quantificação e detecção, bem como de alta precisão e exatidão de acordo com os parâmetros estabelecidos pelo (INMETRO, 2020).

A seletividade do método cromatográfico demonstra que o padrão com metribuzin apresentou um único pico bem definido de alta intensidade, com tempo de retenção de aproximadamente 5,6 min (Figura 4.1.), com resposta específica do detector para o metribuzin. Em contrapartida, o cromatograma do branco não exibiu picos relevantes nesse intervalo de tempo, apenas pequenas flutuações de sinal próximas à linha de base.

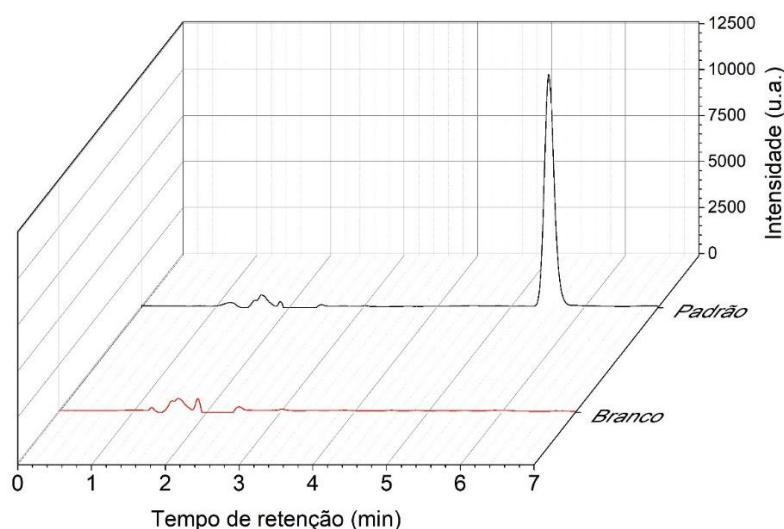


Figura 4.1. Cromatogramas obtidos a partir de extratos de solo fortificados (padrão 5 mg L⁻¹) e não fortificados (branco) com o herbicida em um tempo de corrida de 7 min

e alta seletividade do método cromatográfico para quantificação de metribuzin. Tempo de retenção ($t_r = 5,6$ min).

A curva analítica para o metribuzin apresentou ajuste linear com coeficiente de determinação elevado ($R^2 = 0,9999$), conforme ilustrado na Figura 4.2-A. A equação obtida foi $y = 109083x + 466,16$ e indicou resposta linear da área cromatográfica em relação à concentração do metribuzin. Os resíduos distribuíram-se aleatoriamente em torno de zero ao longo da faixa de concentração (Figura 4.2-B), sem tendência ou padrões sistemáticos, confirmando a adequação do modelo linear e a homocedasticidade dos dados.

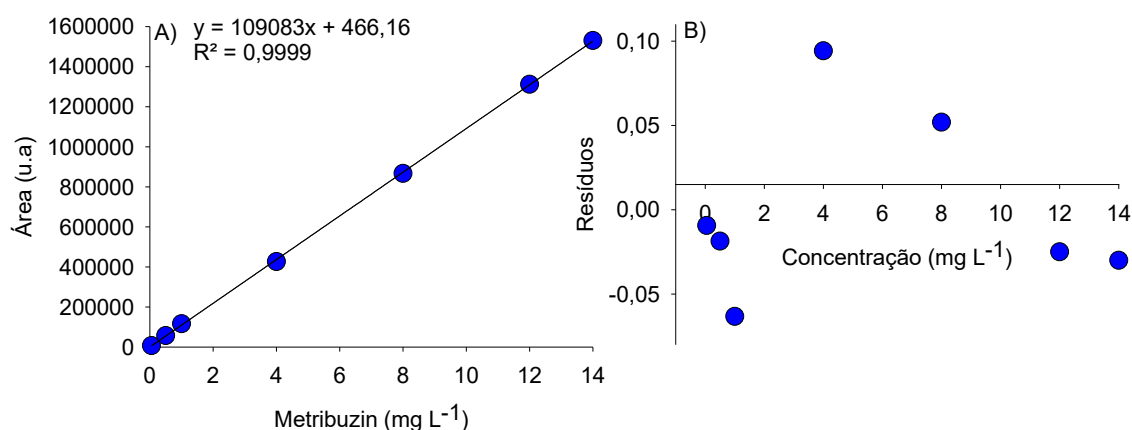


Figura 4.2. Curva analítica de linearidade para o metribuzin (A) e distribuição dos resíduos do ajuste linear (B).

Os LD e LQ observados para o método cromatográfico confirmam sua sensibilidade e adequação para a análise de metribuzin (Tabela 4.2). A determinação dos LD e LQ é fundamental para assegurar que o método analítico seja capaz de identificar e quantificar o metribuzin em níveis compatíveis com exigências regulatórias e ambientais, além de garantir confiabilidade na detecção de baixas concentrações do analito em amostras complexas.

Tabela 4.2. Limites de quantificação (LQ) e detecção (LD) do metribuzin em curva analítica preparada em acetonitrila.

Herbicida	A	DP	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)
Metribuzin	109883	167,58	0,01	0,02

A = inclinação da curva analítica. DP = desvio padrão.

A avaliação da exatidão e precisão do método em solo fortificado evidenciou recuperações adequadas do herbicida nas três concentrações testadas, com baixos desvios padrão relativos (Tabela 4.3). As faixas de recuperação aceitáveis para as concentrações avaliadas correspondem a 60-115% para 0,05 mg L⁻¹ e 80-110% para as concentrações de 4,00 e 14,00 mg L⁻¹, portanto todas as recuperações observadas estão dentro dos limites aceitáveis. Além disso, todas as concentrações recuperadas apresentaram DPR% muito menor que o máximo aceitável (15% para 0,05 mg L⁻¹ e 11% para 4,00 e 14,00 mg L⁻¹). Esses resultados demonstram que o método é robusto e confiável para quantificação do metribuzin em diferentes níveis de concentração e atendeu aos critérios recomendados para validação de métodos analíticos.

Tabela 4.3. Exatidão e precisão do método de extração do metribuzim em solo fortificadas com três concentrações do herbicida.

Concentração do metribuzim (mg L ⁻¹)					
0,05		4,00		14,00	
R%	DPR%	R%	DPR%	R%	DPR%
111,03	3,19	98,00	0,33	100,00	0,96

DPR = desvio padrão relativo. R = recuperação do herbicida.

A precisão intermediária, avaliada ao longo de três dias consecutivos, indicou ausência de efeito significativo do fator dia na quantificação do metribuzin ($p = 0,437$). Esse resultado demonstra a reprodutibilidade do método analítico em diferentes condições de rotina laboratorial, bem como sua robustez e confiabilidade para aplicações em análises sequenciais ou em diferentes períodos.

4.3.1.2. Estudo de sorção e dessorção

A análise de variância revelou interação significativa entre os fatores solo, formulação e concentração sobre a sorção do metribuzin ($F = 14,19$; $p = 2,7 \times 10^{-7}$) e indicou que as curvas de sorção diferem estatisticamente entre as condições avaliadas. A interação significativa entre solo, formulação e concentração indica que o efeito da encapsulação sobre a sorção do metribuzin não é uniforme em todas as condições, mas varia em função tanto do tipo de solo quanto da faixa de concentração aplicada.

Os dados de sorção e dessorção do metribuzin (MZ-HP β CD e formulação comercial) nos dois solos (LVAe e LVe) apresentaram excelente ajuste aos modelos

de Freundlich e linear, com R^2 superiores a 0,96 e valores de $p < 0,0001$, o que evidenciou elevada confiabilidade dos ajustes (Tabelas 4.4 e 4.5). Os ajustes permitiram identificar contrastes relevantes na dinâmica de sorção e dessorção do metribuzin nas matrizes avaliadas.

Os parâmetros de sorção obtidos pelo modelo de Freundlich variaram em função da formulação do metribuzin e das características dos solos avaliados (Tabela 4.4). A formulação encapsulada apresentou maior capacidade de sorção em ambos os solos. No LVe, o valor de K_f foi ~71% superior ao da formulação convencional. No LVAe, o valor foi ainda mais expressivo, com incremento de ~886%. Ao considerar os valores K_{foc} , observou-se que a formulação encapsulada também apresentou superioridade. No LVAe, o K_{foc} da MZ-HP β CD foi quase dez vezes maior que o da convencional, enquanto no solo LVe a diferença foi de ~71%.

O parâmetro $1/n$, que reflete a intensidade e a não linearidade do processo de sorção, foi consistentemente menor para a formulação encapsulada. No LVAe, os valores foram de 0,92 para a encapsulada e 1,39 para a convencional; no LVe, 0,76 e 0,87, respectivamente. A diferença percentual entre formulações foi de ~51% e ~13%, para LVAe e LVe, respectivamente. Isso reforça a tendência de maior especificidade da interação solo-herbicida com o uso de HP β CD.

Os coeficientes de sorção (K_d) obtidos pelo modelo linear confirmaram os padrões observados no modelo de Freundlich. No solo LVAe, o K_d da formulação encapsulada foi 3,3 vezes maior que o da convencional. No solo LVe, o aumento foi de 34%. Da mesma forma, os coeficientes K_{oc} foram maiores para a MZ-HP β CD, com 173% no LVAe e 34% no LVe.

A porcentagem de metribuzin sorvido também foi maior para a formulação encapsulada. No LVe, os valores corresponderam a um aumento de 25% com o uso da encapsulação. No LVAe, a porcentagem sorvida do encapsulado foi ~340% superior a convencional. Esses resultados indicam maior retenção do metribuzin na formulação encapsulada, especialmente em solo com menor capacidade de sorção.

Tabela 4.4. Parâmetros de ajuste das isotermas de sorção pelo modelo de Freundlich e linear e porcentagem sorvida para metribuzin nanoencapsulado (MZ-HP β CD) e comercial (PC) em dois solos agrícolas de características distintas (LVAe e LVe).

Solos e Formulação	Freundlich					Linear				Sorvido (%)
	K _f	K _{foc}	1/n	p-valor	R ²	K _d	K _{oc}	p-valor	R ²	
	(mg ^(1-1/n) L ^{1/n} kg ⁻¹)					(L kg ⁻¹)				
LVAe MZ- HPβCD	0,56±0,10	120,21±22,6	0,92±0,08	<0,0001	0,99	0,47±0,02	101,76±5,39	0,0001	0,99	8,33±1,40
LVAe PC	0,05±0,01	12,21±4,23	1,39±0,14	<0,0001	0,99	0,14±0,01	31,10±2,13	0,0012	0,97	2,48±0,70
LVe MZ- HPβCD	0,80±0,06	31,52±2,73	0,76±0,04	<0,0001	0,99	0,44±0,01	17,31±0,68	0,0002	0,99	11,67±3,0
LVe PC	0,47±0,04	18,43±1,76	0,87±0,04	<0,0001	0,99	0,33±0,01	12,95±0,34	<0,0001	0,99	9,34±2,35

Os valores são médias $\pm$ desvios padrões da média ($n = 3$).

A dessorção do metribuzin também foi afetada pela interação entre o solo, formulação e concentração ($F = 18,39$; $p = 1,2 \times 10^{-8}$), isso indica que o comportamento do herbicida depende da combinação dessas variáveis. Esse resultado destaca a complexidade do processo de dessorção e sugere que o impacto da encapsulação do metribuzin é condicionado tanto pelas propriedades do solo quanto pela dose aplicada.

Os dados de dessorção do metribuzin também evidenciam maior retenção da formulação encapsulada (Tabela 4.5). No modelo de Freundlich, os valores de K_f de dessorção foram superiores para a MZ-HP β CD, com valor ~177% maior no LVAe e 167% no LVe, quando comparados à formulação convencional. Os valores de K_{foc} também apresentaram esse padrão, com incrementos de 176% e 172% para os solos LVAe e LVe, respectivamente.

O parâmetro $1/n$ na dessorção apresentou comportamento distinto. No solo LVe, a formulação convencional apresentou valor maior (1,60), enquanto a encapsulada foi menor (0,762), o que sugere liberação mais gradual. No solo LVAe, o valor de $1/n$ foi maior para a encapsulada (0,951) em comparação à convencional (0,48).

No modelo linear, os coeficientes K_d de dessorção para a MZ-HP β CD foram 468% maiores no LVAe e 16% maiores no LVe em relação à convencional. O K_{oc} apresentou aumento de 460% no LVAe e 11% no LVe para a formulação encapsulada. Além disso, a porcentagem de metribuzin dessorvida foi menor na formulação encapsulada comparada a formulação convencional em ambos os solos. A redução observada foi de 226% e 245% nos LVAe e LVe, respectivamente.

O H foi próximo de 1 para a MZ-HP β CD em ambos os solos (1,03 no LVAe e 1,00 no LVe) e indica comportamento praticamente reversível. Por outro lado, a formulação convencional apresentou H inferior a 1 no solo LVAe (0,34), isso sugere sorção parcialmente irreversível, e valor superior a 1 no solo LVe (1,83) que indica liberação preferencial do herbicida durante a dessorção.

Tabela 4.5. Parâmetros de ajuste das isotermas de dessorção pelo modelo de Freundlich e linear, porcentagem dessorvida e índice de histerese (H) para metribuzin nanoencapsulado (MZ-HP β CD) e comercial (PC) em dois solos agrícolas de características distintas (LVAe e LVe).

Solo e Formulação	Freundlich					Linear				Dessorvido (%)	H
	K_f	K_{foc}	$1/n$	p -valor	R^2	K_d	K_{oc}	p -valor	R^2		
	$(mg^{(1-1/n)} L^{1/n} kg^{-1})$					$(L kg^{-1})$					
LVAe MZ- HP β CD	$1,86 \pm 0,15$ $\times 10^{-3}$	$0,39 \pm 0,03$	$0,95 \pm 0,08$	0,0003	0,96	$1,76 \pm 0,08$ $\times 10^{-3}$	$0,370 \pm 0,01$	<0,0001	0,96	$3,87 \pm 1,58$	1,03
LVAe PC	$0,67 \pm 0,11$ $\times 10^{-3}$	$0,14 \pm 0,02$	$0,48 \pm 0,17$	0,0238	0,73	$0,31 \pm 0,08$ $\times 10^{-3}$	$0,066 \pm 0,01$	0,0034	0,68	$12,67 \pm 5,38$	0,34
LVe MZ- HP β CD	$2,00 \pm 0,08$ $\times 10^{-3}$	$0,08 \pm 0,01$	$0,76 \pm 0,04$	<0,0001	0,98	$1,51 \pm 0,06$ $\times 10^{-3}$	$0,059 \pm 0,002$	<0,0001	0,97	$10,62 \pm 1,52$	1,00
LVe PC	$0,75 \pm 0,02$ $\times 10^{-3}$	$0,03 \pm 0,008$	$1,60 \pm 0,01$	0,0001	0,88	$1,30 \pm 0,15$ $\times 10^{-3}$	$0,053 \pm 0,006$	<0,0001	0,85	$36,67 \pm 4,74$	1,83

Os valores são médias $\pm$ desvios padrões da média ($n = 3$).

As isotermas ilustradas na Figura 4.3-A e 3.3-B reforçam visualmente os padrões descritos. Na Figura 4.3-A, observa-se que a formulação encapsulada (MZ-HP β CD) apresenta maior sorção em todas as concentrações avaliadas, especialmente no LVe, o que corrobora com os maiores valores de K_f e K_d . A formulação convencional no LVAe apresentou os menores valores de sorção, mesmo em concentrações crescentes na solução do solo, comportamento condizente com o baixo valor de K_f observado nesse tratamento. Na Figura 4.3-B, observou-se que a formulação encapsulada (MZ-HP β CD) apresentou menor dessorção em ambas as classes de solo, com destaque para o LVAe, em que os valores de C_s permaneceram baixos mesmo com o aumento da C_e . Esse comportamento indica uma maior retenção do metribuzin na matriz do solo quando encapsulado e corrobora com os menores percentuais dessorvidos obtidos experimentalmente. Em contraste, a formulação comercial exibiu maior dessorção, especialmente no solo LVe, em que a liberação do herbicida foi mais acentuada à medida que C_e aumentou. A maior proximidade entre as curvas de sorção e dessorção da formulação encapsulada também sugere um índice de histerese mais próximo de 1 que indica maior estabilidade do complexo MZ-HP β CD no sistema solo.

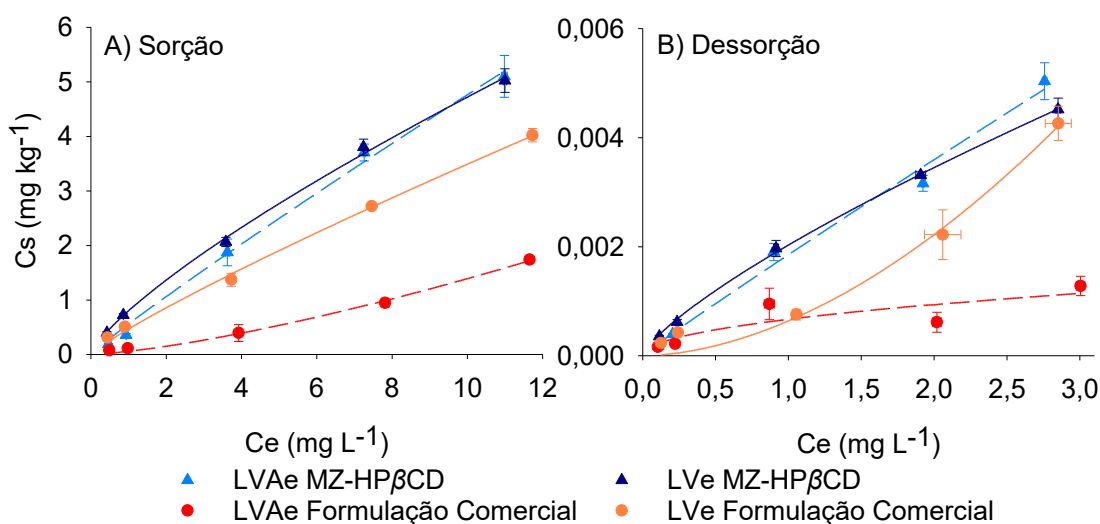


Figura 4.3. Isotermas de sorção (A) e dessorção (B) do metribuzin para formulação encapsulada (MZ-HP β CD) e convencional (formulação comercial), em diferentes concentrações (0,50; 1,00; 4,00; 8,00 e 12,00 mg L⁻¹) e dois solos: LVAe (Latossolo Vermelho-Amarelo eutrófico) e LVe (Latossolo Vermelho eutrófico). Cs: concentração do metribuzin sorvido no solo (mg kg⁻¹); Ce: concentração do metribuzin em equilíbrio na solução do solo (mg L⁻¹). As curvas foram ajustadas aos dados experimentais com base nos modelos de Freundlich. Barras indicam o desvio-padrão da média ($n = 3$).

Os resultados dos estudos de sorção e dessorção evidenciam que a encapsulação do metribuzin com HP β CD modificou seu comportamento no solo, além

de promover maior retenção e menor mobilidade. Esses efeitos estão diretamente relacionados à formação de complexos de inclusão, os quais alteram as interações entre o herbicida e a matriz do solo. A encapsulação do metribuzin com HP β CD limita sua fração livre no solo, reduz a mobilidade e a lixiviação do herbicida. Esse processo favorece interações adicionais com a matriz do solo, que resulta em aumento da sorção (Poulson et al., 2021; Liu et al., 2022; Mendes et al., 2023). Essas alterações também foram observadas em outras formulações nanoencapsuladas de metribuzin aplicadas a diferentes sistemas agrícolas (Takeshita et al., 2022).

A retenção de herbicidas no solo depende de um conjunto de propriedades físico-químicas, incluindo a quantidade e a qualidade da matéria orgânica, a proporção e a natureza das frações minerais, a presença de óxidos metálicos, bem como parâmetros como pH e capacidade de troca catiônica (Silva et al., 2022; Douibi et al., 2023; Garba et al., 2024; Lima et al., 2024; Baudin et al., 2025). O aumento da sorção e a redução da dessorção do MZ-HP β CD, observados em ambos os solos em comparação à formulação comercial, evidenciam que a encapsulação pode ampliar a retenção, mesmo em cenários edáficos menos favoráveis. Esse resultado sugere que o uso de CDs pode compensar limitações típicas de solos com baixo teor de carbono orgânico ou textura predominantemente arenosa.

A literatura corrobora que alterações na composição do solo, como as provocadas por queimadas ou manejo inadequado, afetam diretamente a mobilidade de herbicidas como o metribuzin (Akyol, 2024; Lima et al., 2024). A persistência do metribuzin também é afetada por condições ambientais, como pH, teor de MO, temperatura e atividade microbiana e apresenta meia-vida que pode variar de poucos dias até mais de 40 dias (Kaur et al., 2025). A formulação encapsulada, ao minimizar a variabilidade na interação solo-herbicida, representa uma estratégia promissora para solos com baixa capacidade de retenção do metribuzin.

A dessorção reduzida observada para a formulação encapsulada reforça seu potencial para uso em programas de manejo com menor risco de lixiviação. Adicionalmente, a encapsulação apresenta vantagens por promover liberação controlada e evitar picos de concentração no solo, além de proteger a microbiota e reduzir efeitos adversos sobre enzimas do solo (Kaur et al., 2025). Embora distintos dos mecanismos moleculares da HP β CD, estudos com materiais como biochar também demonstram efeitos similares sobre a imobilização do metribuzin, o que destaca a relevância de estratégias que favoreçam a permanência do herbicida na

zona de absorção radicular (Duhan et al., 2020; Porto et al., 2024). A comparação entre diferentes abordagens confirma que a redução da mobilidade pode ser alcançada tanto por modificações na formulação quanto por aditivos ao solo, onde a escolha depende do contexto agronômico e ambiental.

O comportamento da H próximo da reversibilidade para a formulação encapsulada indica uma dinâmica de liberação mais controlada, o que pode favorecer a eficácia agronômica ao evitar picos de concentração e perdas rápidas por dessorção. Esse equilíbrio é desejável para manter a biodisponibilidade em níveis adequados por maior período, além de reduzir a exposição de organismos não alvo. Resultados semelhantes foram reportados por outros estudos ao avaliarem outro tipo de nanopartículas poliméricas de metribuzin em diferentes condições de solo (Takeshita et al., 2022).

A encapsulação representa uma abordagem eficaz para mitigar impactos negativos associados à aplicação de herbicidas no ambiente. A maior estabilidade do composto no solo e a redução da mobilidade reforçam seu potencial como alternativa tecnológica para aumentar a segurança química no ambiente agrícola, especialmente em áreas suscetíveis à contaminação de águas subterrâneas (Mendes et al., 2019; Mielke et al., 2022). A presença recorrente de metribuzin em águas superficiais e subterrâneas, como identificado em 73,2% das amostras de água analisadas no Cerrado brasileiro (Mielke et al., 2022), reforça a importância de estratégias que limitem sua disponibilidade ambiental. Além de aumentar a retenção, a encapsulação contribui para prolongar a disponibilidade do herbicida na zona de absorção radicular e reduz a necessidade de reaplicações, com menor risco de contaminação de corpos hídricos e fitotoxicidade em culturas subsequentes (Cara et al., 2021; Xiao et al., 2023).

De forma geral, os dados sugerem que a encapsulação com HP β CD pode contribuir tanto para o aumento da eficiência de uso do metribuzin quanto para a redução dos riscos ambientais, ao controlar sua disponibilidade e limitar sua mobilidade no solo.

4.3.2. Lixiviação

4.3.2.1. Validação do método cromatográfico

A validação do método cromatográfico comprovou que o método foi seletivo, com resposta de concentração linear, com baixos limites de quantificação e detecção,

bem como de alta precisão e exatidão de acordo com os parâmetros estabelecidos pelo (INMETRO, 2020).

O método utilizado apresentou alta seletividade para detecção do metribuzin com um pico bem definido de alta intensidade e tempo de retenção de aproximadamente 5,6 minutos (Figura 4.4). O cromatograma do branco não apresentou picos interferentes nesse intervalo de tempo apenas pequenas flutuações de sinal próximas à linha de base.

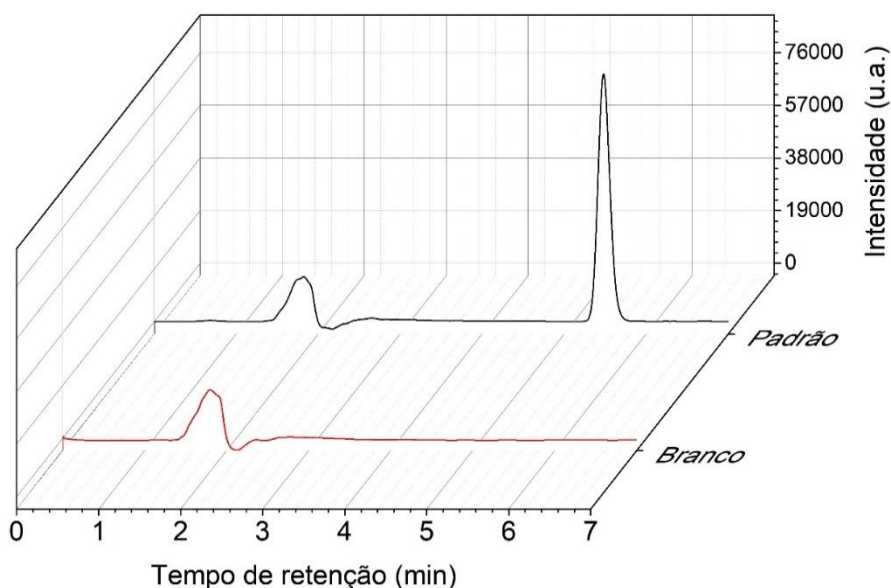


Figura 4.4. Cromatogramas obtidos a partir de extratos de solo fortificados (padrão 3 mg L⁻¹) e não fortificados (branco) com o herbicida em um tempo de corrida de 7 min e alta seletividade do método cromatográfico para quantificação de metribuzin. Tempo de retenção (t_r = 5,6 min).

A curva analítica para o metribuzin apresentou ajuste linear com coeficiente de determinação elevado ($R^2 = 0,9994$), conforme ilustrado na Figura 4.5-A. A equação obtida foi $y = 113881x + 8616,6$ e indicou resposta linear da área cromatográfica em relação à concentração do metribuzin. Os resíduos distribuíram-se aleatoriamente em torno de zero e com baixa magnitude ao longo da faixa de concentração (Figura 4.5-B), sem tendência ou padrões sistemáticos, o que confirmou a adequação do modelo linear e a homocedasticidade dos dados.

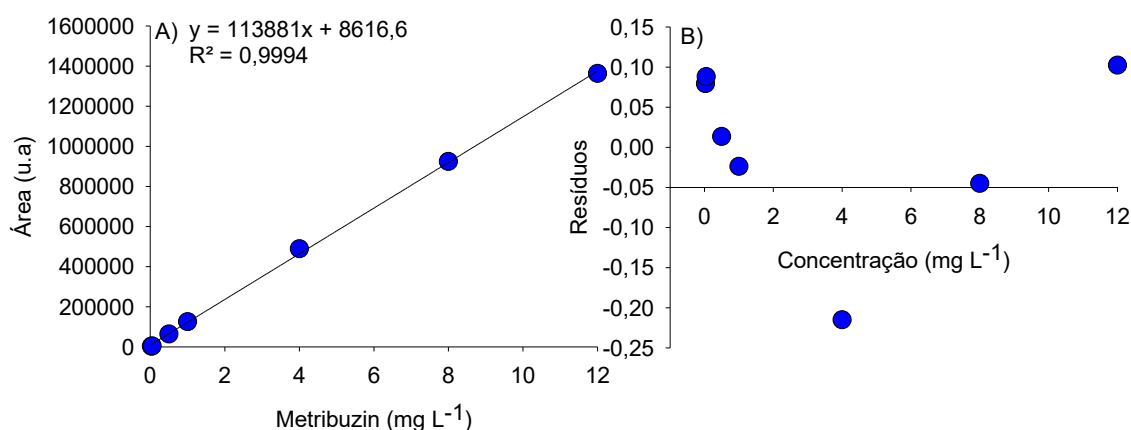


Figura 4.5. Curva analítica de linearidade para o metribuzin (A) e distribuição dos resíduos do ajuste linear (B).

Os LD e LQ observados para o método cromatográfico confirmam sua sensibilidade e adequação para a análise de metribuzin (Tabela 4.6). A determinação dos LD e LQ é fundamental para assegurar que o método analítico seja capaz de identificar e quantificar o metribuzin em níveis compatíveis com exigências regulatórias e ambientais, além de garantir confiabilidade na detecção de baixas concentrações do analito em amostras complexas.

Tabela 4.6. Limites de quantificação (LQ) e detecção (LD) do metribuzin em curva analítica preparada em acetonitrila.

Herbicida	A	DP	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)
Metribuzin	113881	199,77	0,01	0,018

A = inclinação da curva analítica. DP = desvio padrão.

A avaliação da exatidão e precisão do método de extração de metribuzin em solo fortificado evidenciou recuperações adequadas do herbicida nas três concentrações testadas, com baixos desvios padrão relativos (Tabela 4.7). As faixas de recuperação aceitáveis para as concentrações avaliadas correspondem a 60-115% para 0,03 mg L⁻¹ e 80-110% para as concentrações de 1,00 e 12,00 mg L⁻¹, portanto todas as recuperações observadas estão dentro dos limites aceitáveis. Além disso, o todas as concentrações recuperadas apresentaram DPR% muito menor que o máximo aceitável (15% para 0,03 mg L⁻¹ e 11% para 1,00 e 12,00 mg L⁻¹). Esses resultados demonstram que o método é robusto e confiável para quantificação do metribuzin em diferentes níveis de concentração e atende aos critérios recomendados para validação de métodos analíticos.

Tabela 4.7. Exatidão e precisão do método de extração do metribuzim em solo fortificadas com três concentrações do herbicida.

Concentração do metribuzim (mg L ⁻¹)					
0,03		1,00		12,00	
R%	DRP	R%	DRP	R%	DPR
78,63	1,61	105,00	1,51	99,00	1,79

DPR = desvio padrão relativo. R = recuperação do herbicida.

A precisão intermediária, avaliada ao longo de três dias consecutivos, indicou ausência de efeito significativo do fator dia na quantificação do metribuzin ($p = 0,492$). Esse resultado demonstra a reprodutibilidade do método analítico em diferentes condições de rotina laboratorial, o que reforça sua robustez e confiabilidade para aplicações em análises sequenciais ou em diferentes períodos.

4.3.2.2. Estudo de lixiviação em colunas

A lixiviação do metribuzin variou conforme o tipo de solo, a lâmina aplicada e a formulação utilizada (Figura 4.6). No LVAe sob aplicação de 50 mm de chuva (Figura 4.6-A), a formulação encapsulada MZ-HP β CD foi observada predominantemente entre 10–20 cm de profundidade, com recuperação progressivamente menor nas camadas inferiores e ausência de detecção na fração lixiviada. Por outro lado, a formulação comercial exibiu distribuição em maiores profundidades, com recuperação maior nas camadas de 20-30 cm e aumento no IMR em relação ao encapsulado. Com o aumento da precipitação para 100 mm (Figura 4.6-B), as diferenças entre as formulações tornaram-se mais evidentes, onde a formulação comercial foi detectada em maior quantidade nas camadas de 20–30 cm e aproximadamente 40% estava no lixiviado (>30 cm), enquanto o MZ-HP β CD foi detectado em maior quantidade nas camadas de 10–25 cm em relação a formulação comercial. Isso resultou em menor presença do herbicida no lixiviado (20%) e menor IMR para o encapsulado. Esses resultados indicam que o encapsulamento com HP β CD contribuiu para limitar a mobilidade do metribuzin no solo LVAe.

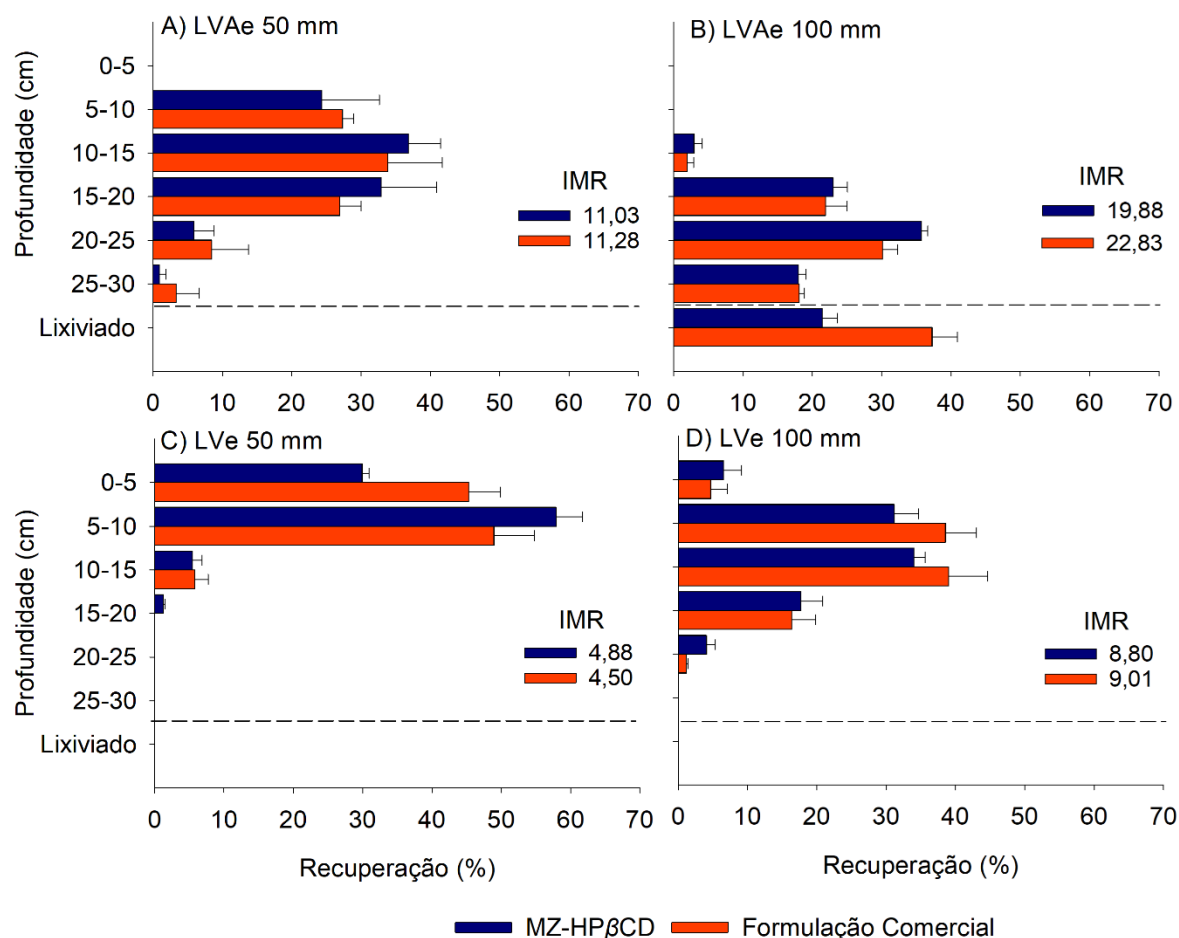


Figura 4.6. Recuperação percentual e índice de mobilidade relativa (IMR) do metribuzin nanoencapsulado MZ-HP β CD e formulação comercial em diferentes profundidades do solo (0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25, 25-30 cm e lixiviado >30 cm) após simulação de chuvas de 50 e 100 mm em Latossolo Vermelho-Amarelo eutrófico (LVAe) e Latossolo Vermelho eutrófico (LVe). Barras pretas indicam o desvio-padrão da média ($n = 3$).

No LVe, sob 50 mm de chuva (Figura 4.6-C), ambas as formulações apresentaram mais de 90% do herbicida nas camadas de 0–10 cm. Entretanto a formulação comercial apresentou maior recuperação na camada de 0-5 cm em relação ao encapsulado, o que resultou em menor IMR. Apesar disso, ambas as formulações estão na zona excelente para absorção do herbicida pelas raízes e diásporos. Sob 100 mm de chuva no solo LVe (Figura 4.6-D), as duas formulações também tiveram comportamento semelhante com recuperação majoritária nas camadas de 0-20 cm. Entretanto, o encapsulado obteve recuperação um pouco maior na camada de 0-5 cm e promoveu menor IMR em relação a formulação comercial.

A menor lixiviação do metribuzin encapsulado, especialmente em maiores volumes de chuva, pode ser atribuído à formação de complexos de inclusão com a ciclodextrina, que diminui a mobilidade do composto encapsulado ao reduzir sua

fração livre disponível e promover interações adicionais com a matriz do solo (Liu et al., 2022). A encapsulação em HP β CD protege o herbicida contra volatilidade e degradação, proporciona maior estabilidade química e uma liberação controlada da molécula ativa (Mendes et al., 2023). Isso pode resultar em menor lixiviação e maior permanência na zona radicular, local ideal para sua absorção pelas plantas. A redução da lixiviação é um efeito relatado para outros pesticidas encapsulados devido à formação de complexos estáveis com ciclodextrinas, que restringem sua mobilidade vertical no perfil do solo (Gao et al., 2020; Liu et al., 2022). Além disso, a presença de grupos hidroxílicos na estrutura das ciclodextrinas facilita interações adicionais, como ligações de hidrogênio com a MO e partículas minerais do solo, para potencializar ainda mais a sorção do herbicida encapsulado (Poulson et al., 2021).

A maior lixiviação do metribuzin no LAVE em comparação ao LVE para as duas formulações é explicada pelas diferenças nas propriedades físico-químicas entre os solos, MO e argila. O potencial de lixiviação de herbicidas é geralmente maior em solos com baixo teor de MO e argila, em comparação àqueles com níveis mais elevados. Isso se deve à menor capacidade de sorção em solos arenosos, o que aumenta a mobilidade dos herbicidas e o risco de contaminação de águas subterrâneas (Chagas et al., 2019; Guimarães et al., 2022). Esse comportamento também foi observado para o metribuzin, que apresentou maior lixiviação no solo arenoso em comparação ao solo argiloso, o que reflete sua elevada mobilidade em ambientes com baixo teor de MO e argila (Fouad et al., 2024).

Estudos com diversos herbicidas, tais como diuron, tebuthiuron e hexazinone, herbicidas PRE do mesmo mecanismo de ação do metribuzin, demonstraram maiores coeficientes de sorção e menores taxas de dessorção em solos argilosos com alto teor de MO (Chagas et al., 2019; Silva et al., 2022; Guimarães et al., 2022; Aguiar et al., 2023). O pH do solo e a CTC também influenciam o comportamento dos herbicidas (Silva et al., 2022). A persistência e a lixiviação dos herbicidas variam conforme as propriedades do solo, onde os solos arenosos geralmente apresentam maior potencial de lixiviação (Guimarães et al., 2022; Aguiar et al., 2023). Esses achados ressaltam a importância de considerar as características do solo na aplicação de herbicidas, a fim de minimizar os riscos de contaminação ambiental (Chagas et al., 2019; Da Silva et al., 2022).

De modo geral, os resultados evidenciam que a encapsulação do metribuzin com HP β CD promove maior retenção do herbicida nas camadas superficiais do solo,

reduzindo sua mobilidade vertical. No entanto, a eficácia desse sistema é modulada pelas propriedades físico-químicas do solo e indica a necessidade de abordagens integradas que considerem as características edáficas no planejamento de aplicações mais seguras e eficientes.

4.4. CONCLUSÃO

Este estudo fornece evidências de que a nanoencapsulação do metribuzin com HP β CD altera sua dinâmica no solo e promove maior sorção, menor dessorção e menor lixiviação, especialmente em solos com menor teor de matéria orgânica. A formulação encapsulada se destacou em ambos os solos avaliados, mesmo sob diferentes intensidades de chuva simulada, o que reforça sua robustez em contextos edafoclimáticos distintos. Tais resultados ampliam o conhecimento sobre o uso de ciclodextrinas como modificadores do comportamento ambiental de herbicidas e abrem perspectivas para seu emprego em formulações comerciais mais seguras, com maior eficiência e menor impacto ecológico. A menor mobilidade do metribuzin encapsulado favorece sua permanência na zona radicular, potencializa o controle de plantas daninhas e reduz perdas por lixiviação, o que contribui para maior eficácia agrônômica e uso racional do insumo.

4.5. REFERÊNCIAS

- AGUIAR, A. C. M. *et al.* Sorption, leaching, and degradation of dicamba in two Brazilian soils: A study into soil layers. **Crop Protection**, v. 174, p. 106393, 2023.
- AKYOL, G. Effect of wildfires on mobility of metribuzin herbicide in agricultural soil. **Environmental Toxicology and Ecology**, v. 4, n. 2, p. 92–97, 2024.
- ÁLVAREZ, F. *et al.* Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance metribuzin. **EFSA Journal**, v. 21, n. 8, 2023.
- BARRIUSO, E. *et al.* Atrazine Desorption from Smectites. **Soil Science Society of America Journal**, v. 58, n. 6, p. 1632–1638, 1994.
- BAUDIN, N. *et al.* A comparative study of ionic pesticide sorption and degradation in contrasting Brazilian soils and the development of a novel 3-Phase Assay to assess sorption reversibility. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 197, n. 2, p. 207, 2025.
- CARA, I. G. *et al.* Environmental Remediation of Metribuzin Herbicide by Mesoporous Carbon—Rich from Wheat Straw. **Applied Sciences**, v. 11, n. 11, p. 4935, 2021.
- CHAGAS, P. S. F. *et al.* Multivariate analysis reveals significant diuron-related changes in the soil composition of different Brazilian regions. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 7900, 2019.
- DA SILVA, C. C. *et al.* Risk of environmental contamination due to the hexazinone application in agricultural soils in northeastern Brazil. **Geoderma Regional**, v. 28, p. e00481, 2022.
- DOUIBI, M. *et al.* Mulching vs. organic soil amendment: Effects on adsorption-desorption of herbicides. *Science of The Total Environment*, v. 892, p. 164749, 2023.
- DUHAN, A. *et al.* Organic waste from sugar mills as a potential soil ameliorant to minimise herbicide runoff to the Great Barrier Reef. **Science of The Total Environment**, v. 713, p. 136640, 2020.

- FOUAD, M. R. *et al.* Environmental impact of biochar and wheat straw on mobility of dinotefuran and metribuzin into soils. **Asian Journal of Agriculture**, v. 8, n. 1, 2024.
- GAO, S. *et al.* Enhanced physicochemical properties and herbicidal activity of an environment-friendly clathrate formed by β -cyclodextrin and herbicide cyanazine. **Journal of Molecular Liquids**, v. 305, p. 112858, 2020.
- GARBA, J. *et al.* Adsorption-desorption of glyphosate in tropical sandy soil exposed to burning or applied with agricultural waste. **Turkish Journal of Engineering**, v. 8, n. 3, p. 469–482, 2024.
- GUIMARÃES, A. C. D. *et al.* Can soil type interfere in sorption-desorption, mobility, leaching, degradation, and microbial activity of the ^{14}C -tebuthiuron herbicide? **Journal of Hazardous Materials Advances**, v. 6, p. 100074, 2022.
- INMETRO. Orientação sobre validação de métodos analíticos. [S.l.: S.n.]. Disponível em: http://www.inmetro.gov.br/sidoq/arquivos/cgcre/doq/doq-cgcre-8_09.pdf. Acesso em: 4 jun. 2025.
- JAVOID, M. M. *et al.* Efficacy of Metribuzin Doses on Physiological, Growth, and Yield Characteristics of Wheat and Its Associated Weeds. **Frontiers in Plant Science**, v. 13, 2022.
- KAUR, P.; KAUR, H.; BHULLAR, M. S. Effect of soil properties on adsorption, degradation and leaching potential of four herbicides. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 105, n. 5, p. 1020–1037, 2025.
- LIMA, A. C. *et al.* Spatial variability mapping of indaziflam and metribuzin sorption–desorption for precision weed control. **Precision Agriculture**, v. 25, n. 1, p. 30–50, 2024.
- LIU, Z. *et al.* Recent progress in encapsulation and controlled release of pesticides based on cyclodextrin derivative carriers. **Advanced Agrochem**, v. 1, n. 2, p. 89–99, 2022.
- LÓPEZ-PIÑEIRO, A. *et al.* Sorption, leaching and persistence of metribuzin in Mediterranean soils amended with olive mill waste of different degrees of

- organic matter maturity. **Journal of Environmental Management**, v. 122, p. 76–84, 2013.
- MEJÍAS, F. J. R. *et al.* On the formulation of disulfide herbicides based on aminophenoxazinones: polymeric nanoparticle formulation and cyclodextrin complexation to combat crop yield losses. **Pest Management Science**, v. 79, n. 4, p. 1547–1556, 2023.
- MENDES, K. F. *et al.* Cow bone char as a sorbent to increase sorption and decrease mobility of hexazinone, metribuzin, and quinclorac in soil. **Geoderma**, v. 343, p. 40–49, 2019.
- MENDES, L. A. *et al.* Herbicide and Cytogenotoxic Activity of Inclusion Complexes of Psidium gaudichaudianum Leaf Essential Oil and β -Caryophyllene on 2-Hydroxypropyl- β -cyclodextrin. **Molecules**, v. 28, n. 15, 2023.
- MIELKE, K. C. *et al.* Pyrolysis Temperature and Application Rate of Sugarcane Straw Biochar Influence Sorption and Desorption of Metribuzin and Soil Chemical Properties. **Processes**, v. 10, n. 10, p. 1924, 2022.
- MIELKE, K. C.; CASTRO, G. F.; MENDES, K. F. Cellulose Acetate Film Containing Bonechar for Removal of Metribuzin from Contaminated Drinking Water. **Processes**, v. 11, n. 1, p. 53, 2022.
- OECD. Test No. 106: Adsorption -- Desorption Using a Batch Equilibrium Method. Paris: OECD, 2000.
- PÉREZ-LUCAS, G.; GAMBÍN, M.; NAVARRO, S. Leaching behaviour appraisal of eight persistent herbicides on a loam soil amended with different composted organic wastes using screening indices. **Journal of Environmental Management**, v. 273, p. 111179, 2020.
- PORTO, M. A. F. *et al.* Biochar obtained from eucalyptus, rice hull, and native bamboo as an alternative to decrease mobility of hexazinone, metribuzin, and quinclorac in a tropical soil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 196, n. 5, p. 423, 2024.
- POULSON, B. G. *et al.* Cyclodextrins: Structural, Chemical, and Physical Properties, and Applications. **Polysaccharides**, v. 3, n. 1, p. 1–31, 2021.

- PREISLER, A. C. *et al.* Atrazine nanoencapsulation improves pre-emergence herbicidal activity against *Bidens pilosa* without enhancing long-term residual effect on *Glycine max*. **Pest Management Science**, v. 76, n. 1, p. 141–149, 2020.
- QUEIROZ, L. A. P. *et al.* Prognóstico do potencial da contaminação hídrica superficial e subterrânea dos principais agrotóxicos comercializados no Estado de Goiás. **Águas Subterrâneas**, v. 37, n. 1, 2023.
- SANTOS, H. G. dos *et al.* Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 5. ed. Brasília: EMBRAPA, 2018.
- SILVA, C. C. *et al.* Sorption, desorption, half-life and leaching of sulfometuron-methyl in different soil classes. **Revista Caatinga**, v. 35, n. 3, p. 557–566, 2022.
- TAKESHITA, V. *et al.* Development of a Preemergent Nanoherbicide: From Efficiency Evaluation to the Assessment of Environmental Fate and Risks to Soil Microorganisms. **ACS Nanoscience Au**, v. 2, n. 4, p. 307–323, 2022.
- XIAO, Y. *et al.* Bioremediation of metribuzin-contaminated soil by corn straw biochar-immobilized *Bacillus cereus* N1. **Process Biochemistry**, v. 130, p. 520–533, 2023.

5. DEGRADAÇÃO E EFEITO RESIDUAL DE METRIBUZIN NANOENCAPSULADO COM 2-HIDROXIPROPIL- β -CICLODEXTRINA EM DOIS SOLOS AGRICULTÁVEIS

RESUMO

O metribuzin é um herbicida amplamente utilizado, mas sua elevada solubilidade e mobilidade no solo aumentam o risco de lixiviação e reduzem o efeito residual. A nanoencapsulação surge como estratégia promissora para prolongar sua atividade e mitigar impactos ambientais. Neste estudo, avaliou-se e comparou-se a degradação e o efeito residual do metribuzin, nas formulações comercial e nanoencapsulada com 2-hidroxipropil- β -ciclodextrina (HP β CD), em Latossolo Vermelho eutrófico (LVe) e Latossolo Vermelho Amarelo eutrófico (LVAe). Os experimentos foram realizados em casa de vegetação, adotando delineamento inteiramente casualizado, em esquema fatorial $2 \times 2 \times 9 + 2$, com quatro repetições, sendo avaliadas as formulações comercial (Sencor[®]) e encapsulada (MZ-HP β CD) de metribuzin, dois solos e nove épocas de avaliação (0, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 40 e 50 dias após aplicação). A degradação do herbicida foi quantificada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), enquanto o efeito residual foi determinado por bioensaio, utilizando *Cucumis sativus* (pepino) como planta bioindicadora. Os dados foram ajustados ao modelo de cinética de primeira ordem para determinação dos valores de tempo de meia-vida da degradação (DT₅₀) e tempo de meia vida residual (RL₅₀). No LVe, o DT₅₀ do MZ-HP β CD foi de 22,35 dias, representando um aumento de 61% em relação à formulação comercial (13,86 dias). No LVAe, o DT₅₀ foi de 24,75 dias para o MZ-HP β CD e 20,38 dias para a comercial, correspondendo a um aumento de 21,4%. Além disso, a formulação nanoencapsulada apresentou menor variação entre os solos, indicando redução da dependência das características edáficas para a degradação do metribuzin. No estudo de efeito residual, ambas as formulações proporcionaram controle total da planta indicadora durante todas as épocas avaliadas, impossibilitando o cálculo da RL₅₀. De modo geral, o aumento na persistência sugere que a encapsulação favoreceu a estabilidade e liberação controlada do ingrediente ativo, prolongando a DT₅₀ e reduzindo a influência das propriedades do solo na degradação do herbicida. Os resultados evidenciaram o potencial da hidroxipropil- β -ciclodextrina no prolongamento da persistência e o potencial para otimizar o manejo químico de plantas daninhas, contribuindo para práticas agrícolas mais eficientes, seguras e sustentáveis.

Palavras-chave: herbicida, persistência, meia vida, nanotecnologia, ciclodextrina

DEGRADATION AND RESIDUAL EFFECT OF METRIBUZIN NANOENCAPSULATED WITH 2-HYDROXYPROPYL- β -CYCLODEXTRIN IN TWO AGRICULTURAL SOILS

ABSTRACT

Metribuzin is a widely used herbicide, but its high solubility and mobility in soil increase the risk of leaching and reduce its residual effect. Nanoencapsulation emerges as a promising strategy to prolong its activity and mitigate environmental impacts. In this study, the degradation and residual effect of metribuzin were evaluated and compared between the commercial formulation and the nanoencapsulated form with 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HP β CD) in a eutrophic Red Oxisol (LVe) and a eutrophic Red-Yellow Oxisol (LVAe). The experiments were carried out in a greenhouse under a completely randomized design, arranged in a $2 \times 2 \times 9 + 2$ factorial scheme with four replications, testing the commercial formulation (Sencor®) and the encapsulated formulation (MZ-HP β CD), two soils, and nine evaluation times (0, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 40, and 50 days after application). Herbicide degradation was quantified by high-performance liquid chromatography (HPLC), while the residual effect was determined through a bioassay using cucumber (*Cucumis sativus*) as the indicator plant. Data were fitted to a first-order kinetic model to determine the degradation half-life (DT₅₀) and residual half-life (RL₅₀). In the LVe, the DT₅₀ of MZ-HP β CD was 22.35 days, representing a 61% increase compared to the commercial formulation (13.86 days). In the LVAe, the DT₅₀ was 24.75 days for MZ-HP β CD and 20.38 days for the commercial formulation, corresponding to a 21.4% increase. The nanoencapsulated formulation also showed less variation between soils, suggesting reduced dependence on edaphic characteristics for metribuzin degradation. In the residual effect study, both formulations provided complete control of the indicator plant across all evaluation periods, preventing RL₅₀ estimation. Overall, the increased persistence suggests that encapsulation favored stability and controlled release of the active ingredient, prolonging DT₅₀ and reducing the influence of soil properties on herbicide degradation. The results highlight the potential of hydroxypropyl- β -cyclodextrin to extend persistence and optimize chemical weed management, contributing to more efficient, safe, and sustainable agricultural practices.

Keywords: herbicide, persistence, half-life, nanotechnology, cyclodextrin

5.1. INTRODUÇÃO

O manejo eficiente de plantas daninhas é um dos principais desafios na agricultura, uma vez que essas espécies competem com as culturas por água, luz e nutrientes, e pode reduzir o rendimento das lavouras. Esse desafio é uma ameaça direta à segurança alimentar e à rentabilidade do setor agrícola em escala global (Chauhan, 2020). Entre as estratégias disponíveis, o manejo químico, especialmente com herbicidas residuais, tem se mostrado uma ferramenta fundamental para garantir a produtividade e estabilidade da produção agrícola (Woyessa, 2022). A eficácia desses produtos depende não apenas de sua ação biológica, mas também do seu comportamento no solo, que determina a disponibilidade para absorção pelas plantas daninhas, a persistência no ambiente e o risco de contaminação de ecossistemas adjacentes (Mehdizadeh et al., 2021). Dessa forma, o estudo do destino ambiental dos herbicidas residuais assume papel estratégico, uma vez que sua performance agrônômica e os potenciais impactos ambientais estão diretamente associados às interações no solo.

O metribuzin é um herbicida com efeito residual, pertencente ao grupo químico das triazinonas, atua como inibidor do transporte de elétrons no fotossistema II (FSII), interferindo no processo fotossintético das plantas sensíveis (Lewis, 2016). Esse herbicida é amplamente utilizado em culturas como soja, batata e cana-de-açúcar, sendo valorizado por sua seletividade e amplo espectro de controle de plantas daninhas, incluindo gramíneas e dicotiledôneas (MAPA, 2025; Lewis, 2016). Contudo, sua alta solubilidade em água ($S_w = 1.050 \text{ mg L}^{-1}$ a 25°C) e baixo coeficiente de partição octanol/água ($\log K_{ow} \approx 1,7$) conferem elevada mobilidade no solo, aumentando o potencial de lixiviação (Lewis, 2016). Essa característica pode reduzir o efeito residual, tornando o controle menos duradouro, além de potencializar riscos de contaminação de águas superficiais e subterrâneas. A persistência do metribuzin no solo é influenciada pela dose aplicada, além de fatores edafoclimáticos como pH, textura, microbiota, luz, teor de matéria orgânica (MO) e umidade, que modulam processos de sorção, dessorção, degradação e mineralização (Kaur et al., 2024). Diante dessas limitações, estratégias capazes de modular a disponibilidade do ingrediente ativo no ambiente tornam-se essenciais para prolongar sua eficácia e reduzir impactos ambientais.

Nos últimos anos, a nanotecnologia aplicada a pesticidas tem emergido como uma das alternativas mais inovadoras para atender às demandas globais por maior

eficiência e sustentabilidade na agricultura (Ale et al., 2023). A nanoencapsulação de herbicidas, especialmente com o uso de ciclodextrinas como carreadores, possibilita a proteção da molécula ativa contra degradação prematura, o controle da liberação no ambiente e a redução de perdas por volatilização e lixiviação (Liu et al., 2022). No caso do metribuzin, essa abordagem pode resultar em maior estabilidade química e biológica no solo, prolongando o efeito residual e garantindo um controle mais consistente das plantas daninhas, mesmo sob condições ambientais desfavoráveis. Além disso, a encapsulação pode contribuir para a redução das doses aplicadas, mitigando impactos ambientais, diminuindo custos de produção e facilitando o cumprimento de regulamentações ambientais cada vez mais rigorosas (Paul et al., 2024; Ullah et al., 2024). Nesse contexto, compreender os processos que determinam a degradação e a persistência dos herbicidas no solo é fundamental para avaliar o real potencial dessas tecnologias.

A degradação de herbicidas no solo envolve mecanismos simultâneos e interdependentes, incluindo processos químicos, como hidrólise e oxidação; biológicos, mediados por microrganismos; e físicos, como a fotodegradação (Mendes et al., 2023). O efeito residual é resultado direto da interação entre esses processos e a dinâmica de retenção do herbicida na matriz do solo, sendo um parâmetro essencial para avaliar a eficácia e segurança de um produto (Mendes et al., 2023). Estudos de degradação frequentemente utilizam a determinação do tempo de meia-vida (DT_{50}) e do tempo para degradação de 90% (DT_{90}). Por outro lado, a avaliação do efeito residual pode ser realizada por meio de bioensaios com espécies vegetais sensíveis, permitindo estimar o tempo de meia-vida residual (RL_{50}) e o período para a dissipação de 90% do efeito residual (RL_{90}) (Mendes et al., 2023). Nesse sentido, as propriedades do solo exercem papel determinante na persistência e mobilidade de herbicidas.

As propriedades do solo exercem papel determinante na persistência e mobilidade de herbicidas. Solos argilosos e ricos em MO tendem a apresentar maior capacidade de sorção, o que pode reduzir a lixiviação e prolongar a presença do herbicida na zona radicular das plantas daninhas (Lima et al., 2024). Por outro lado, solos arenosos e com baixo teor de MO favorecem a mobilidade e aumentam a exposição à degradação e perdas por lixiviação (Parven et al., 2025). Enquanto isso, o teor de MO está diretamente ligado à degradação microbiana, portanto solos com maior retenção inicial também podem degradar o herbicida com maior velocidade (Harju et al., 2021). É crucial compreender como diferentes solos afetam o

comportamento do metribuzin, em suas formulações comercial e nanoencapsulada para otimizar estratégias de manejo e mitigar riscos ambientais.

Apesar dos avanços recentes no desenvolvimento de formulações inovadoras, ainda são raros os estudos que abordam, de forma integrada e comparativa, a degradação e o efeito residual de herbicidas nanoencapsulados em diferentes tipos de solo, especialmente em condições tropicais. No caso do metribuzin, a literatura científica ainda é escassa quanto à comparação direta entre formulações comerciais e nanoestruturadas em ambientes edáficos contrastantes, o que reforça a relevância e o caráter inédito deste estudo. Assim, este estudo teve como objetivo avaliar e comparar a degradação e o efeito residual do metribuzin, nas formulações comercial e nanoencapsulada, em dois solos agrícolas com propriedades físicas e químicas distintas.

5.2. MATERIAL E MÉTODOS

5.2.1. Amostragem e coleta de solo

Os estudos de degradação e efeito residual foram realizados com dois solos de características físico-químicas distintas. As amostras foram coletadas na camada superficial (0-10 cm) de áreas agrícolas sem aplicação de metribuzin nos últimos 2 anos. O primeiro solo foi coletado na Unidade de Ensino, Pesquisa e Extensão em Produção de Grandes Culturas e Bioenergia (UEPE/GCBE) da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG. O segundo solo foi coletado no município de Oratórios-MG. Os solos foram classificados de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Santos et al., 2025). As amostras do solo foram secas ao ar durante 10 dias e posteriormente peneiradas através de uma malha de 2,0 mm e armazenadas à temperatura ambiente. As análises de solo, disponíveis na Tabela 5.1, procederam pelo método Mehlich 1 para P e K; extrator KCl - 1 mol L⁻¹ para Ca, Mg e Al; extrator acetato de cálcio 0,5 mol L⁻¹ - pH 7,0 para H+Al; MO = carbono orgânico (CO) x 1,724, pelo método de Walkley-Black; e método da pipeta para granulometria (areia, silte e argila).

Tabela 5.1. Características físico-químicas de dois solos coletados nos municípios de Viçosa-MG e Oratórios-MG.

Variável	Unidade	LVe	LVAe
Ca	cmol _c dm ⁻³	2,43	1,47
Mg		1,12	0,39

Al		0	0
H+Al		3,96	0,90
SB		4,20	2,03
(t)		4,20	2,03
CTC		8,16	2,93
P	mg dm ⁻³	17,90	25,80
K		250	65
V		51,50	69,30
m		0	0
MO	%	2,55	0,47
Argila		48	15,9
Silte		17	8
Areia		35	76,10
P-rem	mg L ⁻¹	24,30	46,10
pH (H ₂ O)		5,70	5,84
Classificação		LVe - Latossolo Vermelho eutrófico	LVAe - Latossolo Vermelho Amarelo eutrófico
Textura		Argila	Francoarenosa

Fonte: Laboratório de Rotina de Fertilidade do Solo e Análise de Plantas da UFV, MG, Viçosa.

H+Al = acidez potencial, SB = soma de bases, t = capacidade de troca catiônica efetiva, CTC = capacidade de troca catiônica potencial, V = saturação de bases, m = saturação de alumínio, MO = matéria orgânica, P-rem = fósforo remanescente.

5.2.2. Delineamento experimental e aplicação dos herbicidas

Os estudos de degradação e efeito residual do metribuzin em solos foram realizados em casa de vegetação na Universidade Federal de Viçosa (UFV, campus Viçosa-MG). A degradação foi avaliada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), enquanto o efeito residual foi determinado por meio de planta bioindicadora.

Os dois experimentos foram realizados em delineamento inteiramente casualizado, no esquema fatorial $2 \times 2 \times 9 + 2$, com quatro repetições. Os fatores avaliados foram: duas formulações de metribuzin (MZ-HP β CD e Sencor® 480 g i.a. L⁻¹), dois tipos de solo identificados no estudo como Latossolo Vermelho eutrófico (LVe) de Viçosa-MG e Latossolo Vermelho Amarelo eutrófico (LVAe) de Oratórios-MG, e nove épocas de avaliação (0, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 40 e 50 dias após aplicação – DAA). Os tratamentos controle consistiram nos dois solos sem aplicação de herbicida.

As aplicações do MZ-HP β CD e do Sencor® foram realizadas em datas escalonadas, de modo que, na época zero do experimento, todas as unidades experimentais estivessem na sua respectiva época de avaliação (0, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 40 ou 50 DAA). Dessa forma, foi possível realizar um único semeio da espécie

bioindicadora em todos os vasos e uma única coleta de solo para CLAE, minimizando variações ambientais decorrentes de diferentes datas de condução.

As unidades experimentais consistiram em vasos plásticos preenchidos com os respectivos solos. As formulações foram aplicadas na dose de 1920 g i.a. ha⁻¹ (dose máxima indicada na bula do Sencor®), calculada com base na massa de solo por vaso e considerando densidade aparente de 1,2 g cm⁻³ e profundidade de incorporação de 0,10 m. O volume aplicado por vaso foi de 1 mL, medido com pipeta volumétrica.

No experimento de degradação, utilizaram-se vasos de 400 mL preenchidos com 350 g de solo, e no de degradação, vasos de 70 mL com 50 g de solo. Os vasos permaneceram em casa de vegetação e receberam irrigação diária equivalente a 4 mm, totalizando 200 mm aos 50 DAA. Temperatura, umidade e radiação luminosa foram monitoradas ao longo do experimento e estão representados na Figura 5.1.

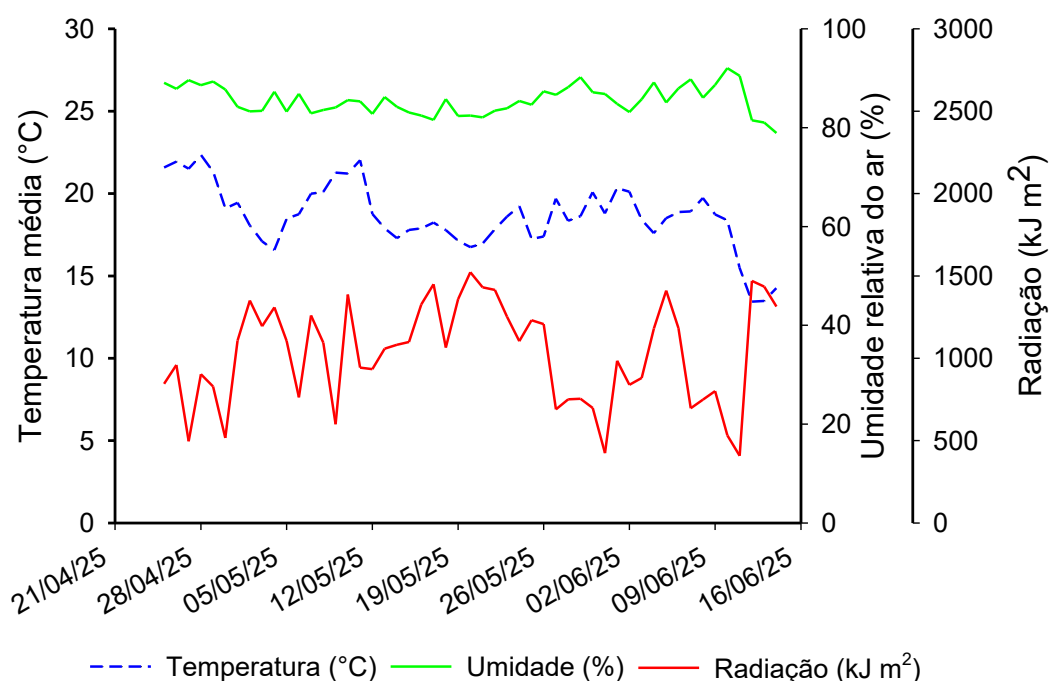


Figura 5.1. Variação da temperatura média (°C), umidade relativa do ar (%) e radiação solar (kJ m⁻²) registradas na casa de vegetação durante o período experimental (21/04/2025 a 18/06/2025), correspondendo ao intervalo entre a aplicação do tratamento de 50 dias antes da avaliação (DAA) e a aplicação do tratamento de 0 DAA. Viçosa, MG, Brasil.

5.2.3. Avaliação do efeito residual

O efeito residual foi avaliado nos vasos de 400 mL. Em cada data de avaliação, cinco sementes de *Cucumis sativus* (pepino) foram semeadas nos vasos com e sem

herbicida (controle). Após quatro dias da emergência, realizou-se o desbaste, mantendo três plantas por vaso. Uma vez por semana foi aplicada solução nutritiva completa de Hoagland e Arnon (1950) composta por macronutrientes nas concentrações de 210,1 mg L⁻¹ de N, 31,0 mg L⁻¹ de P, 234,6 mg L⁻¹ de K, 200,4 mg L⁻¹ de Ca, 48,6 mg L⁻¹ de Mg e 64,2 mg L⁻¹ de S. Já os micronutrientes foram fornecidos nas concentrações de 500 µg L⁻¹ de B, 20 µg L⁻¹ de Cu, 648 µg L⁻¹ de Cl, 5000 µg L⁻¹ de Fe, 502 µg L⁻¹ de Mn, 11 µg L⁻¹ de Mo e 50 µg L⁻¹ de Zn.

A avaliação foi feita aos 7, 14 e 21 dias após a emergência (DAE), utilizando a escala visual da EWRC (1964), com notas de 0% (ausência de sintomas) a 100% (morte da planta). As plantas cultivadas no solo controle foram consideradas padrão para máximo crescimento/desenvolvimento.

5.2.4. Avaliação da degradação

A degradação do metribuzin foi quantificada nas amostras de solo coletadas nos vasos de 70 mL, nas nove épocas de avaliação e nos tratamentos-controle. Após a coleta, o solo foi peneirado, seco ao ar e acondicionado em sacos de polietileno para posterior extração do herbicida e quantificação por CLAE.

5.2.5. Condições cromatográficas, método de extração do metribuzin e validações

Os equipamentos utilizados, condições cromatográficas, procedimento de extração do metribuzin e parâmetros de validação analítica foram os mesmos para o estudo de lixiviação descritos no item 4.2.4.2 e 4.2.4.3.

5.2.6. Análise estatística

A degradação e persistência do metribuzin foram ajustadas ao modelo de cinética de primeira ordem (Equação 5.1):

$$C_t = C_i e^{-kt} \quad (\text{Eq. 5.1})$$

Em que C_t é a concentração ou resposta observada no tempo t , C_i é o valor inicial ou máximo observado, e k é a taxa constante por dias (Maheswari e Ramesh, 2007; Yousefi et al., 2016).

O tempo necessário para redução de 50% do valor inicial, denominado DT₅₀ (para degradação) ou RL₅₀ (para efeito residual), foi calculado como (Equação 5.2):

$$DT_{50} \text{ ou } RL_{50} = \ln 2/k \quad (\text{Eq. 5.2})$$

As análises de regressão, ANOVA e determinação de DT_{50} e RL_{50} foram realizadas no software R (versão 4.3.1), e as figuras plotadas no SigmaPlot® 15.0 (Systat Software Inc., Point Richmond, CA, EUA).

5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise de variância indicou que a degradação do metribuzin foi afetada pela formulação ($F = 246,19$; $p < 0,001$), tipo de solo ($F = 82,64$; $p < 0,001$) e época de avaliação ($F = 999,75$; $p < 0,001$), bem como pelas interações de segunda ordem: formulação x solo ($F = 18,71$; $p < 0,001$), formulação x época ($F = 4,95$; $p < 0,001$) e solo x época ($F = 20,41$; $p < 0,001$). A interação tripla formulação x solo x época também foi significativa ($F = 7,00$; $p < 0,001$), evidenciando que o padrão de degradação do metribuzin variou de forma dependente dos três fatores avaliados.

No LVe, a degradação do metribuzin foi mais rápida na formulação comercial em comparação ao MZ-HP β CD (Figura 5.2). A constante de degradação (k) foi de $0,050 \text{ dia}^{-1}$ para a formulação comercial e $0,031 \text{ dia}^{-1}$ para o MZ-HP β CD, resultando em DT_{50} de 13,86 e 22,35 dias, respectivamente. Assim, a formulação encapsulada apresentou persistência 61% superior à comercial nesse solo. O ajuste ao modelo de cinética de primeira ordem foi adequado para ambas as formulações, com $R^2 = 0,95$ para o MZ-HP β CD e $R^2 = 0,85$ para a comercial.

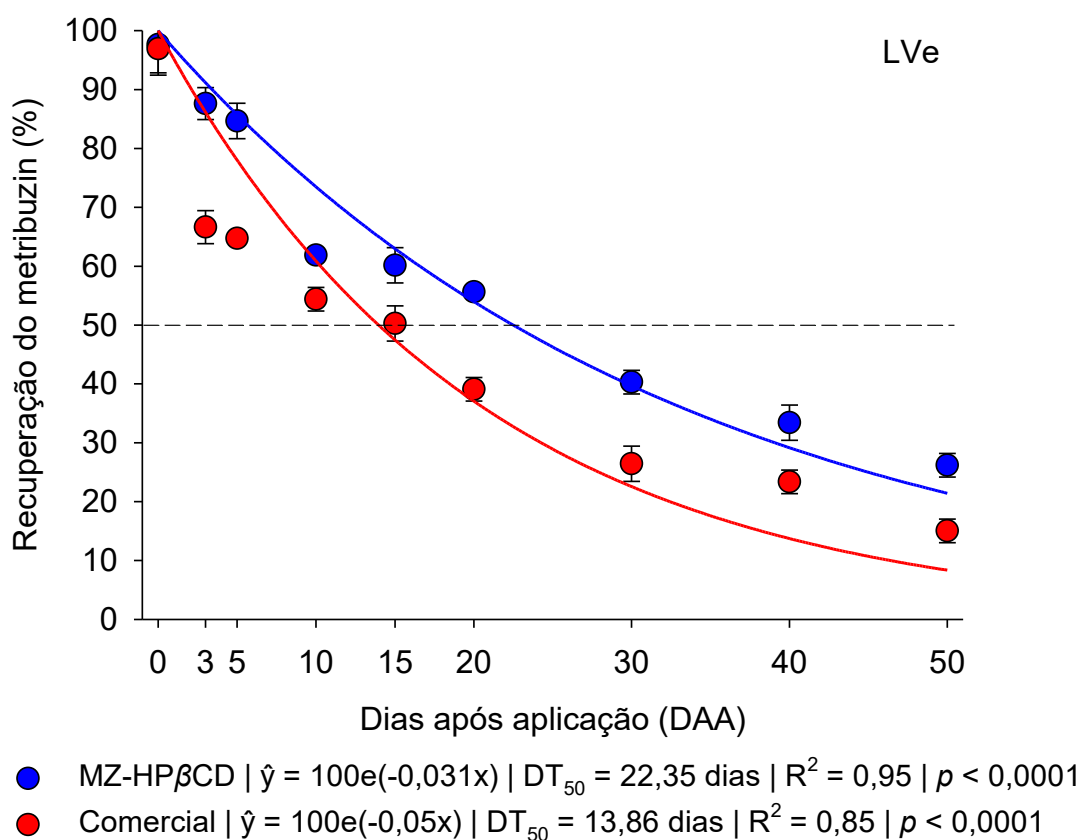


Figura 5.2. Recuperação (%) do metribuzin ao longo do tempo (0, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 40 ou 50 dias após a aplicação - DAA) no Latossolo Vermelho eutrófico (LVe) para as formulações MZ-HP β CD e comercial. Os pontos representam médias ($n = 4$) e as barras verticais indicam o erro-padrão da média. As linhas contínuas correspondem ao ajuste ao modelo de cinética de primeira ordem, com os respectivos valores de DT_{50} e coeficiente de determinação (R^2). A linha pontilhada indica o ponto de 50% da recuperação, utilizado como referência para o cálculo do DT_{50}

No LVAe, a degradação do metribuzin também foi mais lenta na formulação MZ-HP β CD em relação à formulação comercial (Figura 5.3). A constante de degradação (k) foi de $0,028 \text{ dia}^{-1}$ para o MZ-HP β CD e $0,034 \text{ dia}^{-1}$ para a comercial, resultando em DT_{50} de 24,75 e 20,38 dias, respectivamente. Nesse solo, a formulação encapsulada apresentou persistência 21,4% maior que a comercial. O ajuste ao modelo foi satisfatório, com $R^2 = 0,97$ para o MZ-HP β CD e $R^2 = 0,94$ para a comercial.

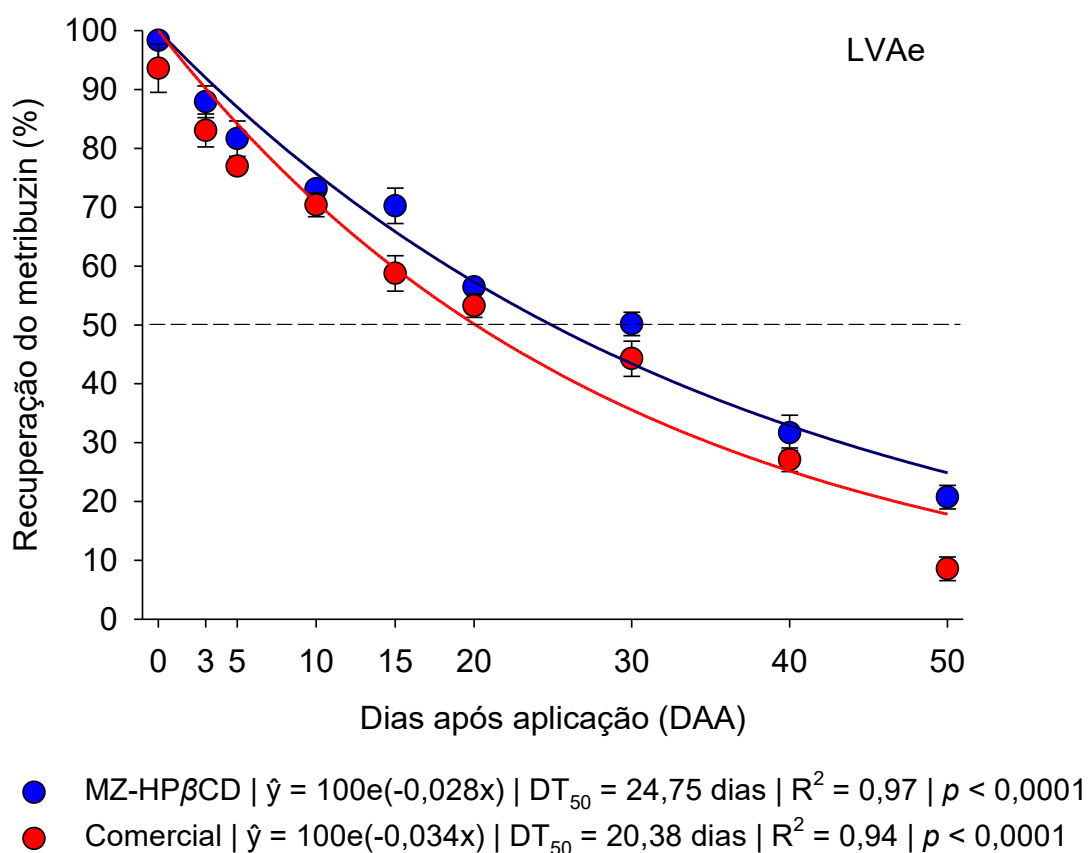


Figura 5.3. Recuperação (%) do metribuzin ao longo do tempo (0, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 40 ou 50 dias após a aplicação - DAA) no Latossolo Vermelho Amarelo eutrófico (LVAe) para as formulações MZ-HP β CD e comercial. Os pontos representam médias ($n = 4$) e as barras verticais indicam o erro-padrão da média. As linhas correspondem ao ajuste ao modelo de cinética de primeira ordem, com os respectivos valores de DT_{50} e coeficiente de determinação (R^2). A linha pontilhada indica o ponto de 50% da recuperação, utilizado como referência para o cálculo do DT_{50} .

Ao comparar entre solos, observou-se que o DT_{50} do MZ-HP β CD foi 10,74% maior no LVAe em relação ao LVe, enquanto para a formulação comercial o aumento foi de 47,04%. Esses resultados indicam que o tipo de solo exerceu maior influência sobre a degradação da formulação convencional, enquanto a encapsulação reduziu a variação entre as condições edáficas. Apesar disso, os valores de DT_{50} observados no estudo foram relativamente próximos aos relatados na literatura, que podem variar de 7 a 19 dias (Lewis et al., 2016).

No bioensaio de efeito residual, todas as plantas de pepino apresentaram 100% de injúria (morte) em todas as épocas para ambas as formulações e solos, impossibilitando o ajuste da RL_{50} . Ao considerar a recuperação do herbicida aos 50 DAA, estimou-se que havia 397 e 164 g i.a. ha^{-1} no LVAe para o MZ-HP β CD e a

comercial, respectivamente, e 502 e 289 g i.a. ha⁻¹ no LVe para as mesmas formulações. Essa quantidade remanescente foi suficiente para garantir o controle total da planta bioindicadora nas condições experimentais.

A encapsulação do metribuzin em HP β CD promoveu maior estabilidade e liberação controlada do herbicida, reduzindo a influência das propriedades edáficas na degradação. Esse efeito está associado a mecanismos já amplamente descritos para nanopesticidas, em que a liberação lenta e gradual do ingrediente ativo diminui perdas físicas (escoamento superficial, lixiviação e volatilização), deriva, e degradação, prolongando a janela de atividade biológica no sistema solo-planta (Nuruzzaman et al., 2016). Essa proteção contra degradação química, biológica e fotólise é consistente com estudos que demonstram que carreadores poliméricos ou híbridos podem prolongar a disponibilidade do ingrediente ativo no solo e manter atividade biológica por períodos mais longos (Campos et al., 2023; Pérez-de-Luque, 2024).

A degradação em solos é fortemente condicionada pela MO e pelas interações físico-químicas estabelecidas tanto com o ingrediente ativo quanto com o carreador. Os coloides minerais e húmicos, por exemplo, podem atenuar fotoprocessos no meio sólido, enquanto as ciclodextrinas aumentam a solubilização de compostos hidrofóbicos em solução aquosa, alterando sua fotodinâmica. Assim, a mesma complexação que favorece fotólise em meio aquoso pode não se traduzir em maior fotodegradação na matriz edáfica (Villaverde et al., 2007). Essa característica é particularmente relevante em solos de baixa capacidade de retenção, em que as formulações convencionais tendem a ser mais suscetíveis a perdas rápidas (Fojtová et al., 2019; Boyandin et al., 2022).

A formulação convencional apresentou maior variação de persistência em função das propriedades físico-químicas dos solos avaliados. Solos com menor teor de argila e MO favorecem a lixiviação e aceleram a degradação, fenômeno já descrito para herbicidas solúveis como o metribuzin (Fojtová et al., 2019; Boyandin et al., 2022). Em contrapartida, a encapsulação atenua essas variações, resultando em padrão de degradação mais uniforme, reforçando a hipótese de que a nanoformulação reduz a dependência das interações herbicida-solo (Campos et al., 2023; Pérez-de-Luque, 2023). Além disso, complexos com ciclodextrina (HP β CD) priorizam solubilização e podem alterar a dinâmica da degradação (fotólise/biodegradação) de

forma distinta dos polímeros, explicando diferenças de persistência e efeito residual entre carreadores (Villaverde et al., 2007).

A metodologia adotada para o bioensaio de efeito residual, utilizando espécie bioindicadora altamente sensível, resultou em controle total durante todo o período de avaliação, impossibilitando a diferenciação estatística entre formulações com $RL_{50} > 50$ dias. A literatura científica recomenda, para essas condições, a utilização de espécies menos sensíveis ou de doses subletais, permitindo resposta gradativa e melhor discriminação entre tratamentos (Fojtová et al., 2019; Pérez-de-Luque, 2023).

A maior persistência da formulação encapsulada representa vantagem agronômica, ao potencialmente reduzir o número de aplicações necessárias e ampliar o efeito residual no controle de plantas daninhas. Essa abordagem está alinhada a estratégias de manejo sustentável, que buscam maximizar a eficiência do insumo e reduzir a carga química aplicada ao ambiente (Campos et al., 2023; Boyandin et al., 2022). No entanto, estudos de microcosmos indicam que nanoformulações podem, em alguns casos, aumentar a bioacumulação em organismos não alvo, dependendo do par pesticida-carreador-solo, o que reforça a necessidade de avaliações caso a caso (Fojtová et al., 2019).

A manutenção prolongada do herbicida no solo também aumenta a possibilidade de lixiviação e contaminação de águas subterrâneas, especialmente em solos mais arenosos ou sob regimes de alta precipitação (Fojtová et al., 2019; Panescu et al., 2021). Portanto, a gestão segura dessas formulações exige estudos complementares de transporte e destino ambiental. Ensaio de campo em diferentes condições edafoclimáticas e estudos de longo prazo são essenciais para consolidar diretrizes de uso seguro de formulações encapsuladas de metribuzin. Além disso, a avaliação de riscos ecotoxicológicos — incluindo impactos sobre organismos não alvo e potenciais acúmulos em cadeias tróficas — deve integrar as recomendações técnicas (Boyandin et al., 2022; Pérez-de-Luque, 2023).

A encapsulação do metribuzin em $HP\beta CD$ aumentou sua persistência no solo, resultando em maiores valores de DT_{50} e menor influência das propriedades edáficas sobre a degradação, em comparação à formulação comercial. Embora ambas tenham promovido controle total da espécie bioindicadora, a maior quantidade residual do MZ- $HP\beta CD$ indica maior estabilidade e potencial de prolongar o efeito residual. Esses resultados demonstram que a encapsulação é uma estratégia promissora para ampliar a eficiência agronômica do metribuzin, mas demandam estudos complementares de

campo e avaliação de riscos ambientais para subsidiar recomendações de uso seguro.

5.4. CONCLUSÕES

A nanoencapsulação do metribuzin em HP β CD aumentou sua persistência em 61% e 21,4% no LVe e LVAe, respectivamente, promovendo maior estabilidade e efeito residual menos dependente das características edáficas em comparação à formulação comercial. O controle total no bioensaio indicou a necessidade de métodos complementares para discriminar as formulações quanto ao efeito residual. Os resultados confirmaram o potencial da nanoencapsulação com HP β CD para aprimorar o manejo químico de plantas daninhas, reforçando a importância de avaliações ambientais integradas para garantir o uso seguro e sustentável dessas tecnologias.

5.5.REFERÊNCIAS

- ALE, A. *et al.* Nanotechnology-based pesticides: Environmental fate and ecotoxicity. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 471, p. 116560, 2023.
- BOYANDIN, A. N.; SUKHANOVA, A. A.; ERTILETSKAYA, N. L. Slow-release agricultural pesticide formulations: state of the art. **Chimica Techno Acta**, v. 9, n. 2S, 2022.
- CAMPOS, E. V. R. *et al.* Nature-Based Herbicides and Micro-/Nanotechnology Fostering Sustainable Agriculture. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 11, n. 27, p. 9900–9917, 2023.
- CHAUHAN, B. S. Grand Challenges in Weed Management. **Frontiers in Agronomy**, v. 1, 2020.
- EWRC. European Weed Research Council. Cite of methods in weed research. **Weed Research**, v. 4, n. 1, p. 88, 1964.
- FOJTOVÁ, D. *et al.* Nanoformulations can significantly affect pesticide degradation and uptake by earthworms and plants. **Environmental Chemistry**, v. 16, n. 6, p. 470, 2019.
- HARJU, A. V. *et al.* Organic Matter Causes Chemical Pollutant Dissipation Along With Adsorption and Microbial Degradation. **Frontiers in Environmental Science**, v. 9, 2021.
- HOAGLAND, D. R.; ARNON, D. I. **The water culture method for growing plants without soils**. Berkeley: California Agricultural Experimental Station, 347p., 1950.
- KAUR, P.; RANI, G.; BHULLAR, M. S. Persistence of metribuzin in aridisols as affected by various abiotic factors and its effect on soil enzymes. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 104, n. 4, p. 847–866, 2024.
- LEWIS, K. A. *et al.* An international database for pesticide risk assessments and management. **Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal**, v. 22, n. 4, p. 1050–1064, 2016.
- LIMA, A. C. *et al.* Spatial variability mapping of indaziflam and metribuzin sorption–desorption for precision weed control. **Precision Agriculture**, v. 25, n. 1, p. 30–50, 2024.
- LIU, Z. *et al.* Recent progress in encapsulation and controlled release of pesticides based on cyclodextrin derivative carriers. **Advanced Agrochem**, v. 1, n. 2, p.

89–99, 2022.

- MAHESWARI, S. T.; RAMESH, A. Adsorption and degradation of sulfosulfuron in soils. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 127, n. 1-3, p. 97–103, 2007.
- MAPA. **Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento**. Disponível em: <https://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: 28 ago. 2025.
- MEHDIZADEH, M. *et al.* Herbicide Residues in Agroecosystems: Fate, Detection, and Effect on Non-Target Plants. **Reviews in Agricultural Science**, v. 9, n. 0, p. 157–167, 2021.
- MENDES, K. F. *et al.* Understanding the Environmental Behavior of Herbicides: A Systematic Review of Practical Insights. *In*: **Pesticides - Agronomic Application and Environmental Impact**. [S.l.]: IntechOpen, 2023.
- NURUZZAMAN, M. *et al.* Nanoencapsulation, Nano-guard for Pesticides: A New Window for Safe Application. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 64, n. 7, p. 1447–1483, 2016.
- PANESCU, P. H. *et al.* Mesotrione Conjugation Strategies to Create Proherbicides with Reduced Soil Mobility. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 9, n. 17, p. 5776–5782, 2021.
- PARVEN, A. *et al.* Herbicides in modern sustainable agriculture: environmental fate, ecological implications, and human health concerns. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 22, n. 2, p. 1181–1202, 2025.
- PAUL, S. K.; MAZUMDER, S.; NAIDU, R. Herbicidal weed management practices: History and future prospects of nanotechnology in an eco-friendly crop production system. **Heliyon**, v. 10, n. 5, p. e26527, 2024.
- PÉREZ-DE-LUQUE, A. Can nanotechnology improve the application of bioherbicides? **Pest Management Science**, v. 80, n. 1, p. 49–55, 2024.
- SANTOS, H. G.; *et al.* **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 6. ed. rev. e ampl. Brasília, DF: Embrapa, 2025. 393 p.
- ULLAH, Q. *et al.* Nanotechnological Innovations in Agrochemicals: Enhancing Efficacy and Environmental Stewardship in Pesticide and Herbicide Applications. **Middle East Research Journal of Agriculture and Food Science**, v. 4, n. 05, p. 164–178, 2024.
- VILLAYERDE, J. *et al.* Effect of various cyclodextrins on photodegradation of a

hydrophobic herbicide in aqueous suspensions of different soil colloidal components. **Chemosphere**, v. 69, n. 4, p. 575–584, 2007.

WOYESSA, D. Weed Control Methods Used in Agriculture. **American Journal of Life Science and Innovation**, v. 1, n. 1, p. 19–26, 2022.

YOUSEFI, M.; KAMKAR, B.; GHEREKHLOO, J.; FAEZ, R. Sulfosulfuron persistence in soil under different cultivation systems of wheat (*Triticum aestivum*). **Pedosphere**, v. 26, n. 5, p. 666-675, 2016.

6. EFICÁCIA AGRONÔMICA DE METRIBUZIN NANOENCAPSULADO COM 2-HYDROXYPROPILO- β -CYCLODEXTRIN NO CONTROLE DE CARURU-ROXO EM PRÉ-EMERGÊNCIA

RESUMO

O caruru-roxo (*Amaranthus hybridus*) é uma importante planta daninha agrícola, destacando-se pela elevada produção de sementes, metabolismo C4 e rápido crescimento, fatores que intensificam a competição e dificultam o manejo. O metribuzin é um importante herbicida para controle dessa planta daninha, mas apresenta limitações ambientais devido à baixa sorção e alta lixiviação. A nanoencapsulação em 2-hidroxipropil- β -ciclodextrina (HP β CD) é uma alternativa para modular a liberação e aumentar a eficácia do ingrediente ativo. O objetivo com esse estudo foi avaliar a eficiência agronômica do metribuzin nanoencapsulado (MZ-HP β CD) no controle de *A. hybridus* em pré-emergência, em comparação à formulação comercial. O estudo foi realizado em casa de vegetação, em delineamento inteiramente casualizado, esquema fatorial 2 $\times$ 8+1, com três repetições. As formulações avaliadas foram MZ-HP β CD e comercial (Sencor®), oito doses (3,75 à 480 g i.a. ha⁻¹), além do controle sem aplicação de herbicida. As unidades experimentais consistiram em vasos de 400 mL com 350 g de solo, semeados com 20 sementes de *A. hybridus*. As aplicações ocorreram em pré-emergência, e aos 21 dias após a aplicação foram determinadas injúria visual e biomassa da parte aérea seca. Os dados foram submetidos a análise de variância e ajustados a modelos log-logísticos, para estimar a dose do herbicida que proporciona 50% e 80% de controle (C₅₀ e C₈₀), além de 50% e 80% de redução no acúmulo de biomassa (GR₅₀ e GR₈₀). Os resultados indicaram que a formulação influenciou no desempenho, com maior eficiência do MZ-HP β CD em doses baixas a intermediárias. Para injúria, a nanoformulação atingiu 50% de efeito com menor dose (C₅₀ = 28,8 g i.a. ha⁻¹) que a comercial (36,0 g i.a. ha⁻¹), enquanto para 80% de injúria os valores foram semelhantes (67,7 vs. 70,1 g i.a. ha⁻¹). No acúmulo de biomassa, a diferença foi mais expressiva: o MZ-HP β CD apresentou GR₅₀ = 17,4 g i.a. ha⁻¹, quase metade da dose da formulação comercial (38,7 g i.a. ha⁻¹), convergindo para valores próximos no GR₈₀ (62,0 vs. 69,0 g i.a. ha⁻¹). Conclui-se que a nanoencapsulação aumentou a eficácia do metribuzin no controle de *A. hybridus* em pré-emergência, sobretudo em doses baixas a intermediárias, configurando uma alternativa promissora para aumentar a eficiência agronômica e mitigar impactos ambientais.

Palavras-chave: Ciclodextrina, Herbicida, Encapsulação, Plantas daninhas, Controle químico.

AGRONOMIC EFFICACY OF METRIBUZIN NANOENCAPSULATED WITH 2-HYDROXYPROPYL- β -CYCLODEXTRIN IN THE PRE-EMERGENCE CONTROL OF *Amaranthus hybridus*

ABSTRACT

Redroot pigweed (*Amaranthus hybridus*) is an important agricultural weed, characterized by high seed production, C4 metabolism, and rapid growth, factors that intensify competition and hinder management. Metribuzin is an important herbicide for the control of this weed, but it presents environmental limitations due to low sorption and high leaching potential. Nanoencapsulation in 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HP β CD) is an alternative to modulate release and increase the efficacy of the active ingredient. The objective of this study was to evaluate the agronomic efficiency of nanoencapsulated metribuzin (MZ-HP β CD) in the pre-emergence control of *A. hybridus*, in comparison with the commercial formulation. The study was carried out under greenhouse conditions, in a completely randomized design, factorial scheme 2 $\times$ 8+1, with three replications. The evaluated formulations were MZ-HP β CD and commercial (Sencor®), at eight doses (3.75 to 480 g a.i. ha⁻¹), plus an untreated control. Experimental units consisted of 400 mL pots with 350 g of soil, sown with 20 seeds of *A. hybridus*. Applications were performed in pre-emergence, and 21 days after application visual injury and dry shoot biomass were determined. Data were subjected to analysis of variance and fitted to log-logistic models to estimate the dose providing 50% and 80% control (C₅₀ and C₈₀), as well as 50% and 80% growth reduction (GR₅₀ and GR₈₀). Results indicated that the formulation influenced performance, with greater efficiency of MZ-HP β CD at low to intermediate doses. For injury, the nanoformulation achieved 50% effect with a lower dose (C₅₀ = 28.8 g a.i. ha⁻¹) than the commercial formulation (36.0 g a.i. ha⁻¹), while values were similar for 80% injury (67.7 vs. 70.1 g a.i. ha⁻¹). For biomass accumulation, the difference was more pronounced: MZ-HP β CD presented GR₅₀ = 17.4 g a.i. ha⁻¹, almost half the dose of the commercial formulation (38.7 g a.i. ha⁻¹), converging to similar values at GR₈₀ (62.0 vs. 69.0 g a.i. ha⁻¹). It is concluded that nanoencapsulation increased the efficacy of metribuzin in the pre-emergence control of *A. hybridus*, especially at low to intermediate doses, representing a promising alternative to enhance agronomic efficiency and mitigate environmental impacts.

Keywords: Cyclodextrin; Herbicide; Encapsulation; Weeds; Chemical control.

6.1. INTRODUÇÃO

O caruru-roxo (*Amaranthus hybridus* L.) é uma das plantas daninhas mais problemáticas em sistemas agrícolas, destacando-se por sua ampla distribuição e elevada capacidade adaptativa. Trata-se de uma eudicotiledônea anual, de ciclo curto, com reprodução sexuada e alta prolificidade, capaz de produzir de 200.000 a 600.000 sementes por planta, muitas delas de longa viabilidade no solo, o que contribui para a formação contínua do banco de sementes e para fluxos descontínuos de emergência ao longo do ciclo das culturas (Lorenzi, 2014; Brunetto et al., 2024). Associado a isso, apresenta metabolismo C₄, que confere maior eficiência no uso de carbono e água, além de tolerância a altas temperaturas e déficit hídrico, garantindo vantagem competitiva frente a culturas C₃, como soja e feijão (Brunetto et al., 2024). No Brasil, plantas emergidas em diferentes épocas do ano podem atingir mais de 2 m de altura e acumular elevada biomassa em curto período, reduzindo a janela de controle e dificultando o manejo químico e não químico (Sossmeier et al., 2025). Essa agressividade resulta em forte competição por recursos, ocasionando perdas de até 45% na biomassa da soja, 25% no feijão e reduções inferiores a 15% no milho devido à maior competitividade desta cultura (Brunetto et al., 2024). Além disso, já foram documentados biótipos resistentes aos mecanismos de ação da ALS (acetolactato sintase) e EPSPS (5-enol-piruvil-shiquimato-3-fosfato sintase) no Brasil, ampliando os desafios de controle (Heap, 2025).

O metribuzin (4-amino-6-tert-butyl-3-methylsulfonil-1,2,4-triazin-5-one) constitui uma das principais ferramentas para o manejo do *A. hybridus* e de outras espécies de importância agronômica. Trata-se de um herbicida sistêmico, seletivo e pertencente ao grupo das triazinonas, aplicado em pré e pós-emergência inicial, com registro para diversas culturas de relevância econômica, incluindo batata, café, cana-de-açúcar, mandioca, trigo, tomate, soja e aspargo (Lewis et al., 2016; MAPA, 2025). Sua eficácia é reconhecida no controle de plantas daninhas de importância agronômica (Hermeziu et al., 2018; Meyers e; Shankle, 2017), além de ser ferramenta estratégica no manejo da resistência, inclusive em biótipos tolerantes a glyphosate, ACCase (acetil-CoA carboxilase), ALS, PROTOX (protoporfirinogênio oxidase) e HPPD (4-hidroxifenilpiruvato dioxigenase) (Abbas et al., 2017; Randhawa et al., 2018; O'Brien et al., 2018; Copeland et al., 2019; Bararpour et al., 2020).

Apesar da reconhecida eficiência, o metribuzin apresenta características físico-químicas que comprometem seu comportamento ambiental, como alta solubilidade em água, baixa sorção e elevado potencial de lixiviação, fatores que favorecem sua detecção em águas subterrâneas (Lewis et al., 2016). Embora sua degradação no solo seja relativamente rápida (Tempo de meia-vida da degradação, $DT_{50} \approx 19$ dias), resíduos podem persistir em camadas profundas por longos períodos (Henriksen et al., 2004). Esses aspectos reforçam a necessidade de estratégias que atenuem sua mobilidade no solo e prolonguem a eficácia de controle.

A nanotecnologia surge como alternativa promissora para superar essas limitações, possibilitando maior estabilidade, liberação controlada e direcionamento do ingrediente ativo, reduzindo as doses aplicadas e os impactos ambientais (Jayasoorya e Kumar, 2024; La lacona et al., 2025). A nanoencapsulação utiliza carreadores poliméricos, minerais ou naturais, como quitina, lignina, argilas e ciclodextrinas, que atuam como matrizes protetoras e moduladoras da liberação (Jayasoorya e Kumar, 2024; Ganzagh et al., 2025). Esses sistemas prolongam a disponibilidade do herbicida no ambiente, reduzem perdas por fotodegradação e volatilização e podem aumentar a eficácia de controle (Zhang et al., 2024; Luhach et al., 2025; Sabarivasan e Arthanari, 2025). Estudos já demonstraram maior eficiência e menor toxicidade em herbicidas nanoencapsulados, como atrazine (Oliveira et al., 2015), 2,4-D e MCPA (Ganzagh et al., 2025), além do próprio metribuzin, que apresentou desempenho superior e menor toxicidade citogenética em organismos não-alvo quando associado a polímeros biodegradáveis (Diyanat e Saeidian, 2019; Takeshita et al., 2022).

Entre os carreadores disponíveis, as ciclodextrinas têm se destacado por aliar eficiência tecnológica e segurança ambiental. Esses oligossacarídeos cíclicos possuem cavidade hidrofóbica capaz de formar complexos de inclusão com diferentes moléculas, aumentando a solubilidade em meio aquoso, protegendo contra degradação química, microbiana, fotólise e modulando a taxa de liberação (Decool et al., 2024). A 2-hidroxipropil- β -ciclodextrina apresenta maior capacidade de encapsulação, estabilidade e biodegradabilidade, sendo reconhecida como segura (designação *GRAS* – do inglês *Generally Recognized As Safe*), e mostra-se especialmente promissora para moléculas altamente solúveis como o metribuzin.

As pesquisas com herbicidas nanoencapsulados, entretanto, ainda são limitadas quanto à avaliação da eficácia de controle em plantas daninhas. A maioria

dos estudos concentra-se na caracterização físico-química e em testes preliminares de liberação, havendo escassez de investigações em condições agronômicas. Nesse contexto, o presente estudo teve como objetivo avaliar a eficácia agronômica do metribuzin nanoencapsulado em 2-hidroxipropil- β -ciclodextrina no controle de *A. hybridus* em pré-emergência, em comparação à formulação comercial.

6.2. MATERIAL E MÉTODOS

6.2.1. Local de estudo e coleta do solo

O estudo de eficácia agronômica do metribuzin foi realizado em casa de vegetação da Universidade Federal de Viçosa (UFV, campus Viçosa-MG, Brasil). A eficácia de controle foi determinada pelo nível de injúria visual e pelo acúmulo de biomassa de *A. hybridus*.

O solo utilizado no experimento foi coletado na camada superficial (0-10 cm) em uma área agrícola sem aplicação de metribuzin nos últimos 2 anos proveniente da Unidade de Ensino, Pesquisa e Extensão em Produção de Grandes Culturas e Bioenergia (UEPE/GCBE) da UFV, Viçosa-MG, Brasil. O solo foi seco ao ar durante 10 dias e posteriormente peneirado através de uma malha de 2,0 mm e armazenado à temperatura ambiente. As análises de solo, disponíveis na Tabela 6.1, procederam pelo método Mehlich 1 para P e K; extrator KCl - 1 mol L⁻¹ para Ca, Mg e Al; extrator acetato de cálcio 0,5 mol L⁻¹ - pH 7,0 para H+Al; matéria orgânica (MO) = carbono orgânico (CO) x 1,724, pelo método de Walkley-Black; e método da pipeta para granulometria (areia, silte e argila).

Tabela 6.1. Características físico-químicas do solo coletado no município de Viçosa-MG.

Variável	Unidade	Valor
Ca	cmol _c dm ⁻³	2,43
Mg		1,12
Al		0
H+Al		3,96
SB		4,20
(t)		4,20
CTC		8,16
P	mg dm ⁻³	17,90
K		250
V	%	51,50
m		0

MO		2,55
Argila		48
Silte		17
Areia		35
P-rem	mg L ⁻¹	24,30
pH água		5,70
Classificação		LVe - Latossolo Vermelho eutrófico

Fonte: Laboratório de Rotina de Fertilidade do Solo e Análise de Plantas da UFV, Viçosa, MG, Brasil.

H+Al = acidez potencial, SB = soma de bases, t = capacidade de troca catiônica efetiva, CTC = capacidade de troca catiônica potencial, V = saturação de bases, m = saturação de alumínio, MO = matéria orgânica, P-rem = fósforo remanescente.

6.2.2. Delineamento experimental e avaliação do nível de injúria e acúmulo de biomassa

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, em esquema fatorial 2×8+1, com três repetições. Os fatores corresponderam a duas formulações de metribuzin (MZ-HP β CD e a formulação comercial Sencor®) e oito doses (3,75; 7,5; 15; 30; 60; 120; 240; 480 g i.a. ha⁻¹), acrescidas de um controle sem aplicação do herbicida.

Cada unidade experimental consistiu em vasos de polietileno com capacidade de 400 mL, preenchidos com 350 g de solo e semeados com 20 sementes de *A. hybridus*. O solo foi irrigado até próximo à capacidade de campo. As aplicações dos herbicidas foram realizadas em pré-emergência, sendo as doses calculadas com base na massa de solo por vaso, considerando densidade aparente de 1,2 g cm⁻³ e profundidade de incorporação de 0,10 m. O volume de calda aplicado correspondeu a 1 mL por vaso, utilizando pipeta volumétrica.

A avaliação de injúria foi realizada aos 21 dias após a aplicação (DAA), por meio de escala visual em que 0% corresponde à ausência de injúria e 100% à morte das plantas. Aos 21 DAA, a parte aérea foi coletada, seca em estufa de circulação forçada de ar (FANEM, modelo 320-SE, São Paulo, Brasil) a 65°C por 72 h, e posteriormente pesada em balança analítica (SHIMADZU, modelo AY220, precisão de 0,001 g). O acúmulo de biomassa foi expresso em valores percentuais, considerando a biomassa do controle como 100%. Aos 21 DAA foram registradas fotos de cada unidade experimental para montar um painel auxiliar de comparação com os dados de injúria e acúmulo de biomassa. O registro fotográfico do experimento foi realizado

com câmera DSLR Nikon D3500 (Nikon Corp., Japão), dotada de sensor CMOS APS-C de 24,2 MP e lente NIKKOR 18–55 mm f/3.5–5.6.

6.2.3. Análises estatísticas dos dados

Os dados de injúria e biomassa foram submetidos ao ajuste de modelos não lineares do tipo log-logístico, conforme Seefeldt et al. (1995) (Equação 6.1):

$$y = a + \frac{b}{[1 + (\frac{x}{c})^d]} \quad \text{Eq. (6.1)}$$

Em que: y representa a resposta (injúria ou biomassa relativa); x , a dose do herbicida; a , o limite inferior da curva; b , a diferença entre os limites superior e inferior; c , o ponto intermediário entre os limites inferior e superior; e d , o coeficiente de inclinação.

A concentração do herbicida de causa 50% de injúria (C_{50}) e 50% de redução no acúmulo de biomassa (GR_{50}) foram obtidas pela inversão do modelo logístico, conforme descrito por Carvalho et al. (2005). A C_{80} e GR_{80} também foram estimadas substituindo y por 80 e 20, respectivamente (Equação 2).

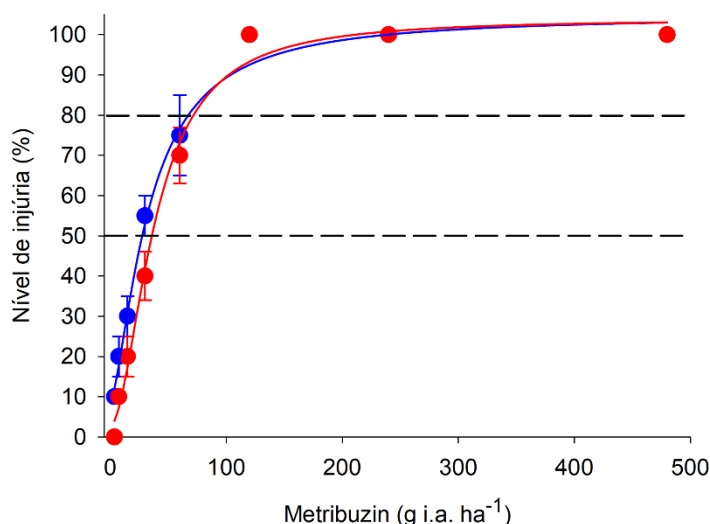
$$x = c * \sqrt[d]{\frac{b}{y - a} - 1} \quad \text{Eq. (6.2)}$$

A interação entre os fatores foi verificada por ANOVA pelo teste F a 5% (p -valor $< 0,05$). As análises de regressão foram realizadas no Software R versão 4.3.3 (R CORE TEAM, 2025) e os gráficos gerados no programa SigmaPlot® (versão 13.0 para Windows, Systat Software Inc., Point Richmond, CA, EUA).

6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A ANOVA indicou que a formulação influenciou a injúria em *A. hybridus* ($F = 12,42$; $p = 0,0013$). Além disso, a interação dose $\times$ formulação foi significativa ($F = 3,82$; $p = 0,0040$), evidenciando que o efeito das doses não foi uniforme entre as formulações. O modelo log-logístico apresentou alta qualidade de ajuste para ambas as formulações (MZ-HP β CD: $R^2=0,98$; comercial: $R^2=0,99$), indicando boa capacidade descritiva das curvas na faixa de doses testada (Figura 6.1). O MZ-HP β CD apresentou menor dose para atingir 50% de injúria ($C_{50} = 28,8$ g i.a. ha $^{-1}$) em comparação com a formulação comercial ($C_{50} = 36,0$ g i.a. ha $^{-1}$), implicando redução de ~20% na dose para o mesmo efeito. Para 80% de injúria, as doses foram próximas entre formulações

($C_{80} = 67,7$ vs. $70,1$ g i.a. ha^{-1}), o que sugere convergência de resposta em níveis elevados de efeito. Portanto, o ajuste é robusto para ambos os tratamentos e a diferença entre formulações é mais evidente na C_{50} e diminui na C_{80} .



● MZ-HP β CD | $\hat{y} = 8,43 + (104,69 - 8,43)/(1 + (x/33,33)^{-1,50})$ $R^2 = 0,98$ | $C_{50} = 28,8$ g i.a. ha^{-1} | $C_{80} = 67,7$ g i.a. ha^{-1}
 ● Comercial | $\hat{y} = 2,78 + (103,90 - 2,78)/(1 + (x/38,71)^{-1,89})$ $R^2 = 0,99$ | $C_{50} = 36,0$ g i.a. ha^{-1} | $C_{80} = 70,1$ g i.a. ha^{-1}

Figura 6.1 - Nível de injúria (%) em *A. hybridus* ao metribuzin em diferentes doses (3,75; 7,5; 15; 30; 60; 120; 240; 480 g i.a. ha^{-1}) nas formulações MZ-HP β CD e comercial. As linhas contínuas correspondem ao ajuste do modelo log-logístico, com os respectivos valores de C_{50} , C_{80} e coeficiente de determinação (R^2) (p -valor < 0,001). Os pontos representam médias ($n = 4$) e as barras verticais indicam o erro-padrão da média. As linhas tracejadas indicam os alvos de 50% e 80% nas doses correspondentes, obtidas por inversão do modelo na escala absoluta.

A ANOVA demonstrou que a formulação afetou o acúmulo de biomassa de *A. hybridus* ($F = 61,27$; $p < 0,0001$). Além disso, a interação dose $\times$ formulação foi significativa ($F = 16,68$; $p < 0,0001$), evidenciando que o efeito das doses não foi uniforme entre as formulações. O acúmulo de biomassa foi bem ajustado ao modelo log-logístico (MZ-HP β CD: $R^2 = 0,94$; comercial: $R^2 = 0,98$) (Figura 6.2). A formulação MZ-HP β CD requereu menor dose para reduzir 50% da biomassa ($GR_{50} = 17,4$ g i.a. ha^{-1}) em relação à formulação comercial ($GR_{50} = 38,7$ g i.a. ha^{-1}). Para 80% de redução (20% de biomassa acumulada), as estimativas foram próximas entre as formulações ($GR_{80} = 62,0$ e $69,0$ g i.a. ha^{-1} para MZ-HP β CD e comercial, respectivamente), indicando convergência do efeito em doses elevadas. Em síntese, o ajuste é robusto para ambas as curvas e a diferença entre formulações é mais evidente no GR_{50} e discreta no GR_{80} .

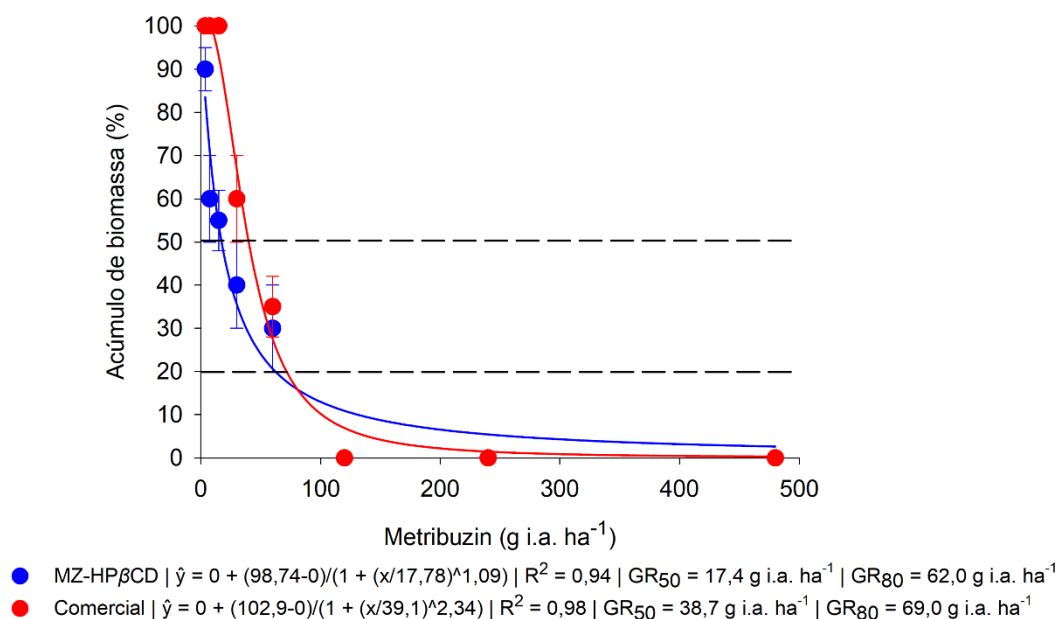


Figura 6.2 - Acúmulo de biomassa (%) em *A. hybridus* com diferentes doses de metribuzin (3,75; 7,5; 15; 30; 60; 120; 240; 480 g i.a. ha⁻¹) nas formulações MZ-HPβCD e comercial. As linhas contínuas correspondem ao ajuste do modelo log-logístico, com os respectivos valores de GR₅₀, GR₈₀ e coeficiente de determinação (R^2) (p -valor < 0,001). Os pontos representam médias ($n = 4$) e as barras verticais indicam o erro-padrão da média. As linhas tracejadas indicam os alvos de 50% e 20% nas doses correspondentes, obtidas por inversão do modelo na escala absoluta.

As imagens digitais capturadas aos 21 DAA (Figura 6.3) corroboram as curvas log-logísticas (Figuras 6.1 e 6.2) onde há redução consistente de cobertura/biomassa com o aumento da dose, com supressão mais evidente para a MZ-HPβCD entre 30 e 60 g i.a. ha⁻¹. A partir de 120 g i.a. ha⁻¹ observa-se ausência de plântulas em ambas as formulações, compatível com o platô de efeito alto. Esses padrões visuais são coerentes com as estimativas quantitativas ($C_{50} = 28,8$ vs. 36,0 g i.a. ha⁻¹; $GR_{50} = 17,4$ vs. 38,7 g i.a. ha⁻¹ para MZ-HPβCD e comercial, respectivamente), indicando maior eficácia da formulação nanoencapsulada em doses baixas a intermediárias.

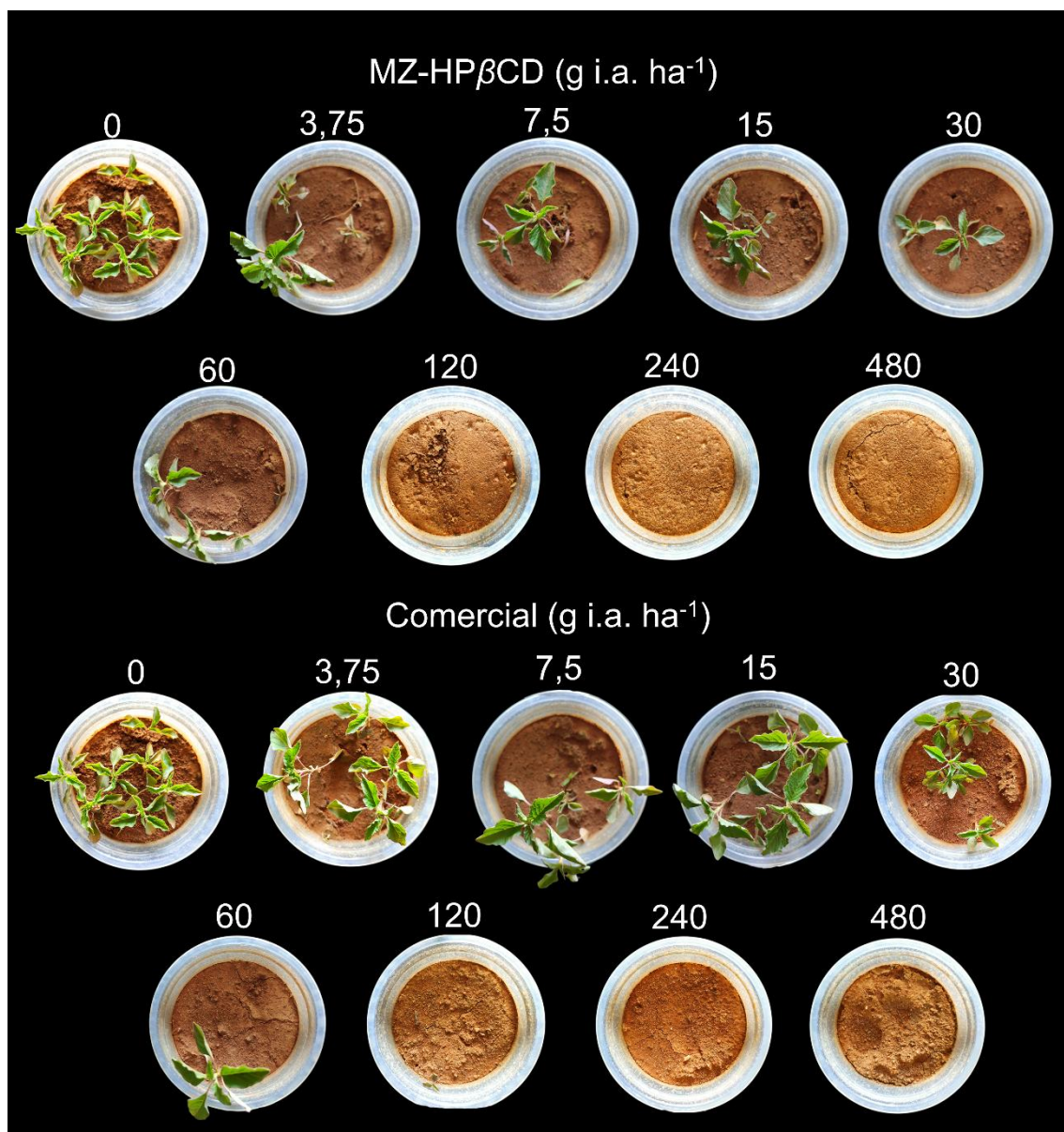


Figura 6.3 – Imagens digitais dos bioensaio com *A. hybridus* em vasos aos 21 dias após a aplicação (DAA) de metribuzin. Painel superior: MZ-HP β CD; painel inferior: formulação comercial. As doses (g i.a. ha⁻¹) estão indicadas acima de cada vaso.

O comportamento observado no estudo sugere maior biodisponibilidade do ingrediente ativo do herbicida quando nanoencapsulado, efeito também relatado em outros estudos de nanoformulações de herbicidas, como atrazine em nanocápsulas de poli(ϵ -caprolactona), que apresentaram maior eficácia em pós-emergência e permitiram reduções de até dez vezes na dose aplicada (Oliveira et al., 2015; Preisler et al., 2019).

O aumento no desempenho em doses baixas pode estar associado ao controle da liberação e maior contato com o alvo proporcionados pelo sistema de encapsulação. Esse padrão já foi observado em nanoencapsulados de 2,4-D e MCPA em lignina, que apresentaram liberação lenta, mantendo a bioatividade equivalente às

formulações comerciais, porém com menor risco ambiental (Ganzagh et al. 2025). Da mesma forma, encapsulados de metsulfuron-methyl em pectina demonstraram liberação controlada e eficiência superior ao produto convencional, com menor citotoxicidade em células não alvo (Kumar et al., 2017).

Outro aspecto relevante é que a vantagem da formulação nanoencapsulada foi mais expressiva em doses baixas e intermediárias, mas convergiu para valores próximos em doses elevadas (C_{80} e GR_{80}). Esse comportamento indica que, em condições de saturação do alvo, a nanoencapsulação não amplia o efeito máximo, mas antecipa a resposta herbicida, permitindo alcançar altos níveis de controle com menor quantidade aplicada. Fenômeno semelhante foi descrito em estudos de nanoencapsulação de óleos essenciais com atividade herbicida, nos quais a eficácia foi superior ao controle em baixas concentrações, mas equiparável em doses elevadas (Taban et al., 2020; Tucuch-Pérez et al., 2023).

Além da eficácia no controle, a nanoencapsulação tem sido associada a benefícios ambientais e agronômicos. Trabalhos prévios destacam a redução da lixiviação, a proteção do ingrediente ativo contra degradação e a possibilidade de liberação prolongada, que pode contribuir para o manejo de fluxos descontínuos de emergência de plantas daninhas ao longo do ciclo da cultura (Ganzagh et al. 2025; Luhach et al., 2025). No entanto, outros estudos ressaltam que o efeito residual prolongado nem sempre é observado, como no caso da atrazine nanoencapsulada, cujo desempenho foi superior em pré-emergência, mas não resultou em efeito residual de longa duração sobre culturas subsequentes (Preisler et al., 2019).

Assim, os resultados obtidos nesse estudo reforçam que a nanoencapsulação do metribuzin com ciclodextrina potencializa a eficácia em pré-emergência. Contudo, a avaliação em condições de campo, a análise do efeito residual em diferentes tipos de solo e a verificação da seletividade para culturas de interesse são etapas fundamentais para consolidar o uso dessa tecnologia em programas de manejo integrado de plantas daninhas.

6.4. CONCLUSÕES

O metribuzin nanoencapsulado em 2-hidroxipropil- β -ciclodextrina apresentou maior eficiência no controle de *Amaranthus hybridus* em pré-emergência quando comparado à formulação comercial. A nanoformulação requereu dose ~20% menor para atingir 50% de injúria e metade da dose para reduzir 50% da biomassa, mantendo

desempenho semelhante para 80% de injúria e redução no acúmulo de biomassa. Esses resultados evidenciam o potencial da nanoencapsulação como estratégia para aumentar a potência herbicida em condições agronômicas, permitindo efeitos equivalentes com menores doses aplicadas. Tal característica pode contribuir para o uso mais racional do metribuzin, com benefícios associados à redução de impactos ambientais e maior sustentabilidade no manejo químico de plantas daninhas.

6.5. REFERÊNCIAS

- ABBAS, T. *et al.* Evaluation and management of acetyl-CoA carboxylase inhibitor resistant littleseed canarygrass (*Phalaris minor*) in Pakistan. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 63, n. 11, p. 1613–1622, 2017.
- BARARPOUR, T. *et al.* Glyphosate-Resistant Italian Ryegrass (*Lolium perenne* L. spp. *multiflorum*) Control and Seed Suppression in Mississippi. **Agronomy**, v. 10, n. 2, p. 162, 2020.
- BRUNETTO, L. *et al.* Competitive ability of *Amaranthus hybridus* in coexistence with maize, bean and soybean. **Journal of Plant Diseases and Protection**, v. 131, n. 6, p. 1879–1894, 2024.
- CARVALHO, S. J. P. *et al.* Curvas de dose-resposta para avaliação do controle de fluxos de emergência de plantas daninhas pelo herbicida imazapic. **Planta Daninha**, v. 23, n. 3, p. 535-542, 2005.
- CHEN, F. *et al.* Nanoherbicides for Efficient, Safe, and Sustainable Weed Management: A Review. **Nanomaterials**, v. 15, n. 17, p. 1304, 2025.
- COPELAND, J. D.; MONTGOMERY, G. B.; STECKEL, L. E. Evaluation of the time-of-day effect of herbicides applied POST on protoporphyrinogen IX oxidase-resistant and-susceptible Palmer amaranth (*Amaranthus palmeri*). **Weed Technology**, v. 33, n. 5, p. 651–657, 2019.
- DECOOL, G. *et al.* Cyclodextrins as molecular carriers for biopesticides: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 22, n. 1, p. 321–353, 2024.
- DIYANAT, M.; SAEIDIAN, H. The metribuzin herbicide in polycaprolactone nanocapsules shows less plant chromosome aberration than non-encapsulated metribuzin. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, n. 4, p. 1881–1888, 2019.
- GANZAGH, S. G. *et al.* Lignin-based nanoencapsulation for sustainable herbicide delivery: controlled release and bioactivity of 2,4-D and MCPA compared to commercial formulations. **Scientific Reports**, v. 15, n. 1, p. 24532, 2025.
- HEAP, I. **The International Herbicide-Resistant Weed Database**. Disponível em: <www.weedscience.org> Acesso em: 20 ago 2025.
- HENRIKSEN, T.; SVENSMARK, B.; JUHLER, R. K. Degradation and Sorption of Metribuzin and Primary Metabolites in a Sandy Soil. **Journal of Environmental Quality**, v. 33, n. 2, p. 619–627, 2004.

- JAYASOORYA, R.; KUMAR, P. Utilization of biodegradable carrier-based nano herbicide formulations for sustainable weed management in agriculture. **Frontiers in Agronomy**, v. 6, p. 1497041, 2024.
- KUMAR, S. *et al.* Development of nanoformulation approaches for the control of weeds. **Science of The Total Environment**, v. 586, p. 1272–1278, 2017.
- LA IACONA, M. *et al.* The Exploitation of Nanotechnology in Herbicides and Bioherbicides: A Novel Approach for Sustainable Weed Management. **Agronomy**, v. 15, n. 1, p. 228, 2025.
- LEWIS, K. A. *et al.* An international database for pesticide risk assessments and management. **Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal**, v. 22, n. 4, p. 1050–1064, 2016.
- LORENZI, H. Manual de identificação e controle de plantas daninhas: plantio direto e convencional. 7. ed. Nova Odessa: **Instituto Plantarum**, 2014, 384 p.
- LUHACH, V. *et al.* The future of herbicide application: controlled-release formulations for enhanced agricultural sustainability. **Designed Monomers and Polymers**, v. 28, n. 1, p. 24–43, 2025.
- MAPA. **Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento**. Disponível em: <https://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: 28 abr. 2025.
- O'BRIEN, S. R.; DAVIS, A. S.; RIECHERS, D. E. Quantifying resistance to isoxaflutole and mesotrione and investigating their interactions with metribuzin POST in waterhemp (*Amaranthus tuberculatus*). **Weed Science**, v. 66, n. 5, p. 586–594, 2018.
- OLIVEIRA, H. C. *et al.* Nanoencapsulation Enhances the Post-Emergence Herbicidal Activity of Atrazine against Mustard Plants. **PLoS One**, v. 10, n. 7, p. e0132971, 2015.
- PREISLER, A. C. *et al.* Atrazine nanoencapsulation improves pre-emergence herbicidal activity against *Bidens pilosa* without enhancing long-term residual effect on *Glycine max*. **Pest Management Science**, v. 76, n. 1, p. 141–149, 2020.
- RANDHAWA, R. S. *et al.* Interference and Control of ALS-Resistant Mouse-Ear Cress (*Arabidopsis thaliana*) in Winter Wheat. **Weed Technology**, v. 32, n. 6, p. 671–677, 2018.

- SABARIVASAN, R.; MURALI ARTHANARI, P. Application of Nanoencapsulation Technology in Agriculture for Effective and Sustainable Weed Management: A Critical Review. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 56, n. 2, p. 277–291, 2025.
- SEEFELDT, S. S.; JENSEN, J. E.; FUERST, E. P. Log-Logistic Analysis of Herbicide Dose-Response Relationships. **Weed Technology**, v. 9, n. 2, p. 218–227, 1995.
- SOSSMEIER, S. G.; RIZZARDI, M. A.; BORTOLUZZI, M. P. Growth and development of smooth pigweed (*Amaranthus hybridus*) emerged at different times of the year. **Ciência Rural**, v. 55, n. 9, 2025.
- TABAN, A.; SAHARKHIZ, M. J.; KHORRAM, M. Formulation and assessment of nano-encapsulated bioherbicides based on biopolymers and essential oil. **Industrial Crops and Products**, v. 149, p. 112348, 2020.
- TAKESHITA, V. *et al.* Development of a Preemergent Nanoherbicide: From Efficiency Evaluation to the Assessment of Environmental Fate and Risks to Soil Microorganisms. **ACS Nanoscience Au**, v. 2, n. 4, p. 307–323, 2022.
- TUCUCH-PÉREZ, M. A. *et al.* The Herbicidal Activity of Nano- and MicroEncapsulated Plant Extracts on the Development of the Indicator Plants Sorghum bicolor and Phaseolus vulgaris and Their Potential for Weed Control. **Agriculture**, v. 13, n. 11, p. 2041, 2023.
- ZHANG, H. *et al.* Controlled Release System of Nanopesticides Based on Noncovalent Interactions. **ACS Agricultural Science & Technology**, v. 4, n. 9, p. 851–871, 2024.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho abordou de forma integrada os fundamentos teóricos, a síntese, caracterização físico-química e a avaliação experimental do comportamento ambiental do metribuzin nanoencapsulado com 2-hidroxipropil- β -ciclodextrina (HP β CD). A revisão de literatura evidenciou os desafios associados ao uso convencional do metribuzin, em particular sua alta mobilidade e o potencial de contaminação ambiental, além de destacar a nanoencapsulação como uma estratégia promissora para mitigar esses efeitos. A caracterização do complexo MZ-HP β CD confirmou sua formação e estabilidade, com elevado rendimento de complexação e alterações estruturais compatíveis com interações supramoleculares. Os estudos de sorção, dessorção e lixiviação demonstraram que a encapsulação aumenta a retenção do herbicida no solo, reduz sua mobilidade vertical e limita o risco de lixiviação, especialmente em solos com baixa matéria orgânica e argila. Os ensaios de degradação indicaram maior persistência da formulação nanoencapsulada, com prolongamento do tempo de meia-vida e menor variação entre diferentes solos, evidenciando que a HP β CD favorece a estabilidade do metribuzin e reduz a influência das características edáficas sobre sua dissipação. Por fim, a avaliação de eficácia agrônômica confirmou o melhor desempenho do MZ-HP β CD no controle de *Amaranthus hybridus*, sobretudo em doses baixas e intermediárias, refletindo maior eficiência da nanoformulação em comparação à comercial. Esses resultados confirmam o potencial da HP β CD para aprimorar simultaneamente o comportamento ambiental e a eficácia do metribuzin, contribuindo para o desenvolvimento de formulações mais eficazes e ambientalmente seguras, com implicações diretas no aprimoramento do manejo químico de plantas daninhas em sistemas agrícolas.