

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA**

**ISOTERMAS DE SORÇÃO-DESSORÇÃO, LIXIVIAÇÃO E LIBERAÇÃO LENTA  
NO SOLO PARA O CONTROLE DE PLANTAS DANINHAS UTILIZANDO  
IMAZAPIC E HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES**

Martinho Melo Figueiredo  
*Magister Scientiae*

**RIO PARANAÍBA - MINAS GERAIS  
2024**

**MARTINHO MELO FIGUEIREDO**

**ISOTERMAS DE SORÇÃO-DESSORÇÃO, LIXIVIAÇÃO E LIBERAÇÃO LENTA  
NO SOLO PARA O CONTROLE DE PLANTAS DANINHAS UTILIZANDO  
IMAZAPIC E HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia - Produção Vegetal, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientador: Kassio Ferreira Mendes

**RIO PARANAÍBA - MINAS GERAIS  
2024**

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

T

F475i  
2024 Figueiredo, Martinho Melo, 2024-  
Imazapic e hidróxidos duplos lamelares: isotermas de sorção dessorção, lixiviação e liberação lenta no solo para o controle de plantas daninhas / Martinho Melo Figueiredo. – Rio Paranaíba, MG, 2024.  
53 f.: il.

Orientador: Kássio Ferreira Mendes.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, produção vegetal, 2024.  
Inclui bibliografia.

1. Retenção no solo. 2. HDL. 3. Herbicida. 4. Transporte. 5. Eficiência Agronômica . I. Mendes, Kássio Ferreira, 1990-. II. Universidade Federal de Viçosa. produção vegetal. Mestrado em Agronomia (Produção Vegetal). III. Título.

632.5

**MARTINHO MELO FIGUEIREDO**

**ISOTERMAS DE SORÇÃO-DESSORÇÃO, LIXIVIAÇÃO E LIBERAÇÃO LENTA  
NO SOLO PARA O CONTROLE DE PLANTAS DANINHAS UTILIZANDO  
IMAZAPIC E HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia - Produção Vegetal, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 30 de julho de 2024.

Assentimento:

---

Martinho Melo Figueiredo  
Autor

---

Kassio Ferreira Mendes  
Orientador

Essa dissertação foi assinada digitalmente pelo autor em 27/11/2024 às 09:52:05 e pelo orientador em 02/12/2024 às 15:04:42. 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 **1JOD.71YE.OO9K** e clique no botão 'Validar documento'.

À Deus e a minha família, em especial a meus pais e minha companheira,  
por todo apoio e incentivo em minha jornada em Rio Paranaíba,  
Dedico essa conquista a vocês!

## AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. Em primeiro lugar, agradeço a Deus, em quem deposito minha fé e confiança, por guiar meus passos e me permitir alcançar mais esta conquista. Agradeço à minha família, em especial meu pai Martinho Figueiredo e minha mãe Maria dos Anjos, que sempre me incentivaram a buscar novos horizontes e me apoiam até hoje na decisão de vir para Minas Gerais em busca de um futuro melhor. A saudade é imensa, mas o amor e a gratidão que sinto por vocês são ainda maiores.

A minha companheira, Ruth Hellen, meu eterno amor e gratidão por estar ao meu lado nesta jornada, compartilhando cada momento, seja de alegria ou de dificuldade. Seu apoio incondicional, seu carinho e sua compreensão foram fundamentais para que eu pudesse superar os desafios e alcançar meus objetivos. Te amo!

Aos meus orientadores, Kassio Ferreira Mendes e Jairo Tronto, meu sincero agradecimento pela orientação, confiança, paciência e ensinamentos durante estes dois anos e meio.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal, pela oportunidade de realizar este mestrado, que me proporcionou um crescimento profissional e pessoal inestimável. Agradeço também à FAPEMIG pelo apoio financeiro, que possibilitou minha dedicação exclusiva à pesquisa.

Minha gratidão à equipe de técnicos do laboratório LCL, sempre dispostos a ajudar e compartilhar seus conhecimentos, contribuindo para a realização das análises e experimentos.

E, finalmente, agradeço aos amigos que fiz nesta jornada, em especial à Lorena Bessa, Carol, Valber, Jader, Brena, Natalia, Franklin, Vanderly, Fabinho e Gabriel. Vocês tornaram essa experiência mais leve e divertida, e levarei a amizade de cada um para sempre no coração. Sei que muitos outros amigos merecem ser lembrados, e espero que todos se sintam agradecidos e representados por estas palavras. Sentirei saudades de cada um e espero reencontrá-los em breve.

## RESUMO

FIGUEIREDO, Martinho Melo, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2024. **ISOTERMAS DE SORÇÃO-DESSORÇÃO, LIXIVIAÇÃO E LIBERAÇÃO LENTA NO SOLO PARA O CONTROLE DE PLANTAS DANINHAS UTILIZANDO IMAZAPIC E HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES.** Orientador: Kassio Ferreira Mendes.

A crescente preocupação com a sustentabilidade agrícola tem motivado a pesquisa de novas estratégias para o manejo de plantas daninhas, visando principalmente reduzir o uso de herbicidas convencionais e minimizar os impactos ambientais. Nesse contexto, os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) surgem como materiais promissores, permitindo a liberação gradual de herbicidas no solo. O objetivo desta pesquisa foi sintetizar e aplicar um HDL de Mg e Al contendo o herbicida imazapic, explorando sua eficácia na retenção no solo, lixiviação e eficácia agrônômica em condições tropicais. O HDL-Imazapic foi sintetizado pelo método de coprecipitação a pH constante. As análises de caracterização foram realizadas utilizando Difração de raios X (DRX), Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) e Espectroscopia Raman. Estudos de sorção e dessorção foram realizados comparando doses do HDL-imazapic com a formulação comercial do herbicida (Plateau®). Estudos de lixiviação foram conduzidos com ambas as formulações (HDL-imazapic e formulação comercial) nas doses de 0, 11, 21, 50, 84, 105 e 210 g ha<sup>-1</sup>, em simulações de chuva de 20, 40, 80 e 100 mm. Estudos de eficácia agrônômica foram realizados em duas espécies de plantas daninhas (*Emilia fosbergii* e *Bidens pilosa*), avaliando o nível de injúria e massa seca da parte aérea (MSPA) e da raiz (MSR) com as mesmas doses avaliadas na lixiviação. O difratograma do HDL-imazapic apresentou picos característicos da formação de um composto lamelar e o espaçamento basal, calculado por meio da equação de Bragg, revelou a formação de um composto lamelar formado na síntese direta do imazapic, apesar de não ter diminuído seu espaçamento basal 7,07 Å. O espectro FTIR-ATR apresentou grupos funcionais característicos do imazapic. Nos estudos de sorção-dessorção, os valores de K<sub>f</sub> do HDL-imazapic (14,95 mg(1-1/n) L<sup>1/n</sup> kg<sup>-1</sup>) foram superiores aos da formulação comercial (7,2 mg(1-1/n) L<sup>1/n</sup> kg<sup>-1</sup>), indicando que a interação do HDL com o herbicida reteve a molécula de imazapic no solo. Os estudos de lixiviação confirmaram a eficácia do HDL-imazapic em minimizar a movimentação do herbicida para camadas mais profundas do solo, evidenciando uma liberação gradual e prolongada ao longo do tempo. Nos estudos de eficácia agrônômica, com o uso do HDL-imazapic, foi possível verificar uma maior eficiência no

controle de *E. fosbergii* em comparação com a formulação comercial, reduzindo a MSPA e MSR com doses mínimas. Com o menor valor de C80 foi de 69 g ha<sup>-1</sup> aos 40 dias após a aplicação (DAA), enquanto os valores de GR80 foram de 196 e 96 g ha<sup>-1</sup> para MSPA e MSR, respectivamente. Esses resultados indicaram que o HDL-imazapic não apenas ofereceu uma solução promissora para o controle eficaz de plantas daninhas, mas também pode minimizar os impactos no meio ambiente.

Palavras-chave: retenção no solo; hdl; herbicida; transporte; eficiência agronômica.

## ABSTRACT

FIGUEIREDO, Martinho Melo, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2024. **Imazapic and lamellar double hydroxides: sorption-desorption isotherms, leaching and slow release in the soil for weed control.** Adviser: Kassio Ferreira Mendes.

The growing concern with agricultural sustainability has motivated research into new weed management strategies, aiming to reduce the use of conventional herbicides and minimize environmental impacts. In this context, Layered Double Hydroxides (LDHs) emerge as promising materials, allowing for the gradual release of herbicides in the soil. This research aimed to synthesize and apply a Mg-Al LDH containing the herbicide imazapic, exploring its efficacy in soil retention, leaching, and agronomic effectiveness under tropical conditions. The HDL-Imazapic was synthesized by the co-precipitation method at constant pH. Characterization analyses were performed using X-ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy with Attenuated Total Reflectance (FTIR-ATR), and Raman Spectroscopy. Sorption and desorption studies were conducted comparing doses of LDH-imazapic with the commercial formulation of the herbicide (Plateau®). Leaching studies were conducted with both formulations (LDH-imazapic and commercial formulation) at doses of 0, 11, 21, 50, 84, 105, and 210 g ha<sup>-1</sup>, under simulated rainfall of 20, 40, 80, and 100 mm. Agronomic efficacy studies were performed on two weed species (*Emilia fosbergii* and *Bidens pilosa*), evaluating the level of injury and dry matter of the aerial part (DMAP) and root (DMR) with the same doses evaluated in leaching. The LDH-imazapic diffractogram showed characteristic peaks of the formation of a lamellar compound, and the basal spacing, calculated using Bragg's equation, revealed the formation of a lamellar compound formed in the direct synthesis of imazapic, despite not having decreased its basal spacing of 7.07 Å. The FTIR-ATR spectrum showed functional groups characteristic of imazapic. In the sorption-desorption studies, the K<sub>f</sub> values of LDH-imazapic (14.95 mg(1-1/n) L<sup>1/n</sup> kg<sup>-1</sup>) were higher than those of the commercial formulation (7.2 mg(1-1/n) L<sup>1/n</sup> kg<sup>-1</sup>), indicating that the interaction of the LDH with the herbicide trapped the imazapic molecule in the soil. Leaching studies confirmed the effectiveness of LDH-imazapic in minimizing the movement of the herbicide to deeper soil layers, evidencing a gradual and prolonged release over time. In agronomic efficacy studies, LDH-imazapic was significantly more effective in controlling *E. fosbergii* compared to the commercial formulation, reducing DMAP and DMR with minimal doses. The lowest C<sub>80</sub> value was 69 g ha<sup>-1</sup> at 40 days after application (DAA), while

the GR80 values were 196 and 96 g ha<sup>-1</sup> for DMAP and DMR, respectively. These results indicated that HDL-imazapic not only offered a promising solution for effective weed control but could also minimize environmental impacts.

Keywords: soil retention; ; ldh;; herbicide, ; transport,; agronomic efficiency

## SUMÁRIO

Introdução geral	12
<b>1. Capítulo I - Síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares de MG-AL como nanocarreadores do imazapic</b>	<b>16</b>
1.1. Introdução	17
1.2. Material e métodos	18
1.2.1. Local de realização dos estudos	18
1.2.2. Materiais	18
1.2.3. Síntese dos HDL's	18
1.2.4. Síntese direta de HDL com imazapic	19
1.2.5. Caracterização dos materiais	19
1.2.5.1 Difração de Raios-X no Pó (DRXP)	19
1.2.5.2 Espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	20
1.2.5.3 Espectroscopia de Raman	20
1.2.6. Análise estatística	20
1.3. Resultados e discussão	21
1.3.1 Difração de Raios X no Pó (DRXP)	21
1.3.2 Espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	23
1.3.3. Espectroscopia de Raman	24
1.4. Conclusões	25
<b>2. Capítulo II –Hidróxido Duplo Lamelar (HDL) de nano carregador para o herbicida imazapic em um solo tropical: sorção-dessorção, lixiviação e controle de plantas daninhas</b>	<b>27</b>
2.1. Introdução	28
2.2. Material e métodos	30
2.2.1. Validação da curva de calibração do imazapic	30
2.2.2 Isotermas de sorção-dessorção	31
2.2.3. Estudo de lixiviação no solo	32
2.2.4. Controle de plantas daninhas	33
2.3. Resultados e discussão	35
2.3.1 Estudos de sorção e dessorção	35
2.3.2. Potencial de lixiviação do nanoIMZ e Plateau®	37
2.3.3. Eficiência agrônômica do imazapic e nanoIMZ no controle de plantas daninhas	40
2.4. Conclusões	45

## Lista de abreviaturas e siglas

ALS: Acetato lactato sintase  
Ce: Concentração em equilíbrio  
Cs: Concentração sorvido  
DAA: dias após a aplicação  
DIC: Delineamento inteiramente casualizado  
DRXP: Difração de Raios-X no Pó  
DT 50: Tempo de meia-vida da degradação  
FTIR: Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier  
H: Histerese  
HDL: Hidróxidos Duplos Lamelares  
HPLC: Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência  
IMZ: Imazapic  
KBr: Brometo de Potássio  
K<sub>f</sub>: Coeficiente de sorção do modelo de Freundlich  
K<sub>loc</sub>: Coeficiente de sorção normalizado pelo teor de carbono orgânico  
K<sub>d</sub>: Coeficiente de sorção do modelo Linear  
K<sub>oc</sub>: Coeficiente de sorção normalizado pelo teor de carbono orgânico  
LD: Limite de detecção  
LQ: Limite de quantificação  
MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura  
MSPA: Massa seca da parte aérea  
MSR: Massa seca da raiz  
NanoIMZ: Herbicida imazapic incorporado em um HDL, formando um nanocompósito  
pK<sub>a</sub>: Constante de ionização ácida  
RMN: Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear  
S<sub>w</sub>: Solubilidade em água  
UHPLC: Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência

## Introdução geral

Com o crescimento populacional, houve a necessidade de aumentar a produção e a qualidade dos produtos agrícolas por meio do uso de novas tecnologias, como os pesticidas, que são essenciais no controle de pragas, doenças e plantas daninhas (BOMBO et al., 2019). Dentre os pesticidas, pode-se destacar os herbicidas, que são usados para o controle de plantas daninhas. Entretanto, o uso dessas tecnologias químicas constantemente traz uma preocupação com os impactos ambientais que podem causar. Por exemplo, alguns herbicidas tem um período residual longo no solo, como o imazapic (Ácido 2-[(RS)-4-isopropil-4-metil-5-oxo-2-imidazolina-2-il]-5-metilnicotínico). Segundo o PPDB (2024), o imazapic possui características físico-químicas que favorecem a sua persistência no solo, como o seu potencial de lixiviação no perfil do solo. O imazapic pode persistir no solo e ser lixiviado para águas subterrâneas, resultando na contaminação desses recursos hídricos, além do qual a aplicação inadequada ou em excesso pode levar à deriva para áreas não-alvo, afetando plantas não desejadas e representando um risco para a biodiversidade (MONQUERO et al., 2010).

O imazapic é um herbicida pertencente ao grupo químico das imidazolinonas, de ação sistêmica e atua na inibição da enzima acetato lactato sintase (ALS), restringindo a produção de aminoácidos (valina, leucina e isoleucina) das plantas daninhas e conseqüentemente ocasionando a sua morte, possui registro no Brasil para as culturas da cana-de-açúcar e amendoim (MENDES et al., 2022). Esse herbicida pode ser aplicado em pré ou em pós-emergência, onde controla as gramíneas anuais e perenes, principalmente de folhas largas assim como *Bidens pilosa* (picão-preto) e *Emilia fosbergii* (falsa-serralha), como é relatado por BRUNHADO et al. (2012) que controlou 95% de picão preto com o imazapic.

O imazapic possui mobilidade intermediária (coeficiente de sorção normalizado pelo teor de carbono orgânico,  $K_{oc} = 137 \text{ L Kg}^{-1}$ ) tempo de meia-vida da degradação ( $DT_{50}$ ) de aproximadamente 120 dias, solubilidade alta ( $S_w = 2230 \text{ mg L}^{-1}$  a  $20^\circ \text{ C}$ ) e tem um caráter ácido (constante de ionização ácida,  $pK_a = 3,6$ ) (PPDB, 2024). Segundo Su et al. (2019), o imazapic por ter um período de degradação muito longo, pode afetar culturas sucessoras como o plantio de algodão. KRAEMER et al. (2009) consideraram que o imazapic pode afetar negativamente a germinação e o crescimento de plantas não-alvo, além de reduzir a diversidade e a abundância de espécies vegetais em áreas próximas a aplicações do herbicida. Em um estudo realizado por GOLOMBIESKI et al. (2016), foi observado que a exposição ao imazapic pode causar alterações no comportamento, crescimento e reprodução de peixes, bem como afetar negativamente a diversidade e a composição da comunidade de invertebrados aquáticos. Dessa

forma há a necessidade de buscar meios para sua liberação gradual de ingrediente ativo e preservar sua eficiência agrônômica no controle de plantas daninhas. Uma estratégia promissora para controlar a liberação de ativos químicos, como o imazapic, é o uso de nanocarregadores.

Esses dispositivos tecnológicos, além de permitirem uma liberação controlada e gradual dos ingredientes ativos, apresentam vantagens ambientais. Com uma composição predominantemente biodegradável, os nanocarregadores evitam o acúmulo de resíduos tóxicos no solo, minimizando impactos negativos ao meio ambiente (BARTOLUCCI et al., 2022). A técnica consiste em encapsular um herbicida em um núcleo de nanopartículas, que protege e direciona o ingrediente ativo para o organismo alvo (KAPINDER et al., 2021). Segundo Parada et al. (2019), ao encapsular atrazine, a formulação apresentou melhoras no controle de plantas daninhas em relação a sua forma convencional. TAKESHITA et al. (2022) relataram que nanomateriais de metribuzin associados com HDL apresentaram redução do risco de lixiviação e uma maior retenção do ingrediente ativo na faixa do banco de sementes de plantas daninhas do solo do que em sua formulação comercial.

Dentre os nanomateriais utilizados para liberação gradual de ativos, os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs), são promissores suportes para liberação controlada de herbicidas móveis, como o ácido 2-metil-4-cloro-fenoxiacético (MCPA), reduzindo a quantidade imediatamente disponível e minimizando a contaminação de águas subterrâneas (BRUNA et al., 2009). Isso os tornam adequados para sistemas de entrega mais eficientes e ecologicamente seguros.

Os HDL's, também conhecidos como argilas aniônicas têm chamado a atenção pelo seu múltiplo uso como sorvente, com destaque por ser um nanocarregador a partir da troca de ânions (TRONTO et al., 2006), sendo que tal característica permite atrair compostos com cargas negativas que ficam aderidas entre as lamelas do HDL, além de que os HDL's são em sua grande maioria compostos de materiais de baixa toxidez (MOURID et al., 2022). Herbicidas intercalados em HDL's demonstram menor lixiviação em comparação aos herbicidas convencionais, resultando em um impacto ambiental reduzido. Além disso, eles mantêm a eficácia no controle de plantas daninhas, mesmo com uma dosagem menor, evidenciando o potencial dos HDL como componentes na formulação de nanoherbicidas de liberação lenta (CUNHA et al., 2010, SINGHA ROY et al., 2022). Dessa forma, encapsular o imazapic em um HDL, pode ser a chave para práticas agrícolas mais sustentáveis, proporcionando liberação controlada e reduzindo a contaminação ambiental, sem perder a eficiência de controle de plantas daninhas.

Embora haja resultados promissores do poder de intercalação do HDL associados com pesticida ainda são escassas informações sobre o seu comportamento no solo assim sua interação com o imazapic. Com isso, o objetivo com esse estudo foi sintetizar e aplicar um HDL de magnésio (Mg) e alumínio (Al) contendo o imazapic, explorando sua eficácia na retenção no solo, lixiviação e eficácia agronômica em condições tropicais.

## Referências bibliográficas

BARTOLUCCI, C.; SCOGNAMIGLIO, V.; ANTONACCI, A.; FRACETO, L.F. What makes nanotechnologies applied to agriculture green? **Nano Today**, v. 43, p. 101389, 2022.

BOMBO, A. B.; PEREIRA, A. E. S.; LUSA, M. G.; DE MEDEIROS OLIVEIRA, E.; DE OLIVEIRA, J. L.; CAMPOS, E. V. R.; MAYER, J. L. S. A mechanistic view of interactions of a nanoherbicide with target organism. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 67, n. 16, p. 4453-4462, 2019.

BRUNA, F.; CELIS, R.; PAVLOVIC, I.; BARRIGA, C.; CORNEJO, J.; ULIBARRI, M. A. Layered double hydroxides as adsorbents and carriers of the herbicide (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid (MCPA): systems Mg–Al, Mg–Fe and Mg–Al–Fe. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 2-3, p. 1476-1481, 2009.

BRUNHARO, C. A. de C. G.; CARRIJO, D.R; BOTELHOS, F.E; & CHRISTOFFOLETI, J. Eficácia dos herbicidas imazapic e amicarbazono pulverizados sobre diferentes quantidades de palha de cana-de-açúcar no controle de plantas daninhas. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 11, n. 3, p. 276-283, 2012.

CANDIOTI, L.; ZAN M.; CAMARA M.; GOICOECHEA, H. Experimental design and multiple response optimization - using the desirability function in analytical methods development. **Talanta**, v. 124, p. 123-138; 2014.

CUNHA, V. R. R.; FERREIRA, A. C.; CONSTANTINO, V. R. L.; TRONTO, J.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 159-171, 2010.

FERREIRA, D.F. **Estatística Multivariada**. 3ª Ed. Lavras: Ed. UFLA, 2018, 624p.

FOLEY, A.F.; DEFRIES, R.; ASNER, G.P.; BARFORD, C.; BONAN, G.; CARPENTER, S.R.; CAPIN, F.S.; COE, M.T.; DAILY, G.C.; GIBBS, H.K.; HELKOSKI, J.H.; HOLLOAY, T.; HOARD, E.A.; KUCHARIK, C.J.; MONFREDA, C.; PATZ, J.A.; PRENTICE, I.C.; RAMANKUTTY, N.; SNYDER, P.K. Global Consequences of Land Use. **Science**, v. 309, p. 570-575, 2005.

GOLOMBIESKI, J. I.; SUTILI, F. J.; SALBEGO, J.; SEBEN, D.; GRESSLER, L. T.; CUNHA, J. A.; GRESSLER, L. T.; ZANELLA, R.; VAUCHER, R. A.; MARCHESAN, E.; BALDISSEROTTO, B. Imazapyr+imazapic herbicide determines acute toxicity in silver catfish *Rhamdia quelen*. **Ecotoxicology and Environmental Safety** n. 198, p. 91-99, 2016.

KAPINDER; DANGI, K.; VERMA, A. K. Efficient & eco-friendly smart nano-pesticides: emerging prospects for agriculture. **Materials Today: Proceedings**, v. 45, p. 3819-3824, 2021.

KRAEMER, A. F.; MARCHESAN, E.; AVILA, L.A.; MACHADO, S. L. O.; GROHS, M.; MASSONI, P. F. S; SARTORI, G.M.S. Persistência dos herbicidas imazethapyr e imazapic em

solo de várzea sob diferentes sistemas de manejo. **Planta Daninha**, v. 27, n. 3, p. 581-588, 2009.

MENDES, K. F.; SILVA, A. A.; MIELKE, K. C. Classificação, seletividade e mecanismos de ação de herbicidas. In. MENDES, K. F.; SILVA, A. A. **Plantas Daninhas: Herbicidas**, v. 2., 1ª ed. São Paulo: Oficina de Textos, p. 7-56, 2022.

MONQUERO, P.A.; SILVA, P.V.; SILVA HIRATA, A.C.; TABLAS, D.C.; ORZARI, I. Lixiviação e persistência dos herbicidas sulfentrazone e imazapic. **Planta Daninha**, v. 28, n. 1, p.185-195, 2010.

MOURID, E. H.; LAKRAIMI, M.; LEGROURI, A. Preparation of well-structured hybrid material through ion exchange of chloride by 2,4,5-trichlorophenoxyacetic herbicide in a layered double hydroxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 278, p. 125570, 2022.

PARADA, J.; RUBILAR, O.; SOUSA, D. Z.; MARTÍNEZ, M.; FERNÁNDEZ-BALDO, M. A.; TORTELLA, G. R. Short term changes in the abundance of nitrifying microorganisms in a soil-plant system simultaneously exposed to copper nanoparticles and atrazine. **Science of the Total Environment**, v. 670, p. 1068-1074, 2019.

PPDB - Pesticide Properties Data Base. **Imazapic**. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/1152.htm#none>. Acesso em: 22 de março de 2024.

SU, W.; HAO, H.; DING, M.; WU, R.; XU, H.; XUE, F.; SHEN, C.; SUN, L.; LUSU, C. Adsorption and degradation of imazapic in soils under different environmental conditions. **PLoS One**, v. 14, n. 7, p. e0219462, 2019.

TAKESHITA, V.; MUNHOZ-GARCIA, G. V.; PINÁCIO, C.; CARDOSO, B. C.; NALIN, D.; TORNISIELO, V. L.; FRACETO, L. F. Availability of Metribuzin-Loaded Polymeric Nanoparticles in Different Soil Systems: an important study on the development of safe nanoherbicides. **Plants**, v. 11, n. 23, p. 3366, 2022.

TRONTO, J.; LEROUX, F.; DUBOIS, M.; TAVIOT-GUEHO, C.; NAAL, Z.; KLEIN, S. I.; VALIM, J. B. New layered double hydroxides intercalated with substituted pyrroles. 2. 3-(pyrrol-1-yl)-propanoate and 7-(pyrrol-1-yl)-heptanoate LDHs. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 67, n. 5-6, p. 973-977, 2006.

SINGHA ROY, A., KESAVAN PILLAI, S., & RAY, S. S. Layered double hydroxides for sustainable agriculture and environment: An overview. **ACS omega**, v.7, n.24, p. 20428-20440, 2022.

## **1. Capítulo I - Síntese e caracterização de Hidróxidos Duplos Lamelares de Mg-Al como nanocarreadores do imazapic**

### **RESUMO**

A interação entre Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL's) e imazapic, representa uma abordagem promissora para a liberação controlada deste herbicida. Este estudo, teve como objetivo principal, realizar a síntese direta de HDL's contendo o imazapic e, em seguida, caracterizar as propriedades estruturais e morfológicas do nanocompósito formado. Neste estudo, foi realizada uma síntese direta entre o imazapic e os HDL's, mostrando-se uma estratégia eficaz. Posteriormente, foram realizadas análises utilizando técnicas como espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), e espectroscopia Raman para caracterizar a interação entre o imazapic e os HDL's, e para analisar sua estrutura cristalina foi realizada a difração de raios-X no pó (DRXP). Os resultados do FTIR revelaram a presença de grupos funcionais do imazapic na estrutura dos HDL's, sugerindo uma interação eficaz entre o herbicida e os HDL's. Por outro lado, na análise por DRXP, não foram identificadas mudanças significativas no espaçamento basal dos HDL's, indicando que a estrutura desses materiais permaneceu intacta após a interação com o imazapic. Por outro lado, as análises de espectroscopia Raman foram comprometidas as leituras sobre a amostra nanoIMZ por ter sido realizado a síntese em produto comercial não foi possível relatar as interações do herbicida com o HDL. Contudo, estas análises indicaram que a interação entre o imazapic e os HDL's foi bem-sucedida, fornecendo uma plataforma potencialmente eficaz para a liberação controlada do herbicida.

Palavras-chave: HDL; liberação controlada; nanocompósitos

## 1.1. Introdução

A crescente demanda por alimentos tem levado os produtores a adotarem diferentes métodos para aumentar a produção agrícola, sendo o uso de herbicidas o principal deles, visando evitar infestações de plantas daninhas e reduzir a competição por nutrientes, água e espaço do solo nos cultivos. No entanto, o aumento indiscriminado e a aplicação incorreta de defensivos agrícolas são preocupantes, podendo resultar em problemas de saúde para os agricultores e causar danos ambientais (OLIVEIRA JR, 2011).

Dentre os grupos químicos dos herbicidas, as imidazolinonas são amplamente utilizadas na agricultura, mas estão associadas a preocupações ambientais devido ao seu potencial de contaminação. O grupo químico das imidazolinonas é persistente no solo devido à sua baixa solubilidade em água e forte adsorção às partículas do solo, o que dificulta a mobilidade e a lixiviação (GEHRKE et al., 2021). Além disso, a degradação dessas moléculas é lenta, principalmente por serem estáveis sob condições ácidas e resistirem à degradação microbiana, resultando em uma presença prolongada no ambiente agrícola e potencial impacto em culturas sensíveis plantadas em rotação (ASSIS et al., 2021). A contaminação do solo por imidazolinonas, pode resultar em efeitos adversos sobre a microbiota do solo, alterando a biodiversidade e a funcionalidade dos ecossistemas terrestres (SU et al., 2019). O imazapic, é um herbicida pertencente ao grupo das imidazolinonas, sendo caracterizado por atuar na inibição da enzima acetolactato sintase (ALS). Assim, acredita-se que possa ter um impacto adverso na germinação e no crescimento de plantas não alvo, bem como na redução da diversidade e abundância de espécies vegetais e aquáticas em áreas próximas às aplicações desse herbicida. Esse efeito evidencia a necessidade de estratégias que minimizem tais impactos adversos.

Em resposta às soluções para os desafios enfrentados pela agricultura, a nanotecnologia tem sido explorada para desenvolver alternativas que visam aumentar a produção agrícola e reduzir os impactos negativos dos defensivos agrícolas na saúde humana e no meio ambiente (MISHRA et al., 2017). Esse campo de estudo tem recebido um investimento crescente, com o objetivo de encontrar soluções inovadoras para tais problemas. Uma dessas alternativas é o uso de sistemas de liberação lenta, que mantêm a eficácia e a qualidade dos pesticidas, mas requerem quantidades menores para obter o mesmo efeito desejado (FRACETO et al., 2016).

Uma alternativa possível para esse sistema, são o uso de carregadores de herbicidas, como os hidróxidos duplos lamelares (HDL's), pois encapsulam compostos ativos, como herbicidas, em suas estruturas lamelares, proporcionando proteção e liberação controlada

desses compostos. Essa característica permite que os HDL's atraiam compostos com cargas negativas, que ficam retidos entre as lamelas do HDL. Além disso, é importante destacar que os HDL's são predominantemente compostos por materiais de baixa toxicidade e fácil sintetização (MOURID et al., 2022). Essa capacidade, os torna promissores para diversas aplicações, e oferecem uma abordagem para o desenvolvimento de soluções inovadoras e sustentáveis para desafios ambientais.

A caracterização de nanopartículas desempenha um papel crucial na pesquisa em nanotecnologia, fornecendo uma análise abrangente das propriedades físicas, químicas e estruturais desses materiais (ZARBIN, 2007). Métodos de caracterização como difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) são comumente empregados para determinar o tamanho, forma, distribuição, composição química e estrutura cristalina das nanopartículas. Além disso, técnicas espectroscópicas, como espectroscopia de infravermelho (FTIR) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), são utilizadas para investigar as interações entre as nanopartículas e outros materiais (SILVERSTEIN, 2010). Essa caracterização minuciosa é essencial para compreender as propriedades e o comportamento das nanopartículas em diversos contextos e aplicações.

Apesar dos avanços na pesquisa de sistemas de liberação lenta com HDL, ainda existem escassez sobre a interação específica entre o HDL e o imazapic, a literatura carece de estudos detalhados sobre a síntese e caracterização de formulações de imazapic em HDL. Dessa forma, o principal objetivo deste estudo foi realizar a síntese direta de HDL contendo o herbicida imazapic, e, em seguida, caracterizar as propriedades estruturais e morfológicas do nanocompósito formado.

## **1.2. Material e métodos**

### **1.2.1. Local de realização dos estudos**

Os estudos de caracterização e quantificação foram realizados no laboratório de compostos lamelares (LCL) localizado na Universidade Federal de Viçosa – Campus Rio Paranaíba, durante os meses de fevereiro de 2022 a abril de 2024.

### **1.2.2. Materiais**

Para realização das sínteses foram utilizados os seguintes reagentes: Hidróxido de sódio P.A-ACS (conc. 100%, Dinâmica Química<sup>®</sup>), nitrato de alumínio P.A-ACS (conc. 98,5%, Dinâmica Química<sup>®</sup>), nitrato de magnésio P.A-ACS (Dinâmica Química<sup>®</sup>), padrão analítico de imazapic (100%, Sigma-Aldrich), e produto comercial Plateau<sup>®</sup> (BASF).

### 1.2.3. Síntese dos HDL's

A síntese indireta foi preparada pelo método de coprecipitação a pH constante (10), com uma solução de cátions  $Mg^{+2}$  e  $Al^{+3}$ , na razão molar 2:1, tendo como seus respectivos reagentes  $Mg(NO_3)_2$  e  $Al(NO_3)_3$ , e foi adicionada lentamente por gotejamento em uma solução alcalina de  $Na_2CO_3$  com agitação constante, para o controle do pH. Após o preparo, o material foi lavado, filtrado e seco a vácuo com a presença de sílica por 48h, e posteriormente triturado, peneirado e armazenado para a caracterização.

### 1.2.4. Síntese direta de HDL com imazapic

A síntese foi realizada segundo o método de co-precipitação em pH constante. Para a obtenção do HDL, foram gotejadas uma solução de cátions de  $Al^{+3}$  e  $Mg^{+2}$ , na proporção de 1:2, respectivamente. Em um bécker, foi adicionado 500 ml de água deionizada contendo uma solução de imazapic de 5 mol (5x maior que a concentração de  $Al^{3+}$ ). Foi submetida a agitação vigorosa e fluxo de  $N_2$ , a um volume de uma bolha por segundo. Para o controle do pH, foi adicionada uma solução de  $NaOH$  2 mol  $L^{-1}$ . Após o término do processo de gotejamento dos cátions, a solução foi filtrada com a ajuda de um kitassato para a separação das fases sólida e líquida. A parte sólida que contém o HDL, foi seca em um destilador a vácuo por 3 dias, após a obtenção do material o mesmo foi peneirado e armazenado.

A quantificação de imazapic contido no HDL foi determinada a partir de um Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (HPLC) Shimadzu, 1260 Infinity II (Kyoto, Japão), com detector de ultravioleta, modelo G7117, com comprimento de onda de 256 nm. As condições cromatográficas foram: coluna C-18, modelo Eclipse Plus (4,6 mm x 25 cm x 5  $\mu$ m), fase móvel composta por acetonitrila grau UHPLC e ácido fórmico a 0,1% na proporção 50:50, respectivamente, temperatura de 30°C e fluxo de 1 mL  $\cdot$ min<sup>-1</sup> e volume de injeção de 20  $\mu$ L. O NanoIMZ foi dissolvido em  $HNO_3$  e diluído em água deionizada. As amostras foram deixadas em repouso por 30 min em um ambiente fechado e protegido da luz, uma alíquota de cada amostra foi retirada para leitura em HPLC, todo processo foi realizado em triplicata. Os valores registrados foram convertidos em concentração utilizando uma curva analítica na qual foram geradas através de diluições sucessivas de uma solução estoque de imazapic (1 mg  $L^{-1}$ ) com concentrações variando de 1 a 0,05 mg  $L^{-1}$ , a quantidade foi calculada em 40 mg de ingrediente ativo de imazapic por grama de HDL.

## 1.2.5. Caracterização dos materiais

### 1.2.5.1 Difração de Raios-X no Pó (DRXP)

Na caracterização cristalográfica do HDL foi utilizado um difratograma de raios-X, modelo Shimadzu XRD-6000, com um comprimento de onda de 1,5406 Å, e faixa de varredura ( $2\theta$ ) de 2 a 70°C. As amostras foram devidamente maceradas e peneiradas com uma peneira de 106  $\mu\text{m}$  para se obter partículas uniformes e colocadas em um porta-amostra de alumínio, em que a amostra ficará aderida para posterior análise. Os resultados obtidos foram analisados pela “lei de Bragg” (equação 1), para se obter o espaçamento basal das lamelas do HDL.

Lei de Bragg:  $D = n\lambda / 2\sin \theta$

Em que:  $D$  = é o espaçamento dos planos do HDL;

$n\lambda$  = é o comprimento de onda; e

$\theta$  = o ângulo que é medido entre as normais dos planos.

### 1.2.5.2 Espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O HDL e o padrão analítico de imazapic foram analisados em um Espectrômetro de infravermelho (modelo Jasco, FT/IR-4100, Tokyo, Japão), utilizando estudos preparados com 2% a partir de misturas de KBr prensados em pastilhas em uma faixa de varredura de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Esse método auxilia na identificação dos grupamentos presentes nos compostos, além de permitir a presença e ausência das matérias orgânicas nos materiais sintetizados por meio de suas bandas características.

### 1.2.5.3 Espectroscopia de Raman

No Laboratório de Nanoestruturas Plasmônicas (LabNano) da Universidade Federal de Juiz de Fora, foram conduzidas análises de espectroscopia vibracional de Raman. Inicialmente, o HDL padrão e o HDL-imazapic (NanoIMZ), previamente sintetizadas, junto com o padrão analítico de imazapic. O HDL padrão e o NanoIMZ foram secos em uma superfície esterilizada e posteriormente, as amostras foram maceradas para análise subsequente. As medições foram realizadas utilizando um Espectrômetro FT-Raman, modelo RFS100/S (marca Bruker Optics®). O laser Nd:YAG foi empregado para excitação a 1064 nm, com uma potência de 100 mW, uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 1024 varreduras.

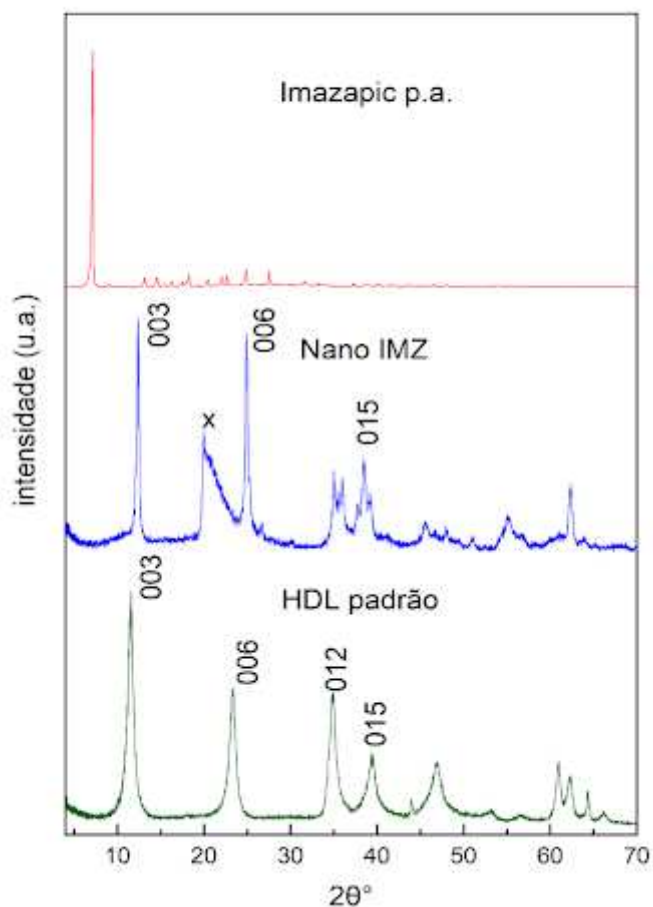
### **1.2.6. Análise estatística**

Os dados foram organizados utilizando o software Microsoft Excel (2018), e as figuras foram plotadas no programa Origin Pro (2018).

## **1.3. Resultados e discussão**

### **1.3.1 Difração de Raios X no Pó (DRXP)**

A técnica de DRXP possibilitou a identificação das fases cristalinas nos HDL's sintetizados (Fig. 1), além de permitir a avaliação da relação do índice de Miller com a intensidade de reflexão e a simetria para a maioria das amostras, estas foram respectivamente: 003; 006 e 015. A partir da análise por DRXP, pode-se notar que o HDL formado pela síntese com imazapic tem organização cristalina típica de um HDL. Entretanto, não é possível notar sinais de cristalinidade do NanoIMZ formado, isso pode estar atrelado pela pouca quantidade do herbicida na síntese, em relação à análise que foi feita do seu material puro.



**Figura 1.** Padrões de difração de raios X em pó (PXRD) de complexos nanoimazapic (NanoIMZ), HDL padrão e imazapic p.a. (padrão analítico).

Esses resultados são consistentes com os obtidos por Cardoso et al. (2006), que observaram uma organização estrutural aprimorada ao sintetizar herbicidas como 2,4-D, MCPA e picloram diretamente em hidróxidos duplos lamelares. No caso do NanoIMZ, os índices de espaçamento basal indicam uma estabilidade estrutural, sem alterações significativas no espaço interlamelar em relação às matrizes padrão de HDL (Tabela 1). Essa estabilidade sugere que o NanoIMZ mantém uma organização cristalina semelhante à do HDL, o que pode ser benéfico para suas propriedades de liberação controlada e eficiência no solo.

**Tabela 1.** Espaçamento Basal (Å) do HDL Padrão e NanoIMZ

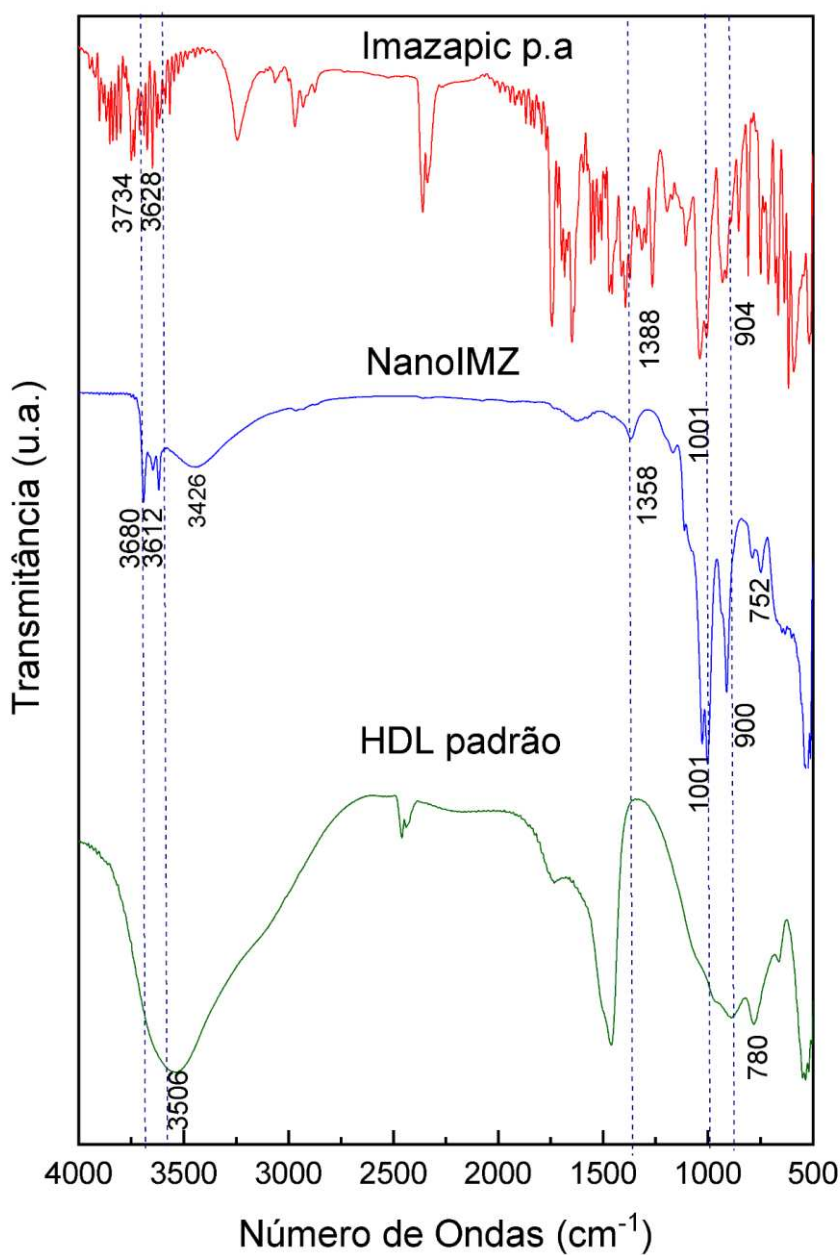
Método de síntese	Amostra	Espaçamento Basal (Å)
		$d=(1/2)$ $(d003+2*d006)=c/3$
Coprecipitação a pH constante	Mg-Al-NO <sub>3</sub>	7,37
	Mg-Al-imazapic	7,07

As amostras apresentam um espaçamento basal característico de intercalação de íons nitrato, o que pode ser uma hipótese do imazapic estar sorvido nas superfícies das lamelas do HDL, e não propriamente intercalado. Isso pode ocorrer pelo fato do HDL ter preferência por moléculas menores, como a do nitrato. Apesar do imazapic estar sorvido nas lamelas, sua liberação pode se dar de forma lenta e gradual no ambiente, o que está de acordo com BRUNA et al. (2009), que ao intercalar o herbicida MCPA em um HDL de Mg e Al, não apresentou mudanças no espaço interlamelar do HDL pelos resultados de difratograma.

### 1.3.2 Espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR do NanoIMZ, HDL padrão e imazapic p.a estão ilustrados na Fig. 2. A intensidade de absorção aumentada nas bandas de “1001” pode ser atribuída à vibração de estiramento antissimétrico do grupo “COO” que estão presentes na molécula do imazapic. A faixa de absorção de “1358” são das ligações “C=C” do anel aromático do imazapic, foi possível notar intensidade na faixa de absorção próximo a “3500” na qual o imazapic pode estabelecer pontes catiônicas e interações de ligação de hidrogênio facilitadas por cargas negativas com os grupos funcionais que contêm oxigênio.

Por meio desses resultados, foi possível inferir que as moléculas do imazapic estão de forma estável na sua forma aniônica para interagir eletrostaticamente com as camadas de HDL carregadas positivamente.

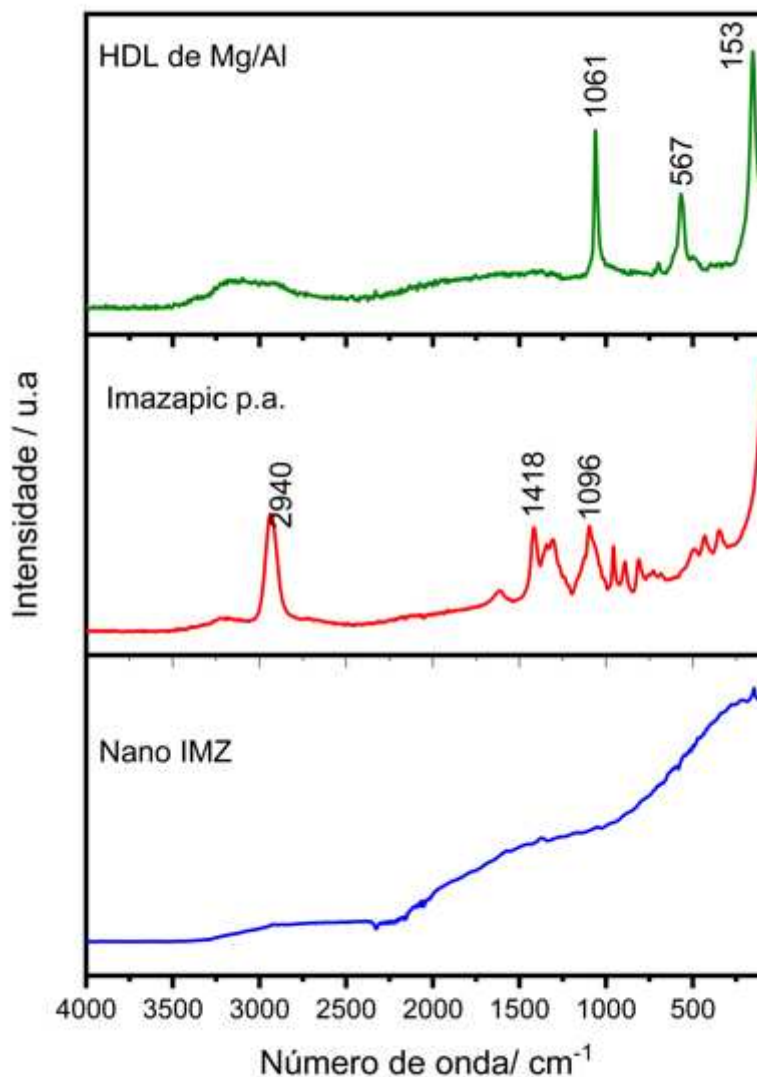


**Figura 2.** Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos complexos imazapic p.a. (padrão analítico), NanoIMZ e o HDL padrão.

### 1.3.3. Espectroscopia de Raman

Os espectros Raman para os HDL, imazapic p.a e NanoIMZ são apresentados na Fig. 3. Na região de  $557 \text{ cm}^{-1}$  as bandas são referentes a assinatura da estrutura octaédrica da lamela do tipo brucita, ou seja Al-O-Mg, já a banda na região de  $1050 \text{ cm}^{-1}$  corresponde ao ânion

intercalado em materiais do tipo HDL. Entretanto, as bandas referentes ao NanoIMZ não ficaram nítidas, isso pode ter ocorrido devido que no processo da síntese ter se utilizado o produto comercial, e como há uma porcentagem de materiais inertes na formulação, os picos característicos do imazapic não foram observados.



**Figura 3.** Espectros Raman dos complexos: HDL padrão, imazapic p.a (padrão analítico) e NanoIMZ (nanoimazapic).

#### 1.4. Conclusões

A síntese direta realizada mostrou-se eficaz, resultando em uma interação bem-sucedida entre o imazapic e o HDL, conforme evidenciado pelas análises de FTIR. Embora a estrutura do HDL permaneça intacta, conforme se evidenciou pela análise DRXP, a incorporação do

imazapic nas superfícies do HDL ainda pode ser uma ótima alternativa de uso agrônomo como nanoherbicida. Em suma, os resultados deste estudo demonstram que a interação entre o HDL e o imazapic apresentam-se como uma estratégia promissora para a liberação controlada desse herbicida na agricultura para o controle de plantas daninhas.

### 1.5. Referências bibliográficas

ASSIS, F. X. D., MACIEL NETTO, A., XAVIER, B. T. D. L., LIMA, V. F. D., SILVA, J. P. S. D. Imazapic interaction and mobility in soil cultivated with sugarcane in northeast Brazil. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 26, p. e16, 2021.

BRUNA, F.; CELIS, R.; PAVLOVIC, I.; BARRIGA, C.; CORNEJO, J.; ULIBARRI, M. A. Layered double hydroxides as adsorbents and carriers of the herbicide (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid (MCPA): systems Mg–Al, Mg–Fe and Mg–Al–Fe. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, v. 2-3, p. 1476-1481, 2009.

CARDOSO, L. P.; CELIS, R.; CORNEJO, J.; VALIM, J. B. Layered double hydroxides as supports for the slow release of acid herbicides. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 16, p. 5968–5975, 2006.

FRACETO, L. F.; GRILLO, R.; MEDEIROS, G. A.; SCOGNAMIGLIO, V.; REA, G.; BARTOLUCCI, C. Nanotechnology in agriculture: which innovation potential does it have? **Frontiers in Environmental Science**, v. 4, p. e186737, 2016.

GEHRKE, V. R., FIPKE, M. V., AVILA, L. A. D., & CAMARGO, E. R. Understanding the opportunities to mitigate carryover of imidazolinone herbicides in lowland rice. *Agriculture*, v. 11, n. 4, p. 299, 2021

MISHRA, S.; KESWANI, C.; ABHILASH, P. C.; FRACETO, L. F.; SINGH, H. B. Integrated Approach of Agri-nanotechnology: Challenges and Future Trends. **Frontiers in Plant Science**, v. 8, n. 471, p. 1-12, 2017.

MOURID, E. H.; LAKRAIMI, M.; LEGROURI, A. Preparation of well-structured hybrid material through ion exchange of chloride by 2,4,5-trichlorophenoxyacetic herbicide in a layered double hydroxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 278, p. e125570, 2022.

OLIVEIRA JR, R. S de; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. H. **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba, PR: Omnipax, 2011. 348 p.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7ª. ed. LTC Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 2007, 530p.

SU, W.; HAO, H.; DING, M.; WU, R.; XU, H.; XUE, F.; SHEN, C.; SUN, L.; LUSU, C. Adsorption and degradation of imazapic in soils under different environmental conditions. **PLoS One**, v. 14, n. 7, p. e0219462, 2019.

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano) materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, 2007.



## 2. Capítulo II –Hidróxido Duplo Lamelar (HDL) de nano carregador para o herbicida imazapic em um solo tropical: sorção-dessorção, lixiviação e controle de plantas daninhas

### RESUMO

A busca por tecnologias que permitam o uso mais eficiente e sustentável de herbicidas na agricultura tem levado ao desenvolvimento de novos sistemas de liberação controlada, como os hidróxidos duplos lamelares (HDL), entretanto, pouco se sabe sobre o comportamento desses HDL's carregando herbicidas no solo, assim como sua eficácia agronômica em comparação com herbicidas comerciais. "O objetivo deste estudo foi avaliar o comportamento de sorção, dessorção e lixiviação de um HDL carregado com o herbicida imazapic em um solo tropical, comparando-o com a formulação comercial (Plateau<sup>®</sup>), e determinar sua eficácia agronômica no controle de picão-preto (*Bidens pilosa*) e falsa-serralha (*Emilia fosbergii*)." O estudo de sorção e dessorção foi realizado pelo método de batelada em equilíbrio para determinar a capacidade do HDL de sorver e liberar o imazapic ao longo do tempo, e também foi realizado um estudo de lixiviação em colunas de solo com 4 simulações de chuva (20; 40; 80 e 100 mm) e quantificados por HPLC. Para o estudo de eficácia agronômica, foram avaliados parâmetros como nível de injúria ao longo do tempo (7; 14; 21; 28 e 40 dias após aplicação), e matéria seca da parte aérea (MSPA) e da raiz (MSR), com sete doses de imazapic comercial e HDL carregado com imazapic (0; 11; 21; 50; 84; 105 e 210 g i.a. ha<sup>-1</sup>) em duas plantas daninhas. Os resultados da sorção e dessorção revelaram que o nanoIMZ apresentou maior capacidade de adsorção do imazapic em relação ao Plateau<sup>®</sup>, tanto na sorção ( $K_f = 14,95 \text{ mg}^{(1-1/n)} \text{ L}^{1/n} \text{ kg}^{-1}$ ) quanto na dessorção ( $K_f = 28,05 \text{ mg}^{(1-1/n)} \text{ L}^{1/n} \text{ kg}^{-1}$ ), indicando uma interação mais forte entre o herbicida e o nanomaterial. Nos estudos de lixiviação, o nanoIMZ demonstrou menor mobilidade em comparação com o Plateau<sup>®</sup>, especialmente sob condições de chuva de 20 e 40 mm. Na avaliação da eficácia agronômica, o nanoIMZ foi mais eficiente no controle da falsa-serralha, com valores de C80 (69 g i.a ha<sup>-1</sup>) e GR80 (MSPA 196 g i.a ha<sup>-1</sup> e para MSR e 96 g i.a ha<sup>-1</sup>) inferiores aos do Plateau<sup>®</sup>. Em relação ao picão-preto, ambos os tratamentos apresentaram resultados semelhantes. Esses resultados destacaram a promissora aplicação dos HDL como um nano carregador do imazapic, oferecendo não apenas uma liberação mais eficiente e sustentável do ingrediente ativo, mas também potencializando a eficácia agronômica.

Palavras-chave: nanomaterial, nanoIMZ, Plateau<sup>®</sup>.

## 2.1. Introdução

O imazapic, herbicida sistêmico da classe das imidazolinonas, inibe a enzima acetolactato sintase (ALS), essencial para a síntese de aminoácidos nas plantas, levando à morte de gramíneas e plantas de folha larga (OLIVEIRA Jr. et al., 2019; TANAKA et al., 2018). Sua aplicação em pré e pós-emergência o torna versátil no controle de diversas espécies, sendo registrado no Brasil para culturas como cana-de-açúcar, amendoim e soja (AGROFIT, 2023). Sem contar, sua baixa toxicidade para mamíferos e as doses reduzidas de aplicação que o tornam uma opção segura e atrativa.

O imazapic tem um tempo de meia-vida de degradação ( $DT_{50}$ ) de 120 dias e possui mobilidade intermediária (baixo coeficiente de sorção normalizado pelo teor de carbono orgânico,  $K_{oc} = 137$  mg/L) (PPDB, 2024), sua alta solubilidade em água ( $2200$  mg L<sup>-1</sup>) e baixo pKa (2,3 e 3,3) podem contribuir para um elevado potencial de lixiviação em determinadas condições, representando um risco potencial para organismos não-alvo (YAVARI et al., 2017).

Estudos recentes têm revelado os impactos do imazapic na saúde dos peixes. Rubira et al.(2023) identificaram alterações significativas na membrana plasmática das guelras, com potencial para prejudicar a respiração, a osmorregulação e a saúde geral dos peixes. Além disso, MORAES et al. (2011) demonstraram que a formulação comercial do imazapic, em concentrações encontradas em plantações de arroz, pode modificar a toxicidade e os parâmetros metabólicos da carpa-comum (*Cyprinus carpio*) criada nessas áreas. Diante desses riscos, torna-se crucial buscar alternativas para a liberação sustentável do imazapic, garantindo sua eficiência agrônômica no controle de plantas daninhas, mas minimizando seus efeitos negativos sobre o meio ambiente e a saúde dos organismos não-alvo.

Uma importante via de liberação do ativo de forma sustentável é por meio da utilização de nanocarregadores. Os nanocarregadores podem ser usados como uma alternativa para uma fonte menos poluente para o meio ambiente, pois estes liberam gradativamente os seus ingredientes ativos, e sua composição é formada em grande parte por materiais biodegradáveis, que não se acumulam no solo (BARTOLUCCI et al., 2022). Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs), ou argilas aniônicas, constituem uma classe de materiais inorgânicos lamelares dentro da família das argilas sintéticas, a capacidade de troca iônica permite a formação de novos compostos mediante a substituição do ânion intercalado na estrutura do HDL o que possibilita ser um ótimo hospedeiro de herbicidas para liberação controlada na agricultura. Estudos relatados por GHAZALI et al. (2021) obtiveram êxito ao intercalar o herbicida 2,4-D nas lamelas do HDL e notaram uma liberação controlada do ingrediente, por outro lado, BOHARI et al. (2022), mostraram resultados satisfatórios ao intercalar a molécula de 2,4-D em um HDL

de cálcio-alumínio podendo ser uma alternativa para diminuição do uso de herbicida. Contudo, muito pouco se sabe sobre sua eficácia no controle de plantas daninhas assim como seu comportamento no solo.

Dentre os mecanismos que determinam a distribuição de um herbicida no ambiente incluem sorção-dessorção e lixiviação, sorção-dessorção e degradação. A sorção de herbicidas no solo é um processo fundamental que determina sua eficácia e impacto ambiental, a retenção impede a movimentação das moléculas do herbicida tanto para dentro quanto para fora da matriz do solo, influenciando diretamente a taxa de movimento e degradação do produto (OLIVEIRA et al., 2011). Uma maior retenção garante que o herbicida permaneça na zona radicular das plantas daninhas, aumentando sua eficácia e reduzindo a necessidade de reaplicação. Por outro lado, a baixa retenção pode levar à lixiviação do herbicida para águas subterrâneas, contaminando-as e prejudicando a vida aquática. Para desenvolver estratégias de manejo agrícola que otimizem a sorção de herbicidas no solo, é essencial considerar tanto modificações na formulação dos herbicidas quanto técnicas de aplicação. A reformulação dos herbicidas em nanocarregadores, como os HDLs, tem se mostrado eficaz em promover a liberação controlada e direcionada dos compostos ativos, o que aumenta sua eficiência no controle de plantas daninhas ao mesmo tempo que reduz a lixiviação e os riscos de contaminação de águas subterrâneas (FRACETO et al., 2016). Portanto, a compreensão dos mecanismos de sorção e lixiviação é crucial para o desenvolvimento de estratégias de manejo mais eficientes e sustentáveis, como o uso de doses diferenciadas de herbicidas com base nas propriedades do solo (MENDES et al., 2024).

Diante do exposto, entender como o HDL carregado com imazapic interage com as propriedades do solo é de extrema importância para planejar estratégias de manejo ambientalmente sustentáveis. Com isso, o objetivo com esse estudo foi avaliar a lixiviação, sorção e dessorção em um solo tropical e verificar a eficácia do HDL-imazapic no controle de duas espécies de plantas daninhas.

## 2.2. Material e métodos

### 2.2.1 Estudo de sorção-dessorção

O estudo foi realizado no laboratório de compostos lamelares (LCL), localizado na Universidade Federal de Viçosa/Campus Rio Paranaíba.

O solo tropical utilizado para o estudo foi classificado como um Latossolo Vermelho (argila = 86%, silte = 7%, e areia fina = 3,8% e areia grossa = 3,2%), pH 4,75 e MO (4,97 g dm<sup>-3</sup>). O estudo de sorção foi realizado com o nanoIMZ obtido da síntese, e o imazapic em sua forma comercial (Plateau<sup>®</sup>). As soluções estoques dos respectivos materiais, foram preparadas na proporção de 1 mg L<sup>-1</sup> para ambos. A partir da solução estoque, foram preparadas diferentes concentrações de imazapic, sendo preparadas em solução 0,01 mol L<sup>-1</sup> de CaCl<sub>2</sub>. As concentrações foram 0,05; 0,075; 0,09; 0,105; 0,315, e 0,525 mg L<sup>-1</sup>, em que a concentração média de 0,105 mg L<sup>-1</sup> corresponde à maior dose recomendada do herbicida em campo (105 g i.a. ha<sup>-1</sup>) para a cultura da cana-de-açúcar, assumindo uma densidade de solo de 1 g cm<sup>-3</sup> e profundidade de incorporação de 10 cm.

Em tubos falcon, foram colocados 2 g de solo para cada tratamento com as soluções de 10 mL de CaCl<sub>2</sub>, em triplicata. Os tubos foram submetidos a agitação em uma incubadora SHAKER refrigerada (solab, SL-223, Piracicaba, Brasil) a 100 rpm por um período de 24 h, até alcançarem a concentração de equilíbrio segundo metodologia de Yavari et al. (2020). Para a separação das fases, os frascos foram colocados em uma centrífuga (solab, SL-700, Piracicaba, Brasil) a 2500 rpm por 9 min, uma alíquota de 2 mL foi retirada de cada frasco para filtragem em microfiltros de seringa (45 µm) para posterior quantificação no HPLC.

Para o estudo de dessorção, todo o sobrenadante da sorção foi descartado, no tubo falcon permaneceu o solo modificado com os nanoIMZ e imazapic, em seguida foi adicionada uma nova solução de 10 mL de CaCl<sub>2</sub>, mas sem conter o herbicida e o nanoherbicida. Após este processo, os tubos retornaram para a incubadora SHAKER por 24 h, até atingirem a concentração de reequilíbrio. Posteriormente, foram centrifugados para a separação das fases, filtrados por microfiltros de seringa (45 µm) e retirados de cada frasco uma alíquota para análise no HPLC.

O cálculo da concentração do herbicida sorvido pelo solo (C<sub>s</sub>), em mg Kg<sup>-1</sup>, foi realizado pela diferença entre a quantidade de solução padrão inicial adicionada ao solo em mg L<sup>-1</sup> e a quantidade encontrada na solução de equilíbrio (C<sub>e</sub>) em mg L<sup>-1</sup>. O software Sigmaplot<sup>®</sup>,

versão 15.0, foi utilizado para gerar as isotermas de sorção e dessorção, utilizando a equação de modelo linear:  $K_d=Ce/Cs$

Em que:

$K_d$  = coeficiente de sorção do modelo linear;

$C_e$  = Concentração de equilíbrio de imazapic;

$C_s$ = Concentração sorvida de imazapic

O coeficiente de sorção e dessorção normalizado para o teor de carbono orgânico do modelo linear ( $K_{oc}$ ) foi calculado pela equação:

$$K_{oc} = (k_d / (\%CO)) * 100$$

Em que:

$K_d$ = Coeficiente de sorção do modelo linear;

$CO$ = Fração de carbono orgânico.

As isotermas de sorção e dessorção também foi ajustada pelo modelo de Freundlich:

$$C_s = K_f * C_e^{1/n}$$

Em que:

$C_s$ = concentração de imazapic sorvido;

$C_e$  = Concentração de equilíbrio de imazapic

$K_f$  = Coeficiente de sorção do modelo de Freundlich;

$1/n$ : Grau de linearidade da isoterma.

O coeficiente de sorção e dessorção normalizado para o teor de carbono orgânico do modelo de Freundlich ( $K_{foc}$ ) foi calculado pela equação:

$$K_{foc} = (k_f / (\%CO)) * 100$$

Em que:

$K_f$ = Coeficiente de sorção do modelo de Freundlich;

$CO$ = Fração de carbono orgânico no solo.

O índice de histerese (H) foi calculado pela equação segundo Barriuso et al. (1994):

$$H = 1/n_{(dessorção)} / 1/n_{(sorção)}$$

A porcentagem sorvida (S%) das formulações de imazapic foi calculado pela equação:

$$S\% = (MS * 100) / MI$$

Em que:

MS= Massa sorvida no estudo de sorção;

MI= Massa inicial adicionada.

A porcentagem dessorvida (D%) das formulações foi calculada pela equação:

$$D\% = (MD * 100) / MS$$

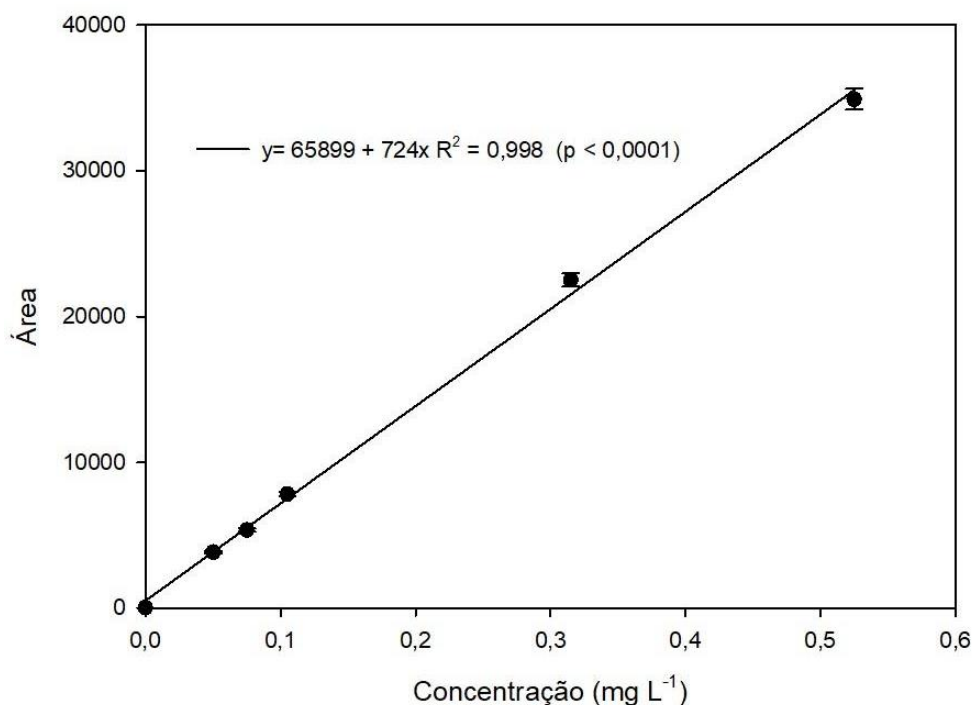
Em que:

MD= massa dessorvida;

MS= massa sorvida no estudo de sorção.

### **2.2.2. Validação da curva de calibração do imazapic**

Para a quantificação da porcentagem de imazapic, foi necessário realizar uma curva de calibração (Fig. 1), visto que as concentrações a serem utilizadas poderiam estar abaixo do limite de quantificação do HPLC. A solução estoque, foi preparada com 1 mg L<sup>-1</sup> de imazapic p.a, na qual foi diluída em 5 concentrações (0,05; 0,075; 0,105; 0,315; 0,525 mg L<sup>-1</sup>), onde estas representam os pontos da curva de calibração. Foi retirada uma alíquota das concentrações da curva, por 3 dias consecutivos, para posterior análise em cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência, HPLC (Shimadzu, 1260 Infinity II, Kyoto, Japão) com detector de ultravioleta, modelo G7117, com comprimento de onda de 256 nm e tempo de retenção de 3,8 min. As condições cromatográficas foram: coluna C-18, modelo Eclipse Plus (4,6 mm x 25 cm x 5 µm), para as fases móveis foram utilizadas acetonitrila grau UHPLC e ácido fórmico a 0,1 % na proporção 50:50, respectivamente, temperatura de 30°C com fluxo de 1 mL por min e volume de injeção de 20 µL. Após o término das análises, os valores das respectivas áreas foram ajustados e inseridos no programa SigmaPlot (versão 15), a fim de obter-se a curva de calibração, para posteriormente ser utilizada em outras análises.



**Figura 1.** Curva analítica de imazapic preparados em com seis concentrações (0; 0,05; 0,075; 0,105; 0,315 e 525 mg L<sup>-1</sup>) em CaCl<sub>2</sub> 0,01 M e analisados por HPLC. As barras de cada símbolo representam os desvios padrões da média ( $n = 3$ ).

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do imazapic foram obtidos segundo a metodologia de Ribani et al. (2004). O LD representa a menor concentração do herbicida que pode ser detectada e foi determinado pela razão da estimativa do desvio padrão da resposta analítica gerada pelo branco ( $s$ ) pela inclinação da curva analítica ( $S$ ), multiplicado por 3,3, e o LQ que representa a menor concentração do herbicida que pode ser quantificada com precisão e exatidão aceitáveis, foi determinado pela mesma razão, entretanto foi multiplicado por 10.

$$LD = 3,3 \times s/S$$

$$LQ = 10 \times s/S$$

### 2.2.3. Estudo de lixiviação no solo

A exatidão, que expressa a concordância entre o valor encontrado e o valor aceito como verdadeiro ou de referência, foi avaliada em ensaios de recuperação as amostras de solo do estudo de lixiviação foram fortificadas em três níveis de concentração (0,05; 0,105 e 0,525 mg

L<sup>-1</sup>) para cada formulação de imazapic (Plateau e NanoIMZ) em triplicata e submetidas ao método de extração.

As unidades experimentais consistiram em colunas de vidro (3 cm de diâmetro x 30 cm de comprimento), preenchidas individualmente com um latossolo vermelho (120 mg por coluna). Um disco de lã de vidro (2 cm) foi inserido na base de cada coluna para reter o solo e permitir a drenagem. As colunas foram saturadas até atingir a saturação capilar completa para que a umidade do solo atinja aproximadamente a capacidade de campo. As soluções de nanoIMZ e Plateau<sup>®</sup> foram preparadas de acordo com a dose de campo estabelecida (105 g i.a. ha<sup>-1</sup>) para o cultivo de cana-de-açúcar. Cada coluna de solo foi tratada individualmente, recebendo 20 µL da solução herbicida e de nanoIMZ em sua superfície. A simulação de chuva foi realizada com uma solução de água e CaCl<sub>2</sub> a 0,01 M adicionada gradualmente. Após 24h da aplicação, foram feitas separadamente com 3 repetições 4 simulações de precipitação de 20; 40; 80 e 100 mm, durante um período de 6 h (o volume de cada precipitação foi dividido e aplicado em intervalos de 1,5 h) sobre as colunas de solo. O lixiviado das colunas foi coletado e armazenado a -20 °C até a quantificação em HPLC.

Após 24h da simulação de chuva, as camadas do solo foram cuidadosamente retiradas das colunas e divididas em quatro seções de igual tamanho nas profundidades (0-5, 5-10, 10-15, 15-20 cm). Essas amostras foram misturadas uniformemente e secas ao ar dentro de uma estufa para posterior extração na qual foram adicionados 10 mL de metanol, como solução extratora, em tubos falcon contendo 2,5 mg de solo de cada unidade experimental, em seguida foram colocadas em agitação rotativa no SHAKER por 24 h e centrifugados a 5000 rpm por 8 min o sobrenadante foi filtrado (45 µm) e retiradas alíquotas de 1 mL para quantificação por HPLC. após o fim todo a solução lixiviada das colunas foram centrifugadas, filtradas e armazenadas para posterior análise em HPLC.

#### **2.2.4. Controle de plantas daninhas**

Para a avaliação do controle de plantas daninhas, foram realizados dois experimentos distintos com diferentes doses de nanoIMZ e Plateau<sup>®</sup> (BASF, São Paulo, Brasil) em casa de vegetação, com condições controladas de temperatura (25 ± 2 °C), umidade relativa (60 ± 10%) e fotoperíodo (12 h), Para avaliar eficácia agrônômica dos herbicidas no controle de *Bidens pilosa* e *Emilia fosbergii*. no primeiro experimento foram semeadas 10 sementes de *Bidens pilosa* em vasos, após a emergência, as plântulas foram desbastadas mantendo-se duas plantas por vaso, foi adotado o delineamento inteiramente casualizado (DIC), em esquema fatorial 7 x 2 com 4 repetições totalizando 56 unidades experimentais, onde o 1 esquema corresponde a

sete doses de imazapic (0, 11, 21, 50, 84, 105 e 210 g i.a. ha<sup>-1</sup>) e o segundo esquema corresponde a 2 formulações de imazapic: nanoIMZ e Plateau<sup>®</sup>, a aplicação foi realizada após a emergência do primeiro par de folhas verdadeiras, utilizando uma micropipeta volumétrica para aplicação de 10 µL da solução do herbicida em cada folha. o segundo experimento seguiu o mesmo delineamento e procedimento do Experimento 1, porém com a espécie *E. fosbergii*. As doses dos herbicidas foram as mesmas utilizadas no Experimento 1, correspondendo às mesmas da dose recomendada para *E. fosbergii*. As injúrias causadas pelo nanoIMZ e pelo herbicida comercial foram avaliadas de forma visual aos 7, 14, 21, 28 e 40 dias após a aplicação (DAA) dos produtos, e as notas foram dadas em porcentagem, numa escala de 0 a 100%, em que zero corresponde a ausência de injúria, e cem, a morte das plantas, conforme a metodologia SBPCPD (1995).

Aos 40 DAA foram coletadas as raízes e partes aéreas de ambas as plantas, e levadas para secagem em estufa de ventilação de ar, por 48 h à 70°C. Após esse período, obteve-se a massa seca da parte aérea (MSPA) e massa seca da raiz (MSR). A correção dos valores foi convertida para porcentagem da redução da massa seca. Os dados foram analisados por meio do teste F da análise da variância (ANOVA), efetuadas no programa estatístico SPEED stat versão 2.8 (CARVALHO et al., 2022). Quando significativos ( $p \leq 0,05$ ), os dados foram analisados com o auxílio de regressões não lineares do tipo log-logístico usando o software SigmaPlot<sup>®</sup>.

O reajuste, foi realizado por meio da variável correspondente aos níveis de injúrias, que foi submetida ao modelo proposto por Streibig et al. (1988) conforme a equação:

$$y = a1+(xb)c$$

Em que: y = porcentagem de controle;

x = dose do herbicida; e

a, b e c = parâmetros da curva, de modo que a é a diferença entre o ponto máximo e mínimo da curva, b é a dose do herbicida que proporciona 80% de resposta da variável (C<sub>80</sub>) e c é a declividade da curva.

A variável massa seca, será adotada de acordo com o modelo proposto por Seefeldt et al. (1995), conforme a equação:

$$y = a+ b[1+(xc)d$$

Em que: y = é a massa seca em porcentagem;

$x$  = dose do herbicida; e

$a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $d$  = parâmetros da curva, de modo que  $a$  é o limite inferior da curva,  $b$  é a diferença entre o ponto máximo e mínimo da curva,  $c$  é a dose do herbicida que proporciona 80% de resposta da variável ( $GR_{80}$ ) e  $d$  é a declividade da curva.

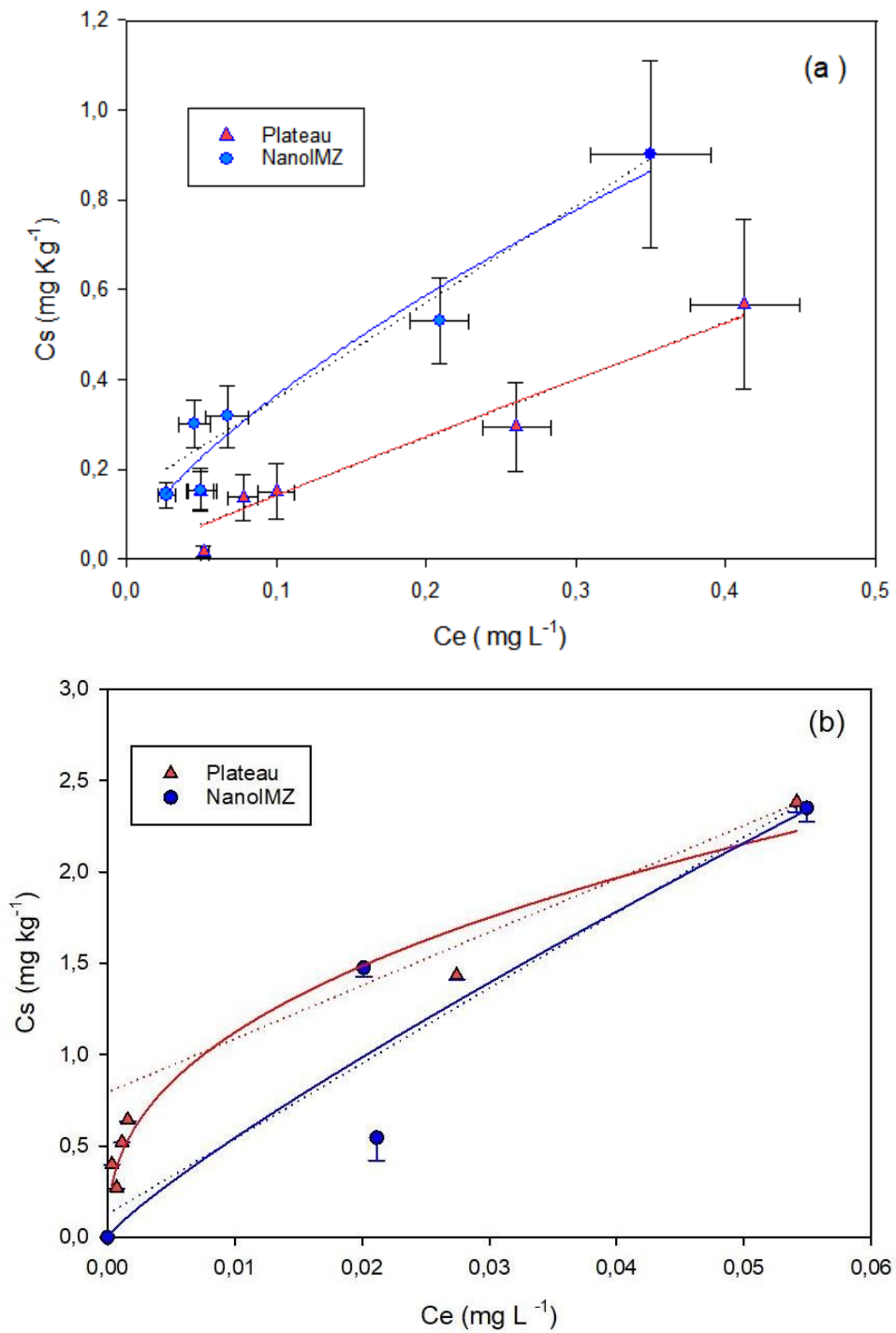
Os cálculos das doses do nanoIMZ e Plateau<sup>®</sup> que proporcionam  $C_{80}$  e  $GR_{80}$  das plantas daninhas, foram normalizados pelo ajuste da equação de regressão.

## 2.3. Resultados e Discussão

### 2.3.1 Sorção e dessorção do nanoIMZ e Plateau<sup>®</sup> em solo

As isotermas de sorção para Plateau<sup>®</sup> e NanoIMZ foram ajustadas adequadamente utilizando o modelo de Freundlich com  $R^2 \geq 0,98$  (Tabela 2, Figura 2), as inclinações das isotermas ( $1/n_{\text{sorção}}$ ) para Plateau<sup>®</sup> e nanoIMZ foram 0,40 e 0,64, respectivamente (Tabela 2), a curva de sorção do imazapic no latossolo apresentou uma isoterma de tipo "C", característico de solos com diferentes tipos de sítios de sorção onde em baixas concentrações, a sorção foi rápida, indicando alta afinidade do herbicida pelo solo (BONFLEUR et al., 2022). Para o processo de sorção, o nanoIMZ apresentou coeficiente de sorção Freundlich ( $K_f$ ) de  $14,9 \text{ mg}^{(1-1/n)} \text{ L}^{1/n} \text{ kg}^{-1}$ , enquanto o Plateau<sup>®</sup> o  $K_f$  foi de  $7,25 \text{ mg}^{(1-1/n)} \text{ L}^{1/n} \text{ kg}^{-1}$ . Esses valores de sorção demonstram uma alta capacidade de retenção do imazapic nos sítios de ligação dos colóides do solo, isso pode ser explicado pelo pH do solo (4,3) ser próximo ao pKa do imazapic (3,9). Esses resultados vão de encontro aos encontrados por Marinho (2015) onde apresentou valores de  $k_f$  da sorção em um Latossolo Vermelho próximos a  $2,75 \text{ mg}^{(1-1/n)} \text{ L}^{1/n} \text{ kg}^{-1}$ , em que estes se encontrava predominantemente na forma aniônica ( $\text{COO}^-$ ) na qual as ligações aos sítios dos colóides do solo se tornam fraca. O modelo linear também apresentou diferença nos valores de  $K_d$  das duas formulações, ( $41,26 \text{ L Kg}^{-1}$  para NanoIMZ e  $29,22 \text{ L Kg}^{-1}$  para Plateau<sup>®</sup>) sugere que a formulação NanoIMZ tem uma afinidade ligeiramente maior pelos sítios de alta afinidade no solo em comparação com a formulação Plateau<sup>®</sup>, Isso pode ser devido a diferenças nas propriedades físico-químicas das duas formulações, como tamanho de partícula, carga superficial e interações com a matéria orgânica do solo. Por outro lado, na dessorção, o nanoIMZ apresentou  $1/n$  de 0,85 e  $K_f$  de  $28,05 \text{ mg}^{(1-1/n)} \text{ L}^{1/n} \text{ kg}^{-1}$ , enquanto o Plateau<sup>®</sup> manteve  $1/n$  de 0,40 e  $K_f$  de  $7,25 \text{ mg}^{(1-1/n)} \text{ L}^{1/n} \text{ kg}^{-1}$ . Os resultados apontaram um valor de  $K_f$  do Plateau<sup>®</sup> inferior com os que tem o nanoIMZ mostrando que a interação do imazapic com o HDL pode aumentar seu  $K_f$ , o que pode ser atribuído à sua estrutura porosa e à presença de sítios ativos que favorecem a interação com o imazapic.

Os HDLs de  $Mg^{+2}$   $Al^{+3}$  são materiais hidrofílicos devido à presença de grupos hidroxila ( $OH^-$ ) em sua estrutura lamelar. Esses grupos hidroxila podem formar ligações de hidrogênio com moléculas de água, o que facilita a sorção de substâncias polares, como o imazapic, tais resultados se assemelham aos relatados por Yavari et al. (2016) que observaram afinidade entre compostos solúveis em compostos mais hidrofílicos onde identificaram maior sorção de herbicidas com alta solubilidade em água em biochars. A maior capacidade de sorção do nanoIMZ em relação ao Plateau<sup>®</sup> e expressa na porcentagem sorvida (85% e 62% respectivamente), O nanoIMZ pode apresentar características que favorecem a interação com os componentes do solo, como argila e matéria orgânica, isso sugere que a maior sorção do nanoIMZ terá menor mobilidade no solo em comparação ao plateau<sup>®</sup>, ou seja, significa que o nanoIMZ terá menor potencial de lixiviação. Os resultados podem expressar implicações importantes para a eficácia do imazapic, uma maior sorção pode resultar em uma liberação mais lenta e controlada do imazapic no solo, prolongando sua ação herbicida e reduzindo a necessidade de reaplicação. Os valores obtidos de  $k_{foc}$  ( $504 L kg^{-1}$ ) e  $K_{oc}$  ( $1384 L Kg^{-1}$ ) para nanoIMZ demonstram que a formulação com HDL possui uma maior afinidade com a matéria orgânica em comparação com o Plateau<sup>®</sup> que apresentou valores inferiores de  $k_{foc}$  ( $243 L kg^{-1}$ ) e  $K_{oc}$  ( $980 L kg^{-1}$ ) (MARTINI et al., 2013).



**Figura 2.** Isothermas de sorção (a) e dessorção (b) de Plateau<sup>®</sup> e NanoIMZ do modelo de Freundlich (linha contínua) e Linear (linha pontilhada) em um solo tropical. Cs: concentração do herbicida sorvido no solo em função de Ce: concentração de equilíbrio do herbicida na solução do solo. Os símbolos representam as médias seguidas das barras dos desvios padrões da média ( $n = 3$ ).

A dessorção do imazapic foi mais pronunciada para o NanoIMZ ( $K_d = 28,05 \text{ L Kg}^{-1}$ ) em comparação com o Plateau<sup>®</sup> ( $K_d = 7,25 \text{ L Kg}^{-1}$ ), indicando que o herbicida nanoencapsulado é liberado mais facilmente do solo. Essa maior dessorção pode ser atribuída à menor força de ligação entre as nanopartículas do HDL e o solo ou até mesmo pelo fato do imazapic estar sorvidos nas lamelas do HDL e não propriamente intercalado deixando o imazapic com mais contato com o meio externo e com isso facilita a liberação do imazapic para a solução do solo. O valor de  $1/n$  na dessorção também foi maior para o NanoIMZ (0,85) do que para o Plateau<sup>®</sup> (0,40), indicando uma maior heterogeneidade nos sítios de dessorção para a formulação nanoencapsulada. Entretanto, A porcentagem de dessorção do plateau<sup>®</sup> (28,6%) foi superior à do nanoIMZ (21,1%). Essa discrepância sugere que o plateau<sup>®</sup> se desprende do solo com maior facilidade, evidenciando uma interação menos intensa com as partículas do solo.

Contudo, em relação aos valores de histerese (H) a do Plateau<sup>®</sup> foi 1. Entretanto, quanto a interação do HDL com o imazapic, o valor de H excedeu 1, indicando uma histerese negativa ( $H > 1$ ). Valor negativo de H sugere que a taxa de dessorção é superior à taxa de sorção, ou seja, a aplicação deste nanoIMZ pode reduzir a biodisponibilidade do imazapic na solução do solo e prolongar sua persistência no solo e, conseqüentemente, o aumento da sua ação herbicida no controle de plantas daninhas (SARKAR et al., 2022). Além do que, essa dessorção superior pode ser atribuída à baixa energia de ligação entre o imazapic e as camadas do HDL, que é comum quando a interação é dominada por forças de Van der Waals ou interações eletrostáticas pouco estáveis. Outra explicação é que o pH do solo influencia a carga superficial do HDL e a ionização do imazapic, facilitando a reversibilidade do processo de sorção. Em solos ácidos, essa condição pode se acentuar, pois o herbicida torna-se mais móvel, promovendo sua rápida liberação para a solução do solo.

**Tabela 2.** Parâmetros das isotermas de sorção e dessorção dos modelos de Freundlich e Linear, Histerese (H) e porcentagens sorvidas e dessorvidas de duas formulações de imazapic (NanoIMZ e Plateau®) aplicados em um solo tropical.

Sorção											
Formulação de herbicida	Modelo de Freundlich	Kfoc	1/n	R <sup>2</sup>	p-valor	Modelo Linear	Koc	R <sup>2</sup>	p-valor	Sorvido (%)	
	K <sub>f</sub>					K <sub>d</sub>					
	(mg <sup>(1-1/n)</sup> L <sup>1/n</sup> kg <sup>-1</sup> )	L Kg <sup>-1</sup>									
NanoIMZ	14,95	502	0,64	0,98	0,0001	41,26	1384	0,99	0,0001	85,0	
Plateau®	7,25	243	0,40	0,96	0,0002	29,22	980	0,94	0,0001	62,0	
Dessorção											
Formulação de herbicida	Modelo de Freundlich	Kfoc	1/n	R <sup>2</sup>	p-valor	Modelo Linear	Koc	R <sup>2</sup>	p-valor	H	Dessorvido (%)
	K <sub>f</sub>					K <sub>d</sub>					
	(mg <sup>(1-1/n)</sup> L <sup>1/n</sup> kg <sup>-1</sup> )	L Kg <sup>-1</sup>									
NanoIMZ	28,05	941	0,85	0,90	0,003	43,04	1444	0,90	0,003	1,32	21,1
Plateau®	7,25	243	0,40	0,98	0,0001	36,33	1219	0,98	0,0001	1,00	28,6

### 2.3.2. Lixiviação do nanoIMZ e Plateau® em colunas de solo

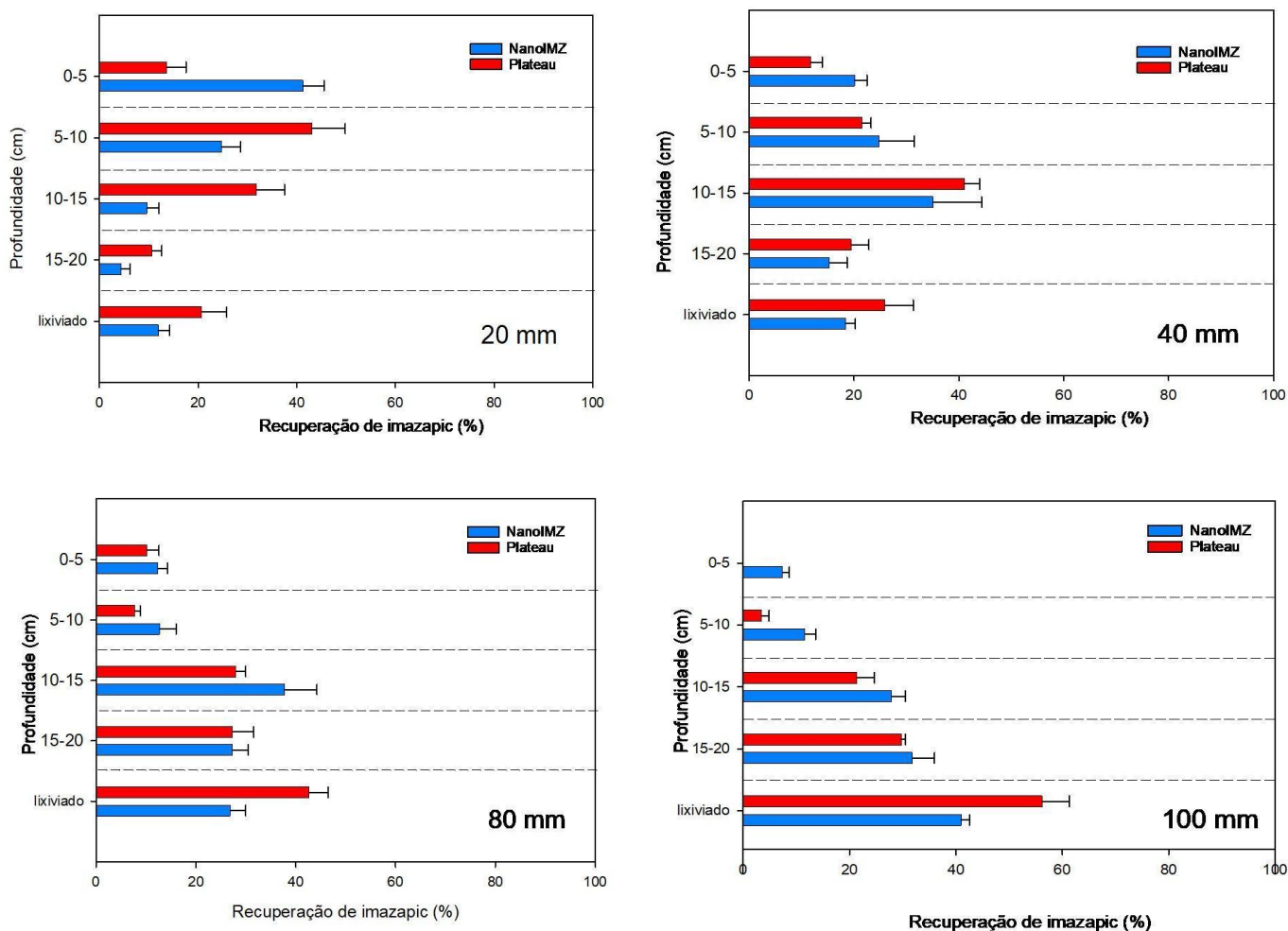
O método de extração do imazapic do solo demonstrou exatidão e precisão adequadas em ambas as formulações, com recuperação entre 90% e 119%. Estes resultados estão em

conformidade com os padrões exigidos pela ANVISA (2012) e INMETRO (2018), que estabelecem limites de 80-120% para recuperação.

As simulações de chuva com intensidades crescentes (20, 40, 80 e 100 mm) revelaram uma interação significativa entre a formulação do imazapic (Plateau<sup>®</sup> e NanoIMZ) e a profundidade do solo (Figura 3).

No caso do Plateau<sup>®</sup>, a chuva de 20 mm concentrou a maior parte do herbicida nas camadas superiores do solo (5 a 15 cm), com 74% do total aplicado inicialmente. Com o aumento da intensidade da chuva, observou-se uma redução gradual da presença do Plateau<sup>®</sup> nas camadas superiores, até que, com 100 mm de chuva, o herbicida não foi mais detectado na camada superficial (0-5 cm), com 58% do total recuperado no perfil do solo (>20 cm). Em contraste, o NanoIMZ apresentou um comportamento distinto da formulação comercial. Nas simulações de chuva de até 40 mm, o herbicida permaneceu concentrado nas camadas superiores do solo (até 15 cm). A lixiviação para camadas mais profundas só se tornou expressiva a partir de 80 mm de chuva, indicando uma percolação mais lenta em comparação ao Plateau<sup>®</sup>. Essa diferença sugere que o HDL presente na formulação NanoIMZ pode estar protegendo o imazapic no solo, retardando sua lixiviação, mesmo considerando a alta solubilidade do herbicida (2200 mg/L) (SHARIF et al., 2021). Na simulação de 100 mm de chuva, embora o NanoIMZ tenha sido predominantemente detectado na camada profunda e no lixiviado, observou-se uma presença mais expressiva do herbicida nas camadas superiores em comparação ao Plateau<sup>®</sup>.

Estes resultados corroboram os de MONQUERO et al. (2010) e INOUE et al. (2007), que demonstraram a influência da intensidade da chuva na lixiviação do imazapic. Além disso, as características do solo, como o alto teor de argila e o pH ácido do solo utilizado no estudo, também podem ter contribuído para a maior sorção observada para ambas as formulações. Latossolos, como o utilizado no estudo, geralmente apresentam alta capacidade de sorção de herbicidas devido à sua grande área superficial e predominância de cargas negativas, essa característica pode explicar a alta sorção inicial observada para ambas as formulações de imazapic. O imazapic é um herbicida ácido, e sua sorção tende a aumentar em solos com pH mais baixo, o pH ácido do solo pode ter contribuído para a alta sorção observada para ambas as formulações (MARINHO, 2018; BONFLEUR et al., 2022)



**Figura 3.** Porcentagens de imazapic lixiviadas no solo e com quatro simulações de chuva (20; 40; 80 e 100 mm) em duas formulações de imazapic (NanoIMZ e Plateau®) distribuído nas colunas de solo (0-5, 5-10, 10-15 e 15-20) e lixiviado (>20 cm). As colunas representam as médias e as barras os desvios padrões da média ( $n = 3$ ).

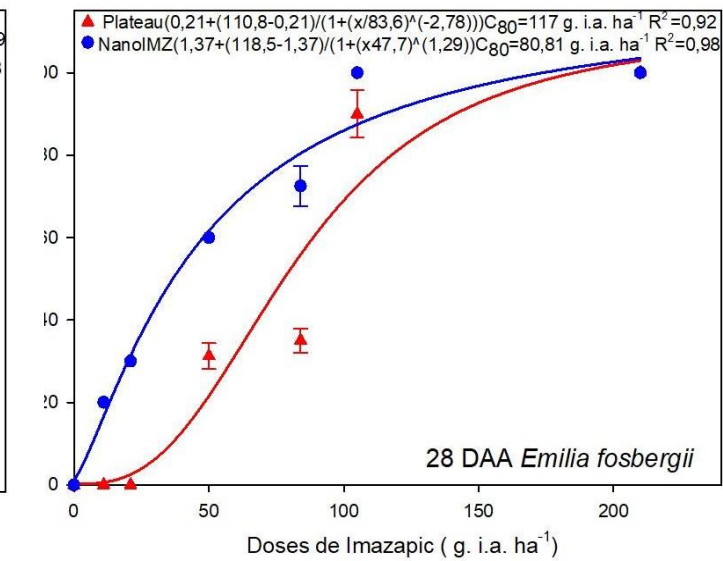
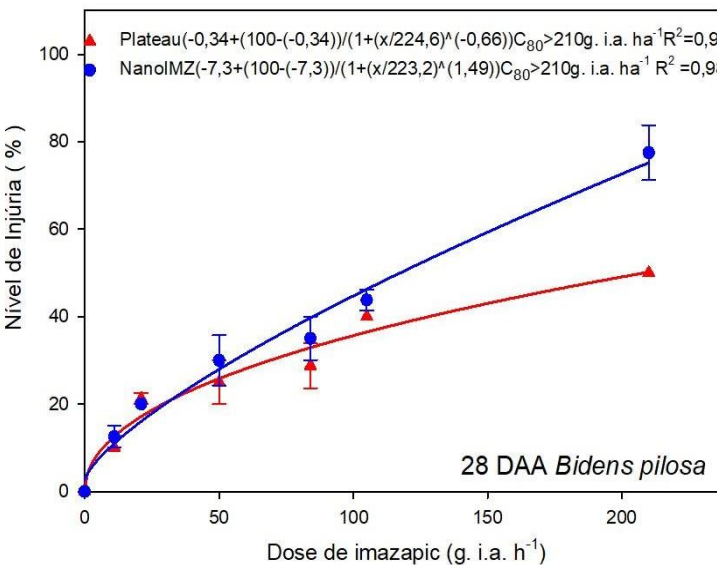
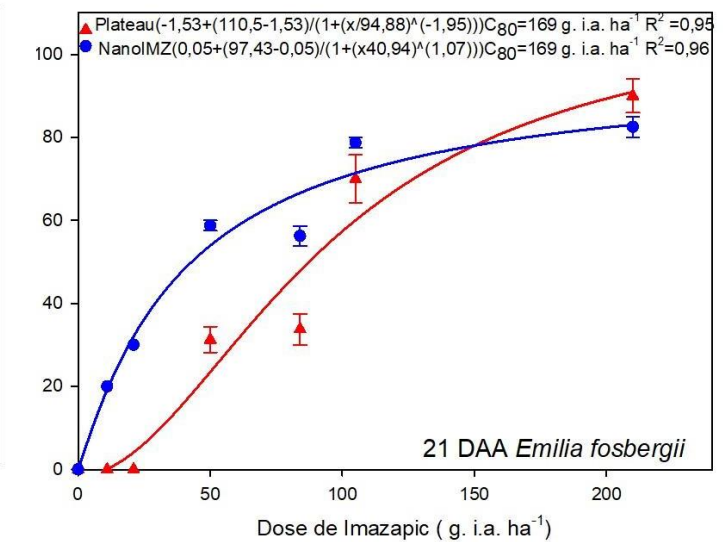
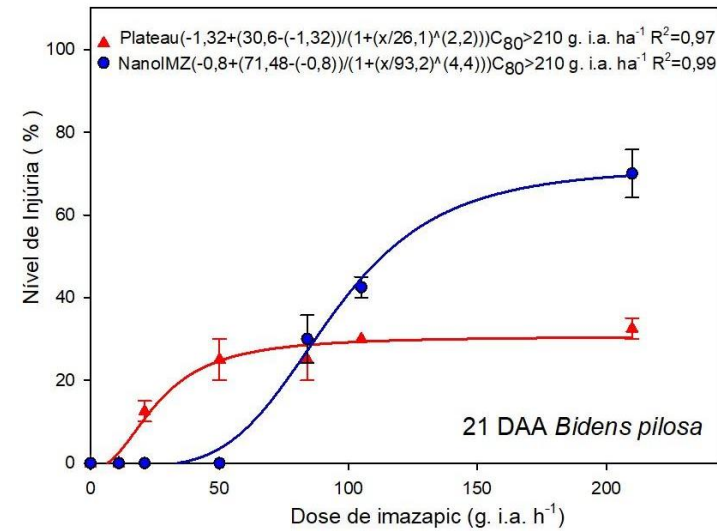
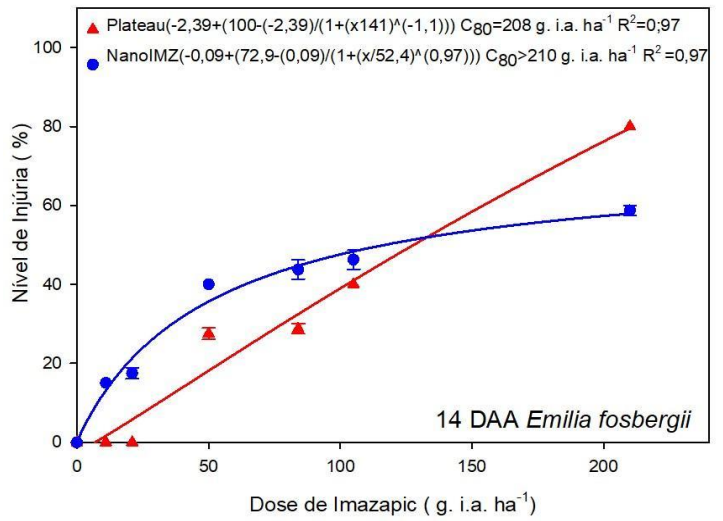
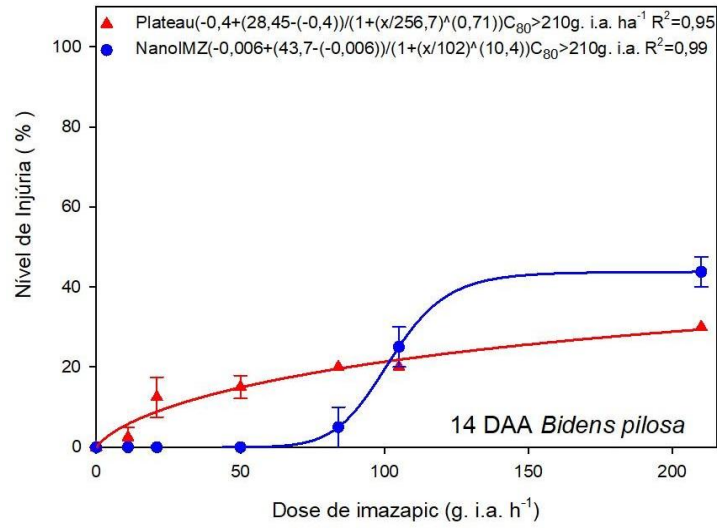
A nanoencapsulação com HDL ligeiramente retardou a percolação do imazapic, sugerindo um potencial para reduzir o risco de contaminação ambiental em comparação com o Plateau®. Essa maior quantidade do herbicida nas camadas de até 20 cm pode ajudar no controle do banco de sementes de plantas daninhas, que se configuram nessas profundidades. No entanto, a presença do herbicida nas camadas mais profundas do solo e no lixiviado, mesmo com a formulação NanoIMZ, indica a necessidade de estudos complementares para avaliar o impacto da nanoencapsulação na persistência do imazapic no solo e no risco de contaminação de águas subterrâneas especialmente em condições de alta precipitação.

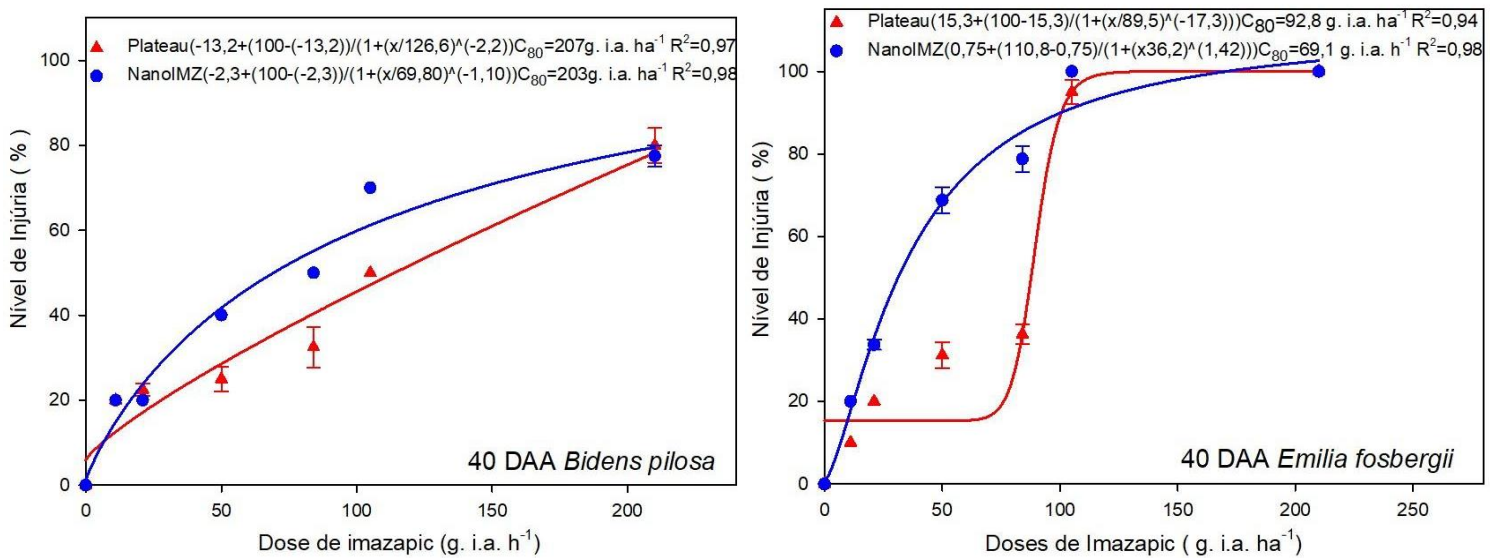
### 2.3.3. Eficácia agrônômica do nanoIMZ e Plateau® no controle de plantas daninhas

As doses crescentes de imazapic e nanoIMZ resultaram em aumento dos níveis de injúrias observados em *B. pilosa* e *E. fosbergii* ao longo de quatro épocas de avaliação (Figura 4). Em todas as doses avaliadas, os níveis de injúria mantiveram-se constantes a partir de 14, 21, 28 e 40 DAA em ambas as espécies avaliadas e não foi observado sintomas de injúrias nas plantas independente das doses aos 7 DAA, e por isso não estão apresentados na Figura 4. A resposta das plantas de *B. pilosa*, teve comportamento distintos em relação aos tratamentos, no produto comercial teve  $C_{50}$  nas doses  $> 99$  g i.a.  $ha^{-1}$  a partir de 28 DAA (Figura 4). Por outro lado, para o nanoIMZ a *B. pilosa* necessitou de 76 g i.a.  $ha^{-1}$  para atingir  $C_{50}$  a partir de 21 DAA, já demonstrando que a interação do imazapic com o HDL foi promissora no quesito melhora do aproveitamento do ingrediente ativo. A *E. fosbergii* apresentou ser mais sensível ao imazapic em comparação a *B. pilosa*, alcançando o mesmo nível de injúria com 153 g i.a.  $ha^{-1}$  a partir de 14 DAA para o Plateau® e 39 g i.a.  $ha^{-1}$  a partir de 21 DAA para o nanoIMZ. Entretanto, os valores de  $C_{80}$  para *B. pilosa*, a concentração foi atingida apenas 40 DAA para ambas as formulações, com valores de 207 g i.a.  $ha^{-1}$  para Plateau® e 203 g i.a.  $ha^{-1}$  para NanoIMZ. Essa resposta tardia pode estar relacionada à biologia da planta daninha, que apresenta crescimento inicial lento e maior sensibilidade ao herbicida em estádios mais avançados de desenvolvimento. Adicionalmente, as propriedades do solo, como o alto teor de argila e o pH ácido, podem ter influenciado a disponibilidade e a absorção do imazapic pelas plantas, contribuindo para o retardo no efeito herbicida.

Em contraste, o controle de *E. fosbergii* apresentou diferenças entre as formulações. O Plateau® proporcionou o  $C_{80}$  já aos 14 DAA, com um valor de 208 g i.a.  $ha^{-1}$ , próximo à dose máxima aplicada (210 g i.a.  $ha^{-1}$ ). O Plateau® teve sua eficácia aumentada ao longo do tempo, com o menor valor de  $C_{80}$  (92 g i.a.  $ha^{-1}$ ) observado aos 40 DAA. Por outro lado, o NanoIMZ apresentou  $C_{80}$  aos 21 DAA, com um valor de 169 g i.a.  $ha^{-1}$ , e atingiu sua maior eficácia aos 40 DAA, com um  $C_{80}$  de 69 g i.a.  $ha^{-1}$ .

Essa diferença na resposta entre as formulações pode ser atribuída à liberação lenta do imazapic proporcionada pelo sistema de HDL presente no NanoIMZ. A liberação gradual do herbicida pode ter prolongado sua ação, resultando em maior eficácia no controle de *E. fosbergii* em estádios mais avançados de desenvolvimento, quando a planta daninha é mais suscetível ao imazapic.



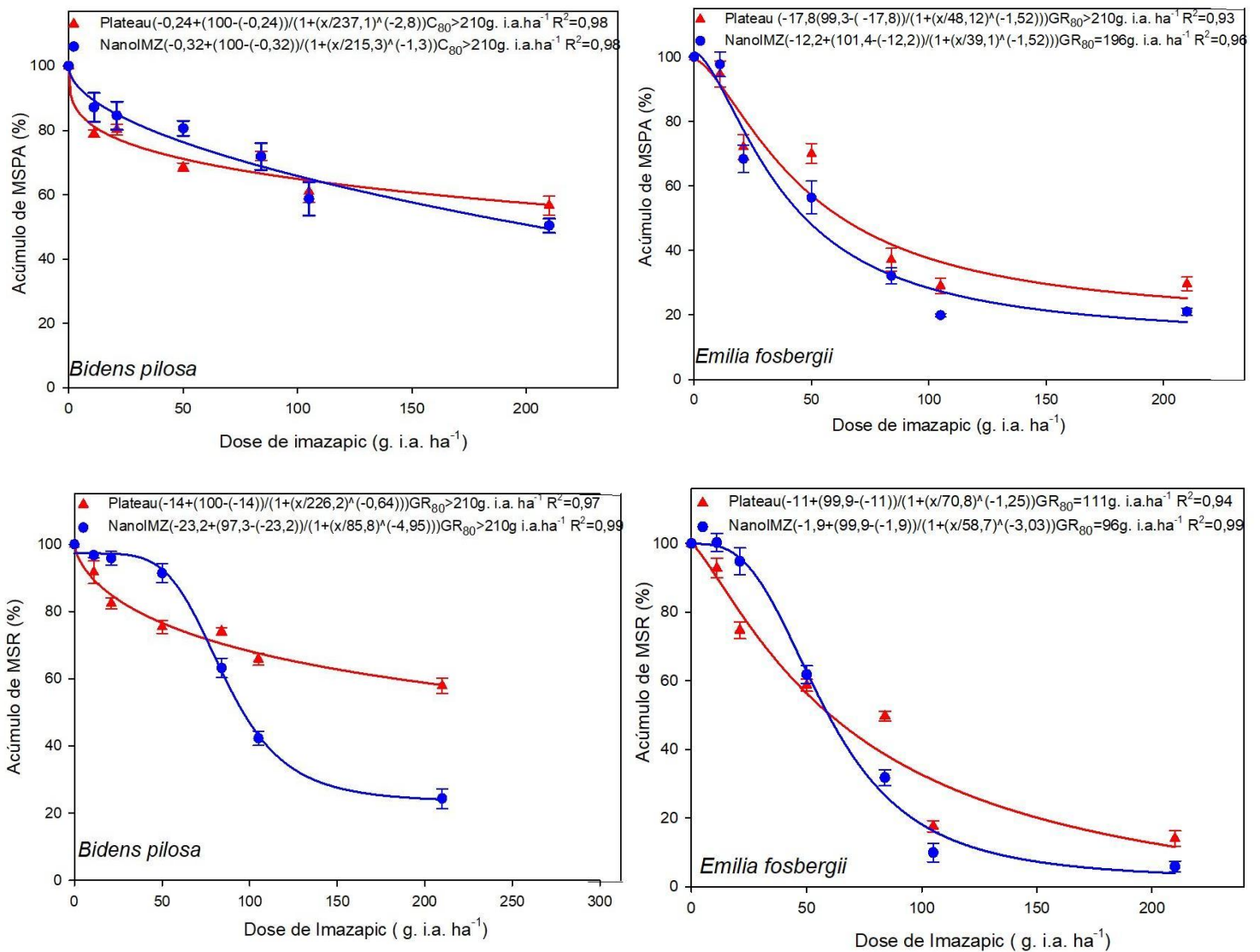


**Figura 4.** Nível de injúria de controle de *Bidens pilosa* e *Emilia fosbergii* aos 7 (sem sintomas observados), 14, 21;28 e 40 dias após a aplicação (DAA) sob doses de Plateau® (0; 11; 21; 50; 84; 105 e 210 g i.a. ha<sup>-1</sup>) e nanoIMZ (0; 11; 21; 50; 84; 105 e 210 g i.a. ha<sup>-1</sup>). As barras verticais em cada símbolo equivalem ao erro padrão da média ( $n = 4$ ).

Segundo os dados de acúmulo de MSPA e de MSR da espécie *B. pilosa*, nenhuma das formulações atingiu o GR<sub>80</sub> (Figura 5), indicando uma menor sensibilidade dessa espécie ao imazapic, mesmo em doses elevadas. Essa resposta pode estar relacionada à biologia da planta daninha, que apresenta mecanismos de tolerância ao herbicida, como a capacidade de metabolizar ou sequestrar o imazapic em tecidos não sensíveis. Esses resultados corroboram os achados de Lopes et al. (2006), que relataram a resistência de *B. pilosa* a herbicidas inibidores da ALS, incluindo o grupo químico das imidazolinonas, o que pode explicar a ausência de redução significativa nos valores de MSPA e MSR em resposta ao imazapic.

Em contraste, *E. fosbergii* apresentou maior sensibilidade ao imazapic, com o NanoIMZ atingindo o GR<sub>80</sub> para MSPA (196 g i.a. ha<sup>-1</sup>) e MSR (96 g i.a. ha<sup>-1</sup>). Essa maior eficácia do NanoIMZ pode ser atribuída à liberação lenta do herbicida proporcionada pelo HDL, que prolonga a exposição da planta daninha ao imazapic, aumentando a probabilidade de atingir o local de ação e inibir o crescimento. O Plateau®, por sua vez, atingiu o GR<sub>80</sub> apenas para MSR (111 g i.a. ha<sup>-1</sup>), indicando um efeito mais pronunciado do herbicida sobre o sistema radicular

de *E. fosbergii*. Essa diferença na resposta entre as formulações pode estar relacionada à maior disponibilidade inicial do imazapic na formulação Plateau<sup>®</sup>, que pode ter sido adsorvido em maior quantidade pelas raízes, resultando em um efeito mais rápido e intenso sobre o crescimento radicular.



**Figura 5.** Acúmulo de matéria seca da parte aérea (MSPA) e acúmulo de matéria seca da raiz (MSR) aos 40 dias após a aplicação (DAA) sob doses Plateau<sup>®</sup> (0; 11; 21; 50; 84; 105 e 210 g i.a. ha<sup>-1</sup>) e nanoIMZ(0; 11; 21; 50; 84; 105 e 210 g i.a. ha<sup>-1</sup>). As barras verticais de cada símbolo equivalem ao erro padrão da média (n = 4).

De modo geral, a formulação do nanoIMZ demonstrou maior eficácia no controle de ambas as espécies de plantas daninhas, em comparação ao Plateau<sup>®</sup>, demandando doses menores para atingir o mesmo nível de controle. Essa superioridade pode ser atribuída à liberação lenta e gradual do herbicida proporcionada pelo sistema de entrega em HDL. A liberação controlada do imazapic pelo NanoIMZ prolonga a exposição das plantas daninhas ao ingrediente ativo, maximizando o tempo de interação entre o herbicida e seu alvo molecular, a enzima ALS. Essa interação prolongada intensifica a inibição da ALS, crucial para a síntese de aminoácidos essenciais, resultando em um controle mais eficiente das plantas daninhas, mesmo em doses mais baixas (ZHANG et al., 2020; GHAZALI et al., 2021). Além disso, a liberação lenta do NanoIMZ pode reduzir a degradação e a lixiviação do imazapic no solo, garantindo uma maior disponibilidade do herbicida para as plantas daninhas ao longo do tempo. Essa característica é especialmente relevante em solos com alta capacidade de sorção, como o solo utilizado neste estudo, em que a liberação gradual do herbicida pode compensar a retenção do imazapic pelas partículas do solo (CAVALCANTE et al., 2021; ANTUNES et al., 2020).

Embora a liberação lenta ofereça vantagens no controle eficaz de plantas daninhas e na mitigação de impactos ambientais, algumas limitações persistem. A complexidade dos materiais envolvidos, incluindo a síntese e a caracterização precisa dos nanocompósitos, pode elevar os custos de produção, o que ainda limita sua aplicação em larga escala (ZHANG et al., 2020; GHAZALI et al., 2021). Além disso, é necessário avaliar os efeitos a longo prazo desses nanocompósitos no solo, pois a interação prolongada entre os nanomateriais e a microbiota pode apresentar desafios ainda pouco compreendidos (CAVALCANTE et al., 2021; ANTUNES et al., 2020).

## 2.4. Conclusões

Os estudos de sorção-dessorção, lixiviação e eficácia agrônômica do imazapic, nas formulações com Plateau<sup>®</sup> e NanoIMZ, em solo tropical demonstrou a influência da formulação e das propriedades físico-químicas do solo no comportamento do herbicida. O NanoIMZ apresentou maior sorção e menor dessorção, indicando maior biodisponibilidade na solução do solo. A liberação lenta proporcionada pela nanoencapsulação resultou em maior eficácia no controle de *E. fosbergii*, especialmente em relação à matéria seca da parte aérea e das raízes, superando o Plateau<sup>®</sup>. A lixiviação de imazapic foi influenciada pela intensidade da chuva e pela formulação. O NanoIMZ, devido à liberação controlada, apresentou percolação no perfil do solo mais tardia em comparação ao Plateau<sup>®</sup>, sugerindo menor risco de contaminação em

cenários de alta pluviosidade. Em suma, este estudo evidenciou o potencial da nanoencapsulação como ferramenta para otimizar o uso de herbicidas, melhorar a eficácia no controle de plantas daninhas, reduzir o risco de contaminação ambiental e contribuir para uma agricultura mais sustentável.

## 2.5 Referências Bibliográficas

ANTUNES, D. R. **Preparo e caracterização de nanocarreadores lipídicos híbridos visando a liberação controlada do herbicida atrazina.** 72 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Ciências de Materiais, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"-Unesp, Ilha Solteira - Sp, 2020.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução. RDC N°4. Dispõe sobre os critérios para realização de estudos de resíduos de agrotóxicos para fins de registro de agrotóxicos no Brasil. Diário Oficial da União, Seção 1: Brasília, DF, Brasil, 2012, p. 40-46.

ARAÚJO, R. C.; MAUAD, M.; SILVA, P. V.; DE MEDEIROS, E. S.; SCHEDENFFELDT, B. F.; SALMAZO, P. A. V.; DIAS, R. C. Efficacy of imazapic in controlling the germination fluxes of *Rottboellia cochinchinensis* (Lour.) clayton under different rainfall levels and sugarcane straw amounts. **Sugar Tech**, v. 25, p. 1-11, 2024.

BARRIUSO, E.; LAIRD, D.A.; KOSKINEN, W.C.; DOWDY, R.H. Atrazine desorption from smectites. **Soil Science Society of America Journal**, v. 58, p. 1632–1638, 1994.

BARTOLUCCI, C.; SCOGNAMIGLIO, V.; ANTONACCI, A.; FRACETO, L.F. What makes nanotechnologies applied to agriculture green? **Nano Today**, v. 43, p. e101389, 2022.

BOHARI, F. L.; NOOR, N. A. M.; GHAZALI, S. A. I. S. M.; DZULKIFLI, N. N.; FATIMAH, I.; ADAM, N. Synthesis and characterization of 2, 4-dichlorophenoxypropanoic acid (2, 4-DP) herbicide interleaved into calcium-aluminium layered double hydroxide and the study of controlled release formulation. **Indonesian Journal of Chemistry**, v. 22, n.5, p. 1330-1337, 2022.

BONFLEUR, E. J.; BARIZON, R. R. M. ; MENDES, K. F. . Processo de Retenção, Isotermas e Cinéticas de Sorção-Dessorção dos Herbicidas no Solo. In: MENDES, K. F.; INOUE, M. H.; TORNISIELO, V. L. (Org.). Herbicidas no Ambiente: Comportamento e Destino. 1ed.Viçosa: **Editores UFV**, 2022, v. 1, p. 98-114.

BORGES, L. C.; FERREIRA, D. F. Power and type I error rates of Scott-Knott, Tukey and Student-Newman-Keuls's tests under residual normal and non-normal distributions. **Revista Matemática e Estatística**, v. 21, p. 67-83, 2003.

CAVALCANTE, L. A. F. **Nanocarreadores magnéticos para liberação controlada de herbicida: Preparo, caracterização e avaliação ecotoxicológica em macrófitas.** 31 f. Dissertação (Mestrado). Curso de Mestrado em Ciências de Materiais, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"- Unesp, Ilha Solteira - SP, 2021.

CARVALHO, A. M. X.; MENDES, F. Q.; MENDES, F. Q.; TAVARES, L. F. SPEED Stat: a free, intuitive, and minimalist spreadsheet program for statistical analyses of experiments. **Crop Breeding and Applied Biotechnology**, v. 20, n. 3, p. e327420312, 2022.

GHAZALI, S. A. I. S. M.; FATIMAH, I.; BOHARI, F. L. Synthesis of hybrid organic-inorganic hydroxalite-like materials intercalated with duplex herbicides: the characterization and simultaneous release properties. **Molecules**, v. 26, n. 16, p. e.5086, 2021.

GOLDWASSER, Y.; RABINOVITZ, O.; GERSTL, Z.; NASSER, A.; PAPORISCH, A.; KUZIKARO, H.; RUBIN, B. Imazapic herbigation for Egyptian broomrape (*Phelipanche aegyptiaca*) control in processing tomatoes—laboratory and greenhouse studies. **Plants**, v. 10, n. 6, p. 1182, 2021.

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos.** DOQCGCRE-008: 2018. Disponível em: [[http://www.inmetro.gov.br/sidoq/arquivos/cgcre/doq/doq-cgcre-8\\_09.pdf](http://www.inmetro.gov.br/sidoq/arquivos/cgcre/doq/doq-cgcre-8_09.pdf)]. Acesso em: 20 jul. 2024.

INOUE, M. H., OLIVEIRA JR, R. S., CONSTANTIN, J., ALONSO, D. G. Leaching potential of imazapic and isoxaflutole in soil columns. **Planta Daninha**, v. 25, p. 547-555, 2007.

LOPEZ-SHEEP, R. F.; CARVALHO, S. J. P.; NICOLAI, M.; ABREU, A. G.; GROMBONE-GUARATINI, M. T.; TOLEDO, R. E. B.; CHRISTOFFOLETI, P. J. Resistência e suscetibilidade diferencial dos biótipos *Bidens pilosa* e *B. subalternans* aos herbicidas inibidores da ELA. **Scientia Agrícola**, v. 63, p. 139–145, 2006.

MARINHO, M. I. C. **Quantificação da sorção, dessorção, meia-vida e potencial de lixiviação dos herbicidas imazethapyr e imazapic em solos.** 95 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2015.

MARTINI L.F.D.; MEZZOMO R.; AVILA L.A.D; MASSEY J.H. Imazethapyr and imazapic runoff under continuous and intermittent irrigation of paddy rice. **Agric Water Manag** 125:26–34, 2013.

MENDES, K. F.; SILVA, A. A.; MIELKE, K. C. Classificação, seletividade e mecanismos de ação de herbicidas. In. MENDES, K. F.; SILVA, A. A. **Plantas Daninhas: Herbicidas.** 1ª ed. São Paulo, Brasil: Oficina de Textos, v. 2, p. 7-56, 2022.

MENDES, K. F.; SOUSA, R. N.; LIMA, A. C.; GODOI JUNIOR, M. A. Understanding the Environmental Behavior of Herbicides: A Systematic Review of Practical Insights. In: MENDES, K. F. **Pesticides - Agronomic Application and Environmental Impact.** 1<sup>st</sup> ed. London, UK: IntechOpen, v. 1, p. 1-27, 2024.

MIELKE, K. C.; LAUBE, A. F. S.; GUIMARÃES, T.; BROCHADO, M. G. S.; MEDEIROS, B. A. P.; MENDES, K. F. 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. e1924, 2022.

MORAES, B. S.; CLASEN, B.; LORO, V. L.; PRETTO, A.; TONI, C.; AVILA, L. A.; MARCHESAN, E.; MACHADO, S. L. O.; ZANELLA, R.; REIMICHE, G. B. Toxicological responses of *Cyprinus carpio* after exposure to a commercial herbicide containing imazethapyr and imazapic. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 74, n. 3, p. 328-335, 2011.

OLIVEIRA, M. F.; BRIGHENTI, A. M. Comportamento dos herbicidas no ambiente. In.: OLIVEIRA JR, R.S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. H. **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba, Pr: Omnipax, 2011. 348 p.

PPDB - Pesticide Properties Data Base. **Imazapic**. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/1152.htm#none>. Acesso em: 22 de março de 2024.

RUBIRA, R. J. G.; BATISTA, V. R. G.; CORREIA, R. R.; PAZIN, W. M.; MAXIMINO, M. D.; RUIZ, G. C. M.; TEIXEIRA, G. R.; JOB, A. E. Biological responses to imazapic and methyl parathion pesticides in bioinspired lipid membranes and Tilapia fish. **Journal of Hazardous Materials**, v. 458, p. 131943, 2023.

SARKAR, B.; MUKHOPADHYAY, R.; MANDAL, A.; MANDAI, S.; VITHANAGE, M.; BISWAS, J. K. Sorption and desorption of agro-pesticides in soils. In.: PRASAD, M. N. V. **Agrochemicals detection, treatment and remediation**. Butterworth-Heinemann. 1<sup>st</sup> ed, p. 189-205, 2020.

SHARIF, S. N. M.; HASHIM, N.; ISA, I. M.; BAKAR, S. A.; SAIDIN, M. I.; AHMAD, M. S. Polymeric nanocomposite-based herbicide of carboxymethyl cellulose coated-zinc/aluminium layered double hydroxide-quinclorac: a controlled release purpose for agrochemicals. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, p. 1817-1834, 2021.

SBCPD – SOCIEDADE BRASILEIRA DA CIÊNCIAS DAS PLANTAS DANINHAS **Procedimentos para instalação, avaliação e análise de experimento com herbicidas**. Londrina: SBCPD, 1995. 42 p.

SEEFELDT, S. S; JENSEN, J. E; FUERST, P. Loglogistic analysis of herbicide dose response relationships. **Weed Technology**, v. 9, n. 2, p. 218-227, 1995.

STREIBIG, J. C. Herbicide bioassay. **Weed research**, v. 28, n. 6, p. 479-484, 1988.  
YAVARI, S.; MALAKAHMAD, A.; SAPARI, N. B.; YAVARI, S. Synthesis optimization of oil palm empty fruit bunch and rice husk biochars for removal of imazapic and imazapyr herbicides. **Journal of Environmental Management**, v. 193, p. 201-210, 2017.

ZHANG, R.; AI, Y.; LU, Z. Application of multifunctional layered double hydroxides for removing environmental pollutants: recent experimental and theoretical progress. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, p. 103908, 2020.

## **Consideração Final**

A presente pesquisa demonstrou a viabilidade da síntese e caracterização de um sistema de entrega de HDL carregando imazapic (NanoIMZ), com potencial para aprimorar o manejo de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar. A nanoencapsulação do imazapic resultou em um perfil de liberação lenta e controlada, impactando positivamente na sorção-dessorção, lixiviação e eficácia agrônômica do herbicida. Em suma, este estudo contribui para o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e sustentáveis para o manejo de plantas daninhas na agricultura, com potencial para reduzir o impacto ambiental dos herbicidas e aumentar a produtividade e a eficácia do imazapic em solos tropicais.

## **Agradecimentos**

À Universidade Federal de Viçosa (UFV), campus Rio Paranaíba, ao Programa de Pós-graduação em Agronomia (Produção Vegetal), ao Laboratório de Compostos de Lamelares (LCL), ao Grupo de Pesquisa em Manejo Integrado de Plantas Daninhas (MIPD) da UFV, Campus Viçosa. Às agências de fomento à pesquisa, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) (processo 404240/2021-6) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG).