



UnB

Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

TESE DE DOUTORADO

**DESENVOLVIMENTO DE NANOPESTICIDAS BASEADOS EM
NANOPARTÍCULAS DE CARBONO (C-DOTS)**

Discente: Jonathan Dias de Lima

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Oliveira Rodrigues

Coorientadora: Profa. Dra. Sarah Christina Caldas Oliveira

Brasília, DF
2025

Jonathan Dias de Lima

**DESENVOLVIMENTO DE NANOPESTICIDAS BASEADOS EM
NANOPARTÍCULAS DE CARBONO (C-DOTS)**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) do Instituto de Química da Universidade de Brasília (IQ/UnB) como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Oliveira Rodrigues

Coorientadora: Profa. Dra. Sarah Christina Caldas Oliveira

Brasília, DF
2025

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus, sem Ele
minha vida não teria sentido, assim como o
esforço empenhado nesta pesquisa.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Jesus Cristo, que entrou na minha vida de maneira excepcional e iluminadora, mostrando-me que o meu esforço é pouco em vista do sacrifício que Ele fez por todos nós. À minha mãe, Nossa Senhora, que me guarda e me defende das ciladas do inimigo. Agradeço enormemente aos meus familiares e amigos pelo apoio, amor e carinho desde o início dos meus estudos.

À minha mãe, Márcia, e ao meu pai, Raimundo, por terem me dado a vida e suporte ao longo dos anos. Aos meus irmãos, sobrinhos, primos, tios e avós pela companhia, carinho e apoio nestes últimos anos. Ao meu namorado, Danilo, por ser meu companheiro, confidente, amigo, amante e por me conhecer como ninguém, sabendo de todos os perrengues e alegrias conquistadas durante este processo. Aos meus amigos Stefany, André, Jéssica e Luana, que estão comigo há anos, e que sabem muito bem o que passei durante toda a minha trajetória acadêmica.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Marcelo Oliveira Rodrigues, pelo apoio, liberdade e autonomia de produzir e realizar minhas ideias ao longo deste doutorado. À minha coorientadora, Profa. Dra. Sarah Christina Caldas Oliveira, pelos seus ensinamentos, sabedoria, gentileza e companhia durante os bioensaios realizados. Aos meus pupilos da Biotecnologia e da Química, Isadora, João, Sara e Roberta, os quais pude ensinar e de quem aprendi todos os dias porque a Ciência é fantástica e como pode revolucionar a sociedade em que vivemos.

Aos meus amigos e colegas do LIMA, da Krilltech e da UnB, pelo aprendizado, amizade e compromisso ao longo dos dias percorridos neste doutorado. Agradeço principalmente a Carime, Rogério, Atailson, Kaline, Pedro e Arthur, por terem sido tão essenciais na construção do projeto desenvolvido aqui.

À UnB, pela oportunidade de realizar mais uma etapa na minha vida acadêmica; à CAPES, pela bolsa de estudos; à parceria com a Krilltech e à Universidade Federal de Viçosa (UFV), por terem contribuído com o avanço do desenvolvimento da tecnologia produzida e patenteada.

A todos aqueles que contribuíram e continuarão a contribuir com o desenvolvimento deste projeto.

RESUMO

O agronegócio mundial enfrenta intensa pressão em suprir as demandas de alimentação da superpopulação utilizando alternativas aos agroquímicos convencionais. Para isso, novas abordagens e tecnologias são necessárias para que a produção e o consumo global sejam atendidos de forma ambientalmente sustentável, sem comprometer a economia do setor. Assim, o presente trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de formulações de nanopesticidas à base de C-dots, que possam ser aplicadas no controle de plantas daninhas em cultivos de importância econômica ao mercado agroindustrial. Inicialmente, foram produzidas nanoformulações contendo arbolina[®] como nanocarreador de 2,4-D, diuron, glifosato e calda bordalesa. Entretanto, tais formulações não apresentaram atividades biológicas de interesse herbicida. Logo, uma nova estratégia foi adotada a fim de sintetizar um novo nanocarreador de tamanho 3,28 nm, que contém 18% de carbono (*m/m*) e 20% de nitrogênio (*m/m*) em sua composição elementar. Foram produzidas 3 formulações de nanopesticidas: 2,4-D (NF α), glifosato (NF β) e diuron (NF δ). Estas formulações apresentaram características únicas vistas por meio das técnicas de espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis), de infravermelho (FTIR), de fluorescência e por medição do potencial Zeta em diferentes faixas de pH. As formulações de nanopesticidas tiveram suas atividades biológicas mensuradas em bioensaios de coleóptilos de trigo e sementes de espécies alvo-padrão. Nos resultados prévios, a formulação contendo glifosato (NF β) apresentou a melhor atividade biológica dentre as preparações produzidas ($p < 0,01$). As formulações NF α e NF β foram testadas em bioensaio de fitotoxicidade na planta daninha buva (*Conyza bonariensis*) por 14 dias, e essas preparações apresentaram maior fitotoxicidade do que os herbicidas 2,4-D e glifosato aplicados ($p \leq 0,05$). A formulação NF β e glifosato foram avaliados em bioensaio de fitotoxicidade na planta daninha capim-pé-de-galinha (*Eleusine indica*) por 28 dias e apenas o nanopesticida produzido apresentou caráter fitotóxico significativo ($p \leq 0,05$). Dessa forma, as formulações de nanopesticidas desenvolvidas mostraram caráter herbicida para pragas agrícolas. O presente projeto resultou na produção de uma patente depositada em 2024 intitulada “*Potencializador de herbicidas à base de nanopartículas carbonáceas funcionalizadas e seus usos*”, sob número de registro BR1020240215397.

Palavras-chave: C-dots, herbicidas, nanopesticidas, fitotoxicidade.

ABSTRACT

Global agribusiness faces intense pressure to meet the food demands of overpopulation by using alternatives to conventional agrochemicals. To this end, new approaches and technologies are necessary to meet global production and consumption in an environmentally sustainable manner without compromising the sector's economy. Thus, the present work aims to develop C-dots-based nanopesticide formulations that can be applied in weed control crops of economic importance to the agro-industrial market. Initially, nanoformulations containing arbolina® as a nanocarrier of 2,4-D, diuron, glyphosate, and Bordeaux mixture were produced. However, such formulations did not show herbicidal biological activities. Thus, a new strategy was adopted to synthesize a new nanocarrier with a size of 3.28 nm, containing 18% carbon (w/w) and 20% nitrogen (w/w) in its elemental composition. Three nanopesticide formulations were produced: 2,4-D (NF α), glyphosate (NF β), and diuron (NF δ). These formulations exhibited unique characteristics through ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), infrared spectroscopy (FTIR), fluorescence, and Zeta potential measurement techniques at different pH ranges. The biological activities of the nanopesticide formulations were measured in bioassays with etiolated wheat coleoptiles and standard target species seeds. In preliminary results, the formulation containing glyphosate (NF β) showed the best biological activity among the produced preparations ($p < 0.01$). The NF α and NF β formulations were tested in a 14-day phytotoxicity bioassay on the weed *Conyza bonariensis*, and these preparations showed higher phytotoxicity than the applied 2,4-D and glyphosate herbicides ($p \leq 0.05$). The NF β and glyphosate formulations were evaluated in a 28-day phytotoxicity bioassay on the weed *Eleusine indica*, and only the produced nanopesticide showed significant phytotoxic character ($p \leq 0.05$). Thus, the developed nanopesticide formulations demonstrated herbicidal character for agricultural pests. This project derived a patent filed in 2024 entitled “*Herbicide enhancer based on functionalized carbonaceous nanoparticles and their uses*”, under registration number BR1020240215397.

Keywords: C-dots, herbicides, nanopesticides, phytotoxicity.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) propostos pela ONU. Fonte: Nações Unidas Brasil < https://brasil.un.org/pt-br/sdgs >.....	17
Figura 2. Diagrama do processo de alelopátia nos sistemas biológicos. Fonte: adaptado de AIN <i>et al.</i> , 2023 ²²	21
Figura 3. Casos de espécies de plantas daninhas resistentes analisados em (A) países selecionados (EUA, Austrália, Canadá, China, Brasil) e na Europa; (B) diferentes mecanismos de ação de herbicidas; (C) cultivos de interesse agrônomo selecionados (milho, trigo, soja, arroz, algodão e canola); e (D) as dez principais famílias de plantas daninhas. Fonte: adaptado de HEAP, 2024. ²⁸	23
Figura 4. Estádios de desenvolvimento da planta daninha buva (<i>Conyza bonariensis</i>): plântula, que vai da emergência (EM) até a formação da roseta (RS); vegetativo, da emergência até o botão floral visível (EM até Vn); e reprodutivo, da floração até a senescência (R1 até R6). Fonte: STRECK <i>et al.</i> , 2020. ³⁴	24
Figura 5. Estádios de desenvolvimento do capim-pé-de-galinha (<i>Eleusine indica</i>), emergência da plântula (A), planta com 3 perfilhos (B), planta adulta com mais de 5 perfilhos (C) e planta adulta com resistência múltipla a herbicidas sintéticos (D). Fonte: adaptado de CORREIA & ARAÚJO, 2019. ³⁶	26
Figura 6. Vendas dos principais defensivos agrícolas por unidade da federal em 2022, por tonelada de ingrediente ativo vendido. Nos mapas apresentados, tem-se a distribuição dos herbicidas (A) 2,4-D e (B) glifosato em cada região do país, variando de 100 a 100 mil toneladas. Mapas foram criados na plataforma online MapChart. Fonte: adaptado de IBAMA, 2022. ⁴¹	28
Figura 7. Estrutura química do glifosato (N-(fosfonometil) glicina) e sua formulação RoundUp® comercializada. Fonte: https://mst.org.br/2019/11/01/glifosato-deixa-de-ser-considerado-extremamente-toxico-apos-mudanca-da-anvisa/	29
Figura 8. Espécies de plantas daninhas resistentes ao herbicida glifosato relatadas mundialmente no decorrer dos anos. Fonte: adaptado de HEAP, 2024. ²⁸	31
Figura 9. Estruturas químicas do ácido indol-3-acético (AIA), do ácido indol-3-butírico (IBA), do ácido 1-naftalenoacético (NAA), do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) e do ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético (MCPA). Fonte: adaptado de BUTOVA <i>et al.</i> , 2024. ⁴⁹	32
Figura 10. Estruturas químicas dos herbicidas de fenilureia: diuron (3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilureia), fluometuron (1,1-dimetil-3-[3-(trifluorometil) fenil] ureia) e isoproturon (3-(4-isopropilfenil)-1,1-dimetilureia). Fonte: adaptado de LIU, 2010. ⁵⁰	33
Figura 11. Mecanismos de interação entre nanopartículas e plantas. (A) As características das nanopartículas afetam como elas são captadas e translocadas na planta e o método de aplicação escolhido. (B) Vários tecidos e barreiras devem ser cruzados antes de atingir os tecidos vasculares, dependendo do ponto de entrada (raízes ou folhas). (C) Os nanomateriais podem seguir as vias apoplástica e/ou simplástica para se mover para cima e para baixo na planta. (D) Mecanismos propostos para a internalização de nanopartículas dentro das células vegetais. Fonte: adaptado de PÉREZ-DE-LUQUE, 2017. ⁵⁶	36

- Figura 12. Mecanismo de reação proposto da produção de nanopartículas orgânicas sólidas pelos precursores convencionais (ácido cítrico e ureia) por meio de intermediários moleculares. Fonte: adaptado de STRAUSS *et al.*, 2020. ⁷⁴39
- Figura 13. Mecanismos de reação propostos para a formação do fluoróforo verde 4-hidroxi-1H-pirrol[3,4-c] piridina-1,3,6(2H,5H) -triona (HPPT), produto da reação térmica com os precursores ácido cítrico e ureia. (1) ácido isociânico é produzido a partir da decomposição da ureia e (2) formação de amida entre o ácido citrazínico e a ureia. Fonte: adaptado de KASPRZYK *et al.*, 2018. ⁷⁶40
- Figura 14. Esquema da síntese do novo nanocarreador à base de C-dots. (1) Solubilização das fontes convencionais de carbono e nitrogênio; (2) Adição da solução no reator autoclave; (3) Aquecimento na estufa; (4) Reações ocorridas por 4 h – ST1 e por 6 h – ST2. Após isso, verifica-se o caráter fluorescente desses nanomateriais.....42
- Figura 15. Esquema da preparação das nanoformulações contendo arbolina[®] como nanocarreador. Nanoformulação contendo 2,4-D (Arb@2,4-D). Nanoformulação contendo herbicida e fungicida (Arb@2,4-D+CB). Nanoformulação contendo diuron (Arb@diuron). Nanoformulação contendo dois herbicidas (Arb@2,4-D+diuron). E nanoformulação contendo glifosato (Arb@glifosato).44
- Figura 16. Esquema da preparação das formulações nanopesticidas com o novo nanocarreador (Nc). Preparação NF α contendo 2,4-D. Preparação NF β contendo glifosato. E preparação NF δ contendo diuron.....44
- Figura 17. Esquema da preparação do bioensaio de coleóptilo estiolado de trigo. (1) Sementes de trigo foram distribuídas em caixas contendo água; (2) Os coleóptilos das plântulas foram cortados sob luz verde; (3) Segmentos de 4 mm foram colocados em tubos de ensaio contendo o tratamento; (4) Os tubos foram colocados em agitação por 24 horas; (5) O efeito biológico do tratamento sob os coleóptilos foi avaliado.....47
- Figura 18. Esquema da preparação do bioensaio de sementes STS. (1) O tratamento foi aplicado na placa de Petri; (2) As sementes foram selecionadas e dispostas na placa; (3) A placa foi vedada e incubada no escuro sob temperatura ambiente; (4) Após o período de crescimento da semente, o efeito biológico do tratamento sob a plântula foi medido.49
- Figura 19. Sequência de eventos realizados para o bioensaio de fitotoxicidade em buva (*Conyza bonariensis*). (A) Semeadura da planta daninha em substrato orgânico. (B) Transplante da emergência da plântula (EM). (C) Crescimento da planta em estágio roseta (RS). (D) Crescimento da planta em estágio de alongamento do caule (EL). (E) Crescimento da planta em estágio reprodutivo (R1). (F) Planta adulta após 3 dias da aplicação do tratamento nanopesticida.....50
- Figura 20. Sequência de eventos realizados para o bioensaio de fitotoxicidade em capim-pé-de-galinha (*Eleusine indica*). (A) Semeadura da planta daninha em substrato orgânico. (B) Emergência da plântula (EM) após 7 dias. (C) Transplante da plântula (EV). (D) Crescimento da plântula após 2 semanas. (E) Crescimento da planta em estágio vegetativo. (F) Crescimento da planta adulta (3 perfilhos). (G) Planta adulta após 28 dias da aplicação do herbicida comercial. (H) Planta adulta após 28 dias da aplicação do tratamento nanopesticida.....52
- Figura 21. Espectros de absorção normalizada (linha preta), emissão (linha vermelha) e excitação (linha azul) de (A) Arbolina, (B) Arb@2,4-D, (C) Arb@2,4-D+CB, (D) Arb@diuron, (E) Arb@2,4-D+diuron e (F) Arb@glifosato.....56

Figura 22. Porcentagem de atividade dos herbicidas comerciais 2,4-D, diuron e glifosato, e da calda bordalesa (CB) nas doses de 100, 30, 10, 3 e 1 mg.L ⁻¹ no alongamento do coleóptilo estiolado de trigo. Os valores estão representados pela média ± desvio padrão. As letras indicam a significância estatística com base em um nível de 5% de probabilidade (teste t de Welch). α : a=p<0,01; b=0,01<p<0,05.	57
Figura 23. Porcentagem de atividade de arbolina e suas nanoformulações nas doses de 100, 30, 10, 3 e 1 mg.L ⁻¹ no alongamento do coleóptilo estiolado de trigo. Os valores estão representados pela média ± desvio padrão. As letras indicam a significância estatística com base em um nível de 5% de probabilidade (teste t de Welch). α : a=p<0,01; b=0,01<p<0,05.	58
Figura 24. Porcentagem de atividade dos herbicidas comerciais (2,4-D e glifosato), arbolina [®] e das nanoformulações Arb@2,4-D, Arb@diuron e Arb@glifosato na germinação e desenvolvimento de sementes de alface (<i>Lactuca sativa</i> L.) nas doses de 100, 30, 10, 3 e 1 mg.L ⁻¹ . Os valores são representados pela média ± desvio padrão. As letras indicam a significância estatística com base em um nível de 5% de probabilidade (teste t de Welch). α : a=p<0,01; b=0,01<p<0,05.	59
Figura 25. Porcentagem de atividade dos herbicidas comerciais (2,4-D e glifosato), arbolina [®] e das nanoformulações Arb@2,4-D, Arb@diuron e Arb@glifosato na germinação e desenvolvimento de sementes de cebola (<i>Allium cepa</i> L.) nas doses de 100, 30, 10, 3 e 1 mg.L ⁻¹ . Os valores são representados pela média ± desvio padrão. As letras indicam a significância estatística com base em um nível de 5% de probabilidade (teste t de Welch). α : a=p<0,01; b=0,01<p<0,05.	60
Figura 26. Espectros de absorção na região do ultravioleta (UV-Vis) de (A) Arbolina (linha preta) e ST 1 (linha vermelha), (B) Arbolina (linha preta) e ST 2 (linha vermelha).	61
Figura 27. Curvas obtidas a partir do método de Tauc para a determinação dos gaps de energia entre arbolina (linhas pretas) e os nanomateriais sintetizados (a) ST 1 e (b) ST 2 (linhas vermelhas).	62
Figura 28. Resultados obtidos da análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do nanocarreador (Nc). Imagens de MET dos C-dots presentes no Nc, em (A) detalhando os núcleos grafíticos com escala maior apresentam-se como pontos e em (B) ao reduzir a escala e aumentar a resolução é possível verificar as pilhas dos núcleos carbônicos em linhas paralelas. Em (C), tem-se o histograma com a distribuição de tamanhos das nanopartículas e seu diâmetro médio calculado.	64
Figura 29. Espectros de absorção na região do ultravioleta (UV-Vis) de (A) nanocarreador (Nc), (B) NF- α (linha preta) e 2,4-D (linha vermelha), (C) NF- β (linha preta) e glifosato (linha verde), e (D) NF- δ (linha preta) e diuron (linha azul).	65
Figura 30. Espectros de emissão e excitação do nanocarreador (Nc).	66
Figura 31. Espectros de absorção normalizada (linha preta), emissão (linha vermelha) e excitação (linha azul) de (A) NF- α , (B) NF- β e (C) NF- δ	67
Figura 32. Avaliação da fotoluminescência de acordo com a variação de pH 3 a 12 em (A) Nc, (B) NF- α , (C) NF- β e (D) NF- δ	68
Figura 33. Medições do potencial Zeta (ζ) de Nc, NF- α , NF- β e NF- δ na variação de pH 3 a 12.	69
Figura 34. Espectros de infravermelho dos herbicidas comerciais (A) 2,4-D, (B) glifosato e (C) diuron.	69

- Figura 35. Espectros de infravermelho das amostras (A) Nc, (B) NF- α , (C) NF- β e (D) NF- δ .
 70
- Figura 36. Porcentagem de atividade dos nanomateriais ST 1 e ST 2, e das nanoformulações NF- α , NF- β e NF- δ nas doses de 100, 30, 10, 3 e 1 mg.L⁻¹ no alongamento do coleóptilo estiolado de trigo. Os valores estão representados pela média \pm desvio padrão. As letras indicam a significância estatística com base em um nível de 5% de probabilidade (teste t de Welch). α : a= p <0,01; b=0,01< p <0,05. 72
- Figura 37. Porcentagem de atividade dos herbicidas comerciais (2,4-D e glifosato), arbolina[®] e das nanoformulações NF- α , NF- β e NF- δ na germinação e desenvolvimento de sementes de alface (*Lactuca sativa* L.) nas doses de 100, 30, 10, 3 e 1 mg.L⁻¹. Os valores são representados pela média \pm desvio padrão. As letras indicam a significância estatística com base em um nível de 5% de probabilidade (teste t de Welch). α : a= p <0,01; b=0,01< p <0,05. 73
- Figura 38. Porcentagem de atividade dos herbicidas comerciais (2,4-D e glifosato), arbolina[®] e das nanoformulações NF- α , NF- β e NF- δ na germinação e desenvolvimento de sementes de agrião (*Lepidium sativum* L.) nas doses de 100, 30, 10, 3 e 1 mg.L⁻¹. Os valores são representados pela média \pm desvio padrão. As letras indicam a significância estatística com base em um nível de 5% de probabilidade (teste t de Welch). α : a= p <0,01; b=0,01< p <0,05. 74
- Figura 39. Porcentagem de atividade dos herbicidas comerciais (2,4-D e glifosato), arbolina[®] e das nanoformulações NF- α , NF- β e NF- δ na germinação e desenvolvimento de sementes de cebola (*Allium cepa* L.) nas doses de 100, 30, 10, 3 e 1 mg.L⁻¹. Os valores são representados pela média \pm desvio padrão. As letras indicam a significância estatística com base em um nível de 5% de probabilidade (teste t de Welch). α : a= p <0,01; b=0,01< p <0,05. 75
- Figura 40. Porcentagem de atividade dos herbicidas comerciais (2,4-D e glifosato), arbolina[®] e das nanoformulações NF- α , NF- β e NF- δ na germinação e desenvolvimento de sementes de tomate (*Solanum lycopersicum* L.) nas doses de 100, 30, 10, 3 e 1 mg.L⁻¹. Os valores são representados pela média \pm desvio padrão. As letras indicam a significância estatística com base em um nível de 5% de probabilidade (teste t de Welch). α : a= p <0,01; b=0,01< p <0,05. 75
- Figura 41. Avaliação do bioensaio de fitotoxicidade de buva (*Conyza bonariensis* L.) após a aplicação do tratamento (DAT) da testemunha (T), dos herbicidas comerciais (2,4-D e glifosato), do nanocarreador (Nc) e das nanoformulações (NF- α e NF- β) na concentração de 100 mg.L⁻¹ em 3 dias (A), 10 dias (B) e 14 dias (C). 77
- Figura 42. Os efeitos dos herbicidas comerciais (2,4-D e glifosato), dos nanomateriais (arbolina e Nc) e das nanoformulações (NF- α e NF- β) na fitotoxicidade das plantas daninhas de buva (*Conyza bonariensis* L.) avaliados em 3, 10 e 14 dias após a aplicação do tratamento (DAT), a diferentes concentrações (1, 3, 10, 30, 100 mg.L⁻¹, respectivamente). 77
- Figura 43. Avaliação do bioensaio de fitotoxicidade de capim-pé-de-galinha (*Eleusine indica* L.) após a aplicação do tratamento (DAT) da testemunha (T), do herbicida comercial glifosato e da preparação NF- β nas doses 1 e 100 mg.L⁻¹ em 7 (A) e 28 dias (B). 79
- Figura 44. Os efeitos do herbicida comercial glifosato e da preparação NF- β na fitotoxicidade das plantas daninhas de capim-pé-de-galinha (*Eleusine indica* L.) avaliados em 7, 14, 21 e 28 dias após a aplicação do tratamento (DAT), a diferentes concentrações (1, 3, 10, 30, 100 mg.L⁻¹, respectivamente). 80
- Figura 45. Porcentagem de atividade do herbicida comercial glifosato e da preparação NF- β no desenvolvimento de capim-pé-de-galinha (*Eleusine indica* L.) nas doses de 100, 30, 10, 3 e

1 mg.L ⁻¹ . Os valores são representados pela média ± desvio padrão da bioatividade desses tratamentos nas medições de crescimento das plantas daninhas.	81
Figura 46. Produto para teste OF 01/23, que está sendo produzido e testado pela KRILLTECH. Este produto é resultado do presente trabalho, advindo da síntese e prospecção de um nanocarreador baseado em Carbon Quantum Dots.....	85

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Os principais agroquímicos utilizados no Brasil em 2022, classificados por classe agrônômica e quantidade de toneladas de ingrediente ativo (IA). Fonte: IBAMA, 2022. ⁴¹ ...	27
Tabela 2. Ranking dos principais ingredientes ativos comercializados em 2022, classificados por vendas em toneladas e por classe agrônômica. Fonte IBAMA, 2022. ⁴¹	27
Tabela 3. A escala de classificação do <i>European Weed Research Council</i> (EWRC) utilizada para avaliar o nível de eficácia no controle de plantas daninhas. Fonte: adaptado de DEAR <i>et al.</i> , 2003. ⁸⁵	51
Tabela 4. Valores obtidos de IC ₅₀ (mg.L ⁻¹) dos agroquímicos, arbolina e suas nanoformulações produzidas no bioensaio de coleóptilo estiolado de trigo.	58
Tabela 5. Análises elementares dos elementos carbono (C) e nitrogênio (N) em porcentagem m/m dos nanomateriais arbolina e C-dots da síntese teste 2 (ST 2).	63
Tabela 6. Valores obtidos de IC ₅₀ (mg.L ⁻¹) dos nanomateriais ST 1 e ST 2, e das nanoformulações NF- α , NF- β e NF- δ no bioensaio de coleóptilo estiolado de trigo.	72
Tabela 7. Efeitos dos tratamentos glifosato e NF- β em diferentes concentrações (1, 3, 10, 30, 100 mg.L ⁻¹ , respectivamente) na quantidade de biomassa seca (gramas) e a porcentagem da sua bioatividade inerente nas plantas daninhas de capim-pé-de-galinha (<i>Eleusine indica</i> L.) avaliados a 28 DAT.	82

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Equação 1	46
Equação 2	47
Equação 3	48
Equação 4	52
Equação 5	61

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

COVID-19	Doença infecciosa causada pelo coronavírus SARS-CoV-2
ONU	Organização das Nações Unidas
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
SOFI	Relatório Situação de Segurança Alimentar e Nutricional no Mundo (do inglês, <i>The State of Food Security and Nutrition in the World</i>)
FAO	Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (do inglês, <i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i>)
G20	Grupo das 20 principais economias do mundo
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
HRAC	Comitê de Ação a Resistência aos Herbicidas (do inglês, <i>Herbicide Resistance Action Committee</i>)
TSR	Resistência ao sítio alvo (do inglês, <i>Target Site Resistance</i>)
NTSR	Resistência ao sítio não alvo (do inglês, <i>Non Target Site Resistance</i>)
C-dots	Carbon dots (ou CDs ou Quantum dots de carbono)
DDS	Sistema de Entrega de Fármacos (do inglês, <i>Drug Delivery System</i>)
IAs	Ingredientes ativos
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
UV-Vis	Espectroscopia na região do ultravioleta visível
IC ₅₀	Concentração inibitória média

SUMÁRIO

Resumo	v
Abstract	vi
Índice de figuras.....	vii
Índice de tabelas.....	xii
Índice de equações	xiii
Lista de abreviaturas e acrônimos	xiv
1 INTRODUÇÃO	17
1.1 Sociedade contemporânea e debates atuais.....	17
1.2 Agricultura e mudanças climáticas	18
1.3 Plantas daninhas.....	20
1.4 Defensivos agrícolas	26
1.5 Nanotecnologias e suas aplicações	34
1.6 Carbon Quantum Dots (CQDs).....	38
2 OBJETIVOS	41
2.1 Objetivo geral.....	41
2.2 Objetivos específicos	41
3 MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1 Materiais	42
3.2 Síntese do novo nanocarreador	42
3.3 Preparação das formulações nanopesticidas	43
3.4 Caracterizações	44
3.4.1 Espectroscopia de UV-Visível.....	44
3.4.2 Espectroscopia de fluorescência	45
3.4.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).	45
3.4.4 Potencial Zeta (ζ)	45
3.5 Bioensaios	46
3.5.1 Bioensaio de Coleóptilo Estiolado de Trigo	46
3.5.2 Bioensaio com Sementes STS	48
3.5.3 Bioensaio de fitotoxicidade em buva (<i>Conyza bonariensis</i>).....	50
3.5.4 Bioensaio de fitotoxicidade em capim-pé-de-galinha (<i>Eleusine indica</i>)	52
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
4.1 Formulações de arbolina e defensivos agrícolas.....	55

4.2	Produção e seleção do novo nanocarreador	60
4.3	Nanopesticidas preparados.....	64
4.4	Nanopesticidas testados em bioensaios	71
5	CONCLUSÕES	83
6	PERSPECTIVAS	85
7	BIBLIOGRAFIA	87
8	ANEXOS	95

1 INTRODUÇÃO

1.1 Sociedade contemporânea e debates atuais

A terceira década do século XXI iniciou-se de forma excepcional na história. Pandemia de COVID-19, população mundial de 8 bilhões de pessoas, mudanças climáticas, crises políticas e socioeconômicas, conflitos geopolíticos, crises energética e hídrica, aumento da fome e reaparecimento de doenças erradicadas ao redor do globo terrestre.^{1,2} Dentre as diversas problemáticas a serem enfrentadas atualmente, a insegurança alimentar e nutricional é um dos principais empecilhos para a garantia do pleno desenvolvimento e da qualidade de vida dos cidadãos de um determinado país.³

De acordo com a Organização das Nações Unidas (ONU), os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) são 17 objetivos almejados (**Figura 1**) entre os 193 Estados membros, com o intuito de erradicar a pobreza, proteger o meio ambiente, garantir a paz e a prosperidade em todos os lugares do planeta. Os ODS fazem parte da chamada “Agenda 2030”, um pacto global assinado durante a Cúpula da ONU em 2015. A agenda é composta por 17 objetivos e 169 metas, com finalidade de superar os principais desafios de desenvolvimento enfrentados pelas pessoas nos diferentes países, promovendo o crescimento sustentável global até 2030.⁴

Figura 1. Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) propostos pela ONU. Fonte: Nações Unidas Brasil <<https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>>.



De acordo com a edição de 2024 do relatório Situação de Segurança Alimentar e Nutricional no Mundo (do inglês, *The State of Food Security and Nutrition in the World – SOFI*), o número de pessoas afetadas pela fome globalmente estima-se em 733 milhões em 2023, aproximadamente a mesma quantidade apontada na edição 2023 do relatório, cerca de 735 milhões de pessoas.^{5,3} Para cumprir a Agenda 2030, muitos dos Estados membros da ONU precisarão de maiores esforços frente ao cenário socioeconômico atual. No Brasil, o desafio só aumenta, já que o país retornou ao Mapa da Fome no ano de 2022.⁶

Conforme apresentado no relatório SOFI 2024, a insegurança alimentar severa caiu 85% no Brasil em 2023. A FAO (Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura) conceitua a insegurança alimentar severa como a condição em que uma pessoa está sem acesso a alimentos e passa um dia inteiro ou mais sem comer, caracterizando a fome. Essa condição pode acarretar prejuízos consideráveis à saúde física e mental, sobretudo nos primeiros anos de vida.^{5,7} No entanto, a FAO conseguiu registrar que 14,7 milhões de brasileiros deixaram de passar fome. O governo brasileiro se mantém otimista na busca de retirar todos os seus cidadãos do Mapa da Fome no triênio 2023-2025.⁷

O ODS de número 2 diz respeito à eliminação da fome para todos os povos, alcançando a segurança alimentar e uma melhor nutrição, principalmente para os pobres e as pessoas em situações de vulnerabilidade, além de promover a agricultura sustentável.⁴ A resposta ao combate à fome está intimamente ligada ao pleno desenvolvimento de práticas agrícolas sustentáveis, aliadas a medidas planejadas pelos governos dos distintos países.⁸

1.2 Agricultura e mudanças climáticas

A crise das mudanças do clima é um dos maiores desafios atuais para o planeta, sendo responsabilidade de todas as nações debater e buscar soluções céleres e eficientes. A reunião da Cúpula do G20, que ocorreu no Brasil em novembro de 2024, reuniu os chefes de Estado ou de Governo dos países membros das principais economias do mundo – 19 países, mais a União Europeia e a União Africana. O Brasil exerceu a presidência rotativa do grupo e se empenhou na produção e posterior aprovação unânime da declaração histórica dos líderes do G20 do Rio de Janeiro.⁸ Tal documento aborda o enfrentamento à fome e à pobreza, a tributação dos bilionários, a transição energética, a reforma da governança global na ONU e a agilidade nas ações pelo clima.

Os países membros do G20 se comprometeram a apoiar a COP 30 (Conferência das Nações Unidas sobre as Mudanças Climáticas), que acontecerá em novembro de 2025 na cidade de Belém, no estado do Pará. Este evento global anual reúne líderes mundiais, cientistas,

ONGs (organizações não governamentais) e representantes da sociedade civil para discutir ações de combate às mudanças climáticas.⁹ A COP30 permitirá ao Brasil, reafirmando seu papel de liderança global na temática, demonstrar seu empenho em áreas de relevância como energias renováveis, biocombustíveis e agricultura de baixo carbono.

A agricultura é uma das atividades mais antigas da humanidade, proporcionando ao homem o manejo da natureza para produção de alimentos e a utilização dos recursos naturais, ao mesmo tempo em que influenciou drasticamente o progresso das sociedades humanas. As Nações Unidas estimam que a população mundial ultrapasse 9,7 bilhões em 2050 e atinja quase 11 bilhões até o final do século.¹⁰ Será por meio das práticas agrícolas sustentáveis, aliadas à tecnologia de ponta, que poderemos alimentar tantas pessoas de forma eficaz.

Agricultura de baixa emissão de carbono diz respeito ao modo de produção agrícola capaz de reduzir a emissão de gases do efeito estufa (GEEs) por meio de práticas agrícolas e tecnologias que atenuem e/ou eliminem estas emissões.¹¹ No Brasil, a agricultura sofreu importantes transformações com a Revolução Verde desde a década de 1960, criando um ambiente favorável à inovação e implementação de novas tecnologias. A criação da EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) representou um avanço na realização de melhorias significativas da agroindústria nacional na década de 1970 e, concomitantemente, impactou a economia da nação ao reforçar a produção técnico-científica da agricultura brasileira.¹²

Segundo dados divulgados pelo IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística), a agropecuária brasileira cresceu 15,1% em 2023, gerando um total de R\$ 677,6 bilhões.¹³ Este resultado foi responsável por impulsionar o crescimento da economia do país, visto que a agroindústria nacional obteve a maior alta dentre as atividades realizadas e impactou positivamente o produto interno bruto (PIB) do Brasil, que aumentou 2,9% em relação ao ano anterior, alcançando R\$ 10,9 trilhões. Esses dados revelam a potência do setor para nosso país, que, mesmo com as intempéries climáticas e o achatamento dos preços das *commodities* no ano de 2023, conseguiu ser, mais uma vez, um dos grandes produtores agrícolas do mundo.

A Revolução Verde no século XXI visa desenvolver uma agricultura sustentável que exigirá esforços combinados para preservar os recursos naturais e minimizar o impacto negativo sobre a natureza, ao mesmo tempo em que aumenta a produtividade agrícola. O grande desafio atual é aperfeiçoar uma agricultura sustentável, priorizando um novo padrão de produção que não prejudique o meio ambiente e renove as características dos sistemas agrários convencionais.¹⁴

A agroindústria apresenta demandas relacionadas à infraestrutura, logística e práticas de gestão para que o crescimento populacional mundial não comprometa a produção em termos de qualidade e quantidade.¹⁵ Um aspecto preocupante envolve a crescente necessidade do uso de agroquímicos (como fertilizantes e pesticidas) nas plantações, etapas que elevam os custos de produção. A utilização de agroquímicos na agricultura moderna se caracteriza por proteger as culturas plantadas, promover o crescimento das plantas e aumentar a produtividade das culturas e a qualidade de produção de alimentos.¹⁶

O agronegócio mundial enfrenta intensa pressão para suprir as demandas de alimentação da população, buscando alternativas aos agroquímicos convencionais. Para isso, novas abordagens e tecnologias são necessárias para que a produção e o consumo global sejam atendidos de forma ambientalmente sustentável, sem comprometer a economia do setor. Simultaneamente, é preciso lidar com as adversidades causadas pelas mudanças climáticas, como secas extremas, inundações e o aumento significativo da temperatura global.¹⁷

1.3 Plantas daninhas

Na natureza, os seres vivos vivem em uma relação ecológica de competição entre si, que pode ocorrer entre organismos da mesma espécie (intraespecífica) ou de espécies diferentes (interespecífica). No caso das plantas, não é diferente. Esses organismos competem por recursos que podem ser limitados na biosfera, sendo a competição por luz e/ou nutrientes a mais observada pelos pesquisadores.¹⁸ Este tipo de competição está intrinsecamente relacionado às particularidades do organismo, como sua morfologia, capacidade de captar nutrientes e água do solo, exigências por luz e determinadas faixas de temperatura, entre outros aspectos.

As plantas interagem entre si e com outros organismos presentes no ambiente. Como forma de defesa contra a predação de outros seres e a competição com outras plantas, elas produzem compostos químicos advindos do seu metabolismo chamados de metabólitos secundários. Os metabólitos secundários são classificados quimicamente em terpenóides, compostos fenólicos e nitrogenados, os quais possuem ampla diversidade estrutural e uma gama de aplicabilidades em sistemas biológicos.¹⁹

A liberação dos compostos químicos produzidos pelo metabolismo vegetal no meio, seja por lixiviação, volatilização, exsudação radicular ou decomposição de resíduos vegetais, chama-se alelopatia.²⁰ O termo alelopatia foi cunhado por Molisch em 1937 e significa, do grego, *Allelon* = mútuo e *Pathós* = sofrer. O conceito descreve a influência de um indivíduo sobre o outro, seja prejudicando ou favorecendo o segundo, e sugere que o efeito é realizado

As plantas daninhas coevoluíram com as plantações de interesse e competem com estas por recursos como água, luz, nutrientes e espaço. Essas plantas apresentam várias características que as tornam dominantes em comparação às plantas ao seu redor. Destacam-se: a alta rapidez na germinação, o crescimento rápido e a resistência a outras espécies; o sistema radicular eficiente, que proporciona uma habilidade superior em absorver água e nutrientes presentes no solo; a elevada produção de sementes e a capacidade de dispersão.²³

Nos agroecossistemas, elas podem reduzir a produtividade, seja na qualidade dos grãos da colheita, seja ao acarretar a maturação desuniforme da cultura, dificultando a colheita desta. Além disso, podem servir como hospedeiras de pragas e doenças, o que ocasionará enormes perdas financeiras.²⁴ Plantas daninhas são consideradas a fonte de estresse biótico de maior relevância na agricultura, sendo responsáveis por causar uma perda estimada de 34% na produtividade agrícola globalmente, ultrapassando, assim, as perdas de produção causadas por patógenos (16%) e pragas animais (18%).^{25,26}

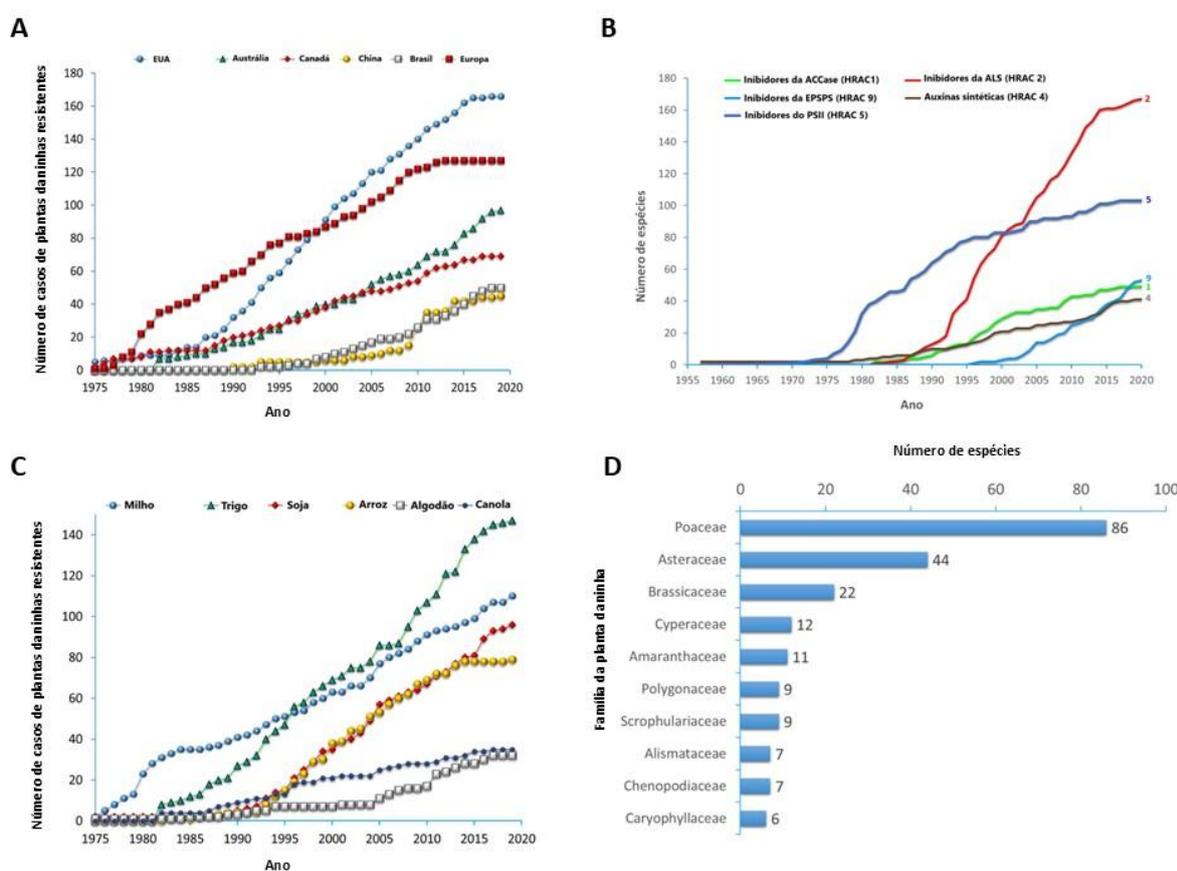
Os métodos de controle e manejo de plantas daninhas mais utilizados são o controle biológico (fungos, insetos, bactérias, vírus, animais), o controle mecânico (monda, campina, roçada), o controle físico (inundação, fogo, solarização, temperatura) e o controle químico.^{24,27} Dentre esses, o método químico, representado pelo uso de herbicidas sintéticos, tem sido o principal instrumento de controle de plantas daninhas pela agroindústria desde a década de 1940, o que, com o tempo, gerou resistência nessas plantas indesejadas.²⁴

Segundo consta no Banco de Dados Internacional de Plantas Daninhas Resistentes a Herbicidas (do inglês, *The International Herbicide-Resistant Weed Database*),²⁸ dentre os grandes produtores de alimentos no mundo, os Estados Unidos da América (EUA) e os países da Europa enfrentam um crescente número de espécies de plantas daninhas resistentes ameaçando seus agrossistemas (**Figura 3-A**). Dos diferentes mecanismos de ação que as plantas daninhas adquiriram resistência, se destacam as espécies que resistem aos defensivos contendo inibidores do fotossistema II – PSII (HRAC 5) e inibidores da acetolactato sintase – ALS (HRAC 2) (**Figura 3-B**). Dentre os cultivares que mais perecem com o aumento de plantas daninhas resistentes, estão o trigo, o milho, a soja e o arroz (**Figura 3-C**). Já, de acordo com as principais famílias de plantas daninhas, há grande número de representantes de Poaceae (86 espécies) e Asteraceae (44 espécies) (**Figura 3-D**).

Ainda de acordo com o referido banco de dados, há 533 casos de plantas daninhas resistentes a herbicidas globalmente, abrangendo 273 espécies (156 eudicotiledôneas e 117 monocotiledôneas). As plantas daninhas desenvolveram resistência a 21 dos 31 mecanismos de ação de herbicidas conhecidos e a 168 herbicidas diferentes.²⁸ A resistência a herbicidas

pode ser definida como a capacidade hereditária de um biótipo de planta daninha, dentro de uma população, de sobreviver a um controle químico que, sob condições normais de uso, seria eficaz no controle dessa população. Essa resistência pode ser classificada em dois tipos com base no mecanismo de ação dos herbicidas: resistência múltipla (quando a planta daninha é resistente a dois ou mais herbicidas com diferentes mecanismos de ação) e resistência cruzada (a planta daninha é resistente a dois herbicidas com o mesmo mecanismo de ação).²⁹

Figura 3. Casos de espécies de plantas daninhas resistentes analisados em (A) países selecionados (EUA, Austrália, Canadá, China, Brasil) e na Europa; (B) diferentes mecanismos de ação de herbicidas; (C) cultivos de interesse agrônômico selecionados (milho, trigo, soja, arroz, algodão e canola); e (D) as dez principais famílias de plantas daninhas. Fonte: adaptado de HEAP, 2024.²⁸

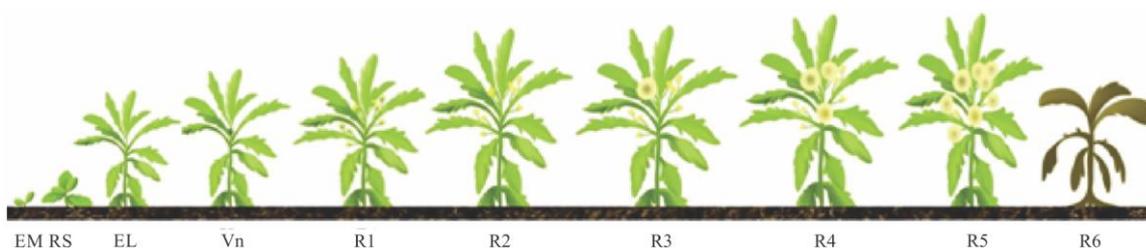


A resistência pode ser induzida ou conferida em uma espécie de planta daninha segundo os seguintes mecanismos: *i*) resistência ao sítio alvo (do inglês, *Target Site Resistance* – TSR): ocorre devido às mudanças na estrutura 3D da proteína alvo do herbicida e pela substituição de aminoácidos na posição principal na proteína alvo; *ii*) resistência ao sítio não alvo (do inglês, *Non Target Site Resistance* – NTSR): a resistência é conferida devido ao metabolismo aprimorado do herbicida ou à sua quebra em produtos inativos, que podem resultar na redução da absorção e/ou translocação do defensivo e, assim, diminuir a quantidade de ingrediente ativo que interagirá com o alvo na planta daninha.^{29, 30}

No Brasil, algumas espécies de plantas daninhas se destacam pelos severos danos que causam às culturas agrícolas, como soja, milho, arroz e algodão. Uma delas é a *Conyza bonariensis* (L.) Cronquist, conhecida como buva, nome comum atribuído também às espécies *Conyza sumatrensis* e *Conyza canadensis*. Está entre as principais plantas daninhas encontradas no mundo. É uma planta eudicotiledônea, pertencente à família Asteraceae, de ciclo anual, que apresenta autogamia incompleta, com polinização cruzada de até 15%, sendo reproduzida por sementes.³¹ Sabe-se que a buva é reputada por causar perdas significativas na produtividade de sistemas agrícolas, visto que pode reduzir em 14% a produção de soja por metro quadrado.³²

Para entender como essa espécie de planta daninha se desenvolve no ambiente, Streck e colaboradores (2020) propuseram o modelo de estádios fenológicos para a buva apresentado na **Figura 4**.³⁴ Os estádios de plântula (emergência - EM) e vegetativo (Vn) da buva iniciam quando as folhas do cotilédone estão visíveis na superfície do solo. Durante o estágio de plântula, surge a primeira folha verdadeira e, em seguida, as demais folhas surgem sucessivamente, tornando-se alternadas no estágio da planta em formato de roseta (RS). O início do estágio de alongamento do caule (EL) ocorre quando a distância do ápice do crescimento da planta até a superfície do solo é maior ou igual a 3 cm. Os estádios RS e EL são determinantes importantes para as estratégias de manejo da buva, porque os herbicidas sintéticos se mostram mais eficientes nesses estádios de desenvolvimento.^{31, 33, 34}

Figura 4. Estádios de desenvolvimento da planta daninha buva (*Conyza bonariensis*): plântula, que vai da emergência (EM) até a formação da roseta (RS); vegetativo, da emergência até o botão floral visível (EM até Vn); e reprodutivo, da floração até a senescência (R1 até R6). Fonte: STRECK *et al.*, 2020.³⁴



O estágio reprodutivo se inicia com o fim do estágio vegetativo (Vn), quando não há mais aparecimento de novas folhas no caule principal, que poderá alcançar entre 0,5 e 2 metros de altura. Logo após, ocorre a transição da floração até a senescência da planta daninha, como visto nos estádios R1 a R6. É importante conhecer a biologia reprodutiva da buva porque a espécie é caracterizada pela alta produção de sementes, bem como pela dispersão por longas distâncias, tornando o seu controle um dos grandes desafios para os agricultores nos dias de hoje.^{31, 34}

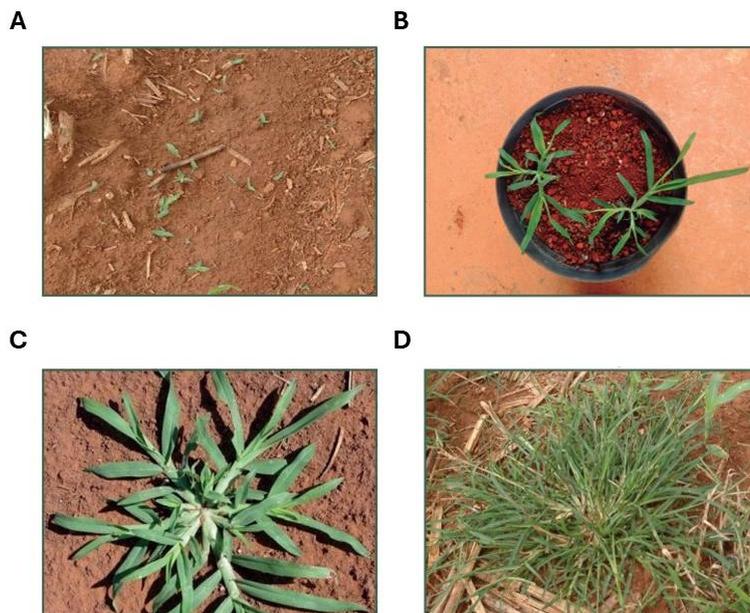
A buva é encontrada com muita frequência nas regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste do Brasil. Suas sementes germinam no outono e no inverno, com encerramento do ciclo no verão.³² A buva produz grande quantidade de sementes, cerca de 800 mil por planta, que apresentam características e estruturas que conferem fácil dispersão, caracterizando-a como uma espécie agressiva. Estratégias de controle que reduzam a produção e viabilidade de sementes de buva podem ser úteis para o manejo integrado dessa desafiadora planta daninha nos sistemas agroindustriais. Atualmente, essa planta daninha tem apresentado problemas em seu controle químico devido à ocorrência de biótipos resistentes a herbicidas, principalmente ao glifosato e seus derivados.^{31, 33, 34} Métodos alternativos de controle vêm sendo pesquisados em diversos locais do mundo, porém sem sucesso no efetivo manejo dessa praga agrícola.

Outra espécie de planta daninha de extrema relevância para o cenário agrícola nacional é *Eleusine indica* (L.) Gaertn, mais conhecida por capim-pé-de-galinha. É uma planta monocotiledônea, diploide, anual, autógama, com mecanismo fotossintético C4.³¹ Essa planta daninha pode produzir até 140 mil sementes por planta, que são disseminadas pelo vento e, dependendo das condições do ambiente (luz, nutrientes e água), podem germinar em qualquer época do ano.³⁵

O crescimento do capim-pé-de-galinha pode variar entre cespitoso, ereto e prostrado, mediado pela disponibilidade de luz, possuindo um ciclo biológico de até 180 dias (**Figura 5**), desde a emergência da plântula até a planta adulta altamente infestante.³⁶ Em todos os estádios de desenvolvimento, essa planta apresenta colmos achatados na base e folhas sem pelos ou ligeiramente ciliadas no ápice. Do topo de cada colmo sai uma inflorescência com duas a sete espiguetas lineares. Suas raízes são finas, fibrosas e abundantes. É uma espécie que tem se alastrado nos últimos anos, pertencente à família Poaceae, tornando-se um sério problema nos sistemas agrícolas, pois, uma vez estabelecida, torna-se de difícil controle.³¹

No Brasil, o capim-pé-de-galinha é comumente encontrado nas regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste, afetando culturas como soja, milho, tabaco e algodão.³¹ Estima-se que as perdas em produtividade devido à presença desta planta daninha podem chegar a até 50% no caso da cultura da soja, haja vista que, para essa espécie, a resistência a vários tipos de herbicidas comerciais já é conhecida há anos.³⁷ Desde o ano de 2019, não há no mercado agroindustrial pesticidas, do tipo graminicidas, eficazes para o controle de plantas adultas ou em pós tardia (que possua mais de 5 perfilhos) de capim-pé-de-galinha.^{31, 36, 37}

Figura 5. Estádios de desenvolvimento do capim-pé-de-galinha (*Eleusine indica*), emergência da plântula (A), planta com 3 perfilhos (B), planta adulta com mais de 5 perfilhos (C) e planta adulta com resistência múltipla a herbicidas sintéticos (D). Fonte: adaptado de CORREIA & ARAÚJO, 2019.³⁶



1.4 Defensivos agrícolas

Desde a década de 1940, os defensivos agrícolas conhecidos como herbicidas têm sido utilizados por agricultores para o controle eficiente de infestações de planta daninhas.³⁸ Com o progresso exponencial da agricultura mundial, as plantas daninhas se apresentam como pragas ubíquas em cultivos agrícolas de interesse econômico, que necessitam de soluções emergenciais e eficientes para não inviabilizar a produção e alimentação mundial. Globalmente, são registradas perdas econômicas de 32 bilhões de dólares por ano devido a 1800 espécies de plantas daninhas.³⁹

Os herbicidas, também conhecidos pelos termos agroquímicos, agrotóxicos, praguicidas, pesticidas ou defensivos agrícolas, são compostos químicos utilizados para manipular ou controlar o crescimento e/ou estabelecimento de vegetação indesejada em um ambiente.³⁹ Segundo dados da FAO, em 2022, o uso total de herbicidas na agricultura foi de 1,9 milhões de toneladas de ingredientes ativos. Desse montante, 69% foram usados nas Américas, 15,5% na Ásia, 9,6% na Europa, 3,4% na África e 2,5% na Oceania. O país com maior consumo de herbicidas foi o Brasil (492.445 toneladas por ano), seguido pelos Estados Unidos (405.497 toneladas por ano).⁴⁰

Segundo informações divulgadas pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA),⁴¹ em 2022, os principais agroquímicos utilizados na agricultura brasileira foram os herbicidas (61%), os fungicidas (16%) e os inseticidas (11%),

totalizando mais de 800 mil toneladas de ingredientes ativos em circulação pelo território nacional (**Tabela 1**). O maior uso de herbicidas no cenário agrícola nacional justifica-se pelo aumento da produção agrícola, elevação das extensões das áreas cultivadas e, assim, uma crescente elevação de plantas daninhas com maior predominância de casos de resistência a mais de um tipo de defensivo agrícola em cada região do país.

Tabela 1. Os principais agroquímicos utilizados no Brasil em 2022, classificados por classe agrônômica e quantidade de toneladas de ingrediente ativo (IA). Fonte: IBAMA, 2022. ⁴¹

Ranking	Classe de uso	Quantidade (toneladas de IA)	Composição
1	Herbicida	492.350,20	61,49%
2	Fungicida	128.511,78	16,05%
3	Inseticida	88.827,00	11,09%
4	Inseticida/ Acaricida	28.266,15	3,53%
5	Fungicida/ Acaricida	27.214,06	3,40%
6	Outros	35.482,66	4,43%
	Total	800.651,85	100,00%

De acordo com a autarquia federal, entre os agroquímicos mais comercializados para os agricultores, destacam-se aqueles formulados com os seguintes ingredientes ativos: glifosato, 2,4-D, atrazina, mancozebe, clorotalonil, acefato, diquate, clorpirifós, metomil e malationa (**Tabela 2**). Tem-se que os herbicidas são os recordistas de vendas no país, com mais de 400 mil toneladas vendidas, representando mais de 50% do mercado de defensivos agrícolas comercializados. ⁴¹ Ademais, o herbicida mais negociado é o glifosato, com mais de 266 mil toneladas desse ingrediente ativo vendidas para as lavouras brasileiras em 2022. Logo, fica perceptível o papel crucial desses compostos químicos na agricultura moderna brasileira.

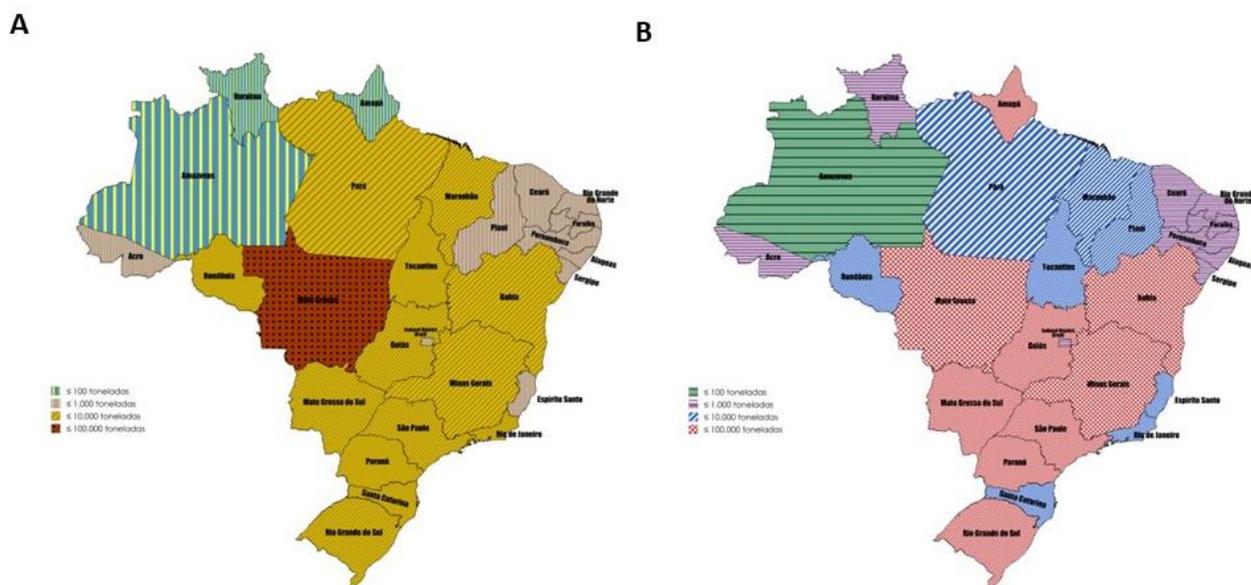
Tabela 2. Ranking dos principais ingredientes ativos comercializados em 2022, classificados por vendas em toneladas e por classe agrônômica. Fonte IBAMA, 2022. ⁴¹

Ranking	Ingrediente Ativo (IA)	Classe agrônômica	Vendas (toneladas de IA)
1°	Glifosato e seu sais	Herbicida	266.088,12
2°	2,4-D	Herbicida	65.356,52
3°	Atrazina	Herbicida	47.663,24
4°	Mancozebe	Fungicida	41.747,84
5°	Clorotalonil	Fungicida	36.845,33
6°	Acefato	Inseticida/ Acaricida	32.897,56

7°	Dibrometo de diquate	Herbicida	23.822,62
8°	Clorpirifós	Inseticida	17.679,34
9°	Metomil	Inseticida	16.554,03
10°	Malationa	Inseticida	13.682,61

Como mostrado na **Figura 6-A**, o herbicida 2,4-D possui venda majoritária superior a 10 mil toneladas em todo o país. Porém, o estado brasileiro que mais consome esse defensivo é Mato Grosso (mais de 100 mil toneladas vendidas), o que está claramente associado ao fato de essa unidade federativa ser a maior produtora de grãos do Brasil, como soja e milho. Já na **Figura 6-B**, o herbicida glifosato é amplamente consumido nas regiões Centro-Oeste, Sudeste e Sul do país, com vendas superando a marca de 100 mil toneladas, sendo menos utilizado no Amazonas (menos de 100 toneladas vendidas).⁴¹

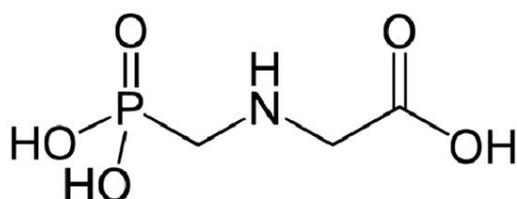
Figura 6. Vendas dos principais defensivos agrícolas por unidade da federal em 2022, por tonelada de ingrediente ativo vendido. Nos mapas apresentados, tem-se a distribuição dos herbicidas (A) 2,4-D e (B) glifosato em cada região do país, variando de 100 a 100 mil toneladas. Mapas foram criados na plataforma online MapChart. Fonte: adaptado de IBAMA, 2022.⁴¹



O uso de herbicidas tem gerado intensos debates nos ambientes acadêmicos e na sociedade como um todo. A causa dessa preocupação pode ser indicada pelo uso prolongado, intenso e indiscriminado desses defensivos agrícolas, que podem afetar prejudicialmente a biodiversidade do solo, as águas superficiais e subterrâneas, a sustentabilidade agrícola, a saúde humana e, sobretudo, a segurança alimentar.⁴² O uso excessivo de herbicidas pode levar à resistência em plantas daninhas, tornando seu controle cada vez mais difícil.

O herbicida glifosato, mais conhecido pelo nome comercial RoundUp[®], é o defensivo agrícola mais utilizado no mundo, especialmente no Brasil.⁴³ Foi registrado pela primeira vez nos Estados Unidos da América em 1974 pela Monsanto (RoundUp[®]). O glifosato (N-(fosfonometil) glicina) é um herbicida não-seletivo, sistêmico, pós-emergente e dessecante, um composto organofosforado que pode ser comercializado como sal de amônio ou sódio ou em formulações líquidas (**Figura 7**).⁴⁴ O glifosato já era um herbicida não seletivo de grande sucesso antes da introdução de culturas resistentes ao glifosato (CRG). No entanto, a introdução de CRG aumentou muito seu uso nos países que aprovaram seu cultivo, o que, por sua vez, trouxe certa recompensa econômica para os agricultores que adotaram essa tecnologia e impulsionou o uso deste pesticida no mundo todo.⁴⁵

Figura 7. Estrutura química do glifosato (N-(fosfonometil) glicina) e sua formulação RoundUp[®] comercializada. Fonte: <https://mst.org.br/2019/11/01/glifosato-deixa-de-ser-considerado-extremamente-toxico-apos-mudanca-da-anvisa/>



O glifosato tornou-se o herbicida não seletivo mais eficaz na eliminação de plantas daninhas tanto no contexto agropecuário quanto no ambiente domiciliar, visto que as alternativas de pesticidas não seletivos altamente eficazes na época de seu registro eram duas opções com alta toxicidade aguda para animais: os herbicidas de piridina, paraquat (dicloreto de 1,1'- dimetil – 4,4'- bipyridínio) e o diquat (1-1'-etileno-2-2'-dibrometo de bipyridílio).⁴³

O glifosato tem fórmula molecular $C_3H_8NO_5P$, possui massa molar de $169,1 \text{ g.mol}^{-1}$ e, na forma de sal de isopropilamônio, apresenta-se acrescido do grupo $(CH_3)_2CHNH_3^+$ ($MM = 228,2 \text{ g.mol}^{-1}$). Em condições ambientais, tanto glifosato quanto seus sais são sólidos cristalinos, muito solúveis em água (12 g.L^{-1} a 25 °C) e quase insolúveis em solventes orgânicos (acetona, etanol, entre outros). Os valores de pK encontrados na literatura para o glifosato são: $pK_1 = 0,8$; $pK_2 = 2,16$; $pK_3 = 5,46$; $pK_4 = 10,14$.⁴⁴

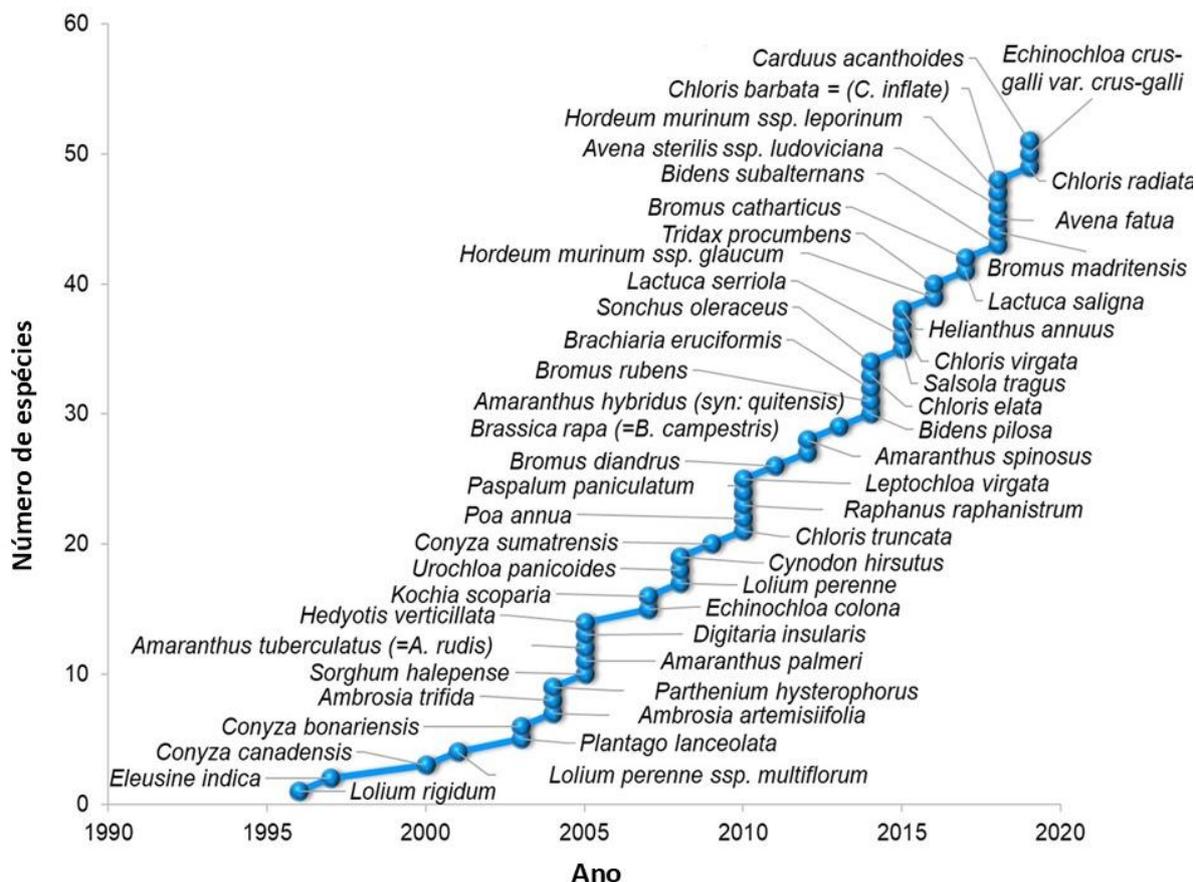
Em diversos tipos de cultivo, o glifosato costuma ser pulverizado e, em geral, é absorvido pela planta através de suas folhas. O herbicida é, então, transportado por toda a planta, agindo nos vários sistemas enzimáticos e inibindo o metabolismo de aminoácidos. O glifosato mata as plantas daninhas ao inibir a 5-enolpiruvilshiquimato-3-fosfato sintase (EPSPS). A EPSPS é uma enzima-chave na via biossintética do chiquimato, e sua inibição pelo glifosato desregula essa via, levando a um maior fluxo de carbono pela via com acúmulo de chiquimato e chiquimato-3-fosfato.⁴³

O glifosato ocupa o sítio de ligação no EPSPS para o fosfoenolpiruvato, um substrato do EPSPS, imitando um estado intermediário do complexo enzima-substrato. A via do chiquimato é mais ativa no tecido meristemático. Portanto, o glifosato precisa se translocar para o tecido meristemático para ser eficaz.⁴⁵ No entanto, a translocação do glifosato é autolimitada e ocorre apenas nas primeiras 48 a 72 horas após a aplicação.⁴⁶ O espectro extremamente amplo de atividade do glifosato se deve principalmente à incapacidade da maioria das espécies de plantas de metabolizar rapidamente o herbicida em formas não tóxicas.

As plantas tratadas com glifosato morrem lentamente, em poucos dias ou semanas, e devido ao transporte por todo o sistema, o controle de plantas daninhas anuais e/ou perenes é realizado. Entretanto, já há diversos casos descritos na literatura de espécies de plantas daninhas resistentes ao glifosato (**Figura 8**), com o primeiro registro de *Lolium rigidum* na década de 1990.²⁸ Até o momento, existem mais de 50 espécies nas quais biótipos resistentes foram selecionados. Os dois mecanismos de resistência registrados são: *i*) alterações no sítio alvo (EPSPS) e *ii*) diminuição da absorção/translocação de glifosato para os tecidos meristemáticos. A fim de superar tais mecanismos de resistência, os agricultores parecem ter aumentado a taxa de aplicação de glifosato nas culturas. No entanto, à medida que biótipos mais resistentes são selecionados, os níveis de resistência podem aumentar. Embora existam duas mutações caracterizadas em plantas daninhas resistentes ao glifosato (Pro106-Ser, Pro106-Thr), há outros sítios onde mutações podem ser notadas em genomas de plantas-modelo.^{44, 46}

Apesar de ser o pesticida mais utilizado e estudado nos últimos anos, o glifosato é alvo de grandes debates e controvérsias quanto ao seu uso e os consequentes riscos à saúde humana e ao equilíbrio ecológico. Novas alternativas são estudadas e exploradas continuamente por diversos pesquisadores ao redor do planeta. Entretanto, no atual cenário de rápida aquisição de resistência por parte das plantas daninhas, o uso desse herbicida deve ser reavaliado para que possa ser aplicado nos sistemas agrícolas de forma mais eficaz e sustentável.⁴⁶

Figura 8. Espécies de plantas daninhas resistentes ao herbicida glifosato relatadas mundialmente no decorrer dos anos. Fonte: adaptado de HEAP, 2024. ²⁸

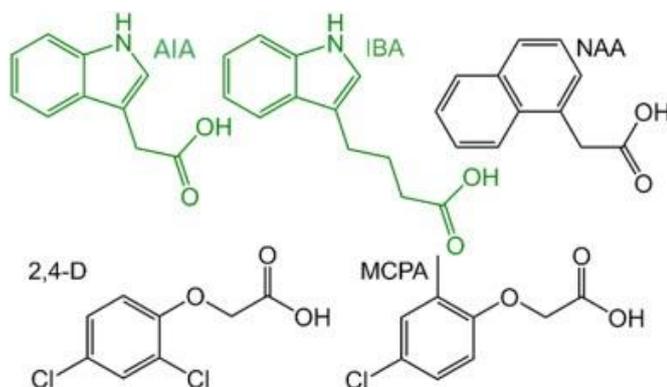


Os herbicidas podem ser classificados por sua seletividade ao alvo almejado. Enquanto um herbicida não seletivo é utilizado para matar ou danificar uma certa planta indesejada, sendo geralmente reservado para uso agrícola ou para limpar áreas grandes, um herbicida seletivo é usado para controlar certos tipos de plantas daninhas e, geralmente, funciona por meio de perturbação hormonal nessas pragas. A auxina sintética é um herbicida seletivo e serve como uma das mais importantes ferramentas para controlar o crescimento de plantas daninhas na agricultura em todo o mundo. ⁴⁷ Auxinas naturais são importantes fitohormônios que consistem em ácido indol-3-acético (AIA) e suas moléculas endógenas relacionadas (IBA - ácido indol-3-butírico, por exemplo), todos os quais têm respostas semelhantes nas plantas (**Figura 9**). ⁴⁸ Desde a década de 1940, cientistas têm sintetizado várias auxinas sintéticas, incluindo NAA, 2,4-D e MCPA.

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) foi um dos primeiros herbicidas sintéticos de auxina a ser amplamente utilizado para controlar plantas daninhas anuais e perenes. Esse herbicida foi desenvolvido durante a Segunda Guerra Mundial e lançado comercialmente em 1946, ⁴⁷ tornando-se o primeiro herbicida seletivo bem-sucedido que conseguiu controlar o

crescimento de plantas daninhas em cultivos de trigo, milho, arroz e outras culturas de cereais. O baixo custo do 2,4-D levou ao seu uso contínuo desde o século XX até os dias de hoje em vários países. Existem mais de 1500 produtos contendo 2,4-D como ingrediente ativo atualmente no mercado.⁴⁹

Figura 9. Estruturas químicas do ácido indol-3-acético (AIA), do ácido indol-3-butírico (IBA), do ácido 1-naftalenoacético (NAA), do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) e do ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético (MCPA). Fonte: adaptado de BUTOVA *et al.*, 2024.⁴⁹



2,4-D tem fórmula molecular $C_8H_6Cl_2O_3$, possui massa molar de $221,02 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, e é comercializado como um pó cristalino branco a amarelo, inodoro ou com leve odor fenólico, pouco solúvel em água ($600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$).⁴⁸ O ácido livre é usado como herbicida e outras formas do 2,4-D, como por exemplo sais e ésteres, são componentes ativos sozinhos ou combinados com outros ingredientes ativos em vários produtos comerciais de uso agrícola e não agrícola. No Brasil, o uso agrícola é autorizado nas culturas de soja, arroz, aveia, café, cana-de-açúcar, centeio, cevada, milho, sorgo, trigo, entre outras.⁴⁹

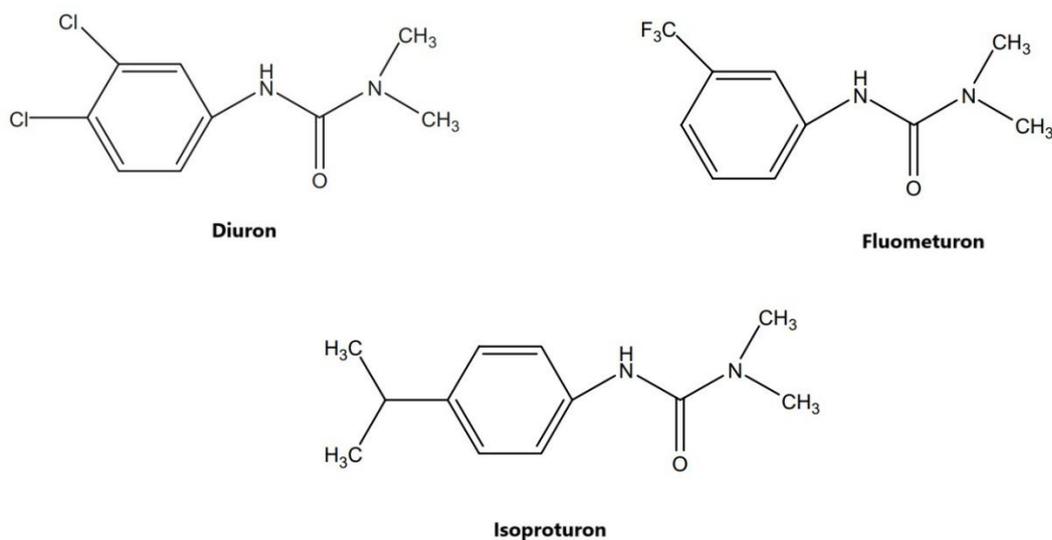
A aplicação de herbicidas auxínicos, como o 2,4-D, interfere nos processos fisiológicos das plantas das seguintes formas: *i*) estimulação do crescimento anormal e início da expressão gênica, resultando em características como enrolamento do caule, inchaço do tecido e regulação positiva dos genes NCED (que codificam enzimas reguladoras importantes na biossíntese de ABA) e genes ACS (que codificam a enzima limitante da taxa de biossíntese de etileno); *ii*) inibição do crescimento normal e respostas fisiológicas, como fechamento estomático e produção de ROS; e *iii*) culminando em senescência e morte celular, incluindo ruptura de cloroplastos e necrose do tecido.^{47, 48, 49}

O herbicida 2,4-D é uma pequena molécula sintética que as plantas não conseguem degradar *in vivo*. No entanto, enzimas bacterianas da classe ariloxialcanoato dioxigenases (AADs) podem clivar eficientemente o 2,4-D em diclorofenol, que não é um herbicida, e glioxilato.⁴⁷ Os sintomas induzidos em plantas por herbicidas auxínicos são semelhantes aos

induzidos por altas doses exógenas da auxina natural (AIA). Em doses baixas, ocorre o fenômeno da hormese, que promove o crescimento da planta, enquanto em doses altas impulsiona o crescimento excessivo da planta, incluindo encurvamento e atrofiamento das folhas, fragilidade, atrofiamento e torção dos caules e um crescimento anormal geral.⁴⁸ Devido ao uso excessivo e contínuo, já há registro de 35 espécies de eudicotiledôneas e 9 de monocotiledôneas de plantas daninhas resistentes ao herbicida 2,4-D.²⁸

As fenilureias são herbicidas do grupo das ureias substituídas, usadas para o controle geral de plantas daninhas em práticas agrícolas e não agrícolas. Os herbicidas de fenilureia são agora fabricados e distribuídos sob os nomes de buturon, chlorbromuron, chlortoluron, chloroxuron, difenoxuron, diuron, fenuron, fluometuron, isoproturon, tebuthiuron e outras variantes (**Figura 10**). O herbicida DCMU (3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilureia), mais conhecido como diuron, tem a estrutura química de uma ureia na qual ambos os hidrogênios ligados a um nitrogênio são substituídos por grupos metil, e um grupo 3,4-diclorofenil substitui um dos hidrogênios ligados ao outro nitrogênio.^{50, 51}

Figura 10. Estruturas químicas dos herbicidas de fenilureia: diuron (3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilureia), fluometuron (1,1-dimetil-3-[3-(trifluorometil) fenil] ureia) e isoproturon (3-(4-isopropilfenil)-1,1-dimetilureia). Fonte: adaptado de LIU, 2010.⁵⁰



O diuron tem fórmula molecular $C_9H_{10}Cl_2N_2O$, possui massa molar de $233,09 \text{ g.mol}^{-1}$ e é comercializado como sólido cristalino branco e suspensões concentradas. É inodoro, com ponto de fusão de $158\text{--}159 \text{ }^\circ\text{C}$ e ponto de ebulição de $180\text{--}190 \text{ }^\circ\text{C}$.⁵⁰ Possui solubilidade em água de 42 mg.L^{-1} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. É um herbicida sistêmico, eficiente no controle de plantas daninhas de folhas largas e estreitas, em pré-emergência e pós-emergência precoce.⁵¹

A ação herbicida das fenilureias é baseada na sua capacidade de inibir a fotossíntese. Herbicidas de fenilureia típicos são inibidores do fotossistema II, pertencente ao Grupo C2, segundo a classificação internacional do HRAC (Comitê de Ação à Resistência de Herbicidas).²⁸ O fotossistema II é um complexo enzimático multi-subunidade que usa energia luminosa para catalisar a foto-oxidação da água, gerando equivalentes redutores e oxigênio. Herbicidas de fenilureia substituídas inibem a transferência de elétrons foto-dependentes ligando-se à proteína D1, que está no centro de reação do fotossistema.^{50, 51} O diuron inibe principalmente a reação de Hill na fotossíntese, afetando assim o crescimento e o desenvolvimento das plantas.

O uso sucessivo de herbicidas com o mesmo mecanismo de ação para o controle do mesmo alvo pode contribuir para o aumento da população de plantas daninhas resistentes a esse mecanismo de ação, levando à perda de eficiência do produto e consequente prejuízo para toda a sociedade.⁴⁶ Dessa forma, o uso contínuo dos herbicidas glifosato, 2,4-D e diuron pode resultar na contaminação do meio ambiente como um todo e, conseqüentemente, aumentar a preocupação pública sobre seu impacto na saúde humana.⁵² Além disso, gerenciar de forma eficaz e economicamente viável o controle de plantas daninhas em grandes culturas agrônômicas sem os defensivos agrícolas aqui mencionados será desafiador e exigirá novos conhecimentos e habilidades para uma transição bem-sucedida, assim como a produção de novas tecnologias para o setor agroindustrial.

1.5 Nanotecnologias e suas aplicações

Nanotecnologia é um campo científico-tecnológico que busca compreender e aplicar diversos conhecimentos combinados nas etapas tecnológicas envolvendo a síntese, manipulação e aplicação de materiais em escala nanométrica (1 a 100 nm).^{14, 53} Com o advento da 4ª Revolução Industrial, ou Indústria 4.0, a utilização de materiais em escala nanométrica (nanomateriais) e suas tecnologias derivadas tornou-se essencial para o desenvolvimento estratégico do país.⁵⁴ A nanotecnologia possui diversos campos de aplicação, tais como medicina, biotecnologia, agricultura, engenharia, indústria alimentícia e cosmética, entre outros.

Os nanomateriais diferem de suas estruturas originais e são esperadas alterações em suas propriedades e funcionalidades pela mudança de escala. Em nanoescala, as propriedades mais desejáveis dos materiais produzidos podem ser alcançadas com base no predomínio das seguintes características: confinamento de tamanho, distribuição e morfologia, fenômenos interfaciais e efeitos quânticos.^{15, 53} Diferentes aspectos podem ser explorados com materiais de menos de 100 nm de tamanho, tais como: *i*) proporção aumentada de área

superficial/volume, possibilitando alterar suas propriedades micro e macroscópicas sem modificar sua composição química; **ii**) propriedades químicas proporcionam uma vantagem para a catálise, devido às grandes proporções entre superfície e volume, e à química interfacial e de superfície; **iii**) estruturas moleculares ou entidades biológicas nos sistemas vivos possuem organização nesta escala.^{53, 54} Nanomateriais, como nanotubos de carbono, Carbon dots, nanopolímeros e nanopartículas metálicas, representam o desenvolvimento e aplicação de dispositivos nano que podem ser usados para diagnóstico, bioimageamento, sistemas de entrega de fármacos, sensores, entre outras aplicações.^{16, 53, 54}

Os nanomateriais podem ser sintetizados/ dimensionados pelos métodos *top-down*, *bottom-up* e abordagens biológicas.^{15, 16} A abordagem *top-down* refere-se à redução do tamanho de materiais para montagens bem-organizadas em nanoescala, possuindo como limitações principais: baixo controle no tamanho das nanopartículas e maior quantidade de impurezas. A abordagem *bottom-up* inicia-se na escala atômica ou molecular para sintetizar nanopartículas usando reações químicas, possuindo como principais vantagens: o controle do tamanho das partículas e redução de impurezas.⁵³ Na abordagem de biossíntese, as nanopartículas são sintetizadas biologicamente por meio de fontes naturais como plantas, fungos e bactérias. Esta abordagem possui vantagens quanto ao controle do tamanho e da toxicidade inerente das nanopartículas geradas.^{17, 53}

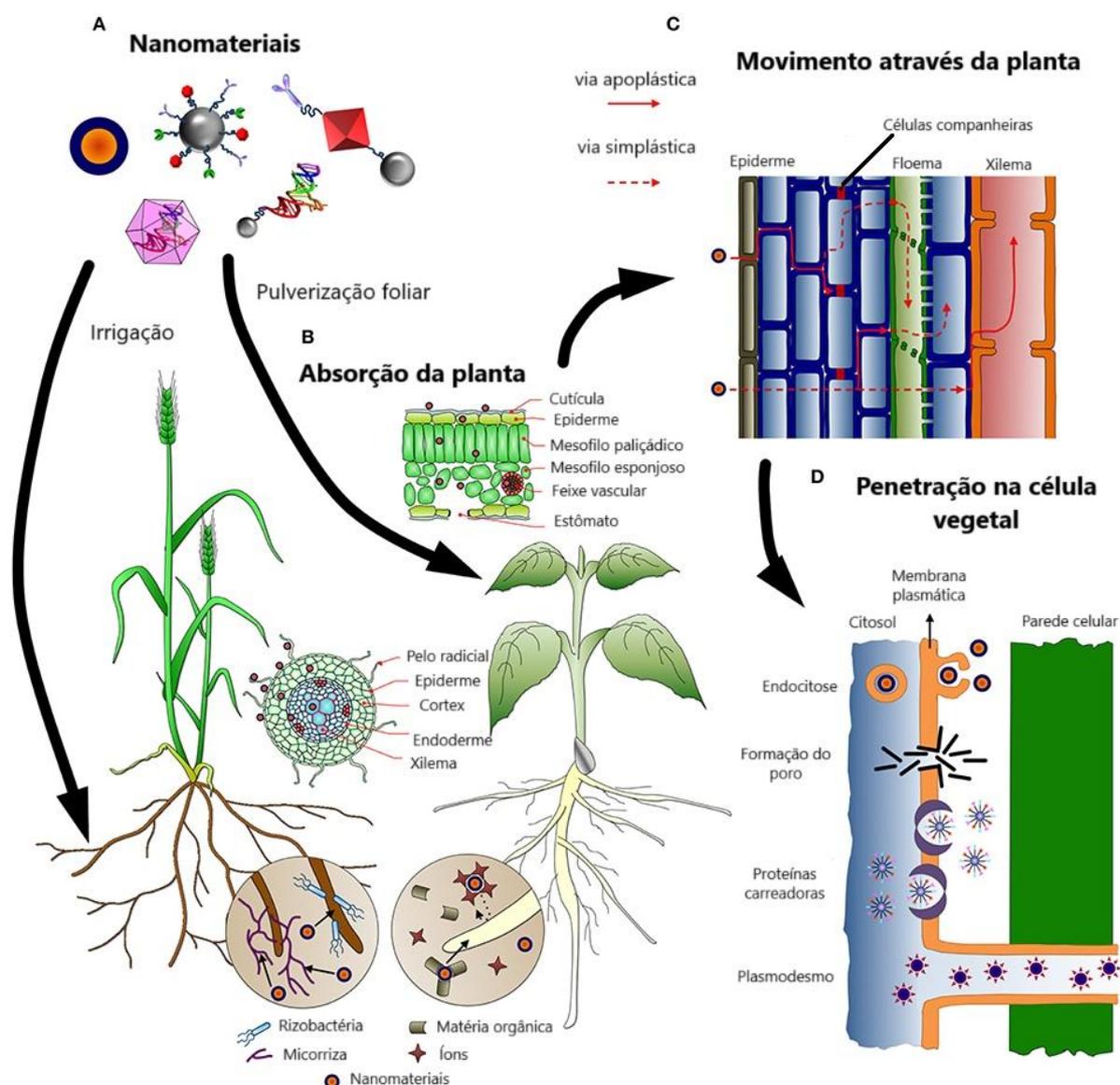
Os nanomateriais podem entrar nas plantas por diferentes mecanismos (**Figura 11**): absorção pelos poros da parede celular (nanomateriais menores que 20 nm); passagem por canais iônicos ligando-se a proteínas transportadoras, transportador ABC ou endocitose; através dos estômatos das folhas quando aplicados por pulverização; e absorção pelas raízes daqueles nanomateriais dissolvidos na água.⁵⁵ Após a entrada na planta, o transporte desses nanomateriais é realizado pelas vias apoplástica e simplástica, podendo adentrar nas células vegetais e interferir na regulação/manutenção celular.⁵⁶

A nanotecnologia tem atraído a agroindústria por desenvolver tecnologias que envolvem toda a escala de produção, desde a preparação do solo até a disponibilização dos alimentos aos consumidores.^{17, 53} Para combater os vários problemas crescentes na agricultura moderna, alguns desafios são postos para a nanotecnologia: **i**) segurança alimentar, **ii**) produção reduzida em terras cultiváveis, **iii**) baixa eficiência de insumos agrícolas, **iv**) grandes áreas de terra não cultiváveis, **v**) baixa vida útil de produtos alimentícios, **vi**) perdas pós-colheita e **vii**) aumento de pragas e doenças resistentes de plantas.^{53, 57}

Com a diminuição da fertilidade do solo devido ao uso indiscriminado de produtos químicos, as nanotecnologias de sensores biológicos e biorremediação podem ser aplicadas.

De fato, apenas uma fração dos insumos químicos é aproveitada pelas plantas, enquanto o restante é lixiviado para o solo ou corpos aquáticos, causando poluição ao ecossistema.⁵⁷ A aplicação da nanotecnologia na agricultura melhora as características essenciais dos insumos agrícolas, como a entrega direcionada, a liberação controlada, o aumento da solubilidade e sua longa vida útil. Tais características não apenas os tornam mais eficientes, mas também reduzem a quantidade utilizada e seu possível impacto ambiental.⁵⁸

Figura 11. Mecanismos de interação entre nanopartículas e plantas. (A) As características das nanopartículas afetam como elas são captadas e translocadas na planta e o método de aplicação escolhido. (B) Vários tecidos e barreiras devem ser cruzados antes de atingir os tecidos vasculares, dependendo do ponto de entrada (raízes ou folhas). (C) Os nanomateriais podem seguir as vias apoplástica e/ou simplástica para se mover para cima e para baixo na planta. (D) Mecanismos propostos para a internalização de nanopartículas dentro das células vegetais. Fonte: adaptado de PÉREZ-DE-LUQUE, 2017.⁵⁶



A nanotecnologia vem revolucionando nos sistemas de liberação de ingredientes ativos (IAs) para a detecção e tratamento de doenças humanas,⁵⁹ pragas e doenças de plantas,⁶⁰ estimulações de crescimento de plantas,⁶¹ entre outros. Os Sistemas de Entrega de Fármacos (do inglês, *Drug Delivery System - DDS*) são criados com o intuito de melhorar o uso dos princípios ativos nos sistemas biológicos. Os IAs podem ser direcionados até o local certo de entrega por meio da utilização de nanocarreadores, que podem alterar as propriedades farmacocinéticas dos IAs, tais como cinética, biodistribuição, biodisponibilidade e perfil de liberação dos princípios ativos.^{62,63}

Fatores farmacodinâmicos, como a toxicidade inerente dos IAs, também podem ser drasticamente alterados com o uso de nanotecnologias.⁶² O êxito do direcionamento seletivo do ingrediente ativo está associado ao tipo de nanopartícula utilizada no DDS e à formulação desse princípio ativo.⁶³ Portanto, visando à utilização de agroquímicos convencionais de acordo com os princípios da agricultura sustentável, no presente trabalho buscou-se, em primeiro lugar, o melhor tipo de veículo para os IAs empregados no controle de plantas daninhas.

Logo, a nanotecnologia traz para a agricultura o desenvolvimento de nanopesticidas, que têm por objetivo direcionar o ingrediente ativo de um pesticida até o organismo-alvo de tratamento e, concomitantemente, auxiliar no aumento da produção de alimentos.⁶² A nanotecnologia surge como uma solução potencial para superar as desvantagens da agricultura convencional, uma vez que é capaz de aumentar a produtividade e, simultaneamente, reduzir o impacto ambiental.^{59,63} A solução nanotecnológica também se encaixa em um dos enfoques que os ODS da ONU almejam alcançar, visando minimizar ou eliminar os problemas advindos da agricultura convencional.

Nanopesticidas são sistemas formados por nanopartículas, como nanocarreadores, e ingredientes ativos (IAs) ou compostos bioativos dispersos em uma suspensão coloidal.⁶⁴ O uso de nanopesticidas justifica-se por promover o uso de menor quantidade de IAs (decréscimo da dose aplicada), apresentar menor risco para organismos não-alvo, melhorar o direcionamento de IAs ao organismo-alvo, melhorar a solubilidade dos agroquímicos utilizados, controlar e/ou retardar a liberação de IAs e reduzir a toxicidade inerente desses agroquímicos para a saúde humana e o meio ambiente.⁶⁵

Com o intuito de superar as adversidades decorrentes do uso dos pesticidas convencionais, o presente trabalho propõe a produção de nanopesticidas como alternativas viáveis para a agricultura moderna, pois poderão aumentar a disponibilidade dos ingredientes

ativos de interesse no local aplicado, diminuir sua ecotoxicidade e reduzir a quantidade desses produtos químicos aplicados no meio ambiente.

1.6 Carbon Quantum Dots (CQDs)

Entre os materiais de grande interesse e aplicabilidade atual encontram-se aqueles nanomateriais à base de carbono (NMC), como por exemplo, nanotubos de carbono, C-dots, Quantum dots (Q-dots).^{66, 67} Carbon Quantum Dots (CDs ou C-dots) são nanomateriais fluorescentes com pelo menos uma dimensão menor que 10 nm. Esses nanomateriais são, geralmente, nanopartículas quase esféricas, constituindo material amorfo a nanocristalino e que consistem em carbono sp^2/sp^3 e grupos funcionais baseados em oxigênio/nitrogênio ($-COOH$, $-NH_2$ e $-OH$) na superfície.^{68, 69, 70} C-dots ganharam bastante destaque, recentemente, devido as suas propriedades atrativas tais como luminescência, inércia química, excelente biocompatibilidade, baixo custo de produção, amigável ao meio ambiente (do inglês, *eco-friendly*), entre outros.⁷⁰

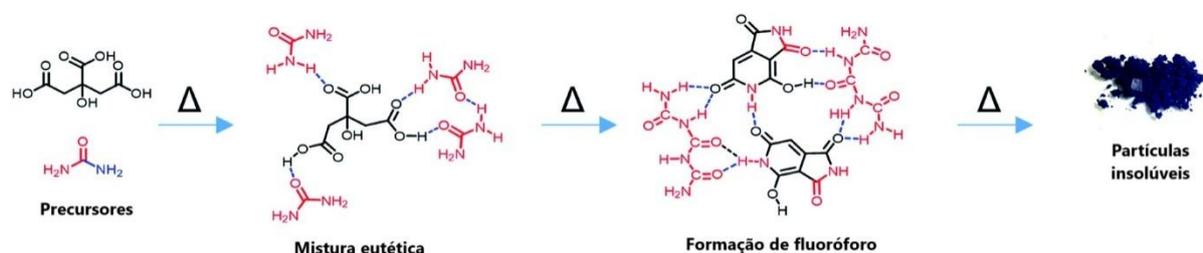
Desde que Xu e colaboradores comprovaram pela primeira vez, em 2004, que este nanomaterial de carbono fluorescente exibe intensa fluorescência intrínseca sob excitação de ultravioleta (UV) e tem pelo menos 70% em peso de conteúdo de carbono, eles se tornaram um tema de grande interesse de estudo.^{68, 71} Estes são nanomateriais de carbono de dimensão zero com excelente emissão de fotoluminescência (FL). Além disso, são benignos e não tóxicos, sendo, portanto, ideais para uso em áreas como bioimagem, diodos emissores de luz (LEDs), detecção e catálise.^{70, 71} A pesquisa sobre sua FL é proeminente devido à ampla reprodução de cores e alta fotoestabilidade dos C-dots. Ademais, a melhoria na eficiência da síntese de C-dots torna-os adequados para aplicações relevantes, requerendo, porém, determinado conhecimento de seus mecanismos de FL.⁷²

Os Carbon Quantum Dots são amplamente classificados por estrutura, o que determina fundamentalmente sua natureza.^{69, 70} Um sistema de classificação convencional divide os CDs em quatro grupos principais com base no núcleo de carbono e nos estados anexados: quantum dots de grafeno (GQDs), nanodots de carbono (CNDs), carbon dots (CQDs) e carbon dots de polímero (PDs). Além disso, Tao e colaboradores (2019) introduziram o conceito de PDs carbonizados (CPDs), que podem unificar as vantagens de polímeros e C-dots.⁷³ As diferenças estruturais surgem principalmente devido ao processo de síntese e às matérias-primas. Os métodos de síntese são rotas de *top-down* ou de *bottom-up*, dependendo se os CDs são derivados da quebra de grandes materiais ou sintetizados a partir de pequenas moléculas.⁷²

C-dots podem ser obtidos utilizando diferentes métodos sintéticos e fontes de carbono (ácido cítrico, pólen, açúcar, alho e outros).⁶⁹ Os métodos sintéticos podem ser classificados em dois grandes grupos: métodos “*top-down*”, com materiais de grafite como fonte de carbono e métodos “*bottom-up*”, com moléculas orgânicas como fontes de carbono.⁷¹ A abordagem *top-down* refere-se à redução do tamanho de materiais para montagens bem-organizadas em nanoescala, por exemplo, ablação a laser. Já a abordagem *bottom-up* inicia-se na escala atômica ou molecular para sintetizar nanopartículas usando reações químicas, que pode ser realizada por micro-ondas/ultrassom ou hidrotermal.⁷²

De acordo com as matérias-primas escolhidas para a síntese de Carbon Quantum Dots, os nanomateriais produzidos podem apresentar características únicas, como sua propriedade de fotoluminescência. Strauss e colaboradores, em 2020, propuseram o mecanismo de reação para a síntese de C-dots a partir de ácido cítrico e ureia por método termal (**Figura 12**). O ácido cítrico e a ureia formam uma mistura eutética sólida à temperatura ambiente, que as ligações de hidrogênio entre essas duas espécies são responsáveis por uma redução drástica do ponto de fusão para ~95°C. Além disso, os fluoróforos solúveis em água, produtos de reação insolúveis e não fluorescentes, também são frequentemente produzidos durante reações solvotérmicas ou térmicas, os quais são tipicamente descartados como partículas carbonáceas ou partículas maiores sem uso posterior.⁷⁴

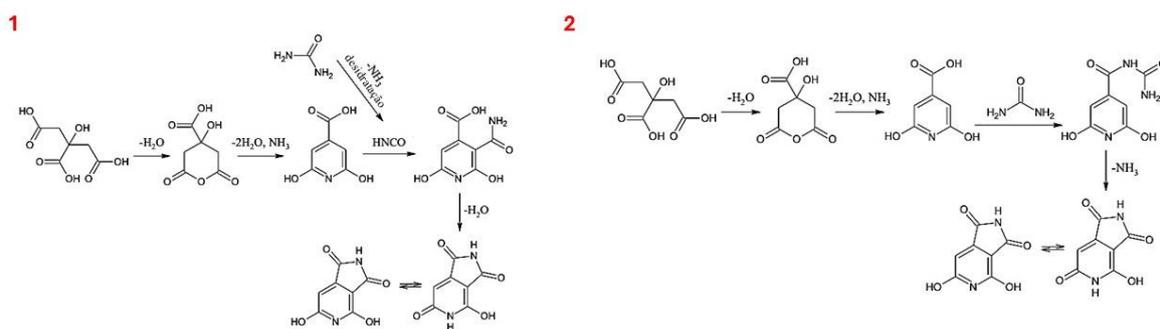
Figura 12. Mecanismo de reação proposto da produção de nanopartículas orgânicas sólidas pelos precursores convencionais (ácido cítrico e ureia) por meio de intermediários moleculares. Fonte: adaptado de STRAUSS *et al.*, 2020.⁷⁴



A reação térmica de ácido cítrico e ureia como fontes na síntese de Carbon Quantum Dots é uma das mais estudadas e produz uma variedade de produtos com propriedades estruturais e ópticas.^{74, 75} Essa reação com ácido cítrico e ureia envolve a formação de ácido citrazínico e foi descrita por Kasprzyk e colaboradores (2018),⁷⁶ como apresentado na **Figura 13**. Uma possível proposta de mecanismo de reação (1) é que o ácido citrazínico, ou amida, foi formado primeiro pela reação de ácido cítrico com amônia. O ácido isociânico, produzido a partir da decomposição da ureia, é adicionado na posição 3 do anel de piridina, que é, então,

fechado para formar HPPT (4-hidroxi-1H-pirrol[3,4-c] piridina-1,3,6(2H,5H) -triona). Outra possível proposta de mecanismo de reação (2) é a formação de amida intermolecular entre o ácido citrazínico e a ureia. A condensação intramolecular e a ciclização ocorrem então com a exclusão da amônia. Em ambos os mecanismos possíveis, a formação de C-dots contém algumas etapas, como a formação de nanopartículas de polímero e carbonização, com concomitante produção do fluoróforo HPPT.^{75, 76}

Figura 13. Mecanismos de reação propostos para a formação do fluoróforo verde 4-hidroxi-1H-pirrol[3,4-c] piridina-1,3,6(2H,5H) -triona (HPPT), produto da reação térmica com os precursores ácido cítrico e ureia. (1) ácido isociânico é produzido a partir da decomposição da ureia e (2) formação de amida entre o ácido citrazínico e a ureia. Fonte: adaptado de KASPRZYK *et al.*, 2018.⁷⁶



Para se pensar em possíveis aplicações de Carbon Quantum Dots, podemos constatar a produção do biofertilizante Arbolina[®], em 2020, como uma colaboração entre a EMBRAPA e a agritech Krilltech Nanotecnologia. Arbolina é um bioestimulante à base de nanopartículas de carbono, composto principalmente por 47% de carbono (C), 17% de nitrogênio (N) e 4% de hidrogênio (H). É um insumo agrícola desenvolvido para aumentar a eficiência dos sistemas produtivos, indicado para produção de tomate e morango por meio de aplicações de pulverização foliar.⁷⁷ Por ser um nanomaterial à base de C-dots, pensou-se que seria um nanocarreador interessante para os IAs dos herbicidas comerciais glifosato, 2,4-D e diuron, visando a produção de nanopesticidas para o controle de plantas daninhas nos cultivos agrícolas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver formulações de nanopesticidas com o uso de C-dots e defensivos agrícolas, que possam ser aplicadas no controle de plantas daninhas em cultivos de importância econômica para o mercado agroindustrial.

2.2 Objetivos específicos

- Desenvolver nanoformulações a partir de arbolina com os herbicidas comerciais 2,4-D, glifosato e diuron.
- Realizar caracterizações físico-químicas das nanoformulações preparadas com arbolina e testar tais preparações em ensaios biológicos de coleóptilo estiolado de trigo e de sementes de espécies-alvo padrão.
- Sintetizar um novo nanocarreador baseado em C-dots a partir de fontes convencionais de carbono e nitrogênio.
- Desenvolver formulações de nanopesticidas a partir do novo nanocarreador com os herbicidas comerciais 2,4-D, glifosato e diuron.
- Realizar caracterizações físico-químicas e testes biológicos do nanocarreador e das formulações de nanopesticidas.
- Testar as formulações de nanopesticidas em bioensaios de fitotoxicidade nas plantas daninhas buva (*Conyza bonariensis*) e capim-pé-de-galinha (*Eleusine indica*).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

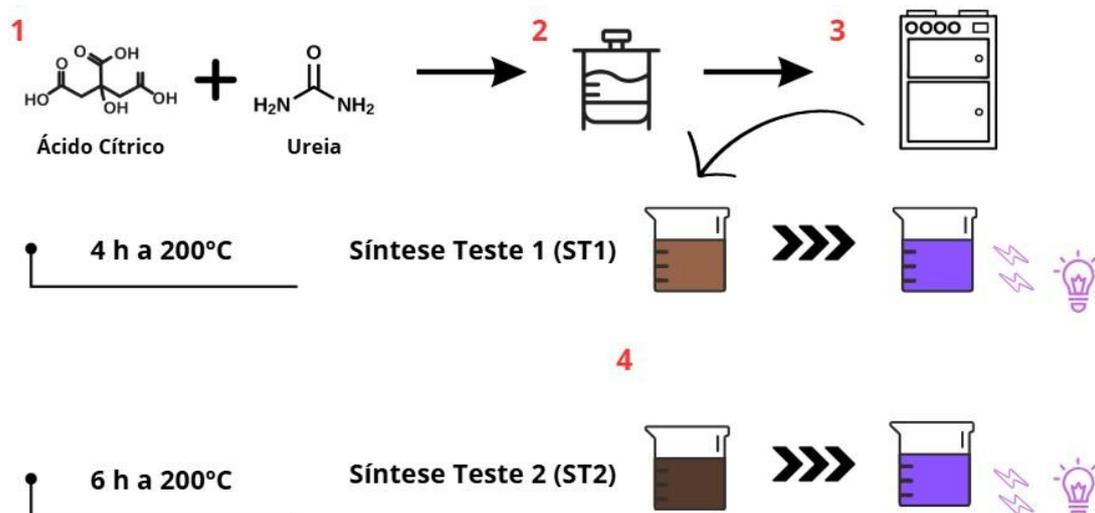
3.1 Materiais

- ❖ Arbolina[®] foi disponibilizada pela agtech KRILLTECH (Brasília, Brasil).
- ❖ Ácido cítrico e ureia foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich (EUA).
- ❖ Os agroquímicos 2,4-D, glifosato e diuron foram adquiridos das empresas NORTOX S/A e Bayer (Monsanto).
- ❖ Sulfato de cobre II ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e óxido de cálcio (CaO) foram adquiridos da Dinâmica Química Contemporânea LTDA (Brasil). Ambos os reagentes foram utilizados para preparar a calda bordalesa (CB).

3.2 Síntese do novo nanocarreador

As nanopartículas C-dots a serem utilizadas como novos nanocarreadores foram sintetizadas no Laboratório de Inorgânica e Materiais (LIMA – IQ/UnB) por abordagem *bottom-up*, conforme descrita na literatura.⁷⁸ Ácido cítrico, ureia e água destilada foram adicionados em um reator autoclave de aço inoxidável revestido de teflon para síntese hidrotermal. Para verificar as melhores características de um novo nanocarreador, foram efetuadas duas sínteses, modificando apenas o parâmetro de tempo da reação de formação de C-dots (**Figura 14**).

Figura 14. Esquema da síntese do novo nanocarreador à base de C-dots. (1) Solubilização das fontes convencionais de carbono e nitrogênio; (2) Adição da solução no reator autoclave; (3) Aquecimento na estufa; (4) Reações ocorridas por 4 h – ST1 e por 6 h – ST2. Após isso, verifica-se o caráter fluorescente desses nanomateriais.



A primeira reação foi mantida por 4 horas (Síntese Teste 1 - ST 1) a 200°C em uma estufa, já a segunda reação permaneceu por 6 horas na mesma temperatura (Síntese Teste 2 - ST 2), e os resultantes das sínteses foram purificados com filtros de seringa (0,22 µm) e centrifugados a 6000 rpm por 25 minutos para remover sais e resíduos não reagidos. Logo, as soluções finais foram colocadas em garrafas de vidro âmbar e armazenadas em temperatura ambiente.

3.3 Preparação das formulações nanopesticidas

O processo de preparação das formulações de nanopesticidas contendo os nanocarreadores (arbolina e C-dots) e os ingredientes ativos dos pesticidas 2,4-D, glifosato e diuron está detalhado na patente de invenção intitulada "*Potencializador de herbicidas à base de nanopartículas carbonáceas funcionalizadas e seus usos*" (ANEXOS). O depósito foi realizado no dia 17 de outubro de 2024 junto ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial – INPI, sob número de processo **BR1020240215397**.

Os herbicidas comerciais mencionados foram utilizados na preparação das formulações de nanopesticidas contendo arbolina – Arb@2,4-D, Arb@diuron e Arb@glifosato (**Figura 15**). Além dos defensivos agrícolas, em uma das preparações utilizou-se calda bordalesa (CB) para ter dupla característica pesticida – DDS contendo IAs herbicida e fungicida (Arb@2,4-D+CB). Outra estratégia utilizada foi que uma das preparações fosse feita contendo dois herbicidas como IAs no DDS (Arb@2,4-D+diuron). Deste método resultaram-se cinco preparações, descritas a seguir:

- ✓ Nanoformulação Arb@2,4-D
- ✓ Nanoformulação Arb@2,4-D+CB
- ✓ Nanoformulação Arb@diuron
- ✓ Nanoformulação Arb@2,4-D+diuron
- ✓ Nanoformulação Arb@glifosato

De acordo com o novo nanocarreador escolhido para o DDS com os IAs dos herbicidas comerciais, foram feitas novas três preparações, descritas a seguir:

- ✓ Nanoformulação C-dots@2,4-D (NF-α)
- ✓ Nanoformulação C-dots@glifosato (NF-β)
- ✓ Nanoformulação C-dots@diuron (NF-δ)

Figura 15. Esquema da preparação das nanoformulações contendo arbolina® como nanocarreador. Nanoformulação contendo 2,4-D (Arb@2,4-D). Nanoformulação contendo herbicida e fungicida (Arb@2,4-D+CB). Nanoformulação contendo diuron (Arb@diuron). Nanoformulação contendo dois herbicidas (Arb@2,4-D+diuron). E nanoformulação contendo glifosato (Arb@glifosato).

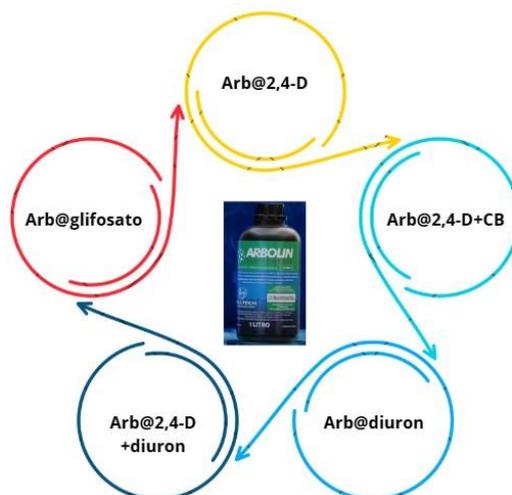
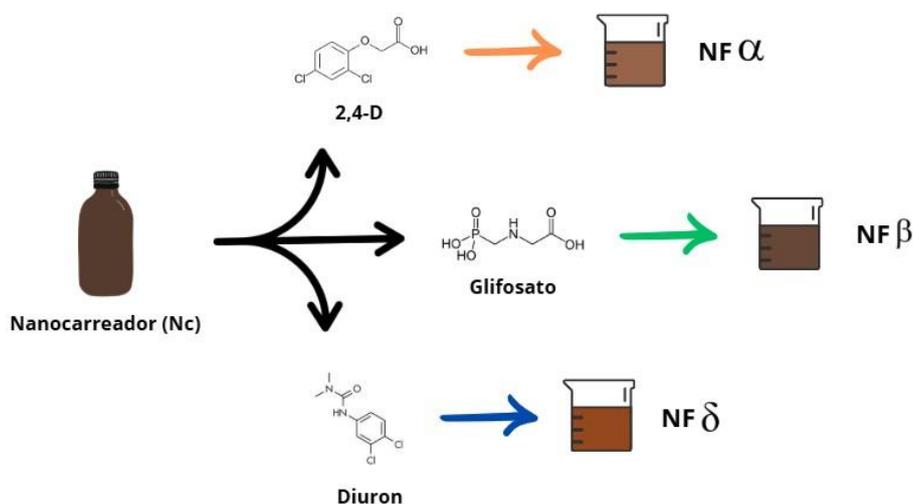


Figura 16. Esquema da preparação das formulações nanopesticidas com o novo nanocarreador (Nc). Preparação NF α contendo 2,4-D. Preparação NF β contendo glifosato. E preparação NF δ contendo diuron.



3.4 Caracterizações

As caracterizações descritas a seguir foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da UnB (CAIQ) e no Laboratório Complexo de Nanociências, na Unidade de Ensino e Pesquisa (UEP) da Faculdade de Ceilândia – FCE/UnB.

3.4.1 Espectroscopia de UV-Visível

Os espectros de UV-Vis foram registrados a partir de soluções aquosas de 1 mL.L^{-1} das nanopartículas (arbolina e C-dots), das formulações contendo arbolina, das formulações de nanopesticidas (NF α , NF β e NF δ) e dos agroquímicos (2,4-D, glifosato, diuron e CB), em

cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm, utilizando-se um espectrofotômetro ultravioleta-visível e infravermelho próximo (UV-Vis-NIR) – Varian[®] Cary 5000 (EUA). Os resultados obtidos foram analisados no *software* Origin[®] 2019, sendo feitos gráficos de linha da intensidade versus o comprimento de onda.

3.4.2 Espectroscopia de fluorescência

As medições de fluorescência foram realizadas utilizando o espectrofluorímetro Fluorolog[®] (HORIBA *Scientific*). Os espectros de fluorescência foram adquiridos de soluções aquosas das formulações de nanopesticidas (NF α , NF β e NF δ) e das nanopartículas (arbolina e C-dots), em cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm. As amostras foram excitadas a 350 nm, e o espectro de emissão na faixa de 300 a 700 nm foi medido. A largura da fenda foi fixada em 2 nm para excitação e emissão. As amostras do novo nanocarreador e das formulações de nanopesticidas foram avaliadas nos valores de pH 3, 5, 7, 9 e 12. Os resultados obtidos foram analisados no *software* Origin[®] 2019, sendo feitos gráficos de linha da intensidade versus o comprimento de onda.

3.4.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

Para a determinação de características estruturais das nanopartículas (arbolina e C-dots) e das formulações de nanopesticidas (NF α , NF β e NF δ), as análises qualitativas foram realizadas utilizando o equipamento de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) – Varian[®] 640 (EUA). Os espectros de infravermelho foram registrados a partir de pastilhas de KBr, na região espectral de 4000-400 cm^{-1} . Os resultados obtidos foram analisados no *software* Origin[®] 2019, sendo feitos gráficos de linha da transmitância versus o número de onda.

3.4.4 Potencial Zeta (ζ)

Os potenciais Zeta foram obtidos das soluções aquosas (10 mg L^{-1}) do novo nanocarreador e das formulações de nanopesticidas (NF α , NF β e NF δ) nos valores de pH 3, 5, 7, 9 e 12, utilizando o equipamento Zetasizer Nano-ZS90. As medidas foram realizadas em triplicata.

3.4.5 Análises elementares de %C (*m/m*) e %N (*m/m*)

As medidas de análise elementar foram realizadas utilizando um analisador de carbono total (TOC) modelo Multi N/C 3100, fabricado pela Analytik Jena (Estados Unidos). As

medidas de análise de teor de carbono total (TOC) e teor de nitrogênio total (TN) foram realizadas em soluções aquosas das nanopartículas (arbolina e nanocarreador (Nc)), com concentração variando de 1 a 5 mg L⁻¹.

3.4.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas em um microscópio eletrônico JEOL JEM 2010, operando a uma voltagem de aceleração de 200 kV. A solução aquosa das nanopartículas C-dots escolhidas como nanocarreador (Nc) foram depositadas em uma tela de cobre revestida com carbono de 400 malhas (Ted Pella Inc- EUA) e secas ao ar. Essas análises foram efetuadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) no Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás (UFG). As imagens foram analisadas usando-se o *software* Image J (NIH, Estados Unidos). A distribuição e cálculo das curvas foram realizados pelo *software* Origin[®] 2019.

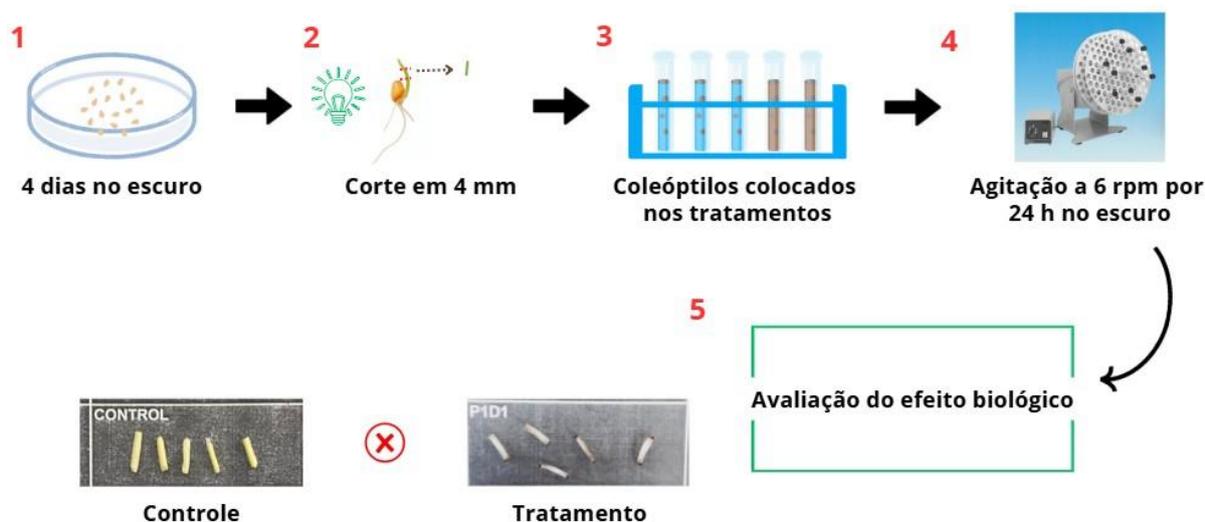
3.5 Bioensaios

Para constatar o efeito biológico dos nanomateriais e das formulações de nanopesticidas produzidas, foram inicialmente utilizados bioensaios de coleóptilo estiolado de trigo e sementes de espécies-alvo padrão. Esses bioensaios foram realizados no Laboratório de Alelopatia Alfredo Gui Ferreira, no Departamento de Botânica do Instituto de Biologia – IB/UnB. Após a seleção dos nanoprodutos com as melhores atividades biológicas, estes foram avaliados em bioensaios de fitotoxicidade em plantas daninhas de buva e capim-pé-de-galinha, no Laboratório de Termobiologia – Luiz Gouvêa Labouriau (UnB).

3.5.1 Bioensaio de Coleóptilo Estiolado de Trigo

Cem sementes de trigo (*Triticum aestivum* L., cultivar BR-394) foram distribuídas em caixas do tipo gerbox (medidas 11 x 11 x 3,5cm), com folha de papel filtro, sendo adicionados 15 mL de água destilada. As caixas foram vedadas com plástico filme de PVC e mantidas em câmara de crescimento, com temperatura de 25±1°C, durante quatro dias na ausência de luz. Decorrido esse tempo, os coleóptilos das plântulas de trigo foram selecionados e cortados, sob luz verde, utilizando-se lâminas de corte (**Figura 17**). Foram extraídos segmentos de 4 mm de comprimento e acondicionados em placa de Petri (4 cm de diâmetro) contendo água destilada até a próxima etapa do ensaio. ⁷⁹

Figura 17. Esquema da preparação do bioensaio de coleóptilo estiolado de trigo. (1) Sementes de trigo foram distribuídas em caixas contendo água; (2) Os coleóptilos das plântulas foram cortados sob luz verde; (3) Segmentos de 4 mm foram colocados em tubos de ensaio contendo o tratamento; (4) Os tubos foram colocados em agitação por 24 horas; (5) O efeito biológico do tratamento sob os coleóptilos foi avaliado.



Foram preparadas soluções de arbolina e suas nanoformulações (arb@2,4-D, arb@2,4-D+CB, arb@diuron, arb@2,4-D+diuron, arb@glifosato), defensivos agrícolas (2,4-D, diuron, glifosato e calda bordalesa), nanocarreador (Nc) e das formulações de nanopesticidas (NF α , NF β e NF δ) nas concentrações de 100, 30, 10, 3 e 1 mg L⁻¹. Em tubos de ensaio, foram adicionados 2 mL dos tratamentos com cinco coleóptilos de trigo por tubo, em triplicata, sendo em seguida fechados com tampa de plástico. O controle negativo foi feito apenas com água destilada, mantendo-se o padrão de preparo dos tratamentos. Os tubos foram mantidos a 25±1°C no escuro e sob giro contínuo (6 rpm) na horizontal de um rotor.^{79, 80} Após 24 horas, os coleóptilos foram retirados dos tubos, dispostos em uma folha de fundo preto, divididos em células retangulares (40 × 20 mm) e classificados de acordo com sua diluição e replicação e, logo, fotografados.

Assim, a medição do comprimento dos coleóptilos foi executada por intermédio do *software freeware* ImageJ.⁸¹ O nível de atividade biológica do tratamento aplicado foi avaliado pela porcentagem do estímulo (valor positivo) ou inibição (valor negativo) em relação ao controle negativo, segundo a **Equação 1** utilizada por Giancotti e colaboradores (2020).⁸⁰

Equação 1:

$$\% \text{bioatividade} = \left(\frac{(Xr - \bar{X}t) - (Xr - \bar{X}c)}{(Xr - \bar{X}c)} \right) \times 100$$

Onde Xr refere-se ao comprimento de referência do coleóptilo (4 mm); \overline{Xt} é o comprimento médio dos coleóptilos nos tratamentos e \overline{Xc} corresponde ao comprimento médio dos coleóptilos do controle negativo.⁸⁰ Os dados foram analisados estatisticamente usando o teste t de Welch e foram apresentados como diferença percentual do controle negativo. A significância foi fixada em 0,01 e 0,05. Os valores de IC_{50} foram ajustados a um modelo dose-resposta sigmoidal para bioatividade usando o pacote de *software* GraphPad Prism v.9.5.⁸² Os valores de IC_{50} foram obtidos ajustando os dados de efeito ao logaritmo da concentração para uma curva dose-resposta sigmoidal com a **Equação 2**.

Equação 2:

$$Y = Y_{min} + \frac{Y_{máx} - Y_{min}}{1 + 10^{\log EC_{50} - X}}$$

3.5.2 Bioensaio com Sementes STS

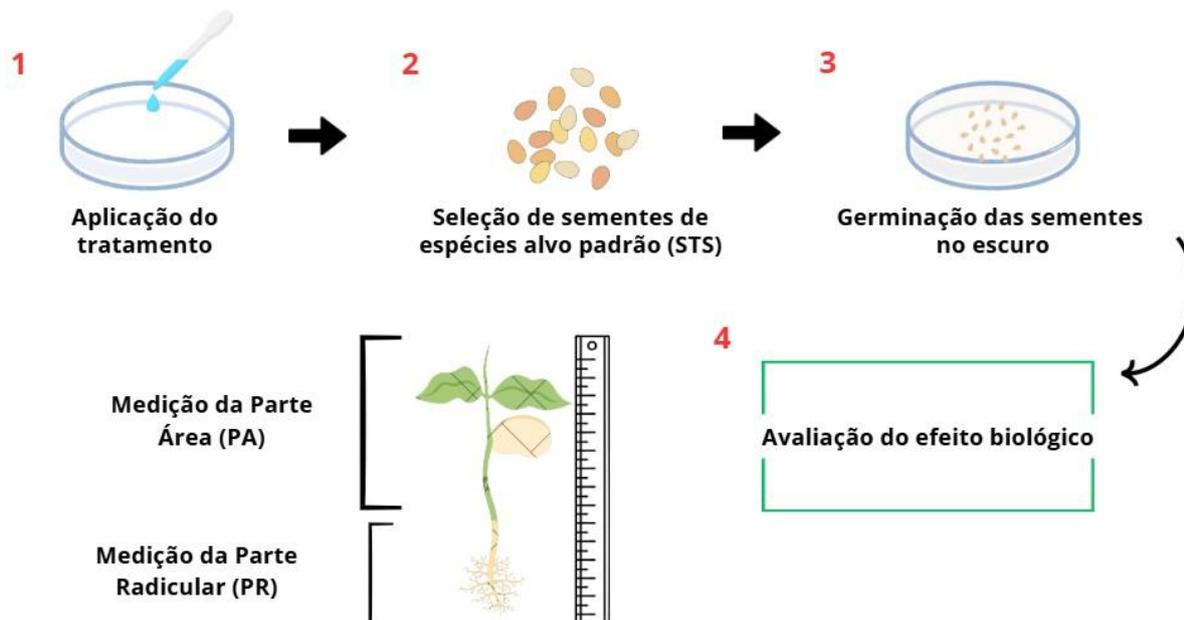
Para o bioensaio com sementes utilizou-se quatro espécies alvo-padrão (do inglês, *Standard Target Species* - STS), sendo as eudicotiledôneas: agrião (*Lepidium sativum* L. – Cruciferae), alface (*Lactuca sativa* L. – Asteraceae) e tomate (*Solanum lycopersicum* L. – Solanaceae). E a espécie-alvo padrão monocotiledônea: cebola (*Allium cepa* L. - Alliaceae). Este ensaio foi realizado com quatro repetições, em placa de Petri (4 cm de diâmetro) sobre folha de papel filtro, sendo adicionadas 20 sementes por placa.⁷⁹

A germinação e o crescimento das plântulas ocorreram em solução aquosa dos diferentes tratamentos testados. Foram preparadas soluções de arbolina e suas nanoformulações (arb@2,4-D, arb@diuron e arb@glifosato), defensivos agrícolas (2,4-D, diuron e glifosato), nanocarreador (Nc) e das formulações de nanopesticidas (NF α , NF β e NF δ) nas concentrações de 100, 30, 10, 3 e 1 mg L⁻¹. O volume de solução para cada placa de Petri foi de 1 mL. As placas foram vedadas com plástico filme de PVC e incubadas em câmara de crescimento com ausência de luz, sob 25±1°C. As placas foram mantidas nessas condições durante quatro, cinco, seis e sete dias, respectivamente, para as sementes de agrião, tomate, alface e cebola.⁷⁹

Decorridos os períodos de crescimento acima mencionados, as placas foram armazenadas a -10°C para cessar o crescimento das plântulas. Após 24 horas, as plântulas descongeladas foram retiradas das placas de Petri, dispostas em uma folha de fundo branco

com duas linhas paralelas desenhadas, classificadas de acordo com sua diluição e replicação e, logo, fotografadas (**Figura 18**).

Figura 18. Esquema da preparação do bioensaio de sementes STS. (1) O tratamento foi aplicado na placa de Petri; (2) As sementes foram selecionadas e dispostas na placa; (3) A placa foi vedada e incubada no escuro sob temperatura ambiente; (4) Após o período de crescimento da semente, o efeito biológico do tratamento sob a plântula foi medido.



Assim, a medição dos parâmetros de longitude da raiz e da parte aérea das plântulas foi executada por intermédio do *software freeware* ImageJ.⁸¹ O nível de atividade biológica do tratamento aplicado foi avaliado pela porcentagem de germinação e comprimento da raiz e parte aérea, em relação ao controle negativo, segundo a **Equação 3** utilizada por Oliveira e colaboradores (2012).⁸³

Equação 3:

$$\%bioatividade = \left(\frac{(\overline{Xt} - \overline{Xc})}{\overline{Xc}} \right) \times 100\%$$

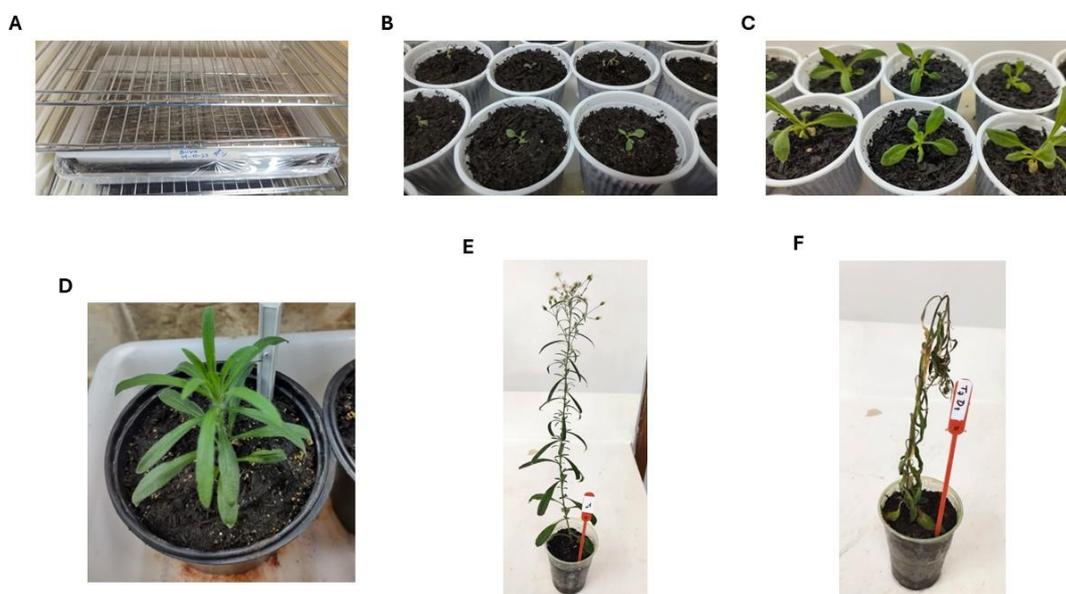
Onde \overline{Xt} é o valor médio obtido dos tratamentos e \overline{Xc} corresponde ao valor médio obtido do controle negativo.⁸³ Foram avaliadas a estimulação (valor positivo) e a inibição (valor negativo) de germinação das sementes e dos comprimentos da raiz e da parte aérea das plântulas. Os parâmetros foram medidos usando o sistema Fitomed⁸⁴ e analisados estatisticamente pelo uso do software associado usando o teste t de Welch. A significância foi fixada em 0,01 e 0,05.

3.5.3 Bioensaio de fitotoxicidade em buva (*Conyza bonariensis*)

A atividade fitotóxica de um invento deve ser comprovada por meio de ensaios fitotóxicos em plantas. Para os bioensaios de fitotoxicidade em plantas daninhas representantes das eudicotiledôneas, escolheu-se a buva (*Conyza spp.*), da família Asteraceae. A coleta da planta daninha foi realizada manualmente no mês de outubro de 2023, na região administrativa de Sobradinho, no Distrito Federal, Brasil. A planta em questão foi encontrada nas seguintes coordenadas geográficas: 15° 41' 5" S e 47° 50' 3" W. Uma amostra da espécie, conhecida como exsicata, encontra-se depositada no Herbário da Universidade de Brasília com a catalogação **UB 245244**. Sementes da planta foram separadas e armazenadas em temperatura ambiente.

Para demonstrar o efeito fitotóxico das formulações de nanopesticidas, 100 mg de sementes de buva (*Conyza bonariensis* (L.) Cronquist) foram semeadas em substrato para plantas. Cerca de sete dias após a semeadura, as plântulas iniciam a germinação. Após um mês de cultivo, as plântulas de buva alcançam o estágio vegetativo roseta (RS) e foram transplantadas para copos descartáveis de 20 mL. Após quatro semanas de crescimento, essas plantas atingem o estágio vegetativo EL (fase de alongamento do caule principal) e foram novamente transplantadas para potes contendo solo. ³⁴ Com cerca de três meses de cultivo, as plantas daninhas chegam à fase adulta e estão aptas para o bioensaio (**Figura 19**).

Figura 19. Sequência de eventos realizados para o bioensaio de fitotoxicidade em buva (*Conyza bonariensis*). (A) Semeadura da planta daninha em substrato orgânico. (B) Transplante da emergência da plântula (EM). (C) Crescimento da planta em estágio roseta (RS). (D) Crescimento da planta em estágio de alongamento do caule (EL). (E) Crescimento da planta em estágio reprodutivo (R1). (F) Planta adulta após 3 dias da aplicação do tratamento nanopesticida.



O desenho experimental foi delimitado em oito plantas para cada tratamento avaliado, em triplicata. Foram preparadas soluções do nanocarreador (Nc), arbolina, dos herbicidas comerciais (2,4-D e glifosato) e das formulações de nanopesticidas NF- α e NF- β nas concentrações de 100, 30, 10, 3 e 1 mg L⁻¹, respectivamente. A testemunha (T) foi tratada apenas com água destilada, mantendo-se o padrão de preparo dos tratamentos. O volume de solução aplicado via foliar para cada planta foi de 10 mL. Os potes foram mantidos em sala de crescimento com luz, sob 25±1°C.

Para avaliar a atividade herbicida das amostras (Nc; arbolina; 2,4-D; glifosato, NF- α e NF- β), o controle percentual de buva foi verificado aos 3, 10, e 14 dias após a aplicação dos tratamentos (DAT). Com base nos dias após a aplicação inicial dos tratamentos, seguindo a escala visual de ALAM (1974) e da escala de classificação do *European Weed Research Council* (EWRC) em que 0% é atribuído à ausência de sintomas do tratamento e 100% significavam a morte da planta daninha (**Tabela 3**).⁸⁵

As médias e os desvios padrão foram calculados. Os dados obtidos foram submetidos primeiramente ao teste de normalidade de Shapiro-Wilk para indicar o tipo de distribuição dos dados. Por se tratar de dados com distribuição normal, aplicou-se uma estatística paramétrica, teste ANOVA seguido pelo teste *post hoc* de Tukey HSD com $p \leq 0,05$. Ambos os testes estatísticos foram realizados utilizando o *software* SPSS (IBM® *SPSS Statistics*, versão 20.0).

Tabela 3. A escala de classificação do *European Weed Research Council* (EWRC) utilizada para avaliar o nível de eficácia no controle de plantas daninhas. Fonte: adaptado de DEAR *et al.*, 2003.⁸⁵

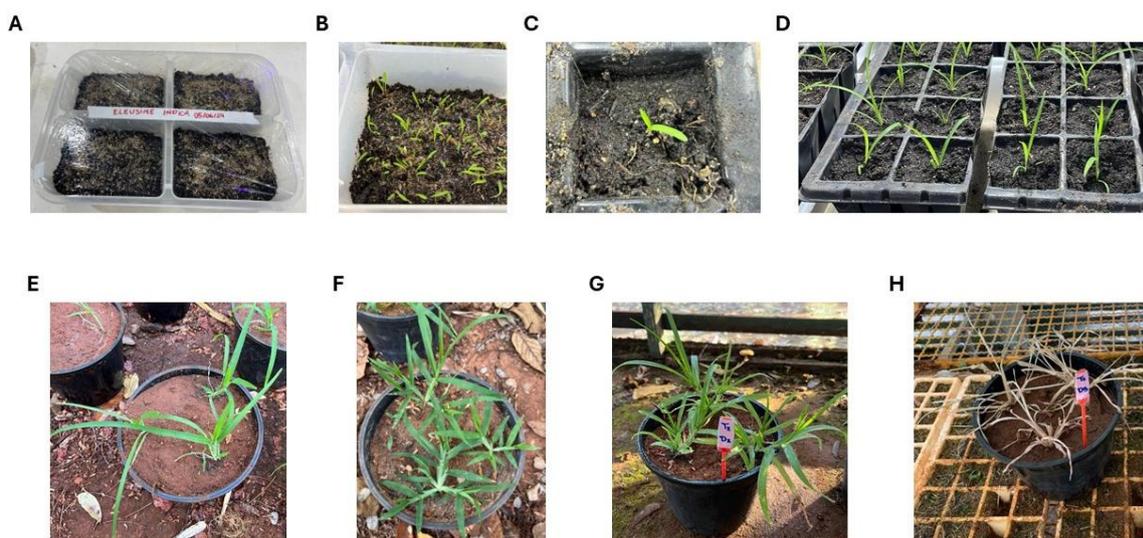
Eficácia (morte)	Controle da planta daninha (%)
Morte completa	100
Excelente	99,9 – 98
Muito bom	97,9 – 95
Bom	94,9 – 90
Moderado	89,9 – 82
Leve	81,9 – 70
Ruim	69,9 – 55
Muito ruim	54,9 – 30
Nenhum	29,9 – 0

3.5.4 Bioensaio de fitotoxicidade em capim-pé-de-galinha (*Eleusine indica*)

Para os bioensaios de fitotoxicidade em plantas daninhas representantes das monocotiledôneas, escolheu-se o capim-pé-de-galinha (*Eleusine indica* (L.) Gaertn), da família Poaceae. As sementes dessa planta daninha foram adquiridas da empresa AGROCOSMOS – Cosmos Agrícola Produção e Serviços Rurais LTDA, São Paulo, Brasil. As sementes da planta foram armazenadas a 20°C, até posterior utilização.

Para demonstrar o efeito fitotóxico das formulações de nanopesticidas, 100 mg de sementes de capim-pé-de-galinha foram semeadas em substrato para plantas. Cerca de sete dias após a semeadura, as plântulas iniciam a germinação e ocorre a emergência (EM). Após duas semanas de cultivo, as plântulas de capim-pé-de-galinha alcançam o estágio vegetativo (EV) e foram transplantadas para bandejas sementeiras. Após seis semanas de crescimento, essas plantas atingem o estágio vegetativo ideal (colmo bem definido) e foram novamente transplantadas para potes contendo solo. ³⁶ Com cerca de três meses de cultivo, as plantas daninhas chegam à fase adulta (três perfilhos) e estão aptas para o bioensaio (**Figura 20**).

Figura 20. Sequência de eventos realizados para o bioensaio de fitotoxicidade em capim-pé-de-galinha (*Eleusine indica*). (A) Semeadura da planta daninha em substrato orgânico. (B) Emergência da plântula (EM) após 7 dias. (C) Transplante da plântula (EV). (D) Crescimento da plântula após 2 semanas. (E) Crescimento da planta em estágio vegetativo. (F) Crescimento da planta adulta (3 perfilhos). (G) Planta adulta após 28 dias da aplicação do herbicida comercial. (H) Planta adulta após 28 dias da aplicação do tratamento nanopesticida.



O desenho experimental foi delimitado em três plantas para cada pote, em duplicata. Foram preparadas soluções do herbicida comercial glifosato e da formulação de nanopesticida NF- β nas concentrações de 100, 30, 10, 3 e 1 mg L⁻¹, respectivamente. A testemunha (T) foi tratada apenas com água destilada, mantendo-se o padrão de preparo dos tratamentos. O

volume de solução aplicado via foliar para cada planta foi de 10 mL. Os potes foram mantidos em casa de vegetação com luz, sob $25\pm 1^\circ\text{C}$.

Para avaliar a atividade herbicida das amostras (glifosato e NF- β), o controle percentual de capim-pé-de-galinha foi verificado aos 7, 14, 21 e 28 dias após a aplicação dos tratamentos (DAT). Os tratamentos foram aplicados duas vezes, com intervalo de duas semanas entre cada aplicação. Com base nos dias após a aplicação inicial dos tratamentos, seguindo a escala visual de ALAM (1974) e da escala de classificação do *European Weed Research Council* (EWRC) em que 0% é atribuído à ausência de sintomas do tratamento e 100% significavam a morte da planta daninha (**Tabela 3**).⁸⁵

As médias e os desvios padrão foram calculados. Os dados obtidos foram submetidos primeiramente ao teste de normalidade de Shapiro-Wilk para indicar o tipo de distribuição dos dados. Por se tratar de dados com distribuição normal, aplicou-se uma estatística paramétrica, teste ANOVA seguido pelo teste *post hoc* de Tukey HSD com $p \leq 0,05$. Ambos os testes estatísticos foram realizados utilizando o *software* SPSS (IBM® *SPSS Statistics*, versão 20.0).

Após 28 dias decorridos, o bioensaio foi desmontado. As plantas daninhas foram separadas do solo contido nos potes e, em seguida, suas raízes foram lavadas com água corrente. Logo após, as plantas foram colocadas em sacos de papel Kraft e levadas para secagem em estufa a 50°C por dois dias.

As biomassas secas total, da parte aérea e da parte radicular dessas plantas foram pesadas e suas bioatividades apresentadas com o respectivo estímulo positivo (para crescimento da planta), ou estímulo negativo (para inibição do crescimento da planta). Por fim, os parâmetros de desenvolvimento da planta daninha, como parte aérea e parte radicular, foram mensurados de acordo com o comprimento dessa parte da planta e apresentados como percentagem de bioatividade do tratamento aplicado em variação do crescimento da testemunha (T) segundo a **Equação 4**.

Equação 4:

$$\%bioatividade = \left(\frac{(\overline{Xt} - \overline{Xc})}{\overline{Xc}} \right) \times 100\%$$

Tem-se que \overline{Xt} é o valor médio obtido dos tratamentos e \overline{Xc} corresponde ao valor médio obtido do controle negativo. Foram avaliadas a estimulação (valor positivo) e a inibição (valor negativo) dos comprimentos da raiz e da parte aérea das plantas. Os parâmetros foram medidos e analisados estatisticamente pelo teste ANOVA seguido pelo teste *post hoc* de Tukey

HSD com $p \leq 0,05$. Ambos os testes estatísticos foram realizados utilizando o *software* SPSS (IBM® *SPSS Statistics*, versão 20.0).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Formulações de arbolina e defensivos agrícolas

Utilizando o produto arbolina[®] para o desenvolvimento de sistema de entrega (DDS) com os herbicidas comerciais, cinco preparações foram produzidas (**Figura 15**). A princípio, decidiu-se avaliar estas formulações e o nanocarreador segundo suas características ópticas, por meio das técnicas de espectroscopias de UV-Vis e de fluorescência.

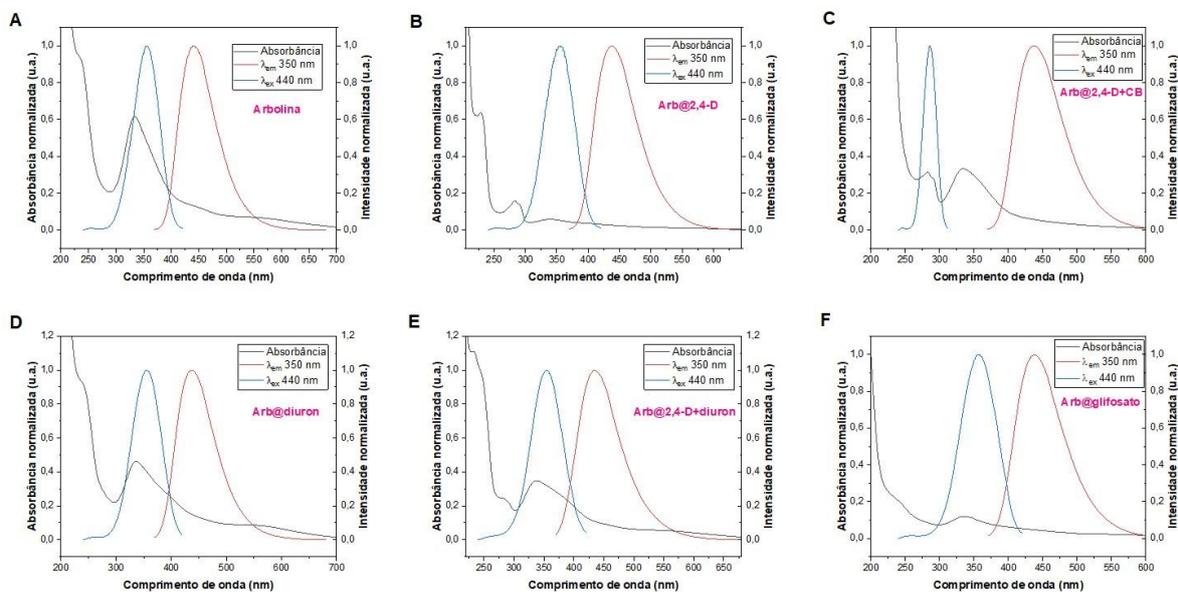
Na **Figura 21** são apresentados os espectros de absorção molecular e de fotoluminescência desses nanomateriais. Nas preparações em que se utilizou arbolina como nanocarreador, os espectros de absorção normalizados da região UV-Vis das formulações Arb@2,4-D e Arb@2,4-D+CB apresentaram bandas centradas em 282-334 nm, respectivamente. Tais intensidades de absorção na região UV-Vis diferem daquela percebida na amostra arbolina em 330 nm e podem ser atribuídas às transições $n-\pi$ e $\pi-\pi^*$ dos grupos funcionais da superfície dos nanomateriais utilizados.⁶⁹ As preparações Arb@diuron, Arb@2,4-D+diuron e Arb@glicosato possuem perfis de absorção bem similares ao da arbolina, com bandas de menor intensidade em 333 nm. Tal resultado ocorre devido a natureza espectroscópica das nanopartículas carbonáceas contidas neste nanocarreador.

No aspecto da fotoluminescência, os resultados apresentados nas **Figura 21** mostram que na emissão - E_m (sob excitação de 350 nm) e na excitação - E_x (sob emissão de 440 nm) a preparação Arb@2,4-D+CB (E_m 438 nm e E_x 285 nm) diverge dos perfis encontrados no nanocarreador empregado. Tais resultados dos espectros de emissão e excitação sugerem que as propriedades ópticas desta formulação possuem distintos comportamentos atribuídos à funcionalização da superfície dos nanocarreadores com os IAs dos pesticidas empregados nas preparações, tais como modificação na estrutura superficial dessas nanopartículas.⁷⁰

As preparações Arb@2,4-D, Arb@diuron, Arb@2,4-D+diuron e Arb@glicosato possuem perfis de fotoluminescência bem similares ao da arbolina (E_m 441 nm e E_x 354 nm). Shi e colaboradores (2017) apresentam espectros de fluorescência similares, com perfis de emissão de 410-467 nm e de excitação de 330-360 nm.⁸⁶ Fotoluminescência é a propriedade que determinados elementos têm para emitir radiação luminosa (fótons) após serem submetidos a uma fonte de excitação externa.^{69,70} Sendo assim, os resultados obtidos com o nanocarreador arbolina e as suas nanoformulações derivadas sugerem que a fotoluminescência destes nanomateriais possui estrita conexão com o efeito de conjugação dos grupos funcionais de

superfície em sinergia com as moléculas dos IAs dos pesticidas acoplados no nanocarreador arbolina.⁷³

Figura 21. Espectros de absorção normalizada (linha preta), emissão (linha vermelha) e excitação (linha azul) de (A) Arbolina, (B) Arb@2,4-D, (C) Arb@2,4-D+CB, (D) Arb@diuron, (E) Arb@2,4-D+diuron e (F) Arb@gliofosato.



Após averiguar a propriedade óptica desses nanomateriais, decidiu-se verificar se eles possuem alguma aplicabilidade biológica de interesse herbicida. Assim, para se atestar que determinado composto ou molécula possui efeito fitotóxico, bioensaios em plantas são indispensáveis, desde a escala laboratorial, passando por testes em laboratório e casa de vegetação até os ensaios em campo.⁷⁹ Inicialmente, para se constatar algum potencial biológico do nanocarreador arbolina e de suas nanoformulações derivadas, bioensaios de coleóptilo estiolado de trigo foram realizados. Os resultados desses ensaios são apresentados nas **Figuras 22 e 23** e **Tabela 4**.

Na **Figura 22**, fica comprovado o efeito inibitório dos agroquímicos no alongamento dessas estruturas biológicas. Visto que o herbicida comercial 2,4-D apresentou o teor mais inibitório ($p < 0,01$) nas doses de 100 a 3 mg.L^{-1} , possuindo o valor mais baixo de IC_{50} (22,54 mg.L^{-1}) dentre os pesticidas testados. Rial e colaboradores (2016) discutem o papel do herbicida Logran[®] como controle positivo no bioensaio de coleóptilo.⁸⁷ Tem-se que o herbicida testado pelos autores, apresenta níveis altos de inibição do alongamento do coleóptilo (85%) nas três maiores concentrações testadas (10^{-3} , $3 \cdot 10^{-4}$ e 10^{-4} mol.L^{-1}). Percebe-se que os resultados dos pesticidas testados estão de acordo com o esperado,⁷⁹ com diuron, gliofosato e

calda bordalesa (CB) possuindo inibições estatisticamente significativas nas maiores doses aplicadas com valores de IC_{50} de 260, 59,70 e 77,98 $mg.L^{-1}$, respectivamente.

Na **Figura 23** são apresentados os perfis inibitório/estimulatório da arbolina e de suas nanoformulações. Tem-se que a arbolina possui um caráter fitotóxico decrescente (estatisticamente significativo), possuindo um valor de IC_{50} similar ao estimado para o pesticida glifosato ($\pm 59 mg.L^{-1}$). Dentre as formulações preparadas com arbolina, aquelas que mais se destacaram foram Arb@2,4-D, Arb@2,4-D+CB e Arb@glifosato. A formulação Arb@2,4-D inicia-se com perfil inibitório e na metade das concentrações muda seu caráter para estimulatório (estatisticamente significativo). Fato esse, possivelmente, relacionado ao efeito hormese de doses baixas de 2,4-D conforme descrito na literatura.⁸⁸ Subdosagens do herbicida podem promover o crescimento das plantas em diferentes estádios de desenvolvimento, estimulando o alongamento celular de acordo com a Teoria do Crescimento Ácido de Rayle & Cleland (1992).⁸⁹

A formulação Arb@2,4-D+CB foi a única a mostrar um caráter totalmente estimulatório ao alongamento do coleóptilo de trigo. Esse resultado também pode ser explicado pelo efeito hormese de subdoses do herbicida 2,4-D que devem ser apresentadas as células vegetais do coleóptilo.⁸⁸ Por outro lado, a formulação Arb@glifosato possui um caráter fitotóxico proeminente ($p < 0,01$) nas três maiores concentrações testadas, além de possuir o menor valor de IC_{50} (96,59 $mg.L^{-1}$) entre as formulações contendo arbolina (**Tabela 4**). É perceptível também que as formulações Arb@2,4-D+CB, Arb@diuron e Arb@2,4-D+diuron possuem perfis de atividade biológica indesejáveis para o desenvolvimento de nanopesticidas.

Figura 22. Porcentagem de atividade dos herbicidas comerciais 2,4-D, diuron e glifosato, e da calda bordalesa (CB) nas doses de 100, 30, 10, 3 e 1 $mg.L^{-1}$ no alongamento do coleóptilo estiolado de trigo. Os valores estão representados pela média \pm desvio padrão. As letras indicam a significância estatística com base em um nível de 5% de probabilidade (teste t de Welch). α : **a**= $p < 0,01$; **b**= $0,01 < p < 0,05$.

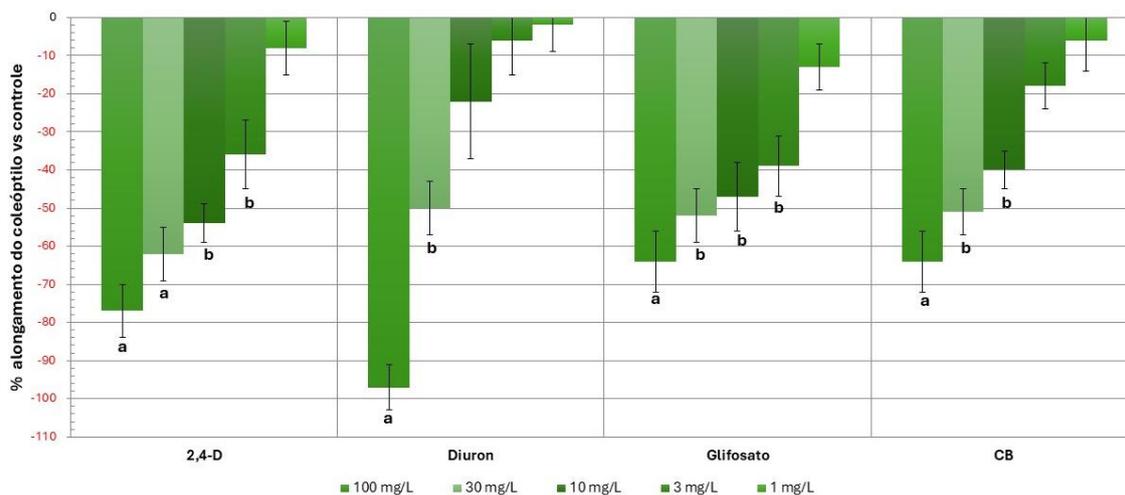


Figura 23. Porcentagem de atividade de arbolina e suas nanoformulações nas doses de 100, 30, 10, 3 e 1 mg.L⁻¹ no alongamento do coleóptilo estiolado de trigo. Os valores estão representados pela média ± desvio padrão. As letras indicam a significância estatística com base em um nível de 5% de probabilidade (teste t de Welch). α : a=p<0,01; b=0,01<p<0,05.

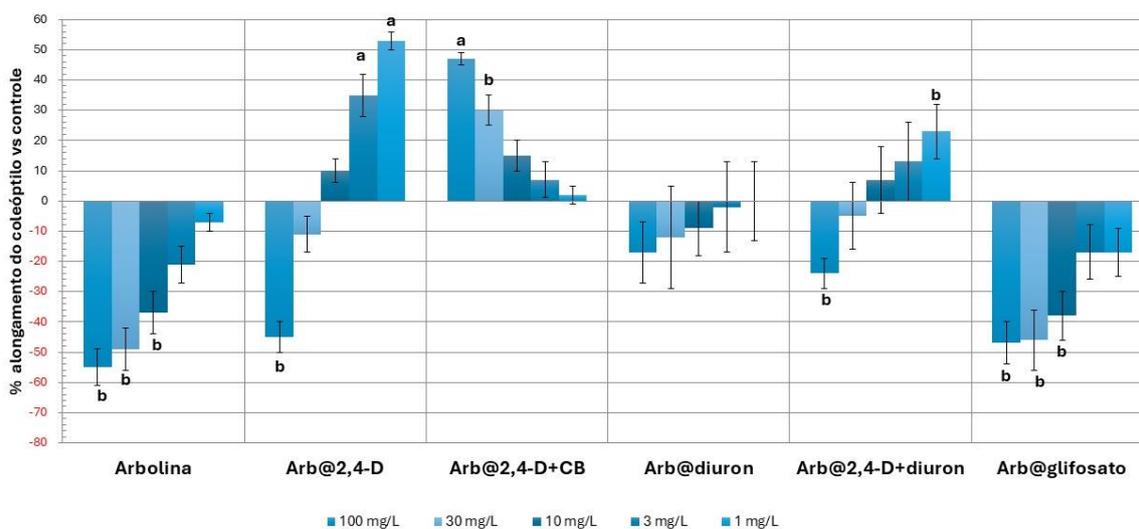


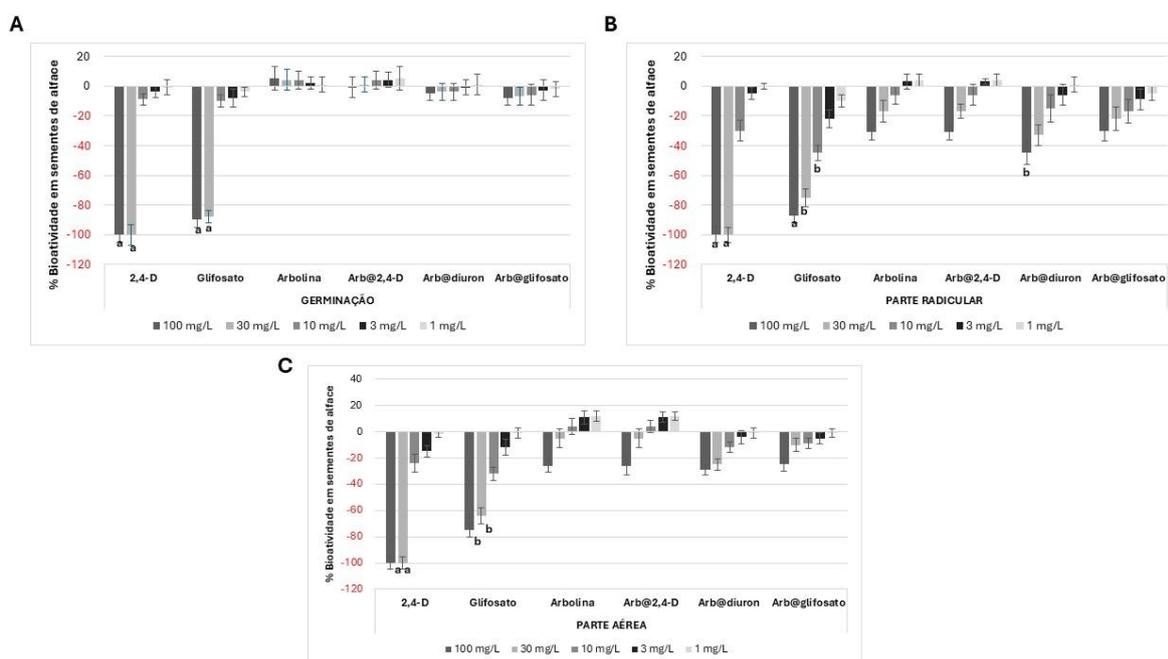
Tabela 4. Valores obtidos de IC₅₀ (mg.L⁻¹) dos agroquímicos, arbolina e suas nanoformulações produzidas no bioensaio de coleóptilo estiolado de trigo.

Amostra	IC ₅₀ (mg.L ⁻¹)	log IC ₅₀	R ²
2,4-D	22,54	0,1312	0,9710
Diuron	260,0	0,3829	0,9747
Glifosato	59,70	0,2496	0,9538
Calda Bordalesa	77,98	0,2768	0,9887
Arbolina	59,97	0,2500	0,9910
Arb@2,4-D	118,8	0,3170	0,9647
Arb@2,4-D+CB	178,6	0,3527	0,9728
Arb@diuron	102,3	0,3031	0,9797
Arb@2,4-D+diuron	151,3	0,3384	0,9317
Arb@glifosato	96,59	0,2934	0,9183

Após a verificação do potencial biológico dos nanomateriais selecionados, o próximo passo foi testá-los em bioensaios de sementes de espécies-alvo padrão (STS) para avaliar a germinação e o desenvolvimento das plântulas dessas espécies sob diferentes tipos de tratamentos. Como apresentado na **Figura 24**, em sementes de alface (*Lactuca sativa* L.), a espécie mais sensível entre as sementes padronizadas, a arbolina e suas formulações (Arb@2,4-D, Arb@diuron e Arb@glifosato) não mostraram nenhum efeito fitotóxico significativo, nem na germinação das sementes, nem no seu crescimento (parte radicular e parte aérea). Entretanto,

os herbicidas comerciais 2,4-D e glifosato, ambos controle positivo no ensaio, exibiram perfis de inibição estatisticamente significativos nas doses 100 e 30 mg.L⁻¹.

Figura 24. Porcentagem de atividade dos herbicidas comerciais (2,4-D e glifosato), arbolina® e das nanoformulações Arb@2,4-D, Arb@diuron e Arb@glifosato na germinação e desenvolvimento de sementes de alface (*Lactuca sativa* L.) nas doses de 100, 30, 10, 3 e 1 mg.L⁻¹. Os valores são representados pela média ± desvio padrão. As letras indicam a significância estatística com base em um nível de 5% de probabilidade (teste t de Welch). α : a= p <0,01; b= p >0,01< p <0,05.

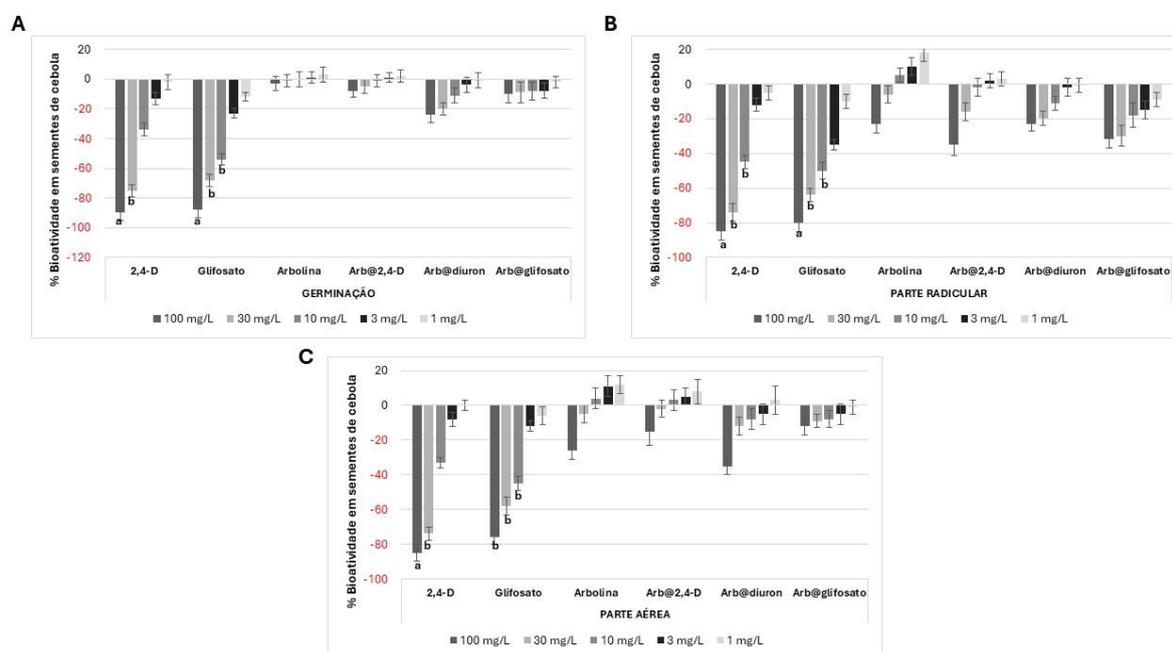


Na **Figura 25**, vemos que os resultados obtidos nas sementes de alface são reproduzidos nas sementes de cebola (*Allium cepa* L.), a representante monocotiledônea das espécies padronizadas. Arbolina e suas formulações (Arb@2,4-D, Arb@diuron e Arb@glifosato) não mostraram nenhum efeito fitotóxico significativo, nem na germinação das sementes, nem no seu desenvolvimento. Porém, os herbicidas, 2,4-D e glifosato, exibiram perfis de inibição estatisticamente significativos nas duas maiores doses (100 e 30 mg.L⁻¹).

Os resultados adquiridos de ambos os bioensaios de sementes STS demonstraram que a arbolina, enquanto nanocarreador, e suas formulações produzidas não podem ser levadas adiante no desenvolvimento de nanopesticidas para o controle de plantas daninhas. Macías e colaboradores, em 2000, estabeleceram os bioensaios de sementes de espécies-alvo padrão (STS) como uma tentativa de avaliar a fitotoxicidade de produtos químicos, incluindo condições de crescimento em sementes de espécies-alvo (monocotiledôneas e eudicotiledôneas) das famílias de plantas daninhas mais disseminadas em cultivos agrícolas.⁹¹ Dessa maneira, um novo nanocarreador e novas formulações de nanopesticidas devem ser

desenvolvidas para atingir o objetivo de controlar a proliferação de plantas daninhas na agricultura contemporânea.

Figura 25. Porcentagem de atividade dos herbicidas comerciais (2,4-D e glifosato), arbolina® e das nanoformulações Arb@2,4-D, Arb@diuron e Arb@glifosato na germinação e desenvolvimento de sementes de cebola (*Allium cepa* L.) nas doses de 100, 30, 10, 3 e 1 mg.L⁻¹. Os valores são representados pela média ± desvio padrão. As letras indicam a significância estatística com base em um nível de 5% de probabilidade (teste t de Welch). α : a= p <0,01; b=0,01< p <0,05.



4.2 Produção e seleção do novo nanocarreador

Com a reaprovação prévia da arbolina como um nanocarreador adequado aos pesticidas utilizados neste trabalho, torna-se imprescindível a produção de um novo nanocarreador. A síntese do nanocarreador foi realizada por uma abordagem hidrotermal simples, focando na produção de Carbon Quantum Dots contendo átomos de nitrogênio na superfície para aumentar o carregamento dos IAs dos pesticidas comerciais na superfície dessas nanopartículas de carbono produzidas. De acordo com o esquema mostrado na **Figura 14**, na seção Materiais e Métodos, da síntese hidrotermal de C-dots, foram obtidos dois produtos: síntese teste 1 (ST 1) e síntese teste 2 (ST 2).

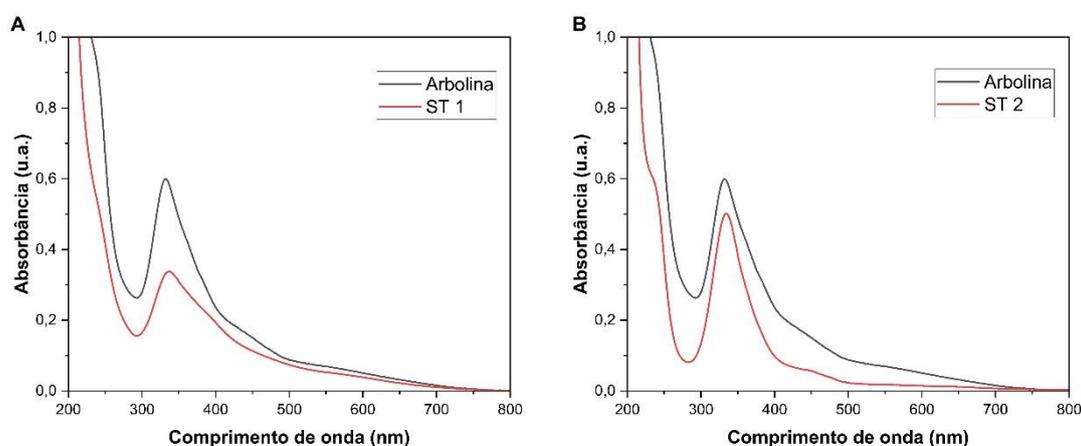
Song e colaboradores (2015) discutiram o papel da temperatura na reação hidrotermal como um fator importante para a síntese de C-dots.⁹¹ Em altas temperaturas (acima de 250 °C), ocorrem reações de polimerização e carbonização mais intensas, gerando núcleos de carbono com fraca luminescência dependente de excitação e possíveis moléculas de fluoróforo ocorrendo em outros sistemas da reação. Os autores recomendam reações de síntese

hidrotermal na faixa de 180 a 230 °C. No presente trabalho, priorizou-se fixar a temperatura de ambas as reações de formação em 200 °C, a fim de garantir que os nanoprodutos obtenham propriedades ópticas satisfatórias, sem apresentar fluorescência em estado molecular nem estado carbogênico.

De acordo com Guo e colaboradores (2024), o tempo de reação é descrito como outro fator intrínseco para a formação de nanopartículas de carbono.⁹² O rendimento quântico – proporção de fótons emitidos em relação aos fótons absorvidos por um fluoróforo, indicando a eficiência da emissão de fótons em relação aos processos de decaimento não radiativo – pode aumentar se a síntese hidrotermal de C-dots for ajustada para tempos de reação de 4 a 8 horas. No presente trabalho, buscou-se avaliar a interferência do tempo ajustado no produto da síntese, verificando se haveria diferenças significativas nas propriedades e aplicações dos C-dots produzidos em 4 e 6 horas.

Para entender a diferença entre as nanopartículas de carbono sintetizadas, as propriedades ópticas dos nanomateriais arbolina, ST 1, e ST 2 foram investigadas por espectroscopia na região do UV-Vis, e são apresentadas na **Figura 26**. Os espectros de absorção normalizados no UV-Vis mostram uma banda significativa em 333, 331 e 336 nm para arbolina, ST 1 e ST 2, respectivamente. A ST 2 é a que apresenta maior intensidade em comparação ao outro produto de síntese. Tais intensidades de absorção na região UV-Vis em 330 nm são atribuídas às transições $n-\pi$ e $\pi-\pi^*$ das ligações C=C, C=O e C=N dos grupos funcionais da superfície desses C-dots.⁶⁹

Figura 26. Espectros de absorção na região do ultravioleta (UV-Vis) de (A) Arbolina (linha preta) e ST 1 (linha vermelha), (B) Arbolina (linha preta) e ST 2 (linha vermelha).



Para averiguar os gaps de energia para distintos materiais, utiliza-se o método de Tauc.⁹³ O gráfico de Tauc é uma técnica para determinar o gap óptico em semicondutores, baseado

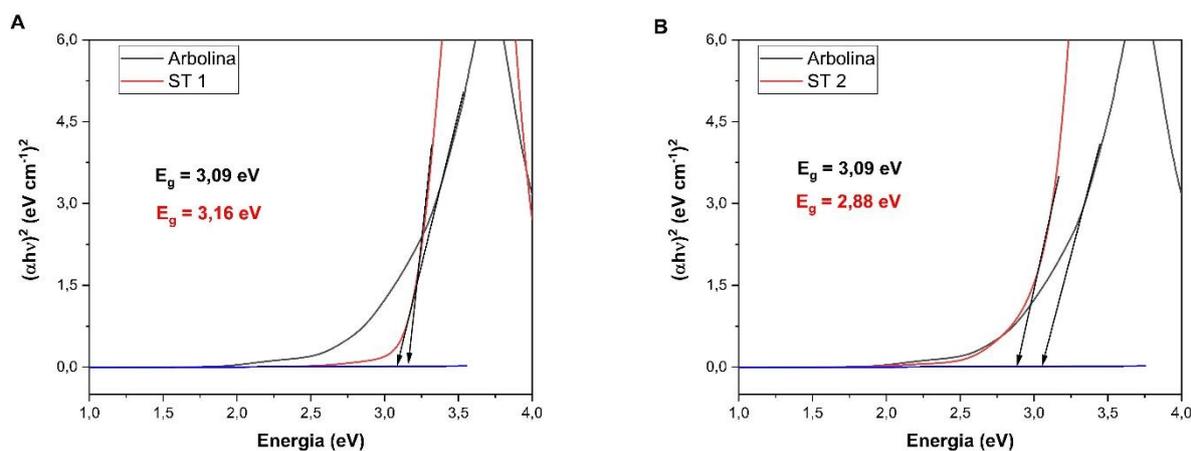
na diferença de energia entre os orbitais desocupados de menor energia (LUMO) e ocupados de maior energia (HOMO), a partir de espectros de absorção na região do UV-Vis. Os gaps de energia são determinados pela Equação 5.

Equação 5:

$$(\alpha \times E_{ex})^{1/m} = A(E_{ex} \times E_g)$$

Onde α representa o coeficiente de absorção da amostra, E_{ex} é a energia da radiação incidente usada na técnica, E_g é a energia do gap de energia, A é uma constante de proporcionalidade e m refere-se ao número inteiro dependente do tipo de transição eletrônica do material avaliado. A raiz quadrada do produto do coeficiente de absorção e energia do fóton $(\alpha h\nu)^2$ é plotada versus a energia do fóton. Os resultados são apresentados na **Figura 27**. Os gaps de energia obtidos foram de 3,09, 3,16 e 2,88 eV para arbolina, ST 1 e ST 2, respectivamente. Nota-se que os materiais estudados possuem características diferentes entre seus orbitais de energia.

Figura 27. Curvas obtidas a partir do método de Tauc para a determinação dos gaps de energia entre arbolina (linhas pretas) e os nanomateriais sintetizados (a) ST 1 e (b) ST 2 (linhas vermelhas).



Observou-se uma expressiva diminuição do gap de energia entre os dois C-dots sintetizados, e entre o nanomaterial ST 2 e arbolina. Essa diferença do gap de energia pode ser resultante de uma maior oxidação superficial das nanopartículas de carbono em ST 2, o que representa uma característica interessante para ser explorada neste nanomaterial para servir como nanocarreador em um DDS. Estudos anteriores de Li e colaboradores (2010) sugeriam que o gap HOMO-LUMO dos C-dots está intimamente relacionado ao tamanho dos fragmentos de carbono.⁹⁴ Depreende-se desse resultado que o nanomaterial ST 2 pode ter um tamanho

menor do que o produto de síntese ST 1 e, assim, apresentar uma característica mais satisfatória em termos de carregamento de ingredientes ativos (IAs), pois poderá ultrapassar barreiras físicas da planta e realizar a entrega do princípio ativo no sítio alvo.^{17, 21, 55}

Com base nos resultados obtidos pelo método de Tauc, o produto de síntese ST 2 foi selecionado como melhor nanomaterial para fazer parte do sistema de carregamento dos IAs dos herbicidas comerciais estudados. Para determinar as composições químicas dos C-dots presentes no produto ST 2 e na arbolina, análises elementares foram efetuadas para quantificar o teor de carbono e nitrogênios nesses nanomateriais (**Tabela 5**).

Tabela 5. Análises elementares dos elementos carbono (C) e nitrogênio (N) em porcentagem *m/m* dos nanomateriais arbolina e C-dots da síntese teste 2 (ST 2).

Amostra	%C (<i>m/m</i>)	%N (<i>m/m</i>)
Arbolina	10,20	6,80
ST 2	18,04	20,27

As análises elementares revelaram que há 10,20 % e 18,04 % de carbono (*m/m*) nas nanopartículas de arbolina e ST 2, respectivamente. Quanto o teor de nitrogênio (*m/m*) é de 6,80 % e 20,27 % para arbolina e ST 2, respectivamente. Esses dados indicam maiores quantias de carbono no núcleo das nanopartículas do produto da síntese teste 2 em comparação a arbolina. Evidenciando assim, diferenças significativas entre esses dois nanomateriais estudados aqui, devido aos diferentes processos empregados no desenvolvimento e obtenção das nanopartículas. Além disso, devido ao alto teor de nitrogênio, as nanopartículas de carbono presentes na amostra ST 2, trata-se de C-dots funcionalizados com nitrogênio na superfície dessas partículas. Com isso, após a seleção de ST 2 como novo nanocarreador do DDS contendo os herbicidas, esse nanomaterial passará a ser nomeado como nanocarreador (Nc).

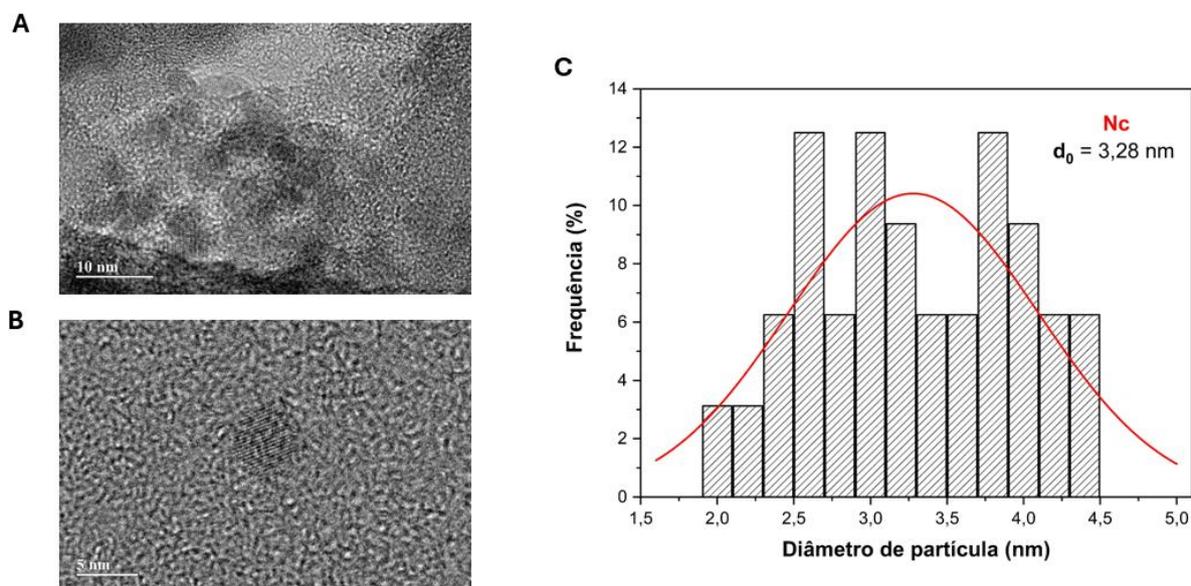
Kumari e colaboradores (2023) discutem que uma elevada concentração de nitrogênio nas nanopartículas de carbono pode ser devido a uma maior funcionalização da superfície desse nanomaterial.⁹⁵ Logo, essa característica química do novo nanocarreador pode aprimorar a sua interação com os IAs de interesse, o que, por sua vez, facilita o direcionamento preciso e eficaz dessas moléculas até o sítio ativo no organismo pretendido.

Em seguida, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para garantir que o nanomaterial sintetizado se enquadre na escala nanométrica, além de confirmar por imagens apuradas a estrutura física dos Carbon Quantum Dots do

nanocarreador (Nc). Na **Figura 28** fica nítido pelas imagens de microscopia, que os nanomateriais produzidos e selecionados são C-dots e são partículas quase esféricas com núcleo gráfico, contendo regiões de partes amorfas e cristalinas e concomitante formação de *clusters* e agregados devido a conjugação entre as nanopartículas.

De acordo com o gráfico do histograma com a distribuição dos diâmetros registrados das partículas, mediu-se que esses C-dots possuem tamanho médio (d_0) de 3,28 nm. Essa caracterização morfológica das partículas do Nc constitui atributos próprios dos Carbon Quantum Dots, visto que na sua superfície pode conter vários grupos funcionais (carbonil, carboxílico, hidroxílico, amino, amida, entre outros) e pode suportar uma carga líquida significativa que intermediará a interação com componentes subcelulares, o que, por sua vez, pode alterar substancialmente o destino dos C-dots em organismos de interesse em um determinado sistema de liberação controlada (DDS).^{17, 63, 69}

Figura 28. Resultados obtidos da análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do nanocarreador (Nc). Imagens de MET dos C-dots presentes no Nc, em (A) detalhando os núcleos gráficos com escala maior apresentam-se como pontos e em (B) ao reduzir a escala e aumentar a resolução é possível verificar as pilhas dos núcleos carbônicos em linhas paralelas. Em (C), tem-se o histograma com a distribuição de tamanhos das nanopartículas e seu diâmetro médio calculado.

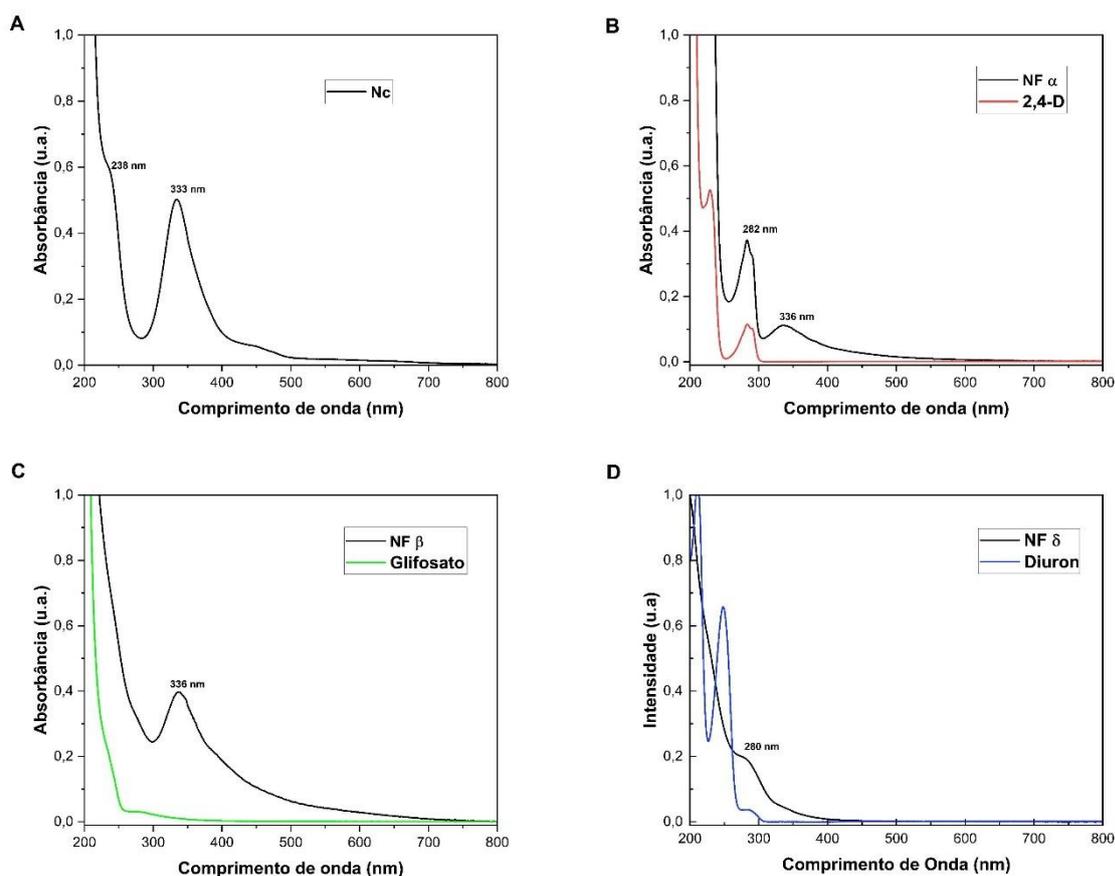


4.3 Nanopesticidas preparados

Os espectros de absorção normalizados na região UV-Vis das nanoformulações estão apresentados na **Figura 29**. A formulação NF- α (C-dots@2,4-D) apresenta bandas centradas em 282 e 336 nm. Tais intensidades de absorção são diferentes daquelas percebidas no nanocarreador em 238 e 333 nm e no herbicida comercial 2,4-D. Em 2021, Vercelli e

colaboradores indicam que o pico de absorção no UV-Vis em ~ 238 nm é atribuído à transição $\pi-\pi^*$ dos domínios sp^2 aromáticos, o qual geralmente não resulta em emissão de fotoluminescência.⁹⁶ O outro pico de forte absorção em ~ 333 nm é atribuído à transição $n-\pi^*$ de possíveis grupos $C=O$ ou $C=N$ presentes na estrutura dos N-CDs (C-dots dopados com nitrogênio na superfície), que foram sintetizados a partir de ácido cítrico e ureia.

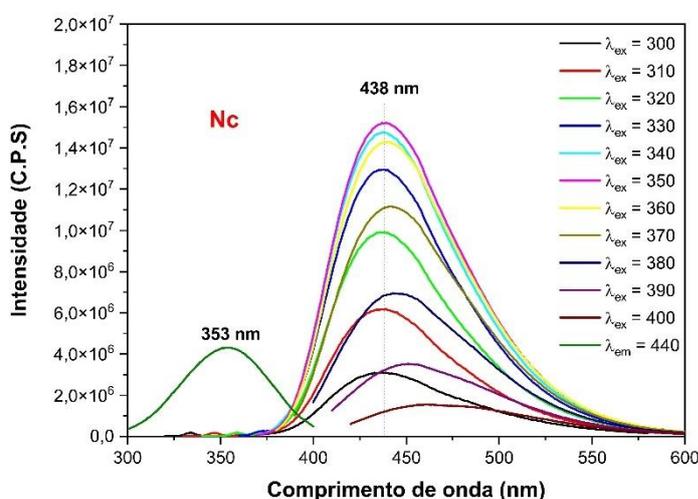
Figura 29. Espectros de absorção na região do ultravioleta (UV-Vis) de (A) nanocarreador (Nc), (B) NF- α (linha preta) e 2,4-D (linha vermelha), (C) NF- β (linha preta) e glifosato (linha verde), e (D) NF- δ (linha preta) e diuron (linha azul).



Na preparação NF- β (C-dots@glifosato), observa-se um perfil de absorção similar ao do nanocarreador, porém com menor banda de intensidade em 336 nm. Por outro lado, o herbicida comercial glifosato não apresenta um perfil de absorção significativo. A formulação NF- δ (C-dots@diuron) apresenta uma banda de baixa absorção em 280 nm, o que difere dos perfis de Nc e do herbicida comercial diuron – com banda centrada em 250 nm. Esses resultados sugerem que os perfis de absorção na região do UV dessas nanoformulações preparadas estão condizentes com a interação entre o nanocarreador empregado no DDS e os herbicidas funcionalizados em sua superfície.

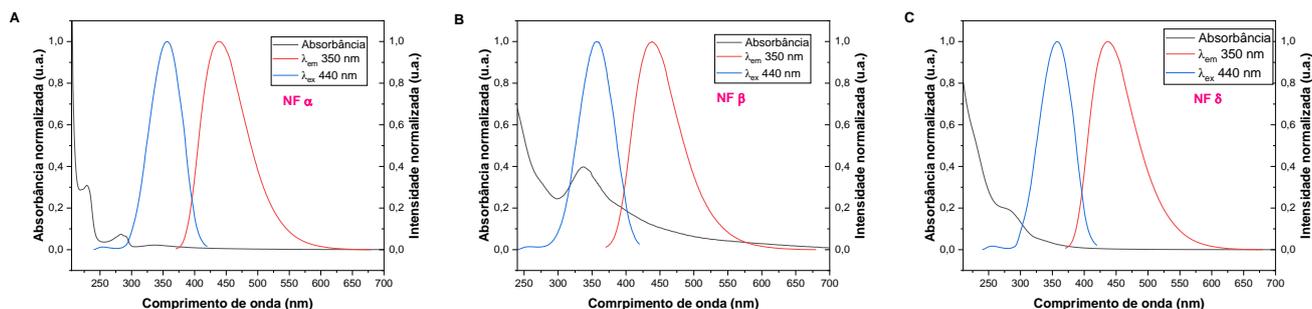
Os perfis de fotoluminescência do nanocarreador (Nc) são apresentados na **Figura 30**, em que este nanomaterial possui o máximo de emissão em 438 nm (± 2 nm), dentro da faixa do azul, quando excitada com comprimentos de onda entre 330 até 400 nm. O produto exibe um máximo de excitação em 353 nm (± 2 nm) para o comprimento de onda de 440 nm. Vercelli e colaboradores (2021) afirmam que a funcionalização de nitrogênio na superfície de C-dots, durante o processo de síntese, pode aprimorar o rendimento quântico em comparação a C-dots não funcionalizados.⁹⁶ Os autores relatam também, que pela literatura sabe-se que as bandas de absorção, de emissão e de excitação desses C-dots funcionalizados com nitrogênio mudam para comprimentos de onda maiores conforme aumenta o conteúdo de nitrogênio no nanomaterial. Assim, fica evidente a relação entre o conteúdo de nitrogênio contido no nanocarreador (**Tabela 5**) e a diferença de suas propriedades ópticas, quando comparado a arbolina e aos nanoformulados aqui produzidos.

Figura 30. Espectros de emissão e excitação do nanocarreador (Nc).



Os espectros de fotoluminescência das formulações NF- α , NF- β e NF- δ foram vistos como bandas largas distintas ao do material Nc com $E_m \pm 440$ nm e $E_x \pm 356$ nm (**Figura 31**). Tais resultados estariam de acordo com a funcionalização da superfície do nanocarreador utilizado, uma vez que, não há distinção entre os perfis de emissão e excitação entre os formulados. Contudo, os dados de fotoluminescência não revelaram alterações evidentes nos perfis de excitação e emissão (*quenching* de fluorescência) das nanoformulações em contraste com o nanocarreador utilizado. Entretanto, os resultados de espectroscopia UV-Vis mostram que há diferença significativa nas características ópticas destes preparados.

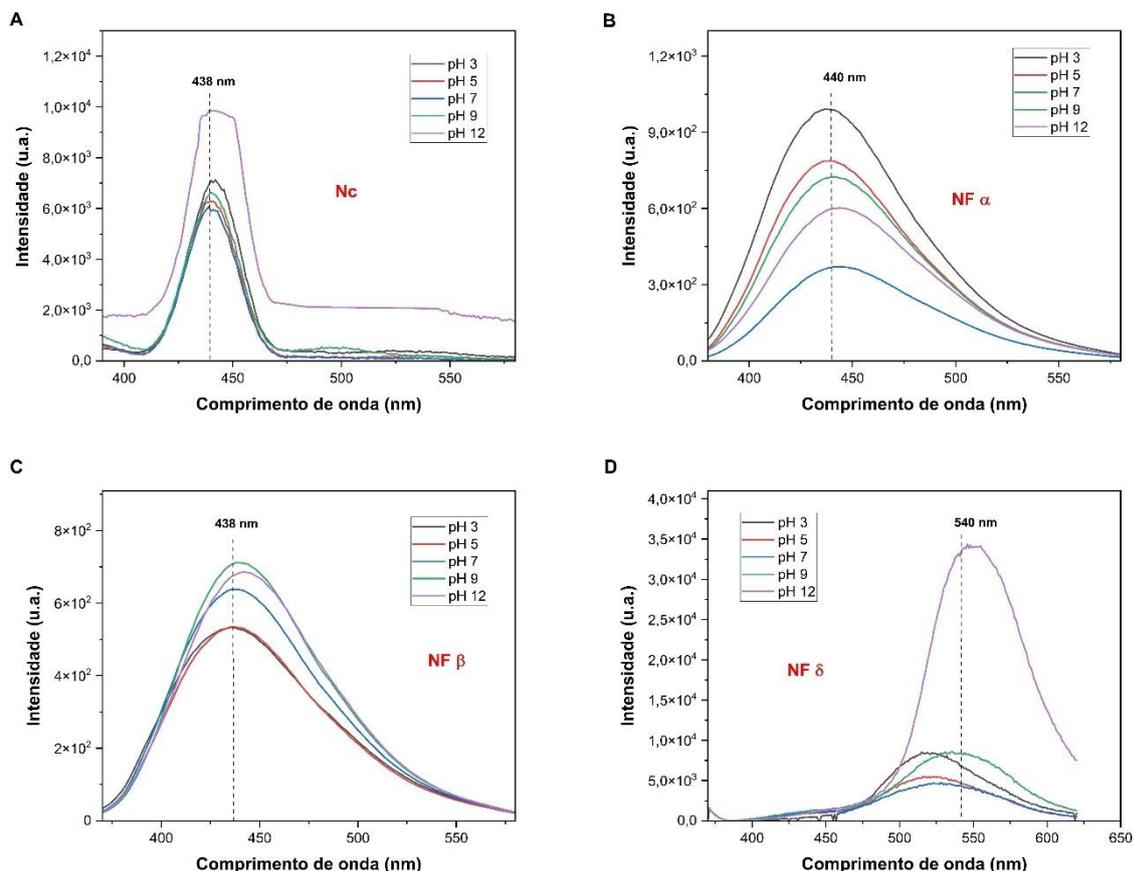
Figura 31. Espectros de absorção normalizada (linha preta), emissão (linha vermelha) e excitação (linha azul) de (A) NF- α , (B) NF- β e (C) NF- δ .



A propriedade de fotoluminescência dos Carbon Quantum Dots é reversivelmente comutável em “ligado/desligado” por meio de reações redox, que influenciará a luminescência desses nanomateriais. Em C-dots funcionalizados com nitrogênio, os átomos de N piridínicos e pirrólicos desempenham papel diferencial nas respostas ópticas e eletroquímicas.^{71,73,96} Para investigar da fluorescência e o pH da amostra, os resultados para o nanocarreador (Nc) e as formulações derivadas são apresentados na **Figura 32**. Em (A), vemos que para o Nc tanto a intensidade quanto o comprimento de onda da banda de emissão centrada em 438 nm variam na região de pH baixo e são de maior intensidade na região de pH mais alto. Tal resultado estaria de acordo com os achados por Vercelli e colaboradores (2021), que atribuem essa dependência de variação da fotoluminescência à transição $n-\pi^*$ presente nos C-dots dopados com nitrogênio.⁹⁶

Na imagem (B) da **Figura 32**, temos que para a NF- α ocorre a inversão da propriedade vista no nanomaterial Nc. As emissões variam na região de pH mais alto e são de maior intensidade na região de pH baixo, sendo centradas em 440 nm. Tal fenômeno pode ser atribuído a natureza ácida do herbicida 2,4-D, que fora funcionalizado nesta formulação. Em (C), a NF- β segue o mesmo perfil de dependência de pH verificado no nanocarreador (Nc) com banda de emissão centrada em 438 nm. Já em (D), vê-se que para a NF- δ possui um diferencial dentre as formulações, possuindo um deslocamento da banda de emissão para 540 nm e a variação de maior intensidade na região de pH mais alto. Percebe-se que a preparação do DDS com glifosato (NF- β) influencia menos a fotoluminescência frente a variação de pH, do que o observado com o preparado contendo diuron (NF- δ).

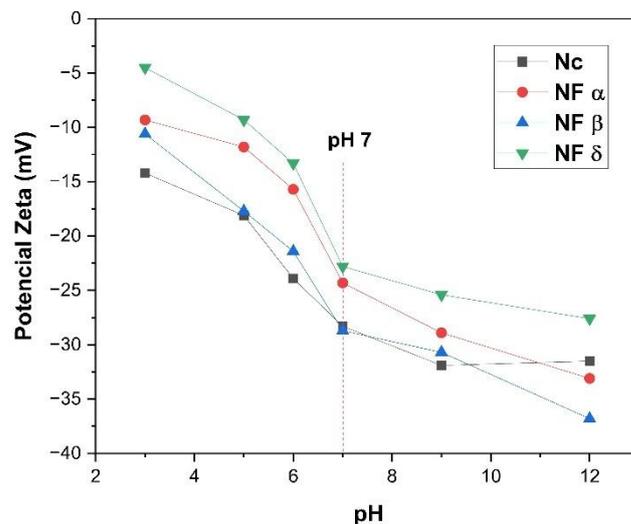
Figura 32. Avaliação da fotoluminescência de acordo com a variação de pH 3 a 12 em (A) Nc, (B) NF- α , (C) NF- β e (D) NF- δ .



Para se entender a natureza da estabilidade coloidal entre o nanocarreador e as nanoformulações aqui propostas, foram feitas medições do potencial Zeta (ζ) dessas amostras com variação de pH de 3 a 12, as quais são apresentadas na **Figura 33**. Todas as amostras encontravam seu ponto médio em torno de pH 7. Quanto mais alto o valor de pH, melhores valores de potencial Zeta são encontrados (-20 a -35 mV).⁹⁷ Verifica-se que em pH neutro, tanto o nanocarreador (Nc) quanto a NF- β (C-dots@glifosato), ambas apresentam melhor de potencial Zeta (-30 mV), as quais podemos dizer que possuem maior estabilidade desses sistemas dispersos.

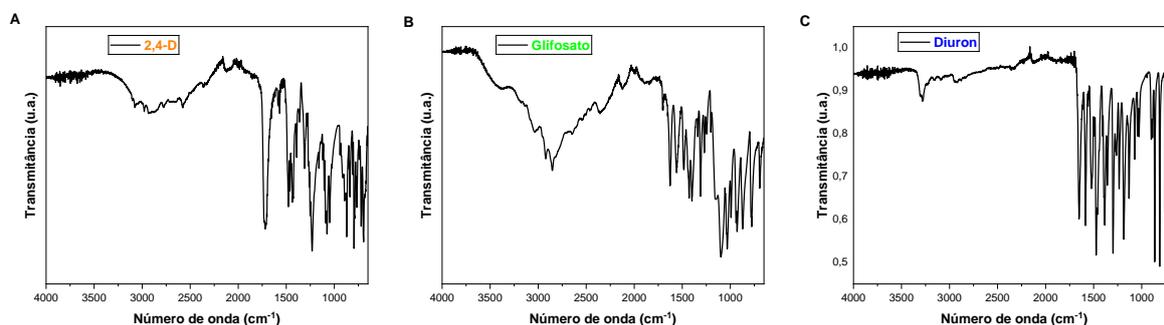
De acordo com Lunardi e colaboradores (2021), valores de medição de potencial Zeta na faixa de ± 30 mV representam pontos desejados destes materiais medidos. Que porventura estariam associados à estabilidade da solução coloidal de uma formulação contendo IAs na superfície dessas nanopartículas.⁹⁷ Assim, verifica-se que as formulações feitas com as nanopartículas do Nc possuem estabilidade incipiente e que não venham a flocular ou percam a estabilidade entre o nanocarreador e os IAs a longo prazo.

Figura 33. Medições do potencial Zeta (ζ) de Nc, NF- α , NF- β e NF- δ na variação de pH 3 a 12.



A fim de identificar os principais grupos funcionais presentes nas superfícies dos herbicidas e nanomateriais estudados, tais grupos químicos são determinados através da técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Na **Figura 34**, são apresentados os espectros de infravermelho dos herbicidas comerciais 2,4-D, glifosato e diuron. Observa-se que os pesticidas estudados possuem regiões de *fingerprint* bem características em bandas de absorção de até 1800 cm^{-1} . A **Figura 35** apresenta os espectros de infravermelho dos nanomateriais Nc, NF- α , NF- β e NF- δ .

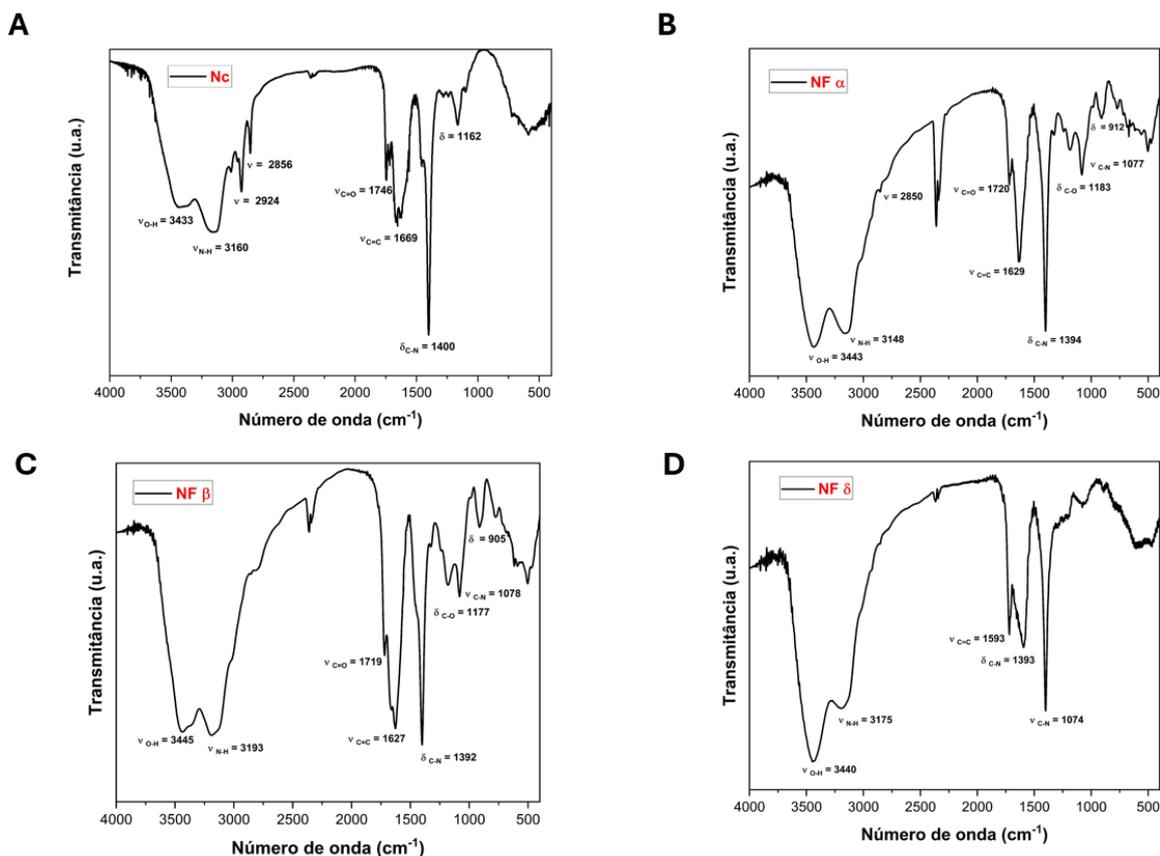
Figura 34. Espectros de infravermelho dos herbicidas comerciais (A) 2,4-D, (B) glifosato e (C) diuron.



No **espectro A**, da **Figura 35**, observam-se bandas características nas seguintes regiões: 3443 cm^{-1} , associada ao estiramento das ligações O-H, e 3160 cm^{-1} , correspondente ao estiramento das ligações N-H para o nanocarreador (Nc). As bandas em 2924 cm^{-1} e 2856 cm^{-1} sugerem a presença de estiramentos das ligações C-H, de grupo metileno (CH_2). Além disso, a banda em 1746 cm^{-1} indica o estiramento das ligações C=O, de grupos carbonila. As bandas em 1669 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento das ligações C=C e à

deformação angular das ligações C-N, respectivamente. A banda em 1162 cm^{-1} sugere a presença de deformações angulares das ligações C-O, que podem ser indicativas de éteres ou ésteres. Estas atribuições indicam a presença de grupos funcionais como hidroxilas, amins, carbonilas e duplas ligações (C=C) de estruturas aromáticas na superfície do nanocarreador.^{69, 70, 74, 78}

Figura 35. Espectros de infravermelho das amostras (A) Nc, (B) NF- α , (C) NF- β e (D) NF- δ .



No **espectro B**, a NF- α tem como característica as seguintes bandas de absorção: 3443 cm^{-1} (estiramento das ligações O-H), 3148 cm^{-1} (estiramento das ligações N-H), 1720 cm^{-1} (estiramento de C=O), 1629 cm^{-1} (estiramento C=C), 1394 cm^{-1} (dobramento C-N), 1183 cm^{-1} (dobramento C-O), 1077 cm^{-1} (estiramento das ligações C-N) e 912 cm^{-1} (dobramento não definido). Essas bandas indicam a presença de grupos funcionais típicos do Nc, além de novas interações na região de *fingerpint* do espectro, confirmando a interação entre o Nc e o herbicida 2,4-D.^{69, 70, 74, 78}

No **espectro C**, a NF- β possui as seguintes bandas de absorção: 3445 cm^{-1} (estiramento das ligações O-H), 3193 cm^{-1} (estiramento das ligações N-H), 1719 cm^{-1} (estiramento de C=O), 1627 cm^{-1} (estiramento C=C), 1392 cm^{-1} (dobramento C-N), 1177 cm^{-1}

(dobramento C-O), 1078 cm^{-1} (estiramento das ligações C-N) e 905 cm^{-1} (dobramento não definido). Essas bandas indicam a presença de grupos funcionais característicos do Nc, além de comprovar novas interações na região de *fingerprint* do espectro, devido a presença do herbicida glifosato.^{69, 70, 74, 78}

Por fim, no **espectro D**, a NF- δ possui as seguintes bandas de absorção: 3440 cm^{-1} (estiramento das ligações O-H), 3175 cm^{-1} (estiramento das ligações N-H), 1593 cm^{-1} (estiramento C=C), 1393 cm^{-1} (dobramento C-N) e 1074 cm^{-1} (estiramento das ligações C-N). Essas bandas indicam a presença de grupos funcionais característicos do Nc, além de comprovar interações na região de *fingerprint* do espectro, devido a supressão de sinais característicos do herbicida diuron.^{69, 74, 78} Com isso, ao conhecer os grupos funcionais presentes nas superfícies do nanocarreador e nas nanoformulações, a etapa seguinte será aferir se esses nanomateriais possuem atividade biológica significativa para serem encaminhados aos testes de fitotoxicidade.

4. 4 Nanopesticidas testados em bioensaios

Na busca de novas alternativas aos herbicidas tradicionais aplicados continuamente na agricultura moderna, as nanoformulações preparadas devem ser investigadas quanto à sua aplicabilidade biológica. Os bioensaios são definidos como a avaliação da potência de um composto por meio de sua resposta induzida pela aplicação ao sujeito.⁹⁰ Esses bioensaios são necessários em cada etapa dos processos de desenvolvimento de nanopesticidas. Assim, o primeiro bioensaio a ser avaliado será o de coleóptilo estiolado de trigo.

Os resultados dos bioensaios de coleóptilo estiolado de trigo evidenciaram o efeito inibitório dos agroquímicos utilizados na preparação das nanoformulações herbicidas (**Figura 22**). Como apresentado na **Figura 36** e na **Tabela 6**, dentre os produtos das sínteses de C-dots, o produto ST 2 (o novo nanocarreador – Nc) mostra a maior atividade biológica inibitória (diferença estatisticamente significativa), possuindo o valor mais baixo de IC_{50} ($105,2\text{ mg.L}^{-1}$) do que o produto ST 1. Evidenciando assim, que a escolha pelo produto da síntese teste 2 (ST 2) como o novo nanocarreador foi a melhor opção para a construção dos DDS com os herbicidas comerciais estudados. Dentre as nanoformulações, as três mostraram perfis fitotóxicos (diferenças estatisticamente significativas). Entretanto, a NF- β possui o valor mais baixo de IC_{50} ($57,67\text{ mg.L}^{-1}$). As preparações NF- α e NF- δ possuem valores de IC_{50} de 81,84 e 92,89 mg.L^{-1} , respectivamente.

Figura 36. Porcentagem de atividade dos nanomateriais ST 1 e ST 2, e das nanoformulações NF- α , NF- β e NF- δ nas doses de 100, 30, 10, 3 e 1 mg.L⁻¹ no alongamento do coleóptilo estiolado de trigo. Os valores estão representados pela média \pm desvio padrão. As letras indicam a significância estatística com base em um nível de 5% de probabilidade (teste t de Welch). α : a= p <0,01; b= $0,01$ < p <0,05.

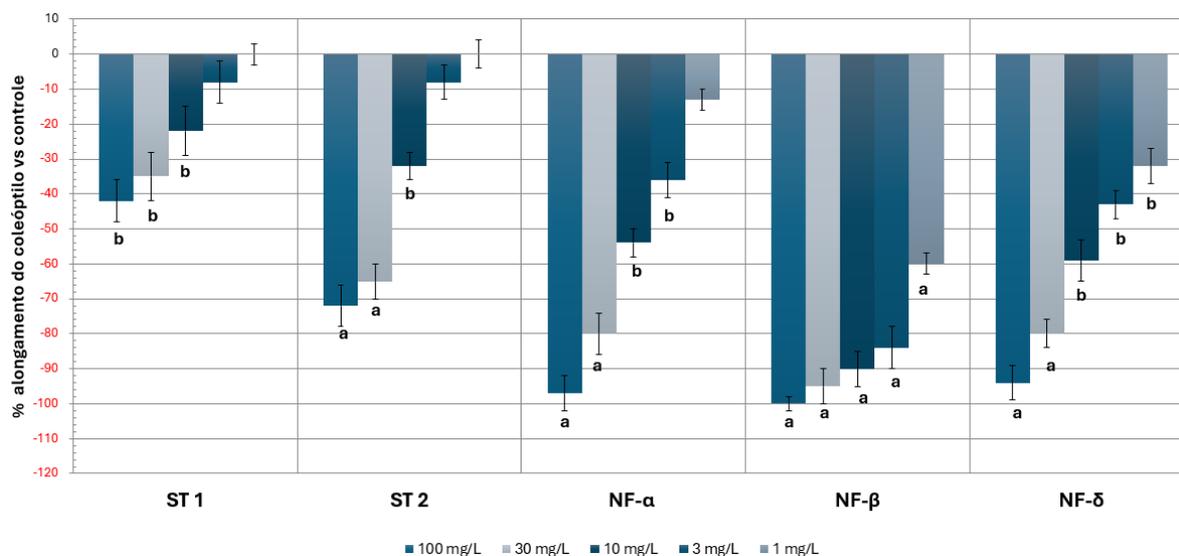


Tabela 6. Valores obtidos de IC₅₀ (mg.L⁻¹) dos nanomateriais ST 1 e ST 2, e das nanoformulações NF- α , NF- β e NF- δ no bioensaio de coleóptilo estiolado de trigo.

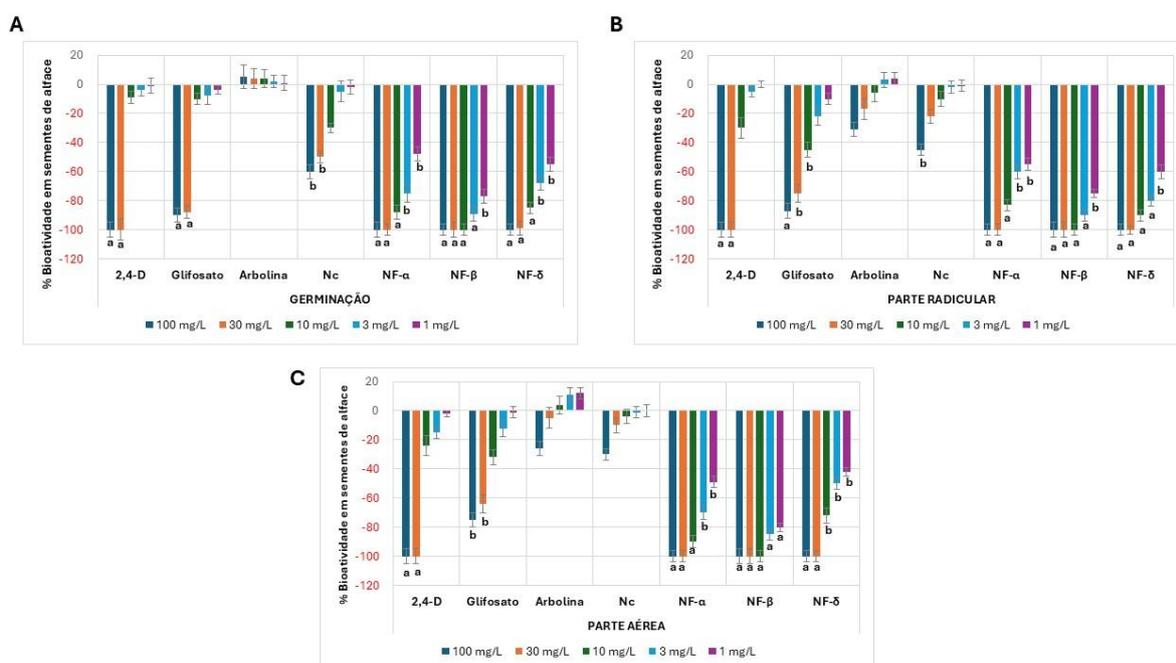
Amostra	IC ₅₀ (mg.L ⁻¹)	log IC ₅₀	R ²
ST 1	105,9	0,3064	0,9924
ST 2	105,2	0,3058	0,9810
NF- α	81,84	0,2817	0,9716
NF- β	57,67	0,2459	0,9964
NF- δ	92,89	0,2939	0,9849

Os resultados das nanoformulações produzidas indicam a potencialização da atividade herbicida, o que os tornam atrativos como defensivos agrícolas no controle de plantas daninhas. Quando se compara os resultados obtidos do tratamento do herbicida 2,4-D e da NF- α , percebe-se mais bioatividade de inibição no alongamento do coleóptilo em todas as doses testadas do nanoformulado, mesmo o herbicida possuindo IC₅₀ menor. Já a NF- δ , possui atividade inibitória decrescente da maior dose até a menor, obtendo valor de IC₅₀ menor que o do herbicida diuron. O bioensaio de coleóptilo é um teste preliminar, que mede o efeito de determinado composto no alongamento celular, ou seja, um bioensaio inicial para avaliar se este produto pode ter ou não atividade herbicida em organismos multicelulares, no caso, das plantas. ^{79, 90, 98}

Como observado nos resultados obtidos entre essas preparações e os herbicidas comerciais puros (**Figura 22, Tabela 4**), percebe-se que as nanoformulações produzidas possuem perfis inibitórios mais proeminentes do que os herbicidas comerciais, havendo destaque claro para a preparação do NF- β , ademais, estas três preparações apresentaram resultados de bioatividade suficientes para seguir para as etapas posteriores de determinação de atividade herbicida.

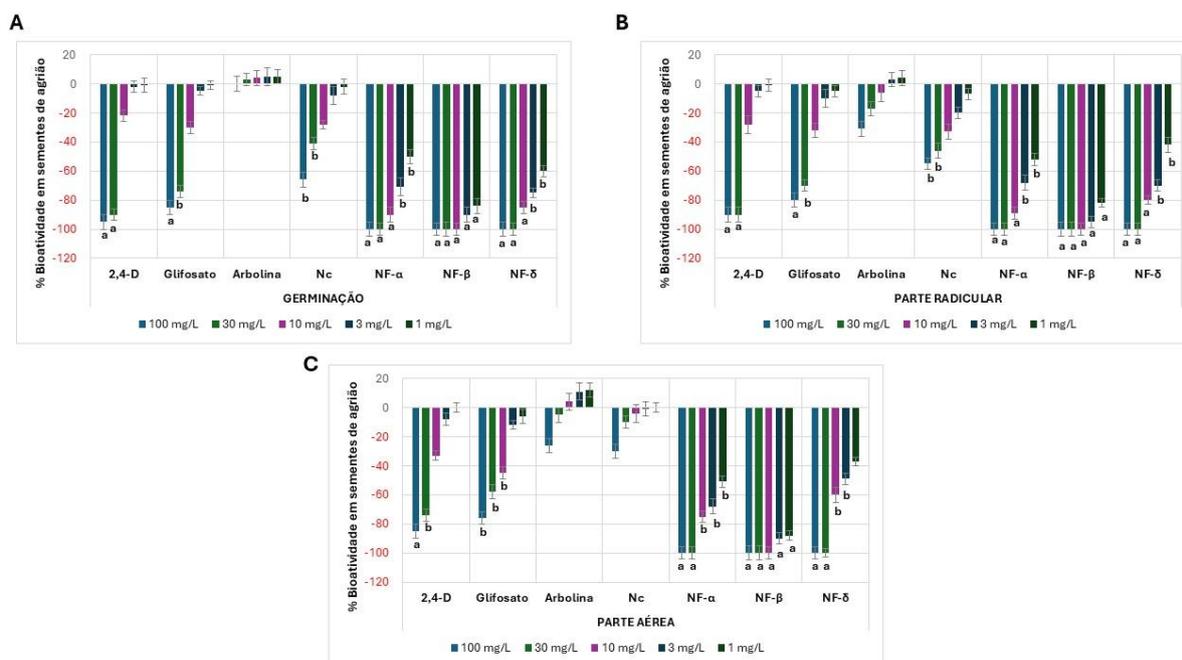
Possuindo os resultados dos bioensaios de coleótilo estiolado de trigo, faz-se uma seleção das amostras candidatas com potencial fitotóxico para os próximos ensaios com sementes espécies alvo padrão (STS). Na **Figura 37**, são apresentados os resultados obtidos dos tratamentos testados em sementes de alface (*Lactuca sativa* L.). Dentre os herbicidas, 2,4-D apresentou melhor caráter fitotóxico tanto na germinação quanto no desenvolvimento das plântulas ($p < 0,01$) nas duas maiores doses. O nanocarreador (Nc) mostra-se mais eficiente quando comparado a arbolina na germinação das sementes e no seu crescimento. Já a nanoformulação com glifosato (NF- β) apresentou caráter fitotóxico mais proeminente dentre todos os tratamentos testados, com inibição $>70\%$ ($p < 0,01$). Esta preparação mostra-se mais ativa na inibição do desenvolvimento da parte aérea das plântulas em todas as doses aplicadas.

Figura 37. Porcentagem de atividade dos herbicidas comerciais (2,4-D e glifosato), arbolina[®] e das nanoformulações NF- α , NF- β e NF- δ na germinação e desenvolvimento de sementes de alface (*Lactuca sativa* L.) nas doses de 100, 30, 10, 3 e 1 mg.L⁻¹. Os valores são representados pela média \pm desvio padrão. As letras indicam a significância estatística com base em um nível de 5% de probabilidade (teste t de Welch). α : $a = p < 0,01$; $b = 0,01 < p < 0,05$.



Na **Figura 38**, são apresentados os resultados obtidos dos tratamentos testados em sementes de agrião (*Lepidium sativum* L.). O herbicida glifosato mostra-se menos eficaz que 2,4-D. A arbolina também não apresenta efeitos fitotóxicos aparentes. O Nc apresenta resultados melhores na germinação (~50%) e na parte radicular (~40%). As nanoformulações (NF- α , NF- β e NF- δ) se mostram bioativas, porém a nanoformulação com glifosato (NF- β) possui perfil fitotóxico >80% ($p < 0,01$) nos parâmetros avaliados (estatisticamente significativo) de germinação, parte radicular e parte aérea em todas as doses aplicadas.

Figura 38. Porcentagem de atividade dos herbicidas comerciais (2,4-D e glifosato), arbolina® e das nanoformulações NF- α , NF- β e NF- δ na germinação e desenvolvimento de sementes de agrião (*Lepidium sativum* L.) nas doses de 100, 30, 10, 3 e 1 mg.L⁻¹. Os valores são representados pela média \pm desvio padrão. As letras indicam a significância estatística com base em um nível de 5% de probabilidade (teste t de Welch). α : $a = p < 0,01$; $b = 0,01 < p < 0,05$.



Na **Figura 39**, são apresentados os resultados obtidos dos tratamentos testados em sementes de cebola (*Allium cepa* L.). O herbicida glifosato mostra-se mais eficaz que 2,4-D nas três doses iniciais $\geq 50\%$ (estatisticamente significativo) nos três parâmetros medidos. A arbolina e o Nc não apresentam nenhuma bioatividade aparente. Entretanto, as nanoformulações (NF- α , NF- β e NF- δ) se mostram bioativas, sendo que a NF- β possui caráter fitotóxico >80% ($p < 0,01$) sob a germinação (**Figura 39-A**) e o crescimento das partes radicular (**Figura 39-B**) e aérea (**Figura 39-C**) desse representante das plantas monocotiledôneas. Esse resultado indica que essa preparação possui grande potencial no controle do crescimento e desenvolvimento de plantas indesejadas pertencentes ao grupo das monocotiledôneas, como *Eleusine indica*, *Digitaria insularis*, entre outras.

Figura 39. Porcentagem de atividade dos herbicidas comerciais (2,4-D e glifosato), arbolina® e das nanoformulações NF- α , NF- β e NF- δ na germinação e desenvolvimento de sementes de cebola (*Allium cepa* L.) nas doses de 100, 30, 10, 3 e 1 mg.L⁻¹. Os valores são representados pela média \pm desvio padrão. As letras indicam a significância estatística com base em um nível de 5% de probabilidade (teste t de Welch). α : $a=p<0,01$; $b=0,01<p<0,05$.

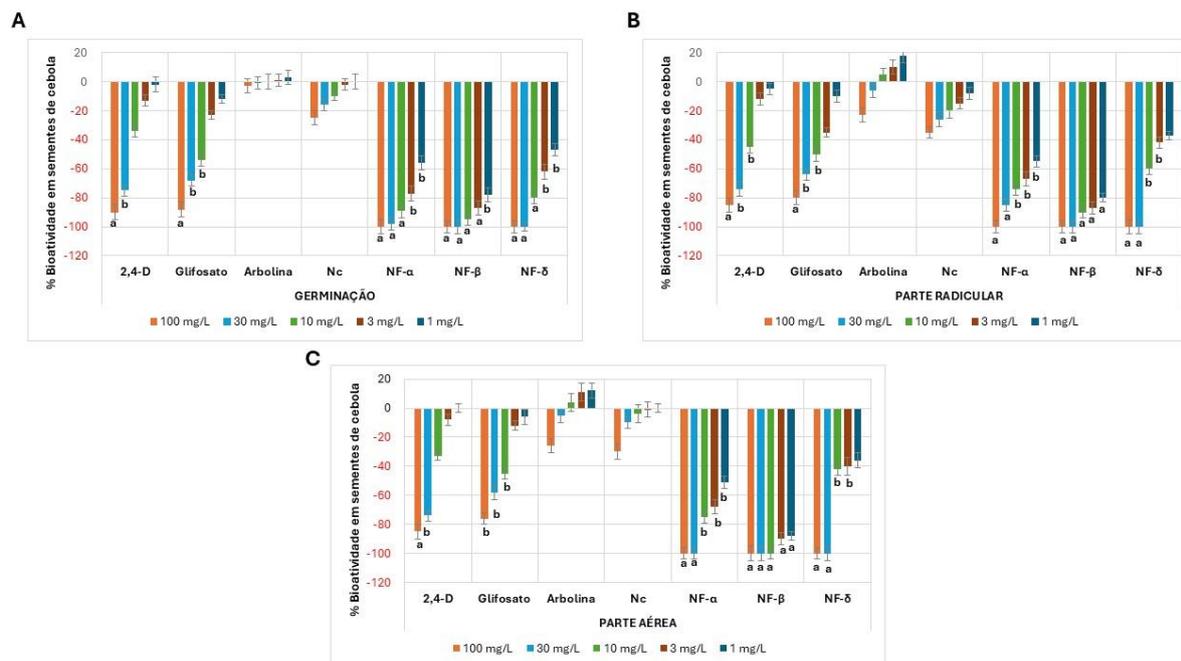
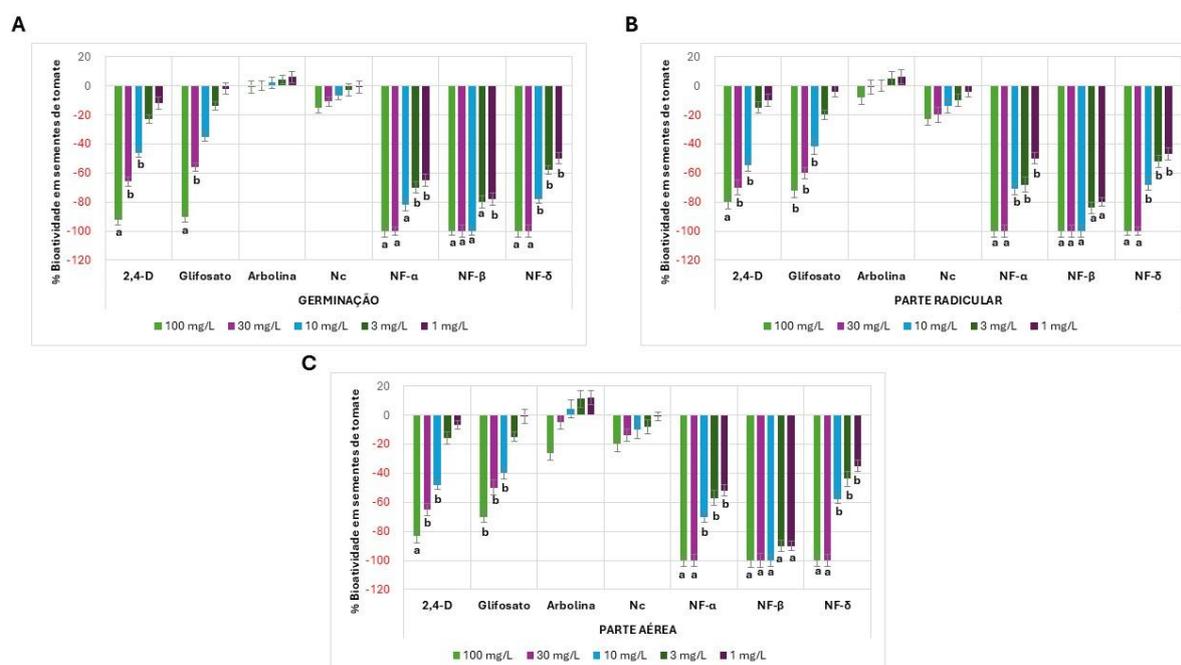


Figura 40. Porcentagem de atividade dos herbicidas comerciais (2,4-D e glifosato), arbolina® e das nanoformulações NF- α , NF- β e NF- δ na germinação e desenvolvimento de sementes de tomate (*Solanum lycopersicum* L.) nas doses de 100, 30, 10, 3 e 1 mg.L⁻¹. Os valores são representados pela média \pm desvio padrão. As letras indicam a significância estatística com base em um nível de 5% de probabilidade (teste t de Welch). α : $a=p<0,01$; $b=0,01<p<0,05$.



Por fim, na **Figura 40**, são apresentados os resultados obtidos dos tratamentos testados em sementes de tomate (*Solanum lycopersicum* L.). O herbicida 2,4-D apresenta maior caráter fitotóxico tanto na germinação (**Figura 40-A**) quanto no desenvolvimento das plântulas ($p < 0,01$). A arbolina e o Nc não apresentam nenhuma bioatividade aparente. Entretanto, as nanoformulações se mostram bioativas, sendo que a NF- β possui caráter fitotóxico $>80\%$ ($p < 0,01$) nos parâmetros avaliados como a germinação, parte radicular e parte aérea em todas as doses aplicadas. Estes resultados evidenciam a bioatividade consistente vista nos bioensaios de coleótilo estiolado de trigo quando se testam as nanoformulações produzidas com Nc. E quando se compara aos resultados dos formulados de arbolina (**Figura 25**), fica notável a diferença de efetividade dos preparados contendo o nanocarreador (Nc) e os herbicidas comerciais.

Os resultados dos bioensaios de sementes de espécies-alvo padrão (STS) demonstram a capacidade potencializadora de herbicidas da presente invenção e seu potencial de bioatividade superior ao dos herbicidas comerciais utilizados. Dessa maneira, para atestar sua efetividade como herbicidas de fato, as nanoformulações produzidas devem ser avaliadas em testes de fitotoxicidade em plantas daninhas de grande interesse na agroindústria. Com base no desenho experimental, as preparações NF- α e NF- β foram inicialmente selecionadas para os bioensaios de fitotoxicidade em plantas daninhas buva e capim-pé-de-galinha.

As avaliações de fitotoxicidade das amostras (2,4-D, glifosato, Nc, NF- α e NF- β) foram realizadas por meio do controle de buva (*Conyza bonariensis* L.) aos 3, 10, e 14 dias após a aplicação dos tratamentos (DAT), com base nos dias após a aplicação inicial dos tratamentos (**Figura 41**). Observa-se um efeito danoso progressivo na buva ao longo dos dias após a aplicação das nanoformulações, tendo maior destaque o tratamento com a NF- β aos 14 dias de ensaio.

O controle percentual da planta daninha buva em fase adulta reprodutiva (**Figura 42**), mostra que nas doses aplicadas, ambos os herbicidas, 2,4-D e glifosato, apresentam fitotoxicidade $<40\%$ com 14 DAT. As nanopartículas de carbono, arbolina e nanocarreador (Nc), não apresentam fitotoxicidade nas plantas adultas na dose 100 mg.L^{-1} .

Figura 41. Avaliação do bioensaio de fitotoxicidade de buva (*Conyza bonariensis* L.) após a aplicação do tratamento (DAT) da testemunha (T), dos herbicidas comerciais (2,4-D e glifosato), do nanocarreador (Nc) e das nanoformulações (NF- α e NF- β) na concentração de 100 mg.L⁻¹ em 3 dias (A), 10 dias (B) e 14 dias (C).

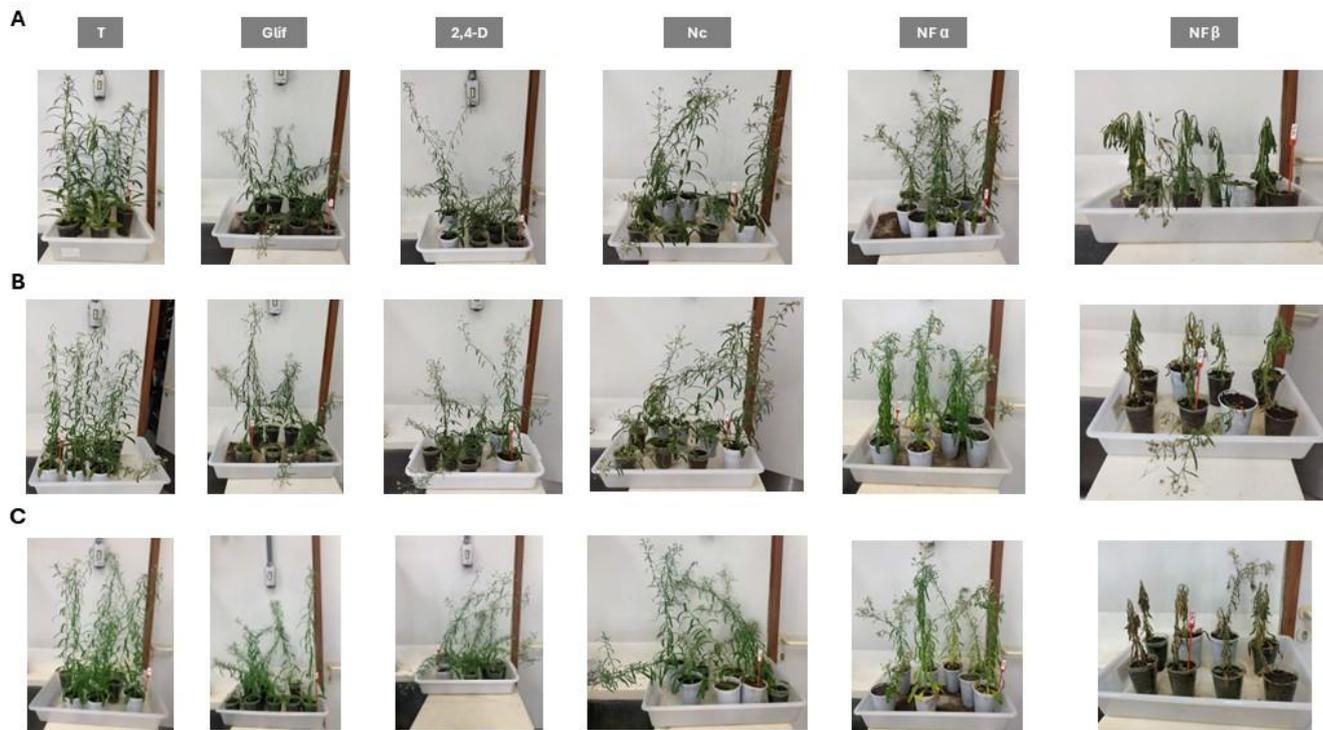
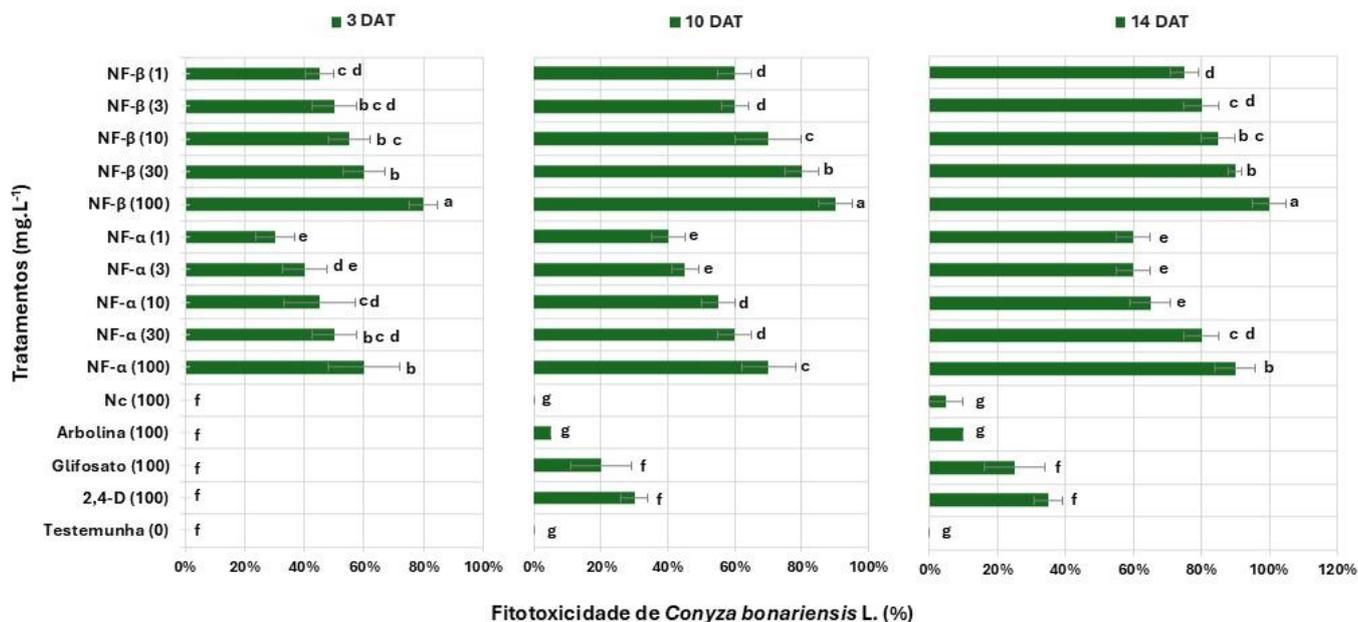


Figura 42. Os efeitos dos herbicidas comerciais (2,4-D e glifosato), dos nanomateriais (arbolina e Nc) e das nanoformulações (NF- α e NF- β) na fitotoxicidade das plantas daninhas de buva (*Conyza bonariensis* L.) avaliados em 3, 10 e 14 dias após a aplicação do tratamento (DAT), a diferentes concentrações (1, 3, 10, 30, 100 mg.L⁻¹, respectivamente).



Os valores de fitotoxicidade no mesmo dia de avaliação (DAT) seguidos pela mesma letra minúscula não são significativamente diferentes de acordo com o teste de Tukey HSD com $p \leq 0,05$.

Por outro lado, as preparações NF- α e NF- β , apresentam caráter fitotóxico nas plantas daninhas testadas. Sendo que dentre as doses aplicadas da NF- α , obtém-se efetividade entre 60-80% até a última avaliação (14 DAT). Observa-se que, na dose de 100 mg.L⁻¹, há sinais de clorose e morte das plantas daninhas testadas (**Figuras 41 e 42**). Quando comparada a dose recomendada do herbicida comercial 2,4-D (806-1612 g i.a. ha⁻¹) com a dose equivalente no bioensaio (10 mg.L⁻¹), percebe-se que a NF- α entrega um resultado >60% de fitotoxicidade após 14 dias (estatisticamente significativo), diferentemente dos pesticidas convencionais que na concentração máxima de 100 mg.L⁻¹ apresentam uma fitotoxicidade <40%.

Vale destacar que a NF- β reproduz o padrão de bioatividade apresentado nos bioensaios de coleóptilo estiolado de trigo e com sementes STS. Na dose de 100 mg.L⁻¹, observa-se uma efetividade de 100% de fitotoxicidade frente às plantas daninhas resistentes testadas (**Figuras 41 e 42**). O fornecedor do herbicida comercial glifosato recomenda aplicação nas concentrações de 0,5 a 1,5 Kg.ha⁻¹ em 200 L de calda, porém quando compara-se com a dose equivalente no bioensaio (10 mg.L⁻¹), percebe-se que a NF- β entrega uma ação >80% de fitotoxicidade, enquanto o glifosato entrega uma ação <40% em sua concentração máxima de 100 mg.L⁻¹ com 14 DAT. Demonstrando que a NF- β é mais eficiente e efetiva no controle da planta daninha buva em relação aos herbicidas (2,4-D e glifosato) e as nanopartículas de carbono (arbolina e Nc).

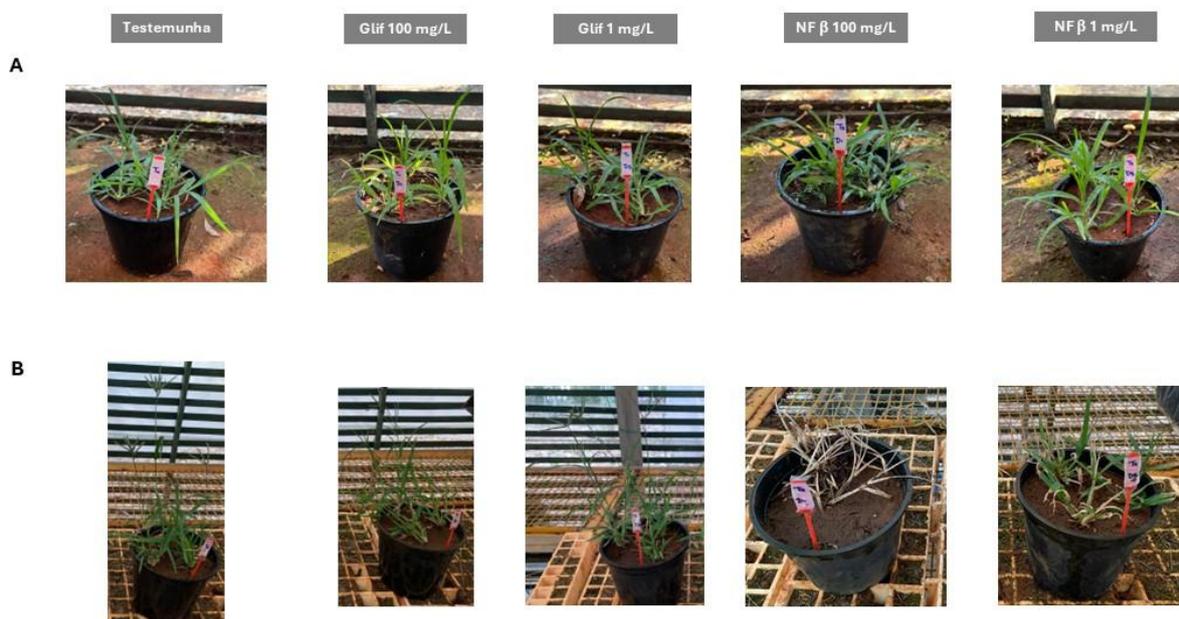
Silva e colaboradores (2023) avaliaram a combinação de herbicidas no controle de buva na cultura da soja e verificaram que o manejo de *Conyza spp* posicionando herbicidas simultaneamente se mostrou mais eficiente quando realizado sequencialmente com diquat (400 g i.a. ha⁻¹) e/ou saflufenacil (Heat[®]) + glifosato (50 + 1500 g i.a. ha⁻¹) e flumioxazin + imazetapir (60 + 127 g i.a. ha⁻¹) em pré-emergência após 28 dias de aplicação.⁹⁹ Os herbicidas pré-emergentes diminuíram a emergência de buva resultando em 0,25 plantas m⁻² e, independentemente do tratamento, os pesquisadores não detectaram fitotoxicidade significativa na cultura da soja. Em contraste com os estudos realizados por esses autores, no presente trabalho verificamos que a produção de nanoformulações a partir de nanopartículas de carbono (C-dots) e dos IAs de herbicidas comerciais foram suficientes para um manejo mais sustentável, com aplicação única para o controle dessas plantas daninhas.

Dispondo desses resultados de fitotoxicidade na planta daninha buva, é inequívoco o poder da construção das nanoformulações produzidas no controle dessas vegetações indesejadas nos cultivos agrícolas. As preparações NF- α e NF- β conseguiram o feito de mitigar o desenvolvimento, e até levar a morte, das plantas daninhas de buva em fase adulta a 14 DAT, sendo este o estágio de desenvolvimento de maior resistência aos herbicidas comerciais

amplamente divulgados na literatura.^{32, 34, 100} Após essa demonstração do caráter pesticida, selecionou-se a preparação NF- β para ser avaliada em bioensaio de fitotoxicidade de plantas daninhas monocotiledôneas de grande destaque nos últimos tempos, como o capim-pé-de-galinha (*Eleusine indica* L.).

As avaliações de fitotoxicidade das amostras (glifosato e NF- β) para o controle de capim-pé-de-galinha foram realizadas aos 7 e 14 dias (primeira aplicação dos tratamentos), e 21 e 28 dias (segunda aplicação dos tratamentos) (**Figura 43**). Observa-se um efeito danoso no capim-pé-de-galinha aos 28 dias de ensaio, após a segunda aplicação do formulado NF- β , em contraste as aplicações do herbicida comercial glifosato nas doses de 1 e 100 mg.L⁻¹. O controle percentual da planta daninha buva em fase adulta reprodutiva (**Figura 44**), mostra que na dose máxima aplicada (100 mg.L⁻¹), o herbicida glifosato apresenta fitotoxicidade <40% com 28 DAT.

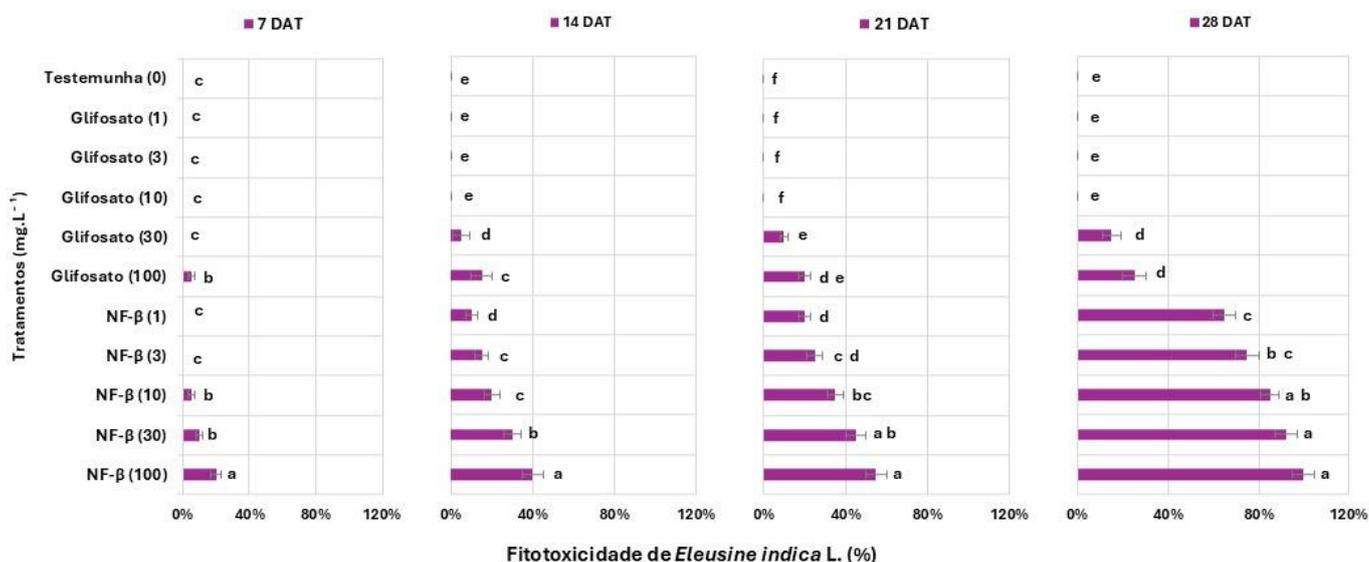
Figura 43. Avaliação do bioensaio de fitotoxicidade de capim-pé-de-galinha (*Eleusine indica* L.) após a aplicação do tratamento (DAT) da testemunha (T), do herbicida comercial glifosato e da preparação NF- β nas doses 1 e 100 mg.L⁻¹ em 7 (A) e 28 dias (B).



Por outro lado, a preparação NF- β apresenta caráter fitotóxico nas plantas daninhas testadas em todas as doses aplicadas (estatisticamente significativas). Sendo que dentre as doses aplicadas da NF- β , obtém-se efetividade de até ~50% até a última avaliação (28 DAT). Percebe-se que nas doses de 10 a 100 mg.L⁻¹ verifica-se a morte das plantas daninhas testadas (**Figuras 43 e 44**). Cabe destacar que a NF- β repete seu padrão de fitotoxicidade em plantas

daninhas eudicotiledôneas (buva). Percebe-se que nas três maiores doses verificam-se efetividade de 100% de fitotoxicidade frente às plantas daninhas resistentes testadas.

Figura 44. Os efeitos do herbicida comercial glifosato e da preparação NF- β na fitotoxicidade das plantas daninhas de capim-pé-de-galinha (*Eleusine indica* L.) avaliados em 7, 14, 21 e 28 dias após a aplicação do tratamento (DAT), a diferentes concentrações (1, 3, 10, 30, 100 mg.L⁻¹, respectivamente).



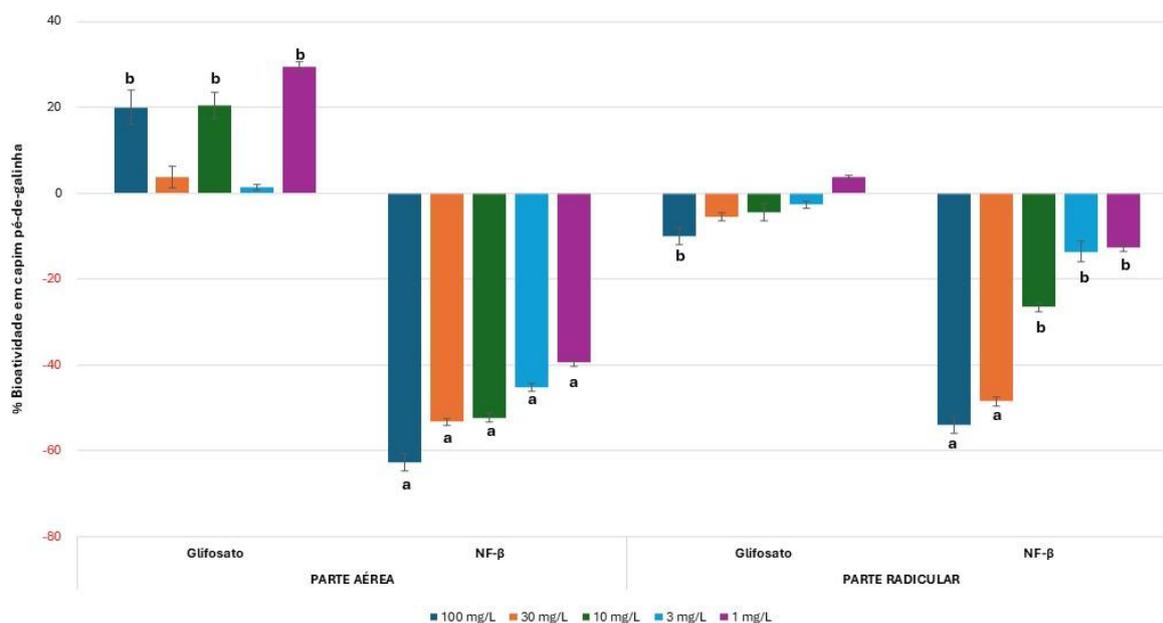
Os valores de fitotoxicidade no mesmo dia de avaliação (DAT) seguidos pela mesma letra minúscula não são significativamente diferentes de acordo com o teste de Tukey HSD com $p \leq 0,05$.

O fornecedor do herbicida comercial glifosato recomenda aplicação nas concentrações de 0,5 a 1,5 Kg.ha⁻¹ em 200 L de calda, porém quando compara-se com a dose equivalente no bioensaio (10 mg.L⁻¹), percebe-se que a NF- β entrega uma ação de 100% de fitotoxicidade, enquanto o glifosato entrega uma ação <40% em sua concentração máxima de 100 mg.L⁻¹ com 28 DAT, com duas aplicações. Esses resultados demonstram que a NF- β é mais eficiente e efetiva no controle da planta daninha capim-pé-de-galinha em fase adulta em relação ao herbicida glifosato.

Spricigo e colaboradores (2024) evidenciaram que para o controle eficaz de *E. indica*, seria necessária a aplicação sequencial com dessecantes apenas para o herbicida diclosulam (35 g i.a. ha⁻¹). Os herbicidas aplicados em pré-emergência - s-metalochlor (600 g i.a. ha⁻¹), piroxasulfona (200 g i.a. ha⁻¹) + flumioxazina (200 g i.a. ha⁻¹), diuron (2000 g i.a. ha⁻¹), trifluralina (600 g i.a. ha⁻¹) - apresentaram elevada eficácia no controle de capim-pé-de-galinha de forma isolada (>90%), estes aplicados dois dias após a semeadura da planta daninha.¹⁰¹ Diferentemente dos resultados apresentados por esses autores, no presente trabalho verificamos o manejo eficiente do capim-pé-de-galinha na fase adulta (> 5 perfilhos) ao utilizar a

nanoformulação contendo glifosato (NF- β), mostrando o poder de alcance da solução nanotecnológica aqui desenvolvida.

Figura 45. Porcentagem de atividade do herbicida comercial glifosato e da preparação NF- β no desenvolvimento de capim-pé-de-galinha (*Eleusine indica* L.) nas doses de 100, 30, 10, 3 e 1 mg.L⁻¹. Os valores são representados pela média \pm desvio padrão da bioatividade desses tratamentos nas medições de crescimento das plantas daninhas.



Os valores de bioatividade na mesma parte da planta seguidos pela mesma letra minúscula não são significativamente diferentes de acordo com o teste de Tukey HSD com $p \leq 0,05$.

A fim de verificar se há uma mudança considerável no crescimento e desenvolvimento do capim-pé-de-galinha após 28 dias da aplicação dos tratamentos, essas plantas daninhas foram limpas e secas, em seguida, seus valores de comprimento de parte aérea e radicular, e biomassa seca foram adquiridos e avaliados (**Figura 45** e **Tabela 7**). Os resultados obtidos para a bioatividade nas plantas daninhas estudadas em relação aos tratamentos aplicados, avaliados aos 28 DAT, são apresentados na **Figura 45**. Na parte aérea dessas plantas, há uma progressiva atividade inibitória ($\geq 40\%$) da dose mais baixa até a mais alta (de 1 a 100 mg.L⁻¹) para a NF- β (estatisticamente significativo). Já na parte radicular, a formulação contendo glifosato é o único tratamento capaz de atingir uma inibição do crescimento radicular de até $\sim 50\%$ nas doses de 30 e 100 mg.L⁻¹. Ambos os resultados evidenciam que a nanoformulação consegue ter mais êxito no objetivo de controlar o desenvolvimento da planta daninha quando comparada ao herbicida comercial glifosato nas mesmas dosagens.

Os resultados obtidos para a redução da biomassa seca de *E. indica* em relação a testemunha, glifosato e NF- β , avaliados aos 28 DAT, são apresentados na **Tabela 7**. Embora

não tenha sido observada uma diferença estatisticamente significativa entre os tratamentos aplicados na medição da biomassa seca da parte aérea dessas plantas. Porém, houve respostas significativas nas biomassas da parte radicular e total dessas plantas, principalmente para o tratamento com a NF- β . Esses resultados indicam que, a formulação contendo glifosato, em todas as doses aplicadas, estima-se as melhores porcentagens de bioatividade nas plantas daninhas de forma geral.

Tabela 7. Efeitos dos tratamentos glifosato e NF- β em diferentes concentrações (1, 3, 10, 30, 100 mg.L⁻¹, respectivamente) na quantidade de biomassa seca (gramas) e a porcentagem da sua bioatividade inerente nas plantas daninhas de capim-pé-de-galinha (*Eleusine indica* L.) avaliados a 28 DAT.

Tratamento	Concentração (mg L ⁻¹)	Peso seco parte aérea (g)	Peso seco parte radicular (g)	Peso seco total (g)	Bioatividade	Estímulo
Testemunha	0	1,47 ± 0,41 ^a	2,84 ± 0,14 ^f	4,31 ± 0,27 ^{cd}	-	-
	1	2,19 ± 0,34 ^a	2,60 ± 0,04 ^f	4,80 ± 0,30 ^d	11%	Positivo
Glifosato	3	2,42 ± 0,82 ^a	2,29 ± 0,01 ^{ef}	4,72 ± 0,81 ^{cd}	10%	Positivo
	10	2,53 ± 0,65 ^a	1,81 ± 0,02 ^{cde}	4,34 ± 0,63 ^{cd}	1%	Positivo
	30	1,75 ± 0,13 ^a	1,92 ± 0,01 ^{de}	3,67 ± 0,12 ^{bcd}	15%	Negativo
	100	1,75 ± 0,13 ^a	0,97 ± 0,03 ^{ab}	2,72 ± 0,07 ^{abc}	37%	Negativo
	1	1,29 ± 0,07 ^a	1,84 ± 0,03 ^{de}	3,13 ± 0,10 ^{abcd}	27%	Negativo
NF- β	3	1,37 ± 0,09 ^a	1,52 ± 0,01 ^{bcd}	2,90 ± 0,11 ^{abcd}	33%	Negativo
	10	1,11 ± 0,12 ^a	1,74 ± 0,25 ^{cde}	2,86 ± 0,13 ^{abcd}	34%	Negativo
	30	0,95 ± 0,18 ^a	1,14 ± 0,22 ^{abc}	2,09 ± 0,40 ^{ab}	52%	Negativo
	100	0,72 ± 0,18 ^a	0,78 ± 0,14 ^a	1,51 ± 0,04 ^a	65%	Negativo

A biomassa seca é representada em intervalo de média e desvio-padrão. Os valores médios na mesma coluna seguidos pela mesma letra minúscula não são significativamente diferentes de acordo com o teste de Tukey HSD com $p \leq 0,05$.

5 CONCLUSÕES

Na agricultura moderna, o controle de pragas e patógenos de plantas é de suma importância para o aumento da qualidade e produtividade do agronegócio. O controle de vegetação indesejada (plantas daninhas) torna-se crucial, uma vez que estes organismos estão adquirindo resistência aos herbicidas comumente aplicados pelos agricultores.¹⁰²

Neste contexto, no presente trabalho foram desenvolvidas cinco nanoformulações utilizando o produto arbolina® da agtech KRILLTECH como nanocarreador: Arb@2,4-D, Arb@2,4-D +CB, Arb@diuron, Arb@2,4-D+diuron e Arb@glifosato. O nanocarreador arbolina e as nanoformulações apresentaram características distintas com pequenas similaridades, como demonstrado nas avaliações por espectroscopia de UV-Vis e fotoluminescência – Abs em ± 330 nm, $E_m \pm 440$ nm e $E_x \pm 350$ nm.

Na avaliação de atividade biológica, nos bioensaios de coleóptilo estiolado de trigo e sementes de espécies-alvo padrão (STS) a arbolina, como nanocarreador, e suas formulações produzidas não apresentaram nenhum efeito fitotóxico significativo, e por isso, um novo nanocarreador foi produzido.

A síntese do nanocarreador (Nc) foi realizada por uma abordagem hidrotermal simples, que permitiu a produção de um nanomaterial contendo maior teor de carbono (18,04%) e nitrogênio (20,27%) do que a arbolina. A análise de microscopia eletrônica de transmissão mostrou que essas nanopartículas possuem tamanho médio (d_0) de 3,28 nm. Assim, três novas nanoformulações foram produzidas: C-dots@2,4-D (**NF- α**), C-dots@glifosato (**NF- β**) e C-dots@diuron (**NF- δ**). Essas preparações apresentaram aspectos próprios de cada nanossistema nas técnicas físico-químicas, e logo, pode-se verificar a funcionalização dos IAs dos herbicidas na superfície das nanopartículas de C-dots do Nc.

Na avaliação de atividade biológica, o bioensaio de coleóptilo revelou que dentre as nanoformulações, as três mostraram perfis fitotóxicos (diferenças estatisticamente significativas). Entretanto, a NF- β possui o valor mais baixo de IC_{50} (57,67 mg.L⁻¹) revelando a atividade inibitória mais promissora neste teste. Nos bioensaios de sementes STS, as nanoformulações (NF- α , NF- β e NF- δ) se mostraram bastante bioativas, sendo que a NF- β possui caráter mais fitotóxico >80% (p<0,01) nos parâmetros avaliados como a germinação, parte radicular e parte aérea em todas as doses aplicadas.

As avaliações de fitotoxicidade das plantas daninhas de buva (*Conyza bonariensis* L.) em fase adulta reprodutiva, revelaram que nas doses aplicadas, a NF- α obteve efetividade entre 60-80% até a última avaliação (14 DAT). Porém, a NF- β na dose de 100 mg.L⁻¹ verifica-se

uma efetividade de 100% de fitotoxicidade frente às plantas daninhas resistentes testadas, levando a morte desses vegetais.

As avaliações de fitotoxicidade das plantas daninhas de capim-pé-de-galinha (*Eleusine indica* L.) em fase adulta reprodutiva, revelaram que a preparação NF- β apresenta caráter fitotóxico nesses vegetais em todas as doses aplicadas (estatisticamente significativas), obtendo efetividade de 100% de fitotoxicidade nas três maiores doses testadas. A verificação do padrão de crescimento e desenvolvimento do capim-pé-de-galinha após 28 dias da aplicação dos tratamentos, resultou que na parte aérea dessas plantas, há uma progressiva atividade inibitória ($\geq 40\%$) da dose mais baixa até a mais alta (de 1 a 100 mg.L⁻¹) para a NF- β (estatisticamente significativo).

Na parte radicular, a formulação NF- β é o único tratamento capaz de atingir uma inibição do crescimento de até ~50% nas doses de 30 e 100 mg.L⁻¹. Ambos os resultados evidenciam que a nanoformulação consegue ter mais êxito no objetivo de controlar o desenvolvimento da planta daninha quando comparada ao herbicida comercial glifosato nas mesmas dosagens. Ademais, há uma redução significativa nas biomassas da parte radicular e total dessas plantas, principalmente para o tratamento com a NF- β .

Tais resultados exprimem o potencial no desenvolvimento de novos nanopesticidas para serem empregados com alternativas viáveis aos agroquímicos convencionais utilizados pelos agricultores.^{103, 104} Os nanopesticidas aqui desenvolvidos, NF- α , NF- β e NF- δ , possuem ampla aplicabilidade biológica no controle de plantas daninhas de interesse da agricultura. A NF- β se apresenta como a nanoformulação mais promissora tanto no manejo de plantas eudicotiledôneas, quanto monocotiledôneas. O presente trabalho demonstra que para o enfrentamento dos novos desafios deste século, soluções nanotecnológicas podem ser o grande trunfo da nação. Dessa forma, este trabalho levou a produção de uma patente, a qual foi depositada, recentemente, pelo nosso grupo. O comprovante de depósito encontra-se em **ANEXOS**, com o número do processo **BR1020240215397**.

6 PERSPECTIVAS

Os resultados apresentados nesta tese de doutorado demonstram o potencial de desenvolvimento e aplicação das formulações de nanopesticidas produzidas. O mercado de nanopesticidas está crescendo significativamente e ganhando destaque no setor agroindustrial. A crescente demanda por soluções mais sustentáveis e eficientes no controle de pragas e patógenos agrícolas tem impulsionado a adoção de nanopesticidas em substituição aos pesticidas convencionais. Estima-se que o mercado de nanopesticidas alcance US\$ 1,79 bilhões até 2031, com uma taxa de crescimento anual de 13% durante esse período.¹⁰⁵

Neste presente trabalho, foram apresentados resultados iniciais das caracterizações das nanopartículas sintetizadas (nanocarreador – Nc) e das nanoformulações produzidas (NF- α , NF- β e NF- δ). É de interesse do grupo de pesquisa realizar novas caracterizações físico-químicas desses nanossistemas, tais como: espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), espectroscopia Raman, espalhamento dinâmico de luz (DLS), HPLC, entre outras mais de interesse. A agtech KRILLTECH já está utilizando o nanocarreador (Nc) que fora produzido neste trabalho em testes químicos e biológicos de campo sob o nome OF 01/23, como visto abaixo.

Figura 46. Produto para teste **OF 01/23**, que está sendo produzido e testado pela KRILLTECH. Este produto é resultado do presente trabalho, advindo da síntese e prospecção de um nanocarreador baseado em Carbon Quantum Dots.



Para corroborar os dados obtidos dos bioensaios, novos bioensaios devem ser realizados com o nanocarreador e as nanoformulações produzidas em plantas inteiras, testar em organismos alvo, que foram selecionadas por pertencerem e representarem famílias importantes em plantas daninhas agrícolas: corda de viola (*I. grandifolia*, Convolvulaceae), capim-arroz (*E. crusgalli*, Poaceae), amaranto delgado (*A. viridis*, Amaranthaceae), capim

colonião (*P. maximum*, Poaceae), braquiária (*U. decumbens*, Poaceae), azevém perene (*L. perenne*, Poaceae), azevém anual (*L. rigidum*, Poaceae) e capim-annoni (*E. plana*, Poaceae).

¹⁰⁴ Ademais, outras aplicações em pragas agrícolas também serão testadas para essas formulações nanopesticidas.

Por fim, além da patente depositada, também foi escrito um capítulo de livro em parceria com o grupo de pesquisa do LIMA sobre Carbon dots e suas aplicações na agricultura, intitulado “*Carbon dots and plant growth regulation*” pela *Elsevier* (**ANEXOS**). O capítulo será publicado pela editora no início deste ano sob o número ISBN **978-0-443-19047-6**.

7 BIBLIOGRAFIA

[1] LINCOLN, University of. *Ten grand challenges for the 21st century*. 2023. Disponível em: <<https://21stcenturylab.lincoln.ac.uk/ten-grand-challenges/>>. Acesso em: 16 jun. 2023.

[2] BREMMER, Ian. The Top 10 Global Risks of 2023. *TIME IDEAS - WORLD AFFAIRS*. 2023. Disponível em: <<https://time.com/6243988/top-global-risks-of-2023/>>. Acesso em: 16 jun. 2024.

[3] FAO, IFAD, UNICEF, WFP and WHO. 2023. The State of Food Security and Nutrition in the World 2023. Urbanization, agrifood systems transformation and healthy diets across the rural–urban continuum. Rome, *FAO*. <<https://doi.org/10.4060/cc3017en>>

[4] TRIBUNAL DE CONTAS DO ESTADO DE MATO GROSSO DO SUL (TCE/MS). *Objetivos de Desenvolvimento Sustentável*. 2018. Disponível em: <<https://www.tce.ms.gov.br/portal-modernizacao/assets/downloads/cartilha-ods/cartilha-ods-15-09-18.pdf>>. Acesso em: 17 jun. 2024.

[5] FAO, IFAD, UNICEF, WFP and WHO. 2024. The State of Food Security and Nutrition in the World 2024 – Financing to end hunger, food insecurity and malnutrition in all its forms. Rome, *FAO*. <<https://doi.org/10.4060/cd1254en>>

[6] MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO SOCIAL (MDS). Governo Federal assina com Consórcio Nordeste pacto pelo Brasil sem Fome. *DESENVOLVIMENTO SOCIAL*, Brasília, 2023. Disponível em: <<https://www.gov.br/mds/pt-br/noticias-e-conteudos/desenvolvimento-social/noticias-desenvolvimento-social/governo-federal-assina-com-consorcio-nordeste-pacto-pelo-brasil-sem-fome>>

[7] SECRETARIA DE COMUNICAÇÃO SOCIAL (SECOM). Mapa da Fome da ONU: insegurança alimentar severa cai 85% no Brasil em 2023. *COMBATE A FOME*, Brasília, 2024. Disponível em: <<https://www.gov.br/secom/pt-br/assuntos/noticias/2024/07/mapa-da-fome-da-onu-inseguranca-alimentar-severa-cai-85-no-brasil-em-2023>>

[8] G20 Brasil 2024. Em declaração histórica, líderes do G20 se comprometem com taxação dos bilionários, combate às desigualdades e ação pelo clima. *CÚPULA DE LÍDERES DO G20 BRASIL*, Rio de Janeiro, 2024. Disponível em: <<https://www.g20.org/pt-br/noticias/em-declaracao-historica-lideres-do-g20-se-comprometem-com-taxacao-dos-bilionarios-combate-as-desigualdades-e-acao-pelo-clima>>

[9] CALDAS, Ana Lúcia. *COP 30 no Brasil: falta um ano para Conferência sobre Mudança do Clima*. Rádio Agência – Empresa Brasil de Comunicação (EBC). Brasília, DF, nov. 2024. Disponível em: <<https://agenciabrasil.ebc.com.br/radioagencia-nacional/meio-ambiente/audio/2024-11/cop-30-no-brasil-falta-um-ano-para-conferencia-sobre-mudanca-do-clima>>. Acesso em: 15 nov. 2024.

- [10] ADAM, David. How Far Will Global Population Rise? *Nature*, [s. l.], v. 597, n. 7877, p. 462–465, 2021.
- [11] GURGEL, A. C.; LAURENZANA, R. D. Capítulo 12 – Desafios e oportunidades da agricultura brasileira de baixo carbono. In: VIEIRA FILHO, J.E.R. *et al.* Agricultura, Transformação Produtiva e Sustentabilidade. Brasília: *IPEA*, 391 p, 2016.
- [12] BUAINAIN, A. M. *et al.* O mundo rural no Brasil do século 21: a formação de um novo padrão agrário e agrícola. Brasília: *Embrapa*; Campinas: Unicamp, 2014.
- [13] MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA (MAPA). Crescimento da economia brasileira é impulsionado pela alta de 15% da agropecuária em 2023. *PIB*, Brasília, 2024. Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/crescimento-da-economia-brasileira-e-impulsionado-pela-alta-de-15-da-agropecuaria-em-2023>>
- [14] VISHWAKARMA, Kanchan *et al.* Chapter 21 - Potential Applications and Avenues of Nanotechnology in Sustainable Agriculture. In: TRIPATHI, Durgesh Kumar *et al.* (Eds.). [s.l.] *Academic Press*, 2018. p. 473–500.
- [15] ZULFIQAR, Faisal *et al.* Nanofertilizer use for sustainable agriculture: Advantages and limitations. *Plant Science*, [s. l.], v. 289, n. July 2019.
- [16] OKEY-ONYESOLU, Chinenye Faith *et al.* Nanomaterials as Nanofertilizers and Nanopesticides: An Overview. *Chemistry Select*, [s. l.], v. 6, n. 33, p. 8645–8663, 2021.
- [17] BRATOVCIC, Amra *et al.* Nanopesticides and Nanofertilizers and Agricultural Development: Scopes, Advances and Applications. *Open Journal of Ecology*, [s. l.], v. 11, n. 04, p. 301–316, 2021.
- [18] CASTRO, C. R. T. de.; GARCIA, R. Competição entre plantas com ênfase no recurso luz. *Ciência Rural*, 26(1), 167–174, 1996.
- [19] BORGES, L. P.; AMORIM, V. A. Metabólitos secundários de plantas. *Revista Agrotecnologia*, Ipameri, 11, 2020.
- [20] KUNZ, Ch., *et al.* Allelopathic effects and weed suppressive ability of cover crops. *Plant Soil and Environment*, v. 62, n. 2, p. 60–66, 2016.
- [21] AMNA; ALHARBY, H. F.; HAKEEM, K. R.; QURESHI, M. I. Weed Control Through Herbicide-Loaded Nanoparticles. In: HUSEN, A.; IQBAL, M. (orgs.). *Nanomaterials and Plant Potential*. Cham: Springer International Publishing, p. 507–527, 2019.
- [22] AIN, Q., MUSHTAQ, W., SHADAB, M. *et al.* Allelopathy: an alternative tool for sustainable agriculture. *Physiol Mol Biol Plants* 29, 495–511, 2023.
- [23] ZOSCHKE, A.; QUADRANTI, M. Integrated weed management: Quo vadis? *Weed Biology and Management*, v. 2, n. 1, p. 1–10, 2002.

- [24] CARVALHO, L. B. de. Plantas daninhas. *Lages*: Autor, n. 1, 82 p, 2013.
- [25] CHAUHAN *et al.* Grand Challenges in Weed Management. *Frontiers in Agronomy*. 1, 2020.
- [26] JUNAID *et al.* Global Agricultural Losses and Their Causes. *Bulletin of Biological and Allied Sciences Research*, 9, 66, 2024.
- [27] CHENG, YUSU, *et al.* Allelochemicals: A Source for Developing Economically and Environmentally Friendly Plant Growth Regulators. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, vol. 690, p. 149248, 2024.
- [28] HEAP, I. *The International Herbicide-Resistant Weed Database*. Online. Disponível em: <www.weedscience.org>. Acesso em: 4 nov. 2024.
- [29] RANI, K; AGRAWAL, M.; CHHOKAR, P. Herbicide Resistant Crops and Weeds - A Review. *Ecology, Environment and Conservation*, v. 30, p. 359–367, 2024.
- [30] NATH, C.P.; SINGH, R.G.; CHOUDHARY, V.K.; DATTA, D.; NANDAN, R.; SINGH, S.S. Challenges and Alternatives of Herbicide-Based Weed Management. *Agronomy*, 14, 126, 2024.
- [31] BARROSO, A.A.M., *et al.* Plantas daninhas resistentes: biologia, identificação, ocorrência e controle. Curitiba: SENAR AR/PR, 2024.
- [32] PIASECKI, C., *et al.* Glyphosate Applied at the Early Reproductive Stage Impairs Seed Production of Glyphosate-Resistant Hairy Fleabane. *Planta Daninha*, v. 37, p. e019196815, 2019.
- [33] DE PRADO, *et al.* Non-Target-Site Resistance Mechanisms Endow Multiple Herbicide Resistance to Five Mechanisms of Action in *Conyza bonariensis*. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 69, 49, 14792 – 14801, 2021.
- [34] STRECK, N. A. *et al.* *Conyza bonariensis* growth and development according to thermal time accumulation and photoperiod. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 55, p. e01683, 2020.
- [35] TAKANO, H. K. *et al.* Growth, Development and Seed Production of Goosegrass. *Planta Daninha*, v. 34, n. 2, p. 249–258, abr. 2016.
- [36] CORREIA, N. M.; ARAÚJO, L. da S. *Eleusine indica: biologia, resistência e manejo*. Embrapa Cerrados, folder, 2 p, 2019.
- [37] SHEKOOFA, A., *et al.* Environmental effects on efficacy of herbicides for postemergence goosegrass (*Eleusine indica*) control. *Scientific Reports*, 10(1), 1-9, 2020.
- [38] ZIMDAHL, R.L. A History of Weed Science in the United States. *Elsevier*, 2010.

- [39] KUBIAK, A., *et al.* The problem of weed infestation of agricultural plantations vs. the assumptions of the European biodiversity strategy. *Agronomy*, 12 (8), 1808, 2022.
- [40] FAO, 2022. FAOSTAT: Pesticides Indicators. *FAO*, Rome. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/RP>>. Acesso em: 17 nov. 2024.
- [41] IBAMA, 2022. Boletins anuais de produção, importação, exportação e vendas de agrotóxicos no Brasil. *IBAMA*, Brasília. Disponível em: <<https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>>. Acesso em: 17 nov. 2024.
- [42] DAS, T. K., *et al.* Herbicides use in crop production: An analysis of cost-benefit, non-target toxicities and environmental risks. *Crop Protection*, 181, 106691, 2024.
- [43] DUKE, S.O. Glyphosate: Uses Other Than in Glyphosate-Resistant Crops, Mode of Action, Degradation in Plants, and Effects on Non-target Plants and Agricultural Microbes. In: Knaak, J.B. (eds) *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, vol 255. Springer, 2020.
- [44] AMARANTE JUNIOR, O. P. DE. *et al.* Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. *Química Nova*, v. 25, n. 4, p. 589–593, jul. 2002.
- [45] VALAVANIDIS, A. Glyphosate, the Most Widely Used Herbicide. Health and Safety Issues. Why Scientists Differ in Their Evaluation of Its Adverse Health Effects. *Sci. Rev.*, 1, 1–36, 2018.
- [46] BECKIE, H. J., FLOWER, K. C., & ASHWORTH, M. B. Farming without Glyphosate? *Plants*, 9 (1), 96, 2020.
- [47] SONG, Y. Insight into the mode of action of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) as an herbicide. *Journal of Integrative Plant Biology*, 56(2), 106-113, 2014.
- [48] PETERSON, M.A. *et al.* 2,4-D Past, Present, and Future: A Review. *Weed Technology*, 30 (2), pp. 303–345, 2016.
- [49] BUTOVA, V. V., BAUER, T. V., POLYAKOV, V. A., RAJPUT, V. D., & MINKINA, T. M. Analyzing the benefits and limitations of advanced 2,4-D herbicide delivery systems. *Crop Protection*, 184, 106865, 2024.
- [50] LIU, J. Phenylurea Herbicides. *Hayes' Handbook of Pesticide Toxicology*. Third Edition, 1725-1731, 2010.
- [51] LI, J., ZHANG, W., LIN, Z., HUANG, Y., BHATT, P., & CHEN, S. Emerging Strategies for the Bioremediation of the Phenylurea Herbicide Diuron. *Frontiers in Microbiology*, 12, 686509, 2021.

- [52] HE, B., *et al.* The Progress towards Novel Herbicide Modes of Action and Targeted Herbicide Development. *Agronomy*, 12(11), 2792, 2022.
- [53] NASROLLAHZADEH, M., SAJADI, S. M., SAJJADI, M., & ISSAABADI, Z. *An Introduction to Nanotechnology*. *Interface Science and Technology*, 1–27, 2019.
- [54] ANTUNES FILHO, S.; BACKX, B.P. Nanotecnologia e seus impactos na sociedade. *R. Tecnol. Soc.*, Curitiba, v. 16, n. 40, p. 1-15, abr/jun. 2020.
- [55] HU, JING; XIANYU, YUNLEI. When nano meets plants: A review on the interplay between nanoparticles and plants. *Nano Today*, [s. l.], v. 38, p. 101143, 2021.
- [56] PÉREZ-DE-LUQUE, A. Interaction of Nanomaterials with Plants: What Do We Need for Real Applications in Agriculture? *Frontiers in Environmental Science*, 5, 259755, 2017.
- [57] CHHIPA, H. Applications of nanotechnology in agriculture. *Methods in Microbiology*, 46, 115-142, 2019.
- [58] BALA, M., KUMAR BANSAL, S., & FATIMA, F. Nanotechnology: A boon for agriculture. *Materials Today: Proceedings*, 73, 267-270, 2023.
- [59] LIU, R., *et al.* Advances of nanoparticles as drug delivery systems for disease diagnosis and treatment. *Chinese Chemical Letters*, 34(2), 107518, 2023.
- [60] ZHANG, Z., YANG, N., YU, J., JIN, S., SHEN, G., CHEN, H., YUZHEN, N., XIANG, D., & QIAN, K. Research Progress of a Pesticide Polymer-Controlled Release System Based on Polysaccharides. *Polymers*, 15(13), 2810, 2023.
- [61] POLYAKOV, V., BAUER, T., BUTOVA, V., MINKINA, T., & RAJPUT, V. D. Nanoparticles-Based Delivery Systems for Salicylic Acid as Plant Growth Stimulator and Stress Alleviation. *Plants*, 12(8), 1637, 2023.
- [62] YUSUF, A., ALMOTAIRY, A. R., HENIDI, H., ALSHEHRI, O. Y., & ALDUGHAIM, M. S. Nanoparticles as Drug Delivery Systems: A Review of the Implication of Nanoparticles' Physicochemical Properties on Responses in Biological Systems. *Polymers*, 15(7), 1596, 2023.
- [63] TANG, P., SHEN, T., WANG, H., ZHANG, R., ZHANG, X., LI, X., & XIAO, W. Challenges and opportunities for improving the druggability of natural product: Why need drug delivery system? *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 164, 114955, 2023.
- [64] HAJJI-HEDFI, LOBNA; CHHIPA, HEMRAJ. Nano-based pesticides: challenges for pest and disease management. *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration*, [s. l.], v. 6, n. 3, p. 1–8, 2021.
- [65] SINGH, A. *et al.* Advances in controlled release pesticide formulations: Prospects to safer integrated pest management and sustainable agriculture. *Journal of Hazardous Materials*, [s. l.], v. 385, p. 121525, 2020.

- [66] RANI SARKAR, Mukta *et al.* Recent advances in nanomaterials based sustainable agriculture: An overview. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, [s. l.], v. 18, n. October 2021, p. 100687, 2022.
- [67] SHWETA *et al.* Nanotechnology: A cutting-edge technology in vegetable production. *Journal of Horticultural Science and Biotechnology*, [s. l.], v. 96, n. 6, p. 682–695, 2021.
- [68] LIU, J.; LI, R.; YANG, B. Carbon Dots: A New Type of Carbon-Based Nanomaterial with Wide Applications. *ACS Central Science*, [s. l.], v. 6, n. 12, p. 2179–2195, 2020.
- [69] MINTZ, K. J. *et al.* A deep investigation into the structure of carbon dots. *Carbon*, [s. l.], v. 173, p. 433–447, 2021.
- [70] MANSURIYA, B. D.; ALTINTAS, Z. Carbon dots: Classification, properties, synthesis, characterization, and applications in health care-an updated review (2018–2021). *Nanomaterials*, [s. l.], v. 11, n. 10, 2021.
- [71] CUI, L. *et al.* Carbon dots: Synthesis, properties and applications. *Nanomaterials*, [s. l.], v. 11, n. 12, 2021.
- [72] WANG, B.; LU, S. The light of carbon dots: From mechanism to applications. *Matter*, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 110–149, 2022.
- [73] AI, L. *et al.* Insights into Photoluminescence Mechanisms of Carbon Dots: Advances and Perspectives. *Science Bulletin*, vol. 66, no. 8, pp. 839–856, 2021.
- [74] STRAUSS, V., WANG, H., DELACROIX, S., LEDENDECKER, M., & WESSIG, P. Carbon nanodots revised: The thermal citric acid/urea reaction. *Chemical Science*, 11(31), 8256–8266, 2020.
- [75] QU, D.; SUN, Z. The Formation Mechanism and Fluorophores of Carbon Dots Synthesized via a Bottom-up Route. *Mater. Chem. Front.*, 4 (2), 400–420, 2020.
- [76] KASPRZYK, W. *et al.* Luminescence phenomena of carbon dots derived from citric acid and urea – a molecular insight. *Nanoscale*, 10, 29, 13889–94, 2018.
- [77] EMBRAPA. *Arbolina*. 2020. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-solucoes-tecnologicas/-/produto-servico/8046/arbolina>>. Acesso em: 12 nov. 2024.
- [78] YANG, Z. *et al.* Nitrogen-doped, carbon-rich, highly photoluminescent carbon dots from ammonium citrate. *Nanoscale*, [s. l.], v. 6, n. 3, p. 1890–1895, 2014.
- [79] DA SILVA, Bruna P. *et al.* Phytotoxicity Study on *Bidens sulphurea* Sch. Bip. as a Preliminary Approach for Weed Control. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, [s. l.], v. 65, n. 25, p. 5161–5172, 2017.

- [80] GIANCOTTI, P. R. F. *et al.* Potencial alelopático de exsudado radicular de sorgo sacarino/Allelopathic potential of sweet sorghum root exudate. *Brazilian Journal of Animal and Environmental Research*, 3(3), 850–858, 2020.
- [81] SCHNEIDER, C., RASBAND, W. & ELICEIRI, K. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nat Methods*, 9, 671–675, 2012.
- [82] GRAPHPAD software, Inc., *PRISM 9*, 2023, Boston, Massachusetts, USA.
- [83] OLIVEIRA, S. C. C. *et al.* Estudo fitoquímico de folhas de *Solanum lycocarpum* A. St.-Hil (Solanaceae) e sua aplicação na alelopatia. *Acta Botanica Brasílica*, v. 26, n. 3, p. 607-618, 2012.
- [84] CASTELLANO, D. *et al.* FITOMED (automated system for measurement of variable lengths). Sp. *Patent P9901565*, 2001.
- [85] DEAR B. S. *et al.* The tolerance of three transgenic subterranean clover (*Trifolium subterraneum* L.) lines with the *bxn* gene to herbicides containing bromoxynil. *Australian Journal of Agricultural Research*, 54, 203-210, 2003.
- [86] SHI, J. *et al.* Green synthesis of fluorescent carbon dots for sensitive detection of Fe^{2+} and hydrogen peroxide. *J Nanopart Res*, 19, 209, 2017.
- [87] RIAL, C. *et al.* Phytotoxicity Evaluation of Sesquiterpene Lactones and Diterpenes from Species of the *Decachaeta*, *Salvia* and *Podachaenium* Genera. *Phytochemistry Letters*, vol. 18, pp. 68-76, 2016.
- [88] SILVA, J. R. O. *et al.* 2,4-D Hormesis Effect on Soybean. *Planta Daninha*, 37, 2019.
- [89] RAYLE, D.L.; CLELAND, R.E. The acid growth theory of auxin-induced cell elongation is alive and well. *Plant Physiol*, 99: 1271-4, 1992.
- [90] MACÍAS, F. A.; CASTELLANO, D.; MOLINILLO, J. M. G. Search for a Standard Phytotoxic Bioassay for Allelochemicals. Selection of Standard Target Species. *J. Agric. Food Chem.*, 48 (6), 2512–2521, 2000.
- [91] SONG, Y. *et al.* Investigation from chemical structure to photoluminescent mechanism: a type of carbon dots from the pyrolysis of citric acid and an amine. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(23), 5976–5984, 2015.
- [92] GUO, J. *et al.* Easy-to-perform Organic-solvent-free Synthesis of Carbon Dots with Strong Green Photoluminescence. *Chinese Chemical Letters*, vol. 35, no. 3, p. 108481, 2024.
- [93] TAUC, J.; Optical Properties of Solids. ABELES, F.; Eds.; *American Elsevier Publishing Co.*, 1972.

- [94] LI, H. *et al.* Water-Soluble Fluorescent Carbon Quantum Dots and Photocatalyst Design. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(26), 4430–4434, 2010.
- [95] KUMARI, A. *et al.* Nanotechnology as a Powerful Tool in Plant Sciences: Recent Developments, Challenges and Perspectives. *Plant Nano Biology*, vol. 5, p. 100046, 2023.
- [96] VERCELLI, B. *et al.* Nitrogen-doped Carbon Quantum Dots Obtained Hydrothermally from Citric Acid and Urea: The Role of the Specific Nitrogen Centers in Their Electrochemical and Optical Responses. *Electrochimica Acta*, vol. 387, p. 138557, 2021.
- [97] LUNARDI, C. N. *et al.* Experimental methods in chemical engineering: Zeta potential. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 99(3), 627-639, 2021.
- [98] ZORRILLA J. G. *et al.* Bioprospection of Phytotoxic Plant-Derived Eudesmanolides and Guaianolides for the Control of *Amaranthus viridis*, *Echinochloa crus-galli*, and *Lolium perenne* Weeds. *J Agric Food Chem.*, 72(3):1797-1810, 2024.
- [99] SILVA, P. *et al.* Control of hairy fleabane in sequential and pre-emergence applications in soybean crops. *Revista Caatinga*, v. 36, n. 4, p. 748-756, 2023.
- [100] WALKER, S. *et al.* Weed Age Affects Chemical Control of *Conyza bonariensis* in Fallows. *Crop Protection*, vol. 38, pp. 15-20, 2012.
- [101] SPRICIGO, H. *et al.* Management of resistant biotypes of *Eleusine indica* and glyphosate-tolerant *Spermacoceae latifolia* with pre-emergent herbicides associated with sequential application of desiccants. *Revista de Ciências Agroveterinárias*, Lages, v. 23, n. 2, p. 221–230, 2024.
- [102] OLIVEIRA, S. *et al.* Phytotoxicity Study of Ortho-Disubstituted Disulfides and Their Acyl Derivatives. *ACS Omega*, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 2362–2368, 2019.
- [103] GAYEN, B. *et al.* Carbon dots: A mystic star in the world of nanoscience. *Journal of Nanomaterials*, [s. l.], v. 2019.
- [104] ANESE, Simoni *et al.* Search of New Tools for Weed Control Using *Piptocarpha rotundifolia*, a Dominant Species in the Cerrado. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, [s. l.], v. 69, n. 31, p. 8684–8694, 2021.
- [105] MOTAMEDDI, M.; TABATABAEI, M. S. Novel Drug Delivery Systems. In *Novel Drug Delivery Systems* (eds M. Hamidi and M.S. Tabatabaei) pp. 35-65, 2025.

8 ANEXOS



17/10/2024 870240088848
10:33

29409162322249595

Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2024 021539 7

Dados do Depositante (71)

Depositante 1 de 4

Nome ou Razão Social: FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica

CPF/CNPJ: 00038174000143

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Jurídica: Instituição de Ensino e Pesquisa

Endereço: CENTRO DE APOIO AO DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO -
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, CAMPUS UNIVERSITÁRIO DARCY
RIBEIRO, EDIFÍCIO CDT, ASA NORTE

Cidade: Brasília

Estado: DF

CEP: 70904-970

País: Brasil

Telefone: (61)3107-4100/4137

Fax:

Email: nupitec@cdt.unb.br

**PETICIONAMENTO
ELETRÔNICO**

Esta solicitação foi enviada pelo sistema Petição Eletrônica em
17/10/2024 às 10:33, Petição 870240088848

Depositante 2 de 4

Nome ou Razão Social: KRILLTECH NANOTECNOLOGIA AGRO SA
Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica
CPF/CNPJ: 33622815000161
Nacionalidade: Brasileira
Qualificação Jurídica: Pessoa Jurídica
Endereço: Quadra Saan Quadra 03 S/N Lote 690 e 700, Zona industrial
Cidade: Brasília
Estado: DF
CEP: 70632-310
País: BRASIL
Telefone: (19) 352 59280
Fax:
Email: JURIDICO@NGVASSESSORIA.COM.BR

Depositante 3 de 4

Nome ou Razão Social: MINISTERIO DA CIENCIA, TECNOLOGIA E INOVACAO
Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica
CPF/CNPJ: 01263896001560
Nacionalidade: Brasileira
Qualificação Jurídica: Órgão Público
Endereço: AV ANDRE ARAUJO, CD VALE AMANHECER, PETROPOLIS, Nº 2936
Cidade: MANAUS
Estado: AM
CEP: 69067-375
País: BRASIL
Telefone: (61) 202 76162
Fax:
Email: SETORIAL.CONTABIL@MCTIC.GOV.BR

**PETICIONAMENTO
ELETRÔNICO**

Esta solicitação foi enviada pelo sistema Petição Eletrônica em 17/10/2024 às 10:33, Petição 870240088848

Depositante 4 de 4**Nome ou Razão Social:** UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA**Tipo de Pessoa:** Pessoa Jurídica**CPF/CNPJ:** 25944455000196**Nacionalidade:** Brasileira**Qualificação Jurídica:** Instituição de Ensino e Pesquisa**Endereço:** Avenida Peter Henry Rolfs, Campus Universitário S/N,**Cidade:** Viçosa**Estado:** MG**CEP:** 36570-900**País:** BRASIL**Telefone:** (31) 361 22673**Fax:****Email:** DFINANC@UFV.BR**Dados do Pedido**

Natureza Patente: 10 - Patente de Invenção (PI)**Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54):** POTENCIALIZADOR DE HERBICIDAS À BASE DE NANOPARTÍCULAS CARBONÁCEAS FUNCIONALIZADAS E SEUS USOS**Resumo:** A presente invenção situa-se no campo técnico de defensivos agrícolas. Trata-se de um potencializador de herbicidas, a partir de nanoformulações com 2,4-D ou glifosato, sem se limitar a esses compostos, obtidas da funcionalização de nanopartículas carbonáceas (NPCs). A efetividade dessas nanoformulações é confirmada por ensaios biológicos, incluindo testes em coleóptilos estiolados de trigo, sementes alvo-padrão e ensaios de fitotoxicidade em planta daninha buva (*Conyza bonariensis* L.). O potencializador de herbicidas pode ser aplicado tanto por via foliar quanto em sementes, controlando plantas daninhas resistentes e não resistentes promovendo menor impacto ambiental e entregando maior eficiência, ademais, o qual pode ser empregado como defensivo agrícola.**Figura a publicar:** 13

**PETICIONAMENTO
ELETRÔNICO**

Esta solicitação foi enviada pelo sistema Petição Eletrônica em 17/10/2024 às 10:33, Petição 870240088848

Carbon dots and plant growth regulation

Daniel Basilio Zandonadi^{1,2}, Mirella Pupo Santos¹,
Atailson Oliveira da Silya², Antonio Jesus Dorighetto Cogo²,
Jonathan Dias de Lima³, Carime Vitória da Silva Rodrigues⁴,
Juscimar da Silva⁴, Marcelo Oliveira Rodrigues⁴

¹ Instituto de Biodiversidade e Sustentabilidade, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Macae, Rio de Janeiro, Brazil

² Laboratório de Inorgânica e Materiais - LIMA, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, Distrito Federal, Brasil

³ Laboratório de Biologia Celular e Tecidual, Centro de Biociências e Biotecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, Brasil

⁴ Embrapa Hortaliças, Brasília, Distrito Federal, Brasil

Introduction

Carbon dots (CDs) are nanoscale carbon-based materials with unique optical and electronic properties, biocompatibility, and versatile synthesis methods. These properties have led to extensive research into their potential applications in various fields, including biomedicine, optoelectronics, and environmental remediation. However, recent studies have also shown that CDs can play a crucial role in promoting plant growth and development, which is of particular interest to agriculture.

The application of CDs in plant growth regulation is an emerging area of research that has gained significant attention in recent years. Several studies have reported that CDs can enhance plant growth by regulating various physiological processes, including photosynthesis, respiration, and nutrient uptake. Additionally, CDs have been shown to promote stress tolerance in plants, making them a promising tool for mitigating the adverse effects of abiotic and biotic stress. Since the groundbreaking studies on the effects of CDs on plant growth, the predominant focus of research has centered around photobiology, the discipline dedicated to investigating the interactions between light and living organisms.

The mechanisms underlying the effects of CDs on plant growth and development are still being explored. However, recent research suggests that the surface properties, electron exchange capacity, and recognition

**DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO OU
TESE DE DOUTORADO**

Declaro que a presente dissertação/tese é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifico e cito devidamente todas as autoras e todos os autores que contribuíram para o trabalho, bem como as contribuições oriundas de outras publicações de minha autoria.

Declaro estar ciente de que a cópia ou o plágio podem gerar responsabilidade civil, criminal e disciplinar, consistindo em grave violação à ética acadêmica.

Brasília, 12 de fevereiro de 2025.

Assinatura do/a discente: Jonathan Dias de Lima

Programa: Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ-UnB)

Nome completo: Jonathan Dias de Lima

Título do Trabalho: ***Desenvolvimento de nanopesticidas baseados em nanopartículas de carbono (C-dots)***

Nível: () Mestrado (X) Doutorado

Orientador/a: Prof. Dr. Marcelo Oliveira Rodrigues