

SILAS JUNIOR DE SOUZA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MICROESFERAS DE ALGINATO-
BENTONITA INCORPORADAS COM TIAMETOXAM PARA O CONTROLE DE
Brevicoryne brassicae (L.) (HEMIPTERA: APHIDIDAE)**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa – *Campus* Rio Paranaíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientador: Jairo Tronto

Coorientador: Flávio Lemes Fernandes

**RIO PARANAÍBA - MINAS GERAIS
2021**

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

T

S729s
2021 Souza, Silas Junior de, 1993-
Síntese e caracterização de microesferas de
alginato-bentonita incorporadas com tiametoxam para o controle
de *Brevicoryne brassicae* (L.) (Hemiptera: Aphididae) / Silas
Junior de Souza. – Rio Paranaíba, MG, 2021.
55 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndices.

Orientador: Jairo Tronto.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa -
Campus Rio Paranaíba.

Referências bibliográficas: f.45-51.

1. Microesferas. 2. Tiametoxam. 3. *Brevicoryne brassicae*.
I. Universidade Federal de Viçosa - Campus Rio Paranaíba.
Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas. Mestrado
Multicêntrico em Química de Minas Gerais. II. Título.

632.951

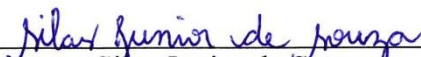
SILAS JUNIOR DE SOUZA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MICROESFERAS DE ALGINATO-
BENTONITA INCORPORADAS COM TIAMETOXAM PARA O CONTROLE DE
Brevicoryne brassicae (L.) (HEMIPTERA: APHIDIDAE)**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa – *Campus* Rio Paranaíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 05 de março de 2021.

Assentimento:



Silas Junior de Souza

Autor



Jairo Tronto
Orientador

Agradeço a Deus por tudo.
A Ele toda honra e toda glória!

Ao meu pais Eunice e Geraldo, por serem meus maiores apoiadores e incentivadores em todos os momentos de minha vida sempre me motivando a ir em busca de meus sonhos.

As minhas irmãs Esther, Hewellyn e Kamilly por sempre torcerem pelo meu sucesso.

A minha avó Maria Resende. por todo seu amor e cuidado e por sempre me sustentar em suas orações.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me sustentar e permitir chegar até aqui.

À Universidade Federal de Viçosa – *campus* Rio Paranaíba e a Rede Mineira de Química pela oportunidade concedida para a realização deste mestrado.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Jairo Tronto, pela orientação, paciência, amizade e ensinamentos valiosos passados durante o desenvolvimento desta dissertação.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Flávio Lemes Fernandes pela paciência, ensinamentos e auxílio na realização do bioensaio entomológico.

Aos Professores Frederico Garcia Pinto e Geraldo Humberto da Silva pelo auxílio, apoio e por sempre levantarem questões que enriqueceram este trabalho.

Aos técnicos de Laboratório da UFV-CRP, Jader, Vander e Vinícius que sempre se dispuseram a me auxiliar naquilo que fosse necessário.

Ao Prof. Dr. Gustavo Franco de Castro pela ajuda na realização e discussão do MEV e do teste de lixiviação.

Ao Msc. Valber Georgio de Oliveira Duarte pelo auxílio em diversas partes deste trabalho.

Ao Msc. Walyson Silva Soares pelo auxílio na discussão do bioensaio.

À Joyce Rodrigues pela realização das análises de DRXP e TGA-DTG.

Aos colegas do Laboratório de Compostos Lamelares (LCL), Ana Luiza, Ana Rita, Brenda, Caroline, Franciely, Lídio, Lorena, Mariane, Milton, Niely, Roberta, e Victor pela ajuda, paciência, conhecimento compartilhado e alegre convivência.

Aos membros da banca pela disponibilidade e valiosas contribuições.

A todos que de alguma forma, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização desse trabalho.

Muito Obrigado!

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“Quem caminha sozinho pode até chegar mais rápido, mas aquele que vai acompanhando com certeza vai mais longe.”

(Clarice Lispector)

RESUMO

DE SOUZA, Silas Junior, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa *Campus* Rio Paranaíba, março de 2021. **Síntese e caracterização de microesferas de alginato-bentonita incorporadas com tiametoxam para o controle de *Brevicoryne brassicae* (L.) (Hemiptera: Aphididae).** Orientador: Jairo Tronto. Coorientador: Flávio Lemes Fernandes.

O pulgão-da-couve, *Brevicoryne brassicae* (L.) (Hemiptera: Aphididae), é uma das pragas que mais causa prejuízos em brássicas no mundo. As perdas em produtividade associadas a essa praga chegam até 82% em brássicas. Um dos inseticidas mais recomendados para o seu controle é o Actara[®] 250 WG, o qual possui como ingrediente ativo o tiametoxam. Entretanto, o uso incorreto de inseticidas pode causar impactos tanto ao meio ambiente quanto para a saúde humana. Nesse sentido, é importante introduzir novas formas de controle as quais visem a redução desses impactos. Sendo assim, os objetivos deste trabalho foram sintetizar e caracterizar microesferas de alginato e bentonita incorporadas com tiametoxam, avaliar a taxa de liberação “*in vitro*”, o perfil de lixiviação de tiametoxam e por fim, verificar a toxicidade de tiametoxam incorporado as microesferas para o controle de *B. brassicae*. As técnicas de caracterização utilizadas foram: Difração de raios X no Pó, Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier, Análise Termogravimétrica e Termogravimetria Derivada e Microscopia Eletrônica de Varredura. Os resultados destas análises, forneceram informações a respeito dos materiais precursores utilizados na síntese das microesferas e serviram para confirmar sua presença nos materiais sintetizados. O estudo de liberação “*in vitro*”, mostrou que a taxa de liberação acumulada de tiametoxam foi maior no Actara[®] 250 WG que nas microesferas sintetizadas. O teste de lixiviação realizado, mostrou que o perfil de lixiviação de tiametoxam presente nas microesferas foi significativamente menor quando comparado ao Actara[®] 250 WG. No bioensaio, a mortalidade de *B. brassicae* observada com o uso das microesferas ficou acima do que é requerido pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento e apresentou resultados semelhantes quando comparados ao inseticida comercial. De forma geral, concluiu-se que as microesferas sintetizadas apresentaram resultados satisfatórios sugerindo que estas podem ser uma alternativa interessante para serem utilizada na agricultura.

Palavras-chave: Microesferas. Tiametoxam. *Brevicoryne brassicae*.

ABSTRACT

DE SOUZA, Silas Junior, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa *Campus* Rio Paranaíba, March, 2021. **Synthesis and characterization of alginate-bentonite microspheres incorporated with thiamethoxam for control of *Brevicoryne brassicae* (L.) (Hemiptera: Aphididae).** Advisor: Jairo Tronto. Co-Advisor: Flávio Lemes Fernandes.

The cabbage aphid, *Brevicoryne brassicae* (L.) (Hemiptera: Aphididae), is one of the most damaging pests in brassica in the world. The productivity losses associated with this pest reach up to 82% in brassicas. One of the most recommended insecticides for its control is Actara® 250 WG, which has thiamethoxam as active ingredient. However, the incorrect use of insecticides can impact both the environment and human health. In this sense, it is important to introduce new forms of control aimed at reducing these impacts. Thus, the objectives of this work were to synthesize and characterize microspheres of alginate and bentonite incorporated with thiamethoxam, evaluate the “*in vitro*” release rate, the leaching profile of thiamethoxam, and finally, verify the toxicity of thiamethoxam incorporated in the microspheres for control of *B. brassicae*. The characterization techniques used were: X-ray powder diffraction, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Thermogravimetric Analysis and Derivative Thermogravimetry, and Scanning Electron Microscopy. The results of these analyzes, provided information about the precursor materials used in the synthesis of the microspheres and served to confirm their presence in the synthesized materials. The “*in vitro*” release study showed that the accumulated release rate of thiamethoxam was higher in Actara® 250 WG than in the synthesized microspheres. The leaching test carried out showed that the leaching profile of thiamethoxam present in the microspheres was significantly lower when compared to Actara® 250 WG. In the bioassay, the mortality of *B. brassicae* observed with the use of microspheres was above what is required by the Ministry of Agriculture, Livestock and Supply and presented similar results when compared to the commercial insecticide. In general, it is concluded that the synthesized microspheres presented satisfactory results, suggesting that they can be an interesting alternative to be used in agriculture.

Keywords: Microspheres. Thiamethoxam. *Brevicoryne brassicae*.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema ilustrativo da multiplicidade de aplicações dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos na agricultura.	16
Figura 2 – Representação estrutural do alginato.	17
Figura 3 – Representação esquemática do modelo caixa de ovos de formação de gel de alginato por cálcio.	18
Figura 4 – Representação estrutural da montmorilonita sódica.	19
Figura 5 – Pulgão-da-couve.....	21
Figura 6 – Representação estrutural do tiametoxam.	22
Figura 7 – Representação esquemática de síntese das microesferas controle.....	25
Figura 8 – Representação esquemática de síntese das microesferas com tiametoxam. 26	
Figura 9 – Difrátogramas do biopolímero alginato de sódio (a), bentonita sódica (b), Actara [®] 250 WG (c), microesferas controle (d) e microesferas com tiametoxam (e).	34
Figura 10 – Espectros de infravermelho do alginato de sódio (a), bentonita sódica (b), padrão de tiametoxam (c), Actara [®] 250 WG (d), microesferas controle (e) e microesferas com tiametoxam (f)	36
Figura 11 – Curvas de análise termogravimétrica e termogravimetria diferencial para as microesferas: (a) controle e (b) com tiametoxam.....	37
Figura 12 – Imagens representativas obtidas por MEV para: (a) alginato de sódio; (b) bentonita sódica; (c) e (d) microesfera controle; (e) e (f) microesfera com tiametoxam.	38
Figura 13 – Liberação cumulativa de tiametoxam proveniente do Actara [®] 250 WG e das microesferas com tiametoxam em solução tampão pH = 6,0.....	39
Figura 14 – Lixiviação cumulativa de tiametoxam para microesferas com tiametoxam e Actara [®] 250 WG.....	40
Figura 15 – Mortalidade (%) de <i>Brevicoryne brassicae</i> por tratamentos com e sem o ingrediente ativo (i.a.) tiametoxam associado ou não à microesferas aos 0 (no dia da aplicação), 7 e 14 dias após a aplicação. Avaliações foram realizadas 24 h após a liberação dos insetos. Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey a $p < 0,05$ para cada data de avaliação.	42
Figura 16 – Injúrias de <i>B. brassicae</i> em mudas de repolho nos tratamentos: (a) microesfera sem inseticida; (b) testemunha; (c) microesfera com tiametoxam e (d) Actara [®] 250 WG.	43

Figura A1 – Imagens fotográficas das microesferas controle sintetizadas: (a) após a síntese; (b) após 24h em estufa de secagem.....	52
Figura A2 – Imagens fotográficas das microesferas com tiametoxam sintetizadas: (a) após a síntese; (b) após 24h em estufa de secagem.....	52
Figura B1 – Curva analítica padrão para determinação de tiametoxam.....	53
Figura C1 – Sistema utilizado para a realização do teste de lixiviação.....	54
Figura C2 – Sistema completo utilizado para a realização do teste de lixiviação.....	54
Figura D1 – Imagem do bioensaio realizado com mudas de repolho infestadas pelo pulgão-da-couve.....	55
Figura D2 – Injúrias de <i>B. brassicae</i> em mudas de repolho nos tratamentos: (a) microesfera sem inseticida; (b) controle; (c) microesferas com tiametoxam e (d) Actara® 250 WG.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do tiametoxam.....	22
Tabela 2 – Características físico-químicas do solo usado no teste de lixiviação e bioensaio.....	28

LISTA DE ABREVIATURAS

DRXP – Difração de raios X no pó

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária

FTIR-ATR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier e acessório de reflectância total acentuada

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta performance

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MMT – Montmorilonita

T0 – Controle

T1 – Microesfera controle

T2 – Microesfera com tiametoxam

T3 – Actara[®] 250 WG

TGA – Análise termogravimétrica

TGA-DTG – Análise termogravimétrica e termogravimetria derivada

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
1.1 MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS.....	16
1.2 REPOLHO (<i>BRASSICA OLERACEA</i> VAR. <i>CAPITATA</i>).....	20
1.3 PULGÃO-DA-COUVE.....	21
1.4 TIAMETOXAM	21
2. OBJETIVOS.....	23
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	24
3.1 REAGENTES.....	24
3.2 EXPERIMENTAL.....	24
3.2.1 Síntese das microesferas.....	24
3.2.1.1 Síntese das microesferas controle	24
3.2.1.2 Síntese das microesferas com tiametoxam	25
3.2.2 Determinação da quantidade de tiametoxam incorporado nas microesferas.....	26
3.2.3 Preparação do estudo cinético “in vitro” de tiametoxam	27
3.2.4 Preparação do teste de lixiviação	27
3.2.5 Obtenção dos insetos.....	29
3.2.6 Bioensaio	29
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	30
3.3.1 Difração de raios X no pó (DRXP)	30
3.3.2 Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR).....	30
3.3.3 Análise termogravimétrica e termogravimetria derivada (TGA-DTG)	31
3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	31
3.4 FORMA DE ANÁLISE DOS RESULTADOS	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1 CARACTERIZAÇÕES DAS MICROESFERAS	32
4.2 ESTUDO DE LIBERAÇÃO “IN VITRO”	39
4.3 TESTE DE LIXIVIAÇÃO	40
4.4 BIOENSAIO UTILIZANDO MUDAS DE REPOLHO	41
5. CONCLUSÕES	43
6. PERSPECTIVAS	44
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45

APÊNDICE A – MICROESFERAS SINTETIZADAS.....	52
APÊNDICE B – CURVA PADRÃO	53
APÊNDICE C – SISTEMA DE LIXIVIAÇÃO.....	54
APÊNDICE D – BIOENSAIO	55

1. INTRODUÇÃO

De acordo com dados da Organização das Nações Unidas (2019), estima-se que nos próximos 30 anos a população mundial aumente em 2 bilhões de pessoas, atingindo 9,7 bilhões no ano de 2050 (“UNITED NATIONS”, 2019). Com uma população cada vez mais ascendente, cresce também a demanda mundial de alimentos. No estudo desenvolvido por Fukase e Martin (2020), concluiu-se que a demanda por alimentos deve crescer 102% entre o período de 2009 – 2050 (FUKASE; MARTIN, 2020). Para suprir essa demanda, é necessário que a produção de alimentos cresça 70% até 2050 (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS [FAO], 2017). Entretanto, essa crescente necessidade de produção de alimentos, pode desencadear uma série de problemas (CRISTINA; FONTES; ALMEIDA, 2009; SAATH; FACHINELLO, 2018). Dentre eles, pode-se destacar o uso excessivo de pesticidas para o controle de pragas, que tem por finalidade evitar perdas agrícolas (SANTOS; AREAS; REYES, 2007).

Acredita-se que a prática da agricultura tenha surgido há cerca de 10000 anos. Ao passo que, o primeiro relato do uso de pesticidas para o controle e combate de pragas surgiu há 4500 anos, quando os povos sumérios usaram compostos a base de enxofre contra ácaros e insetos (“IUPAC”, 2010). Porém, o uso demasiado de pesticidas teve seu início no ano de 1950, na chamada “Revolução Verde”. Esta, de acordo com seus idealizadores, buscava acabar com a fome mundial por meio da utilização de novas práticas agrícolas. Os agricultores daquela época, perceberam que a inovação dos sistemas de plantio e a utilização de fertilizantes e pesticidas aumentava consideravelmente a produtividade agrícola, sendo, portanto, uma forma interessante para resolver o problema da fome (EPSTEIN, 2014; LONDRES, 2011).

O uso de pesticidas é muito importante para aumentar a quantidade e qualidade de alimentos a serem produzidos, bem como auxiliar na redução das perdas agrícolas (SANTOS; AREAS; REYES, 2007). Entretanto, seu uso pode causar uma série de impactos negativos. Na literatura é possível encontrar diversos trabalhos que relatam esses problemas. Eles vão desde impactos à saúde humana – dores de cabeça, diabetes, distúrbios neurodegenerativos, diversos tipos de câncer, etc., impactos ao meio ambiente – contaminação da água, solo e ar, degradação das funções microbianas do solo, dentre outros, além de que seu uso excessivo propicia a diminuição dos inimigos naturais e a seleção de indivíduos resistentes na população (GALVAN et al., 2000; MEENA et al., 2020; MORAES, 2019; MOSTAFALOU; ABDOLLAHI, 2013). Sendo assim, é necessário a introdução de novas formas de controle, as

quais aliadas a menor aplicação de pesticidas, tornem a produtividade agrícola mais eficiente e menos danosa tanto para os seres humanos, quanto para o meio ambiente. Nesse sentido, os materiais híbridos orgânico-inorgânicos surgem como uma opção interessante para se avaliar novas formas de controle de pragas a serem utilizados na agricultura.

1.1 Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos

Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos podem ser definidos como nanocompósitos formados pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos. Estes, normalmente apresentam propriedades singulares, superiores e distintas quando comparadas às dos seus componentes originais, as quais são resultantes das contribuições individuais das interfaces internas orgânica e inorgânica (FERNANDES; BARADARI; SANCHEZ, 2014; SANCHEZ et al., 2011). É possível sintetizar uma ampla diversidade desses compostos com diferentes tipos de componentes, processamento e propriedades físicas e químicas (SANCHEZ et al., 2011). Dessa forma, os materiais híbridos orgânico-inorgânicos têm ganhado cada vez mais espaço no meio comercial, uma vez que suas aplicações abrangem diversas áreas, tais como: aeroespacial, agricultura, eletrônica, medicina, etc. (KHOT et al., 2012; KICKELBICK, 2006; SANCHEZ et al., 2005). Especialmente na agricultura, esses materiais vêm sendo aplicados para o melhoramento de germinação e crescimento de plantas, liberação controlada de nutrientes e pesticidas, detecção de patógenos, aumento de produtividade, dentre outras (CASTRO et al., 2020a; DE CASTRO et al., 2020; SHANG et al., 2019). Na Figura 1, é apresentado um esquema ilustrativo da utilização dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos na agricultura.



Figura 1 – Esquema ilustrativo da multiplicidade de aplicações dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos na agricultura.

Fonte: PASCOLI et al., (2018), adaptado.

As formulações utilizando os materiais híbridos orgânico-inorgânicos para a liberação sustentada de nutrientes e pesticidas, são em geral, utilizadas pensando na diminuição do custo e ação prolongada do ingrediente ativo. Com elas, espera-se que a liberação ocorra de forma sustentada, com uma taxa e duração pré-determinadas, de modo que a eficiência da liberação seja melhorada e ocorra uma diminuição nos efeitos deletérios. A natureza e o tipo de polímero a ser utilizado na síntese do material híbrido orgânico-inorgânico, é crucial na determinação dos parâmetros que influenciam na liberação sustentada (FERNÁNDEZ-PÉREZ et al., 2008). Quando se trata de formulações de liberação sustentada para aplicações agrícolas, são comumente utilizados polímeros naturais biodegradáveis tais como: acetato de celulose, amido, alginato, etilcelulose, lignina, quitina e quitosana (FERNÁNDEZ-PÉREZ et al., 2008; SHAN et al., 2016).

Para o presente trabalho, foi escolhido o biopolímero alginato, cuja representação estrutural é apresentada na Figura 2. Ele é um polímero de baixo custo, não tóxico, formado por um grupo de polissacarídeos aniônicos extraídos de algas marrons. Este, cuja fórmula molecular é $\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_6$, possui polissacarídeos de cadeias lineares unidos por ligações tipo (1→4), formado por diferentes blocos de resíduos de ácido β -D-manurônico (M) e ácido α -L-gulurônico (G), os quais se ligam de forma que sua sequência seja alternada. As propriedades deste polímero como, por exemplo, viscosidade, solubilidade e gelificação, são determinadas pela composição, massa molecular e tamanho de seus blocos residuais de M e G. (GARCIA-CRUZ; FOGGETTI; DA SILVA, 2008; OH et al., 2011). A vasta aplicabilidade industrial do alginato está diretamente relacionada à sua capacidade de reter água, biodegradabilidade, não imunogenicidade, viscosidade, estabilidade e capacidade de formar gel na presença de diferentes agentes reticulantes. Estas características, o tornam um material potencial como transportador de fármacos, matriz para células vivas, imobilização celular, liberação sustentada de fertilizantes e pesticidas, dentre outros (DA SILVA et al., 2017).

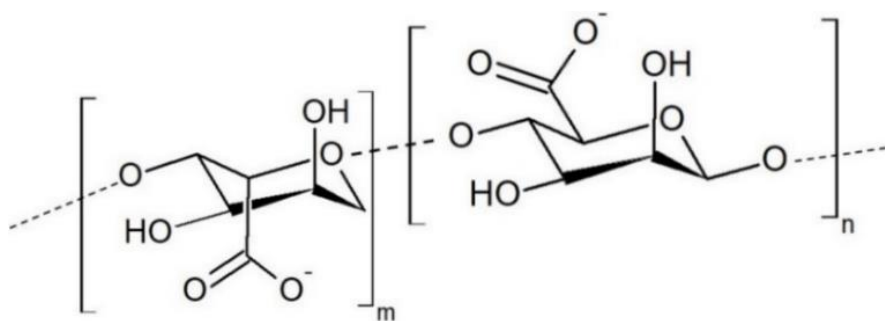


Figura 2 – Representação estrutural do alginato.

Na presença de cátions bivalentes, como, por exemplo, o íon cálcio, o alginato forma

um hidrogel. O mecanismo proposto para essa reação é descrito pelo modelo da caixa de ovos (egg-box). A formação do hidrogel se dá pela forte interação entre os grupos carboxilatos que compõe as bases residuais do ácido gulurônico (G) do alginato e os cátions bivalentes, de forma que os íons são aprisionados nesses blocos residuais de G do alginato em uma rede tridimensional contínua, estável e termo irreversível. Tal formação é semelhante a uma caixa de ovos, como mostrada na Figura 3 (DA SILVA et al., 2017; MALINCONICO et al., 2008). Por ser um cátion de baixo custo e não-tóxico, Ca^{2+} é o mais utilizado na formação de alginato gel. O processo de formação de microesferas é geralmente realizado pelo método de coacervação complexa. Este consiste no gotejamento de uma solução de alginato de sódio em uma solução de Ca^{2+} . (DA SILVA et al., 2017). Entretanto, é possível substituir a solução de alginato por uma suspensão homogênea de alginato/argilas, alginato/polímeros e alginato/fertilizantes (CASTRO et al., 2020a).

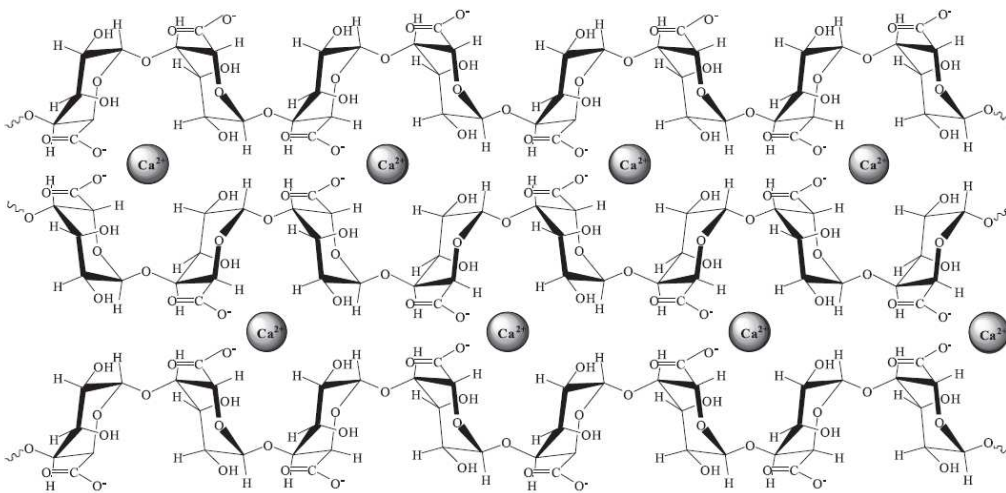


Figura 3 – Representação esquemática do modelo caixa de ovos de formação de gel de alginato por cálcio.

Fonte: KAWAGUTI; SATO, (2008).

Bentonita é o nome genérico dado a argilas formadas por partículas muito finas, as quais são constituídas principalmente pela montmorilonita (MMT). Pertencente ao grupo dos filossilicatos do tipo 2:1, a bentonita é formada por duas folhas de silício, cujas unidades básicas são tetraedros de silicatos (SiO_4) e outra folha de alumínio, cujas unidades básicas são octaedros de alumina (Al_2O_3). As folhas são unidas por oxigênio comuns, formando uma lamela. O empilhamento das lamelas ocorre por meio das interações de van der Waals e por interações polares fracas. O tamanho correspondente a uma célula unitária da MMT em relação ao eixo Z é denominado espaçamento basal. Já a distância entre duas lamelas

adjacentes é chamada de espaçamento interlamelar, local no qual os “ingredientes ativos – moléculas ou íons” são incorporados (COSTA FILHO; GOMES; LUCAS, 2005; NURUZZAMAN et al., 2016; SARTOR; DE AZEVEDO, 2014; SILVA; FERREIRA, 2008).

A fórmula química da MMT é: $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$, onde “M” representa íons monovalentes trocáveis e “x” o grau de substituição isomórfica. Entre suas principais características, destacam-se: elevada área superficial específica, alta capacidade de troca catiônica, moderada carga negativa superficial, capacidade de inchamento, dentre outras. Vale ressaltar ainda que devido ao seu baixo custo, origem natural, resistência a solventes e altas temperaturas, essa argila é um excelente material a ser empregado na indústria desde a fabricação de impermeabilizantes, cosméticos e remédios, dentre outras (PAIVA; MORALES; DÍAS, 2008; SILVA; FERREIRA, 2008). A representação estrutural da MMT sódica é apresentada na Figura 4.

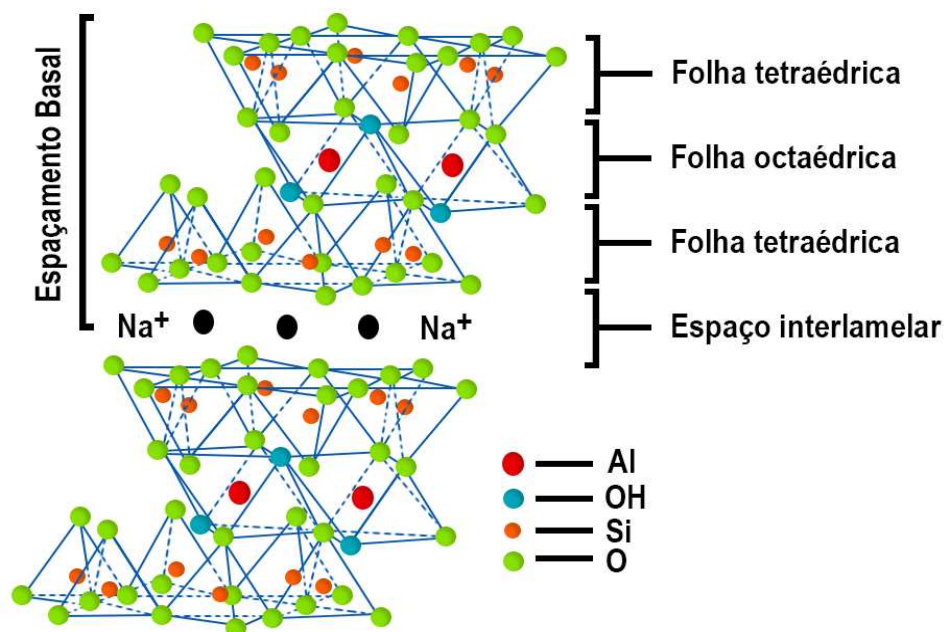


Figura 4 – Representação estrutural da montmorilonita sódica.

Fonte: NURUZZAMAN et al., (2016).

Nos últimos anos, a utilização de materiais híbridos orgânico-inorgânicos para serem utilizados na liberação controlada de nutrientes e pesticidas, a qual é objeto de estudo deste trabalho, vem sendo amplamente investigada e tem apresentado bons resultados. No trabalho desenvolvido por Castro e colaboradores, foram sintetizadas microesferas de alginato contendo hidróxido duplo lamelar de magnésio e alumínio intercalado com borato (HDL-B-ALG), e mais outros dois tipos de microesferas de alginato contendo ácido bórico em diferentes proporções. O comportamento destas, foram comparadas com H_3BO_3 e Ulexita, as

quais são comercializadas como fontes de boro (B) para plantas. Os resultados encontrados, mostraram que as microesferas apresentaram perfil de liberação sustentada, uma vez que a liberação e lixiviação de B do material HDL-B-ALG foi muito menor que os das fontes comerciais. Neste trabalho, também foram realizados bioensaios utilizando as fontes usuais de B e os materiais sintetizados para se avaliar a eficiência e o efeito residual de B em cultivos sucessivos de algodão e girassol. Mais uma vez, os resultados encontrados sugeriram que o material HDL-B-ALG proporcionou um aumento na acumulação de B na região radicular das plantas, melhorando assim a eficiência do fertilizante e a absorção de B pela planta (CASTRO et al., 2020a).

Já no trabalho realizado por Kottegoda e colaboradores, foram sintetizados nanohíbridos de ureia com nanopartículas de hidroxiapatita, os quais foram chamados de nanohíbridos de ureia-HA. Estes, foram comparados com ureia comercial, a qual é amplamente utilizada como fonte de N para plantas. Ambos tiveram seu comportamento de liberação de nitrogênio investigados por meio de um teste de liberação rápida em água. O resultado deste teste preliminar evidenciou que a taxa de liberação dos nanohíbridos de ureia-HA foi muito inferior ao da ureia pura (cerca de 12 vezes menor), indicando que esses materiais podem ser utilizados como fontes de liberação sustentada de N. Ainda neste trabalho, avaliou-se também a biodisponibilidade e liberação controlada dos nanohíbridos sintetizados em plantações de arroz. Mais uma vez, os resultados obtidos sugeriram que os nanohíbridos de ureia-HA são materiais promissores como fonte de liberação sustentada de N (KOTTEGODA et al., 2017).

1.2 Repolho (*Brassica oleracea* var. *capitata*)

Anualmente são produzidos cerca de 70 milhões de toneladas de repolho no mundo (MELO, 2020). Dados da Research and Markets, indicaram que a receita global arrecadada com repolho no ano de 2018 totalizou US\$ 39,4 bilhões. Nesse mesmo ano, os maiores produtores de repolho foram a China, com uma produção de 34 milhões de toneladas, seguida da Índia com 9,2 milhões de toneladas e a Rússia com 3,6 milhões de toneladas (“WORLD - CABBAGE AND OTHER BRASSICAS - MARKET ANALYSIS, FORECAST, SIZE, TRENDS AND INSIGHTS”, 2020). No Brasil, no ano de 2019, os maiores estados produtores foram São Paulo, Paraná e Minas Gerais. A cidade de Rio Paranaíba-MG, local onde foi realizado este estudo, é a maior produtora do estado, nela a área plantada com repolho é de 405 ha (MELO et al., 2019).

1.3 Pulgão-da-Couve

O pulgão-da-couve, *Brevicoryne brassicae*, (L. 1758) (Hemiptera: Aphididae), representado na Figura 5, é uma das pragas que mais causa prejuízos em brássicas no mundo (CIVIDANES, 2002; KHAN et al., 2015; RAZAQ et al., 2011). As perdas em produtividade causadas por este afídeo em genótipos de brássicas chegam até 82%. (KHAN et al., 2015; KHATTAK et al., 2002; RAZAQ et al., 2011). O motivo destas perdas é que este inseto-praga succiona a seiva, causando necrose foliar, injeta toxinas, causando encarquilhamento nas folhas, redução no crescimento da planta e reduz a taxa fotossintética ao proporcionar substrato para o desenvolvimento do fungo *Capnodium* spp. (fumagina) (IMENES; IDE, 2002; JORGE ANDERSON GUIMARÃES; MICHEREFF FILHO; DE LIZ, 2011).



Figura 5 – Pulgão-da-couve

Disponível em: <https://www.nexles.com/articles/cabbage-aphid-brevicoryne-brassicae>.
Acesso em: 19 nov. 2020.

Existem diversas formas de controle do pulgão-da-couve tais como: físico e mecânico, biológico, químico, dentre outras. O controle químico com uso de inseticidas e extratos de plantas tem sido o método mais empregado para o manejo desta praga (BAI; ZHOU; WANG, 2006; PEREIRA et al., 2019). Entretanto, este deve ser realizado de maneira planejada e criteriosa de modo a se evitar problemas ambientais, impactos negativos à saúde humana e seleção de populações de insetos resistentes. Um dos inseticidas mais recomendados para o controle dessa praga é o Actara[®] 250 WG, cujo ingrediente ativo é o tiametoxam (VALBON et al., 2015).

1.4 Tiametoxam

Pertencente ao grupo químico dos neonicotinóides, derivado da nicotina, o inseticida tiametoxam (ou thiamethoxam), nome IUPAC (EZ)3-(2-cloro-tiazol-1,3-tiazol-5-ilmetil)-5-metil-1,3,5-oxadiazinan-4-ilideno(nitro)amina, é um sólido, cuja fórmula e massa molecular

são respectivamente, $C_8H_{10}ClN_5O_3S$ e $291,72 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Na Figura 6, é apresentada a fórmula estrutural do tiametoxam.

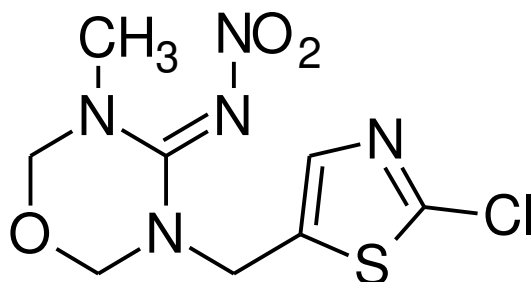


Figura 6 – Representação estrutural do tiametoxam.

Suas principais propriedades físico-químicas estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do tiametoxam.

Propriedade	Tiametoxam
Estado físico	Cristalino
Solubilidade em água	$4,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$
Ponto de fusão	$139,1 \text{ }^\circ\text{C}$
Pressão de vapor	$6,60 \times 10^{-6} \text{ mPa}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$
Coefficiente de partição octanol-água	0,74 em $\text{pH} = 7$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$
Log Kow	-0,13
Densidade	$1,57 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$

Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5485188>. Acesso em: 16 jul. 2020.

Tiametoxam foi introduzido no mercado de pesticidas no ano de 1998 pela Syngenta com três nomes diferentes: Actara[®], Cruiser[®] e Platinum[®]. O primeiro deles, indicado para uso foliar; o segundo, no tratamento de sementes e o terceiro para aplicação no solo (JESCHKE et al., 2011). De forma geral, os neonicotinóides são uma classe de inseticidas muito importante no mercado internacional. Dados mostram que suas vendas correspondem a 30% do mercado internacional de inseticidas (IHARA; MATSUDA, 2018). O último relatório de vendas de pesticidas disponibilizado pela Syngenta datado de 2012, mostra que somente naquele ano, tiametoxam havia alcançado a marca de \$1.1 bilhão de dólares em vendas mundiais, consagrando-se, portanto, como o segundo neonicotinóide mais vendido no mundo (SIMON-DELISO et al., 2015). Seu sucesso de vendas foi devido a sua vasta aplicação. Este é utilizado em pelo menos 65 países e registrado para 115 diferentes culturas, tais como, algodão, arroz, batata, café, citros, repolho e tomate. As pragas contra as quais tiametoxam é eficiente variam desde os principais insetos sugadores, algumas pragas mastigadoras e pragas que vivem no solo (JESCHKE et al., 2011).

O mecanismo de ação do tiametoxam nos insetos, baseia-se no fato de que os neonicotinóides possuem alta afinidade com os receptores nicotínicos de acetilcolina (nAChRs). Entretanto, estes não conseguem ser degradados pela acetilcolinesterase (AChE) – enzima responsável pela finalização da transmissão dos impulsos nervosos – gerando então extrema excitação do sistema nervoso dos insetos e interferência na transmissão dos impulsos nervosos, levando-os à morte (WANG et al., 2020).

Para o presente trabalho, foi utilizado o inseticida Actara[®] 250 WG, cuja classificação toxicológica é classe III, sendo, portanto, considerado medianamente tóxico aos seres humanos. Já para os organismos aquáticos, é um pesticida muito tóxico, uma vez que seu potencial de periculosidade ambiental é classe I, ou seja, altamente perigoso ao meio ambiente (SYNGENTA, 2017).

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como principais objetivos: (i) sintetizar e caracterizar materiais híbridos orgânico-inorgânicos formados a partir de microesferas de alginato de sódio e bentonita incorporados com o inseticida tiametoxam. (ii) utilizar os materiais sintetizados para o controle do pulgão-da-couve, *Brevicoryne brassicae* (L.) (Hemiptera: Aphididae).

Mais especificamente, os objetivos foram:

1. Sintetizar microesferas de alginato contendo bentonita, pelo método da coacervação complexa, adaptado de ZHANG et al., (2014). O composto lamelar utilizado foi a argila bentonita;
2. Incorporar o inseticida tiametoxam nas microesferas;
3. Realizar a caracterização completa das microesferas sintetizadas por meio das técnicas difração de raios X no pó (DRXP), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier com acessório de refletância total atenuada (FTIR-ATR), análise termogravimétrica e termogravimetria derivada (TGA-DTG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e cromatografia líquida de alta performance (HPLC);
4. Realizar estudos de liberação “*in vitro*” do inseticida tiametoxam presente nas microesferas;
5. Realizar estudos de lixiviação do inseticida tiametoxam presente nas microesferas;
6. Verificar a toxicidade de tiametoxam incorporado as microesferas para o controle de *Brevicoryne brassicae*.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Reagentes

Todos os reagentes utilizados para a síntese das microesferas apresentaram grau de pureza analítica e foram utilizados sem purificação prévia. A água utilizada foi previamente destilada e deionizada através do sistema Millipore MilliQ[®]. Para a síntese das microesferas, foram utilizados os seguintes reagentes: Cloreto de Cálcio (Vetec, 99-105%), Alginato de Sódio (Êxodo, 90,8-106%), Tiametoxam (Sigma-Aldrich, 100%) e Bentonita Sódica (Proquímios, 85%).

3.2 Experimental

3.2.1 Síntese das microesferas

3.2.1.1 Síntese das microesferas controle

A síntese das microesferas controle, foi realizada pelo método da coacervação complexa, adaptado de ZHANG et al., (2014). Neste método, primeiramente preparou-se um gel utilizando um volume de 50 mL de água e 0,5 g do biopolímero alginato de sódio. Este foi deixado sob vigorosa agitação por cerca de 1h à temperatura ambiente (25 °C) de modo a se obter completa solubilização e homogeneização do biopolímero. Posteriormente, formou-se uma suspensão pela adição de 2,5 g da argilomineral bentonita, a qual foi também mantida sob vigorosa agitação por mais 1h à temperatura ambiente (25 °C). A suspensão obtida, foi transferida para uma bureta de 50 mL e gotejada com vazão de cerca de 1 gota·s⁻¹ em uma solução contendo 5% de CaCl₂ (m/v). As microesferas obtidas foram peneiradas para remoção do excesso da solução de CaCl₂, transferidas para uma placa de Petri e secas em estufa com circulação de ar por cerca de 24h a uma temperatura de 40 °C. Após secas, estas foram acondicionadas em frasco limpo e seco e armazenadas em geladeira para posteriores análises de caracterização e bioensaio. Na Figura 7, tem-se uma representação esquemática da síntese das microesferas. No Apêndice A, a Figura A1(a) mostra uma imagem fotográfica das microesferas formadas após a síntese e a Figura A1(b) após 24h em estufa de secagem.

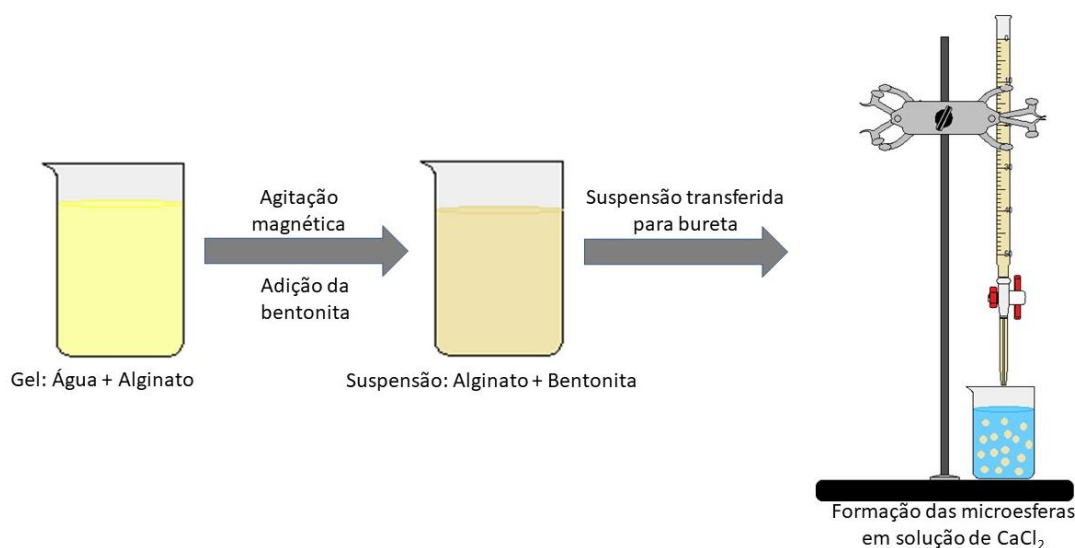


Figura 7 – Representação esquemática de síntese das microesferas controle.

3.2.1.2 Síntese das microesferas com tiametoxam

As microesferas incorporadas com o inseticida tiametoxam, também foram obtidas por meio do método da coacervação complexa, adaptado de ZHANG et al., (2014). Primeiramente, preparou-se uma solução de $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ com o inseticida tiametoxam. A partir desta solução, foi realizada uma diluição de modo a se obter uma solução com concentração igual a $350 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em um volume igual a 50 mL. Nesta nova solução, adicionou-se 0,5 g do biopolímero alginato de sódio. Esta foi deixada sob vigorosa agitação por cerca de 1h à temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) até a completa solubilização do alginato de sódio. Em seguida, foi adicionado 2,5 g de bentonita sódica ao gel formado com a finalidade de obter-se uma suspensão. Após 1h de agitação também à temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), a suspensão obtida foi transferida para uma bureta de 50 mL e gotejada com vazão de cerca de $1 \text{ gota}\cdot\text{s}^{-1}$ em uma solução contendo 5% de CaCl_2 (m/v). Para a remoção do excesso da solução de CaCl_2 , utilizou-se uma peneira. Em seguida, as microesferas foram transferidas para uma placa de Petri e secas em estufa com circulação de ar por cerca de 24h a uma temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Por fim, o material sintetizado foi acondicionado em frasco limpo e seco e armazenado em geladeira para posteriores análises de caracterização e bioensaio. A Figura 8 ilustra o esquema da síntese descrito acima. A Figura A2(a) anexada ao apêndice A, mostra uma imagem fotográfica das microesferas formadas após a síntese e a Figura A2(b) após 24h em estufa de secagem.

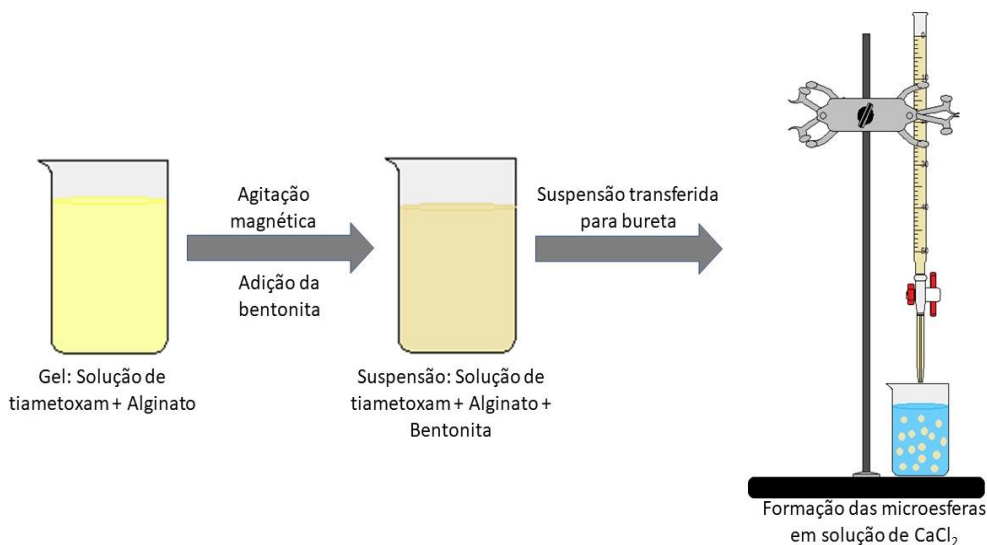


Figura 8 – Representação esquemática de síntese das microesferas com tiametoxam.

3.2.2 Determinação da quantidade de tiametoxam incorporado nas microesferas

A quantidade de tiametoxam encapsulada nas microesferas foi determinada por meio de uma análise semi-quantitativa. Primeiramente, foram pesadas 0,06 g de microesferas com tiametoxam as quais foram adicionadas em um frasco Erlenmeyer de 250 mL com 100 mL de água. Em seguida, este foi levado para uma incubadora SHAKER refrigerada SL-223 da marca SOLAB a 110 rpm a 25 °C por 96 h. Decorrido esse tempo, uma alíquota de 1,0 mL foi retirada do frasco e filtrada em microfiltro de seringa (0,45 µm). Por fim, esta foi acondicionada em um vial e quantificada por cromatografia líquida de alta performance (HPLC) seguindo a metodologia descrita abaixo. Este experimento foi realizado em triplicata.

Para esta análise, construiu-se uma curva analítica a partir de uma solução padrão de 1000 mg·L⁻¹ de solução padrão de tiametoxam. As concentrações utilizadas para a construção desta curva foram: 0, 5, 10, 20, 40, 60, 80 e 100 mg·L⁻¹. O gráfico de regressão linear da curva analítica obtido para a determinação da quantidade de tiametoxam incorporado nas microesferas é apresentado na Figura B1 no Apêndice B.

Utilizou-se um Cromatógrafo Líquido de Alta Performance (HPLC) da Agilent Technologies, modelo 1260 Infinity II, com detector de ultravioleta, modelo G7117c: 225 nm. Para as análises, estabeleceu-se as seguintes condições cromatográficas: coluna C-18, modelo Luna Phenomenex[®] (4,6 mm x 25 cm x 5 µm), água acidificada com H₃PO₄ a 0,01 mol·L⁻¹-acetonitrila na proporção 70:30 como fase móvel, temperatura de 35 °C, fluxo de 1,0 mL·min⁻¹ e volume de injeção de 20 µL. As curvas de calibração foram obtidas partindo de uma solução padrão de tiametoxam (1000 mg·L⁻¹) com concentrações variando entre 0 e 100,00 mg·L⁻¹.

3.2.3 Preparação do estudo cinético “*in vitro*” de tiametoxam

O estudo de liberação “*in vitro*” de tiametoxam foi realizado a partir de uma solução de tampão fosfato, com pH = 6,0. Esta solução foi preparada misturando-se 500 mL de KH_2PO_4 $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e 57 mL de hidróxido de sódio NaOH $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Completou-se o volume dessa solução a 2,0 L com água. O pH desta solução teve seu valor de pH ajustado utilizando solução $0,14 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de HNO_3 ou solução $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaOH . O monitoramento do pH (para garantir que o valor de pH pré-estabelecido fosse respeitado) e agitação dessa solução foi mantido constante durante todo o estudo. Os valores de pH foram medidos utilizando um pHmetro da QUIMIS[®] modelo Q400AS.

A liberação de tiametoxam presente nas microesferas sintetizadas e no Actara[®] 250 WG foi determinada realizando-se 3 tratamentos diferentes: T1 – microesferas controle; T2 – microesferas com tiametoxam e T3 – Actara[®] 250 WG. Para a realização deste experimento, nos tratamentos 1 e 2 foram utilizadas 0,05 g de microesferas, enquanto que no tratamento 3, utilizou-se 0,01 g de Actara[®] 250 WG. Estas massas, foram adicionadas a frascos Erlenmeyers de 250 mL de acordo com o seu respectivo tratamento com 100 mL da solução tampão fosfato preparada. Em intervalos de tempos pré-determinados (0h, 0,25h, 0,50h, 0,75h, 1h, 2h, 5h, 8h, 9h, 10h, 11h, 12h, 24h e 48h), alíquotas de 1,0 mL eram retiradas de cada um dos tratamentos, filtradas em microfiltros de seringa ($0,45 \mu\text{m}$), estocadas em tubos tipo Falcon e armazenadas em geladeira para posterior análise. O volume restante de tampão nos Erlenmeyers foi descartado. Este experimento foi realizado em triplicata em uma incubadora SHAKER refrigerada SL-223 da marca SOLAB a 110 rpm a 25 °C por 48 h. A quantidade de tiametoxam liberada foi determinada por HPLC com auxílio de curva analítica, seguindo a metodologia descrita no item 3.2.2.

3.2.4 Preparação do teste de lixiviação

A lixiviação pode ser entendida como um processo de separação no qual os constituintes de um material sólido (soluto) são liberados para o meio em que estão inseridos quando em contato com o fluxo de algum líquido (solvente) (CÂMARA et al., 2012). A amostra de solo utilizada neste teste, foi coletada em Rio Paranaíba, Minas Gerais (Latitude: -19.1942, Longitude: -46.2437). Suas características físico e químicas são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Características físico e químicas do solo usado no teste de lixiviação e bioensaio.

Solo	
pH em água	6,05
Solo	kg·kg
Areia grossa	0,035
Areia fina	0,054
Silte	0,131
Argila	0,781
Solo	g·cm⁻³
Densidade	1,12
Solo	m³·m⁻³
Porosidade total	0,49
Solo	mg·dm⁻³
P	0,8
K	45
Solo	cmol_c·dm⁻³
Ca ²⁺	1,51
Mg ²⁺	0,55
Al ³⁺	0,00
H + Al	3,1
SB	2,18
t	2,18
T	5,28
Solo	%
V	41,3
m	0,0
C. Orgânico	1,9
MO	3,29
Solo	mg·L⁻¹
P-Rem	6,0

Legenda:

SB = Soma das Bases Trocáveis

V = Índice de Saturação por Bases

t = Capacidade de Troca Catiônica Efetiva

m = Índice de Saturação por Alumínio

T = Capacidade de Troca Catiônica a pH = 7,0

MO = Matéria Orgânica

De acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos, por apresentar tais características, este é muito argiloso e pode ser classificado como um latossolo vermelho distrófico (SANTOS et al., 2018).

O presente teste foi adaptado do método descrito por ABAT et al., (2015). Nele, seringas (colunas) de 60 mL, diâmetro 31 mm e altura de 17,5 cm, foram primeiramente preenchidas com lã de vidro em sua base, de modo que a solução filtrada saísse limpa. Em

seguida, foram adicionados 50 cm³ de solo o qual foi previamente homogeneizado, peneirado (< 2 mm) e seco. O valor de solo adicionado em cada coluna foi determinado por meio do cálculo da porosidade do solo descrito por TEIXEIRA e colaboradores (2017). Para sedimentar as amostras de solo nas colunas, adicionou-se 25 mL de água, o qual foi sugado por uma seringa. Este volume de água adicionado, corresponde ao volume de poros de solo, também descrito por TEIXEIRA e colaboradores (2017). Posteriormente, foi feita uma perfuração de cerca de 5 cm no centro do sistema, local no qual foram adicionadas as microesferas. Por fim, novamente adicionou-se lã de vidro para fechar o sistema.

Para esse experimento foram realizados 4 tratamentos diferentes: T1 – microesferas controle, T2 – microesferas com tiametoxam, T3 – Actara[®] 250 WG e T4 – branco. Nos tratamentos 1 e 2 foram adicionadas 1 g de microesfera em cada, já no tratamento 3, foram adicionadas 0,010 g de Actara[®] 250 WG. Todos eles foram realizados em quintuplicata. A duração do teste de lixiviação foi de 30 dias. Nos dias 1, 5, 10, 15, 20, 25 e 30, um volume de 25 mL de água (volume de poros) foi aplicado em cada uma das amostras. Na ponta de cada coluna, havia uma mangueira de látex de borracha com 25 cm de comprimento, a qual estava conectada a uma seringa de 60 mL. Esta, foi utilizada para succionar o volume de água adicionado. Os volumes de água coletados em cada uma das amostras foram adicionados em tubos tipo Falcon. Estes foram pesados e armazenados em geladeira para posterior análise. A quantidade de tiametoxam lixiviada foi determinada por HPLC com auxílio de curva analítica, seguindo a metodologia descrita no item 3.2.2. No Apêndice C, nas Figuras C1 e C2 são apresentadas fotos do sistema completo utilizado para a realização do teste de lixiviação.

3.2.5 Obtenção dos insetos

Insetos ápteros de *B. brassicae* foram coletados em plantios orgânicos de couve (*Brassica oleracea* L.) e repolho (*B. oleracea* L. var. *capitata*) (Brassicaceae) no município de Rio Paranaíba, MG (Latitude: -19.1942, Longitude: -46.2437). As coletas foram realizadas para manter uma criação em folhas de repolho. Na coleta, as folhas destas plantas foram retiradas com pulgão e acondicionadas em sacos plásticos até o local de criação. Os pulgões foram criados em plantas de repolho em gaiolas de 50 x 50 x 50 cm cobertas com tela antiáfídeo. Para tanto acompanhou-se a reprodução de forma a selecionar ninfas de primeiro instar.

3.2.6 Bioensaio

O bioensaio foi conduzido em condições de temperatura ambiente (23-26 °C), ausência de precipitação e fotoperíodo de 12 h. Mudanças de repolho híbrido Atlanta, foram semeadas em

bandejas de isopor de 128 células em substrato plantmax. Quando as mudas estavam com três folhas definitivas (20 dias após a semeadura) foram transplantadas para potes plásticos brancos de 250 mL. Cinco dias após o plantio aplicaram-se os tratamentos via solo. O delineamento experimental foi inteiramente casualizado com quatro tratamentos e seis repetições. Os tratamentos foram microesfera sem tiametoxam, controle (sem microesfera e sem inseticida), microesfera com inseticida tiametoxam ($4330 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}$ e tiametoxam comercial Actara® 250 WG (grânulos dispersos em água; $200 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}$). Cada planta foi considerada uma unidade experimental.

Após a aplicação dos tratamentos, adicionou-se 50 ninfas de pulgões de primeiro instar em cada unidade experimental logo após a aplicação, aos 7 e aos 14 dias. As avaliações do número de pulgões mortos foram realizadas 24 h após a liberação dos pulgões nas folhas de repolho. Os pulgões foram considerados mortos quando ao toque com um pincel eles não se moviam. As mortalidades foram corrigidas com a mortalidade do controle seguindo a fórmula de Abott (1925).

Os dados obtidos no bioensaio foram submetidos aos pressupostos da análise de variância e por fim foram submetidos à análise de variância e as médias comparadas pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). As análises estatísticas foram realizadas com auxílio do *software* SPEED Stat 2.4 (DE CARVALHO et al., 2020).

3.3 Caracterização dos materiais

3.3.1 Difração de raios X no pó (DRXP)

Para as análises de DRXP, as amostras foram previamente maceradas em um almofariz de ágata para a obtenção de partículas de tamanho uniforme. Com vistas a comparação de resultados, em todas as análises de DRXP, uma amostra de 0,5 g foi colocada na forma de pó em um porta amostras de alumínio. Estas foram analisadas e registradas em um equipamento Shimadzu XRD-6000, que utiliza cátodo de cobre e um monocromador de cristal de grafite para selecionar a região de emissão do $\text{Cu-}\alpha_1$, com comprimento de onda de $1,5406 \text{ \AA}$. O potencial da fonte foi de 30 kV e a corrente de 30 mA. A velocidade de varredura foi feita com um passo de $0,02^\circ$ a cada segundo. A faixa de varredura (2θ) foi de 4 a 70° .

3.3.2 Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR)

As análises de FTIR-ATR foram realizadas em um aparelho Jasco 4100 usando-se acessório de refletância total atenuada (ATR). Os espectros foram obtidos com 256

varreduras, com resolução de 4 cm^{-1} em uma faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.3.3 Análise termogravimétrica e termogravimetria derivada (TGA-DTG)

As análises TGA-DTG foram realizadas em um equipamento TGA Q500, TA Instruments, USA. A taxa de aquecimento utilizada foi de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ com fluxo de O_2 $50 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$, a faixa de aquecimento foi da temperatura ambiente até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. A quantidade de amostra utilizada variou de 2 a 4 mg de acordo com a massa da microesfera utilizada.

3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de MEV foram realizadas utilizando-se um microscópio Carl Zeiss, modelo EVO 50. As amostras foram suportadas em porta amostra por dispersão sobre fita adesiva dupla face condutora.

3.4 Forma de análise dos resultados

A caracterização estrutural dos materiais foi primeiramente realizada pela técnica analítica DRXP, a qual é não destrutiva e amplamente utilizada na caracterização qualitativa de materiais cristalinos a partir de um pó sólido. As principais informações obtidas por meio desta técnica são: estrutura, orientação do cristal, fase, bem como outros parâmetros estruturais, tais como defeitos e deformação (BUNACIU; UDRIȘTIOIU; ABOUL-ENEIN, 2015). Portanto, a DRXP foi utilizada para tentar obter a “impressão digital” dos materiais utilizados.

Esta técnica permite a identificação de formação de composto lamelar por meio da presença de picos basais (00l), os quais são identificados pelo empilhamento das lamelas. A lamelaridade das microesferas sintetizadas pode ser obtida por comparação dos valores das distâncias interlamelares (d_{hkl}) obtidas para cada um dos picos. Essa distância pode ser calculada por meio da equação de Bragg (BUNACIU; UDRIȘTIOIU; ABOUL-ENEIN, 2015):

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\text{sen}\theta}$$

Onde:

n = ordem da difração (número inteiro);

λ = comprimento de onda de raios X ($1,5406 \text{ \AA}$ - lâmpada de cobre);

d_{hkl} = espaçamento basal para o pico (hkl);

θ = valor do pico obtido no difratograma.

Outra técnica de caracterização utilizada foi a FTIR-ATR. Esta técnica qualitativa é usada para caracterizar e identificar a presença de espécies orgânicas nas amostras. Ainda por meio desta técnica, pode-se obter informações sobre possíveis interações existentes entre as espécies orgânicas e inorgânicas nos materiais híbridos sintetizados.

Com objetivo de determinar a quantidade de água e a estabilidade térmica dos materiais sintetizados, utilizou-se a TGA. Esta técnica fornece como resposta termogramas que mostram curvas de ganho ou perda de massa (%) em função da temperatura (°C). A DTG é utilizada para verificar a presença de eventos de desidratação/oxidação. A resposta obtida é uma curva da primeira derivada da massa em função da temperatura.

A morfologia das microesferas sintetizadas foi estudada por meio da análise de MEV.

Para avaliar se os materiais sintetizados apresentavam perfil de liberação sustentada, realizou-se um estudo de liberação “*in vitro*” de tiametoxam. A quantidade de pesticida liberado em solução em função do tempo, foi determinada através de HPLC cujo método está descrito em 3.2.2. Por meio dos valores de área, obtidos após o tempo final de contato (48h), construiu-se um gráfico de liberação relacionando a quantidade de pesticida liberado (%) na solução em função do tempo (h).

Com vistas a avaliar o processo de separação dos materiais sintetizados, realizou-se um teste de lixiviação, onde objetiva-se entender o processo de liberação de tiametoxam no solo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para melhor entendimento dos resultados obtidos, a apresentação desses será dividida em quatro partes, como descrito a seguir:

- I – Caracterização das microesferas, com apresentação dos resultados de DRXP, FTIR-ATR, TGA-DTG e MEV;
- II – Estudo de liberação “*in vitro*”;
- III – Teste de lixiviação;
- IV – Bioensaio utilizando mudas de repolho.

4.1 Caracterizações das microesferas

Na Figura 9, são apresentados os DRXP do alginato de sódio, bentonita sódica, Actara[®] 250 WG, microesferas controle e microesferas com tiametoxam. O difratograma do biopolímero utilizado (Figura 9(a)), evidencia que este possui morfologia de material amorfo uma vez que apresenta alargamento de picos de difração e alta linha de base. Na literatura, é

possível encontrar diversos trabalhos que relatam a presença de seus três principais picos característicos em $2\theta = 14^\circ$, 21° e 38° (HUA et al., 2010; KUILA; RAY, 2014; LI et al., 2013; YANG; MA; GUO, 2012).

Na Figura 9(b), é apresentado o difratograma da bentonita sódica, a qual foi utilizada na síntese das microesferas. Os picos característicos da montmorilonita são observados em $2\theta = 6,2^\circ$ (d_{001}) e $2\theta = 19,9^\circ$ (d_{020}). Estes apresentaram distâncias interplanares iguais a $14,3 \text{ \AA}$ e $4,53 \text{ \AA}$, respectivamente, resultados estes coincidentes com os obtidos na literatura (YANG et al., 2010; ZHIRONG; AZHAR UDDIN; ZHANXUE, 2011). O pico observado em $2\theta = 62,2^\circ$ (d_{060}), corresponde a estrutura dioctaédrica da bentonita sódica (YANG et al., 2010). Os demais picos presentes no difratograma podem estar relacionados à presença de impurezas no material provavelmente quartzo e feldspato.

O padrão de tiametoxam utilizado na síntese das microesferas, não foi submetido à análise de DRXP devido à sua não disponibilidade e alto custo.

O difratograma do Actara[®] 250 WG (Figura 9(c)), evidencia características de material semicristalino. Este, não apresenta estrutura atômica totalmente organizada, seus picos possuem baixa intensidade e possui uma alta linha de base.

Por fim, na Figura 9(d) e (e), são apresentados os difratogramas das microesferas sintetizadas. Como é possível observar, a intensidade dos picos de difração diminui significativamente devido ao efeito da diluição causado pela matriz polimérica utilizada na síntese (alginato). Sendo assim, não foi possível identificar os picos de difração, associá-los aos materiais precursores e nem calcular as distâncias interplanares.

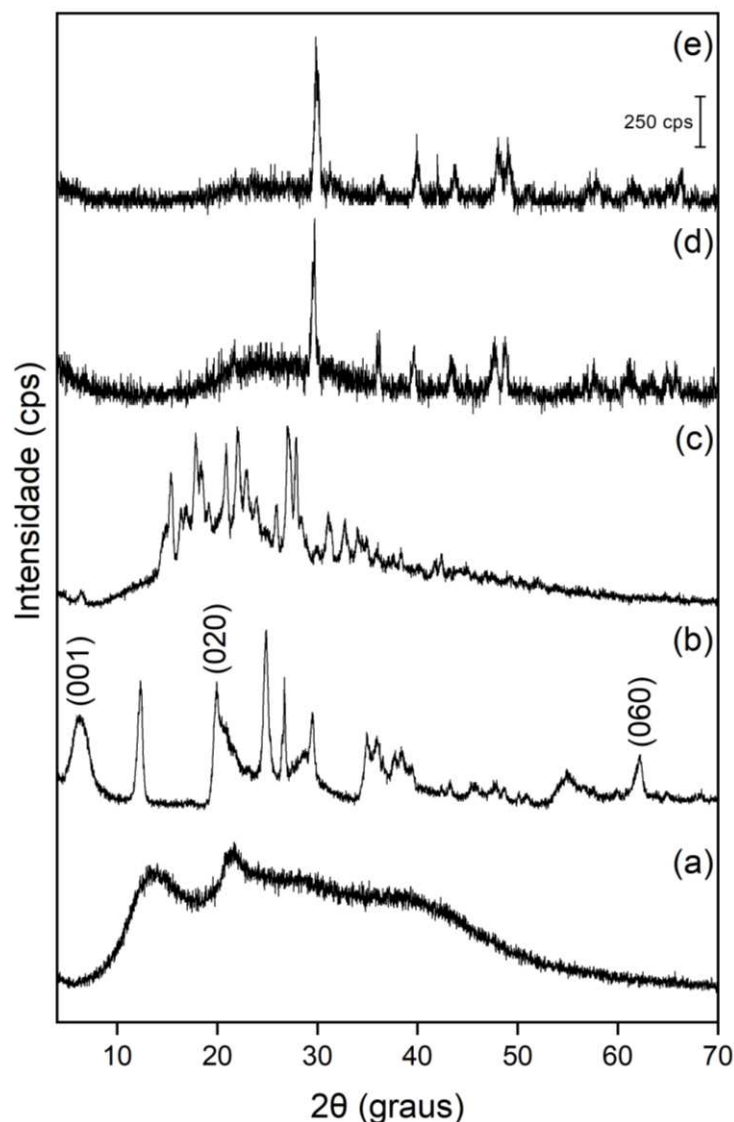


Figura 9 – Difractogramas do biopolímero alginato de sódio (a), bentonita sódica (b), Actara[®] 250 WG (c), microsferas controle (d) e microsferas com tiametoxam (e).

Os espectros FTIR-ATR do alginato de sódio, bentonita sódica, padrão de tiametoxam, Actara[®] 250 WG, microsferas controle e microsferas com tiametoxam são apresentados na Figura 10. Para o alginato de sódio, Figura 10(a), a banda observada em 1020 cm^{-1} está relacionada à vibração de alongamento dos grupos C–O–C. Já as bandas presentes em 1600 e 1420 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico do COO^- dos grupos carboxilatos presentes na estrutura do alginato. Por fim, a banda observada em 3380 cm^{-1} corresponde ao modo vibracional da ligação O–H (IONITA; PANDELE; IOVU, 2013; RIBEIRO; BARRIAS; BARBOSA, 2004).

O espectro de FTIR-ATR da bentonita sódica mostrado na Figura 10(b), evidenciou a presença de bandas correspondentes às vibrações de estiramento O–H na região de 3620 cm^{-1} . A banda presente na região de 1100 cm^{-1} é atribuída ao estiramento assimétrico Si–O das

folhas tetraédricas e octaédricas. Em 905 cm^{-1} , corresponde as vibrações de deformação das ligações Al–Al–OH. Também é possível observar a presença de bandas em 790 e 450 cm^{-1} e por fim em 515 cm^{-1} as quais estão associadas respectivamente, às vibrações das ligações Si–O–Si e Si–O–Al (KUMAR; LINGFA, 2020; MACHADO et al., 2018; SANTOS et al., 2002).

Na Figura 10(c) e (d), são mostrados os espectros do padrão de tiametoxam e Actara[®] 250 WG, respectivamente. Ambos apresentaram as mesmas bandas, o que é justificado pelo fato de o ingrediente ativo do Actara[®] 250 WG ser o tiametoxam. As bandas observadas em 1595 cm^{-1} são referentes à deformação axial de C=C. Já as bandas presentes nas regiões 1520 e 1260 cm^{-1} , são atribuídas à vibração de deformação assimétrica e simétrica de NO₂. A deformação axial assimétrica de C–O–C pode ser observada na banda presente na região de 1150 cm^{-1} . Em 774 cm^{-1} nota-se a vibração de deformação axial do haleto de alquila (C–Cl). Por fim, a banda observada na região de 692 cm^{-1} refere-se à vibração de deformação axial de C–S (HUANG et al., 2020; SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000).

Na Figura 10(e) e (f), são apresentados os espectros de FTIR-ATR das microesferas sintetizadas a partir dos materiais precursores.

As bandas presentes na região de 3380 cm^{-1} em ambos espectros, correspondem ao modo vibracional da ligação O–H, bem como as bandas observadas na região de 1625 cm^{-1} , as quais são atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico do COO⁻ dos grupos carboxilatos presente na estrutura do alginato.

Ainda analisando os espectros das microesferas sintetizadas (Figura 10(e) e (f)), nota-se a presença de bandas na região de 3620 cm^{-1} , correspondentes às vibrações de estiramento O–H. As bandas presentes nas regiões 794 e 451 cm^{-1} e pôr fim a banda notada em 520 cm^{-1} , referem-se às vibrações das ligações Si–O–Si e Si–O–Al, respectivamente. As quais, estão presentes na estrutura da bentonita sódica. O não aparecimento de bandas referentes ao tiametoxam na microesfera sintetizada, possivelmente é devido à sua baixa concentração nas microesferas, tornando sua identificação no espectro comprometida.

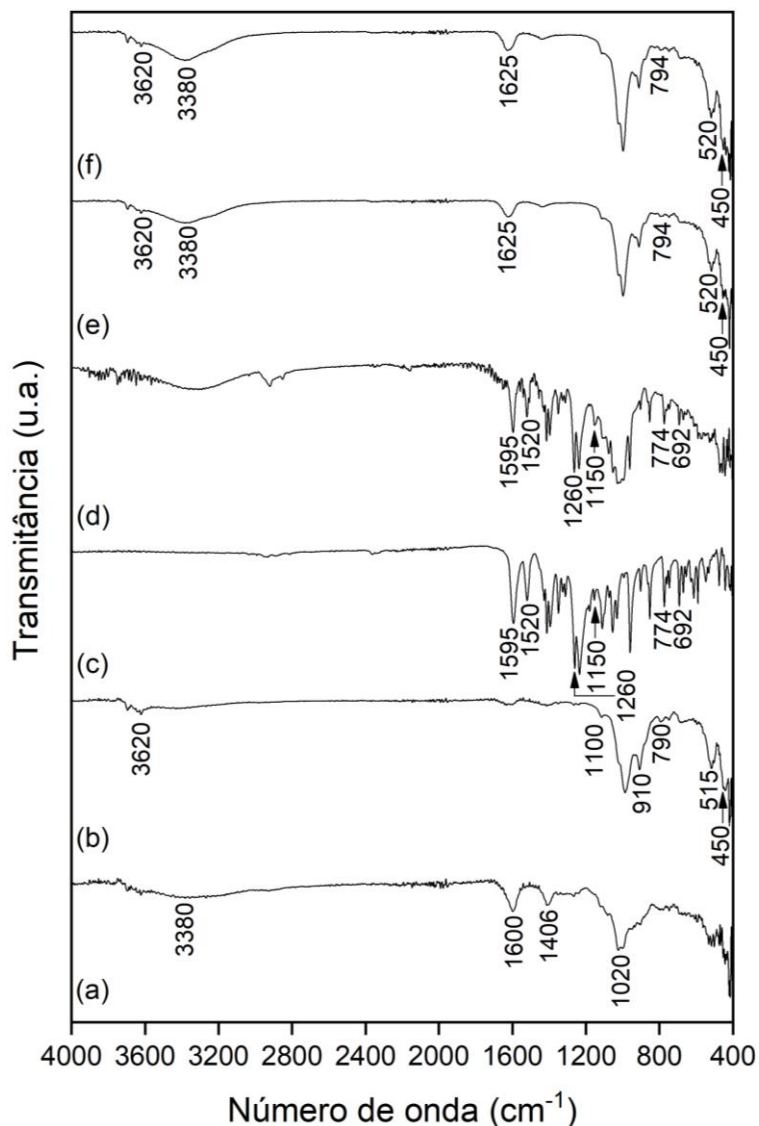


Figura 10 – Espectros de infravermelho do alginato de sódio (a), bentonita sódica (b), padrão de tiametoxam (c), Actara[®] 250 WG (d), microesferas controle (e) e microesferas com tiametoxam (f)

Na Figura 11, são apresentadas as curvas de TGA-DTG das microesferas sintetizadas. Em ambas, é possível perceber a presença de vários eventos, dentre os quais destacam-se três eventos principais. O primeiro deles, ocorreu a partir da temperatura ambiente (25 °C) até 200 °C onde houve perda de água de hidratação e intercalação. Ao término desta etapa, a massa das microesferas controle reduziu 16%, enquanto a massa das microesferas com tiametoxam 12%. O segundo evento principal observado, ocorreu entre 200 °C–550 °C com a desidroxilação das lamelas da bentonita e formação de óxi-hidróxidos mistos, além da decomposição térmica do composto orgânico. A terceira e última etapa, ocorreu entre 550 °C–1000 °C com a formação de óxidos. Nesta etapa de decomposição térmica, os resíduos em porcentagem de massa das microesferas controle e das microesferas com tiametoxam, foram 51,9 e 61,6%, respectivamente.

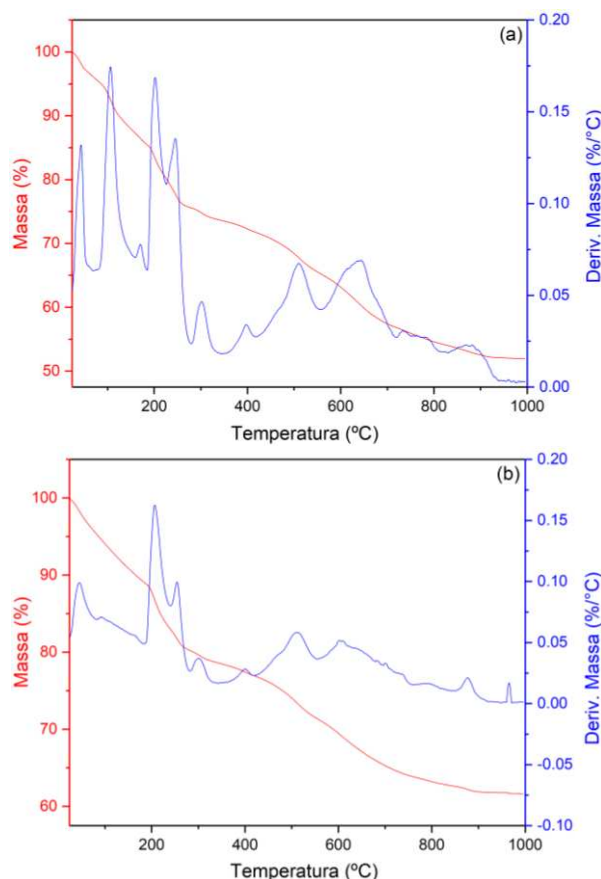


Figura 11 – Curvas de análise termogravimétrica e termogravimetria diferencial para as microsferas: (a) controle e (b) com tiametoxam.

As morfologias do alginato de sódio, bentonita sódica, microesfera controle e microesfera com tiametoxam foram analisadas por MEV (Figura 12). As imagens de MEV obtidas para o alginato de sódio e bentonita sódica, apresentaram partículas agregadas não-cristalinas (Figura 12(a) e (b)). Especificamente para o alginato de sódio (Figura 12a), a imagem apresentada corrobora com a morfologia obtida no estudo publicado por CASTRO et al., (2020), em que os autores destacaram a estrutura não cristalina desse material precursor. A imagem da morfologia não-cristalina da bentonita sódica (Figura 12(b)), foi similarmente apresentada no trabalho publicado por GOODARZI; NAJAFI FATEH; SHEKARY, (2016). As imagens de MEV da microesfera controle e da microesfera com tiametoxam apresentadas nas Figuras 12(c) e (e), respectivamente mostraram esferas com diâmetro de aproximadamente 2000 μm . É possível visualizar nas microesferas sintetizadas Figura 12(d) e (f), a presença do alginato de sódio e bentonita sódica (indicado por flechas). Vale ressaltar que não foi possível visualizar o tiametoxam na Figura 12(f), devido à sua total solubilização durante o processo de síntese da microesfera. As imagens das microesferas, Figura 12(c) e (e) indicam uma possível proteção física obtida por meio da matriz polimérica do alginato, o que pode produzir uma barreira para a difusão de água, diminuindo a liberação do produto de

interesse. Esta barreira física promovida pelo alginato foi previamente demonstrada nas imagens de MEV e comprovada por ensaios agrônômicos publicados por CASTRO et al., (2020a, 2020b). Os autores sintetizaram um novo fertilizante para o fornecimento de boro (B) a partir da combinação de alginato e hidróxidos duplos lamelares intercalados com borato. Na pesquisa dos autores citados, foi possível visualizar nas imagens de MEV a interação entre o alginato e os HDLs. Adicionalmente, a liberação de B em solução e a lixiviação no solo foi inferior para a microesfera em comparação às fontes comerciais disponíveis, caracterizando o material sintetizado como uma nova fonte de liberação lenta de B para o solo e plantas.

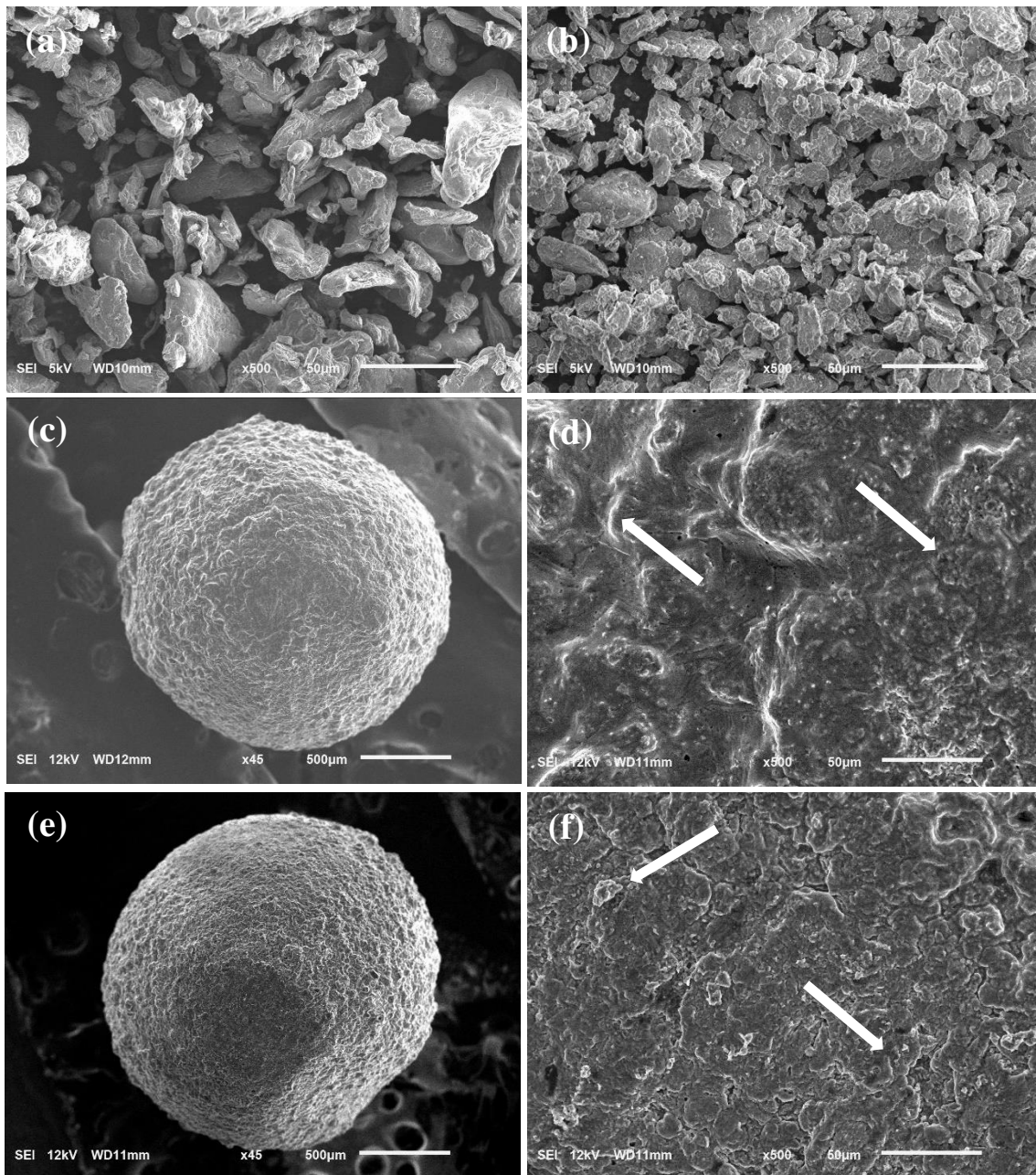


Figura 12 – Imagens representativas obtidas por MEV para: (a) alginato de sódio; (b) bentonita sódica; (c) e (d) microesfera controle; (e) e (f) microesfera com tiametoxam.

4.2 Estudo de liberação “*in vitro*”

Antes da realização deste experimento, com o auxílio da curva padrão apresentada no Apêndice B (Figura B1), determinou-se a quantidade de tiametoxam presente nas microesferas. Para tal, utilizou-se a metodologia descrita na seção 3.2.2. A quantidade total de tiametoxam contido em 1 g de microesfera foi de 1,50 µg.

A liberação cumulativa de tiametoxam proveniente do Actara[®] 250 WG e das microesferas com tiametoxam em solução tampão pH = 6,0 é apresentada na Figura 13. Este valor de pH foi utilizado de forma a simular o mesmo pH do solo utilizado no bioensaio. Na primeira coleta, a quantidade total de tiametoxam liberada do Actara[®] 250 WG e das microesferas com tiametoxam foi de 96,5 e 39,9%, respectivamente. Na coleta de 30 minutos, a liberação de tiametoxam advinda do Actara[®] 250 WG se manteve constante, enquanto a liberação de tiametoxam proveniente das microesferas atingiu 47,9%. Após 5h de experimento, 100% de tiametoxam do Actara[®] 250 WG foi liberado. Com relação à liberação de tiametoxam das microesferas, a maior quantidade liberada ocorreu com 48h de experimento, onde se observou 66,6% de liberação do tiametoxam total. Sendo assim, até o fim do experimento a liberação cumulativa de tiametoxam oriunda das microesferas não havia alcançado o estado de equilíbrio.

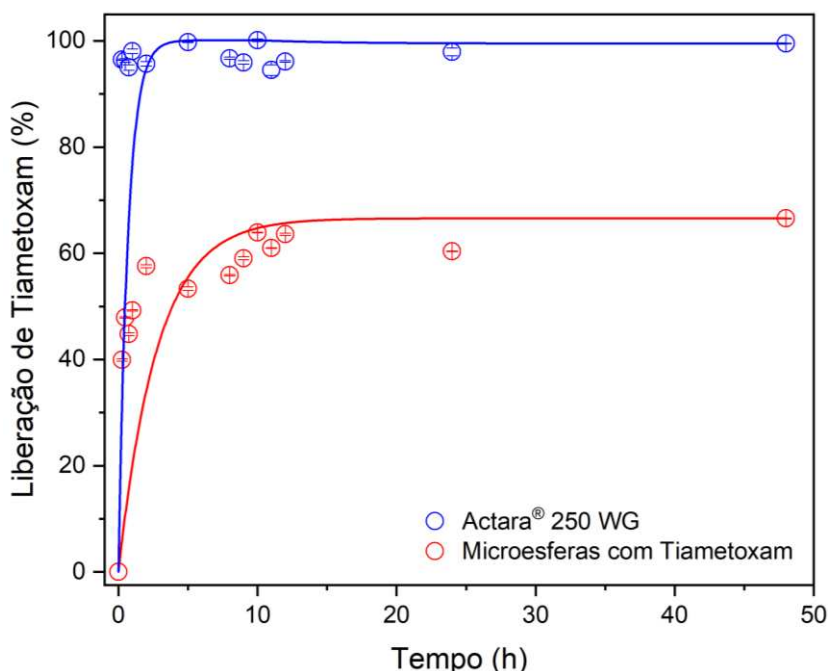


Figura 13 – Liberação cumulativa de tiametoxam proveniente do Actara[®] 250 WG e das microesferas com tiametoxam em solução tampão pH = 6,0.

4.3 Teste de lixiviação

A lixiviação de tiametoxam por meio das microesferas sintetizadas e pelo Actara® 250 WG é apresentada na Figura 14. A quantidade de tiametoxam lixiviado no Actara® 250 WG foi significativamente maior em comparação às microesferas. Após 1 dia de incubação entre o inseticida e o solo, a liberação de tiametoxam foi de 5% para as microesferas e 10% para o Actara® 250 WG. Aos 5 dias de teste, a porcentagem de liberação de tiametoxam foi de 28% e 57%, para as microesferas e o Actara® 250 WG, respectivamente. De forma geral, observou-se que a lixiviação de tiametoxam pelo Actara® 250 WG foi aproximadamente o dobro se comparado às microesferas. No oitavo evento de lixiviação, após 30 dias de incubação, a lixiviação de tiametoxam no Actara® 250 WG foi de 100%, enquanto apenas 60% foi lixiviado por meio das microesferas.

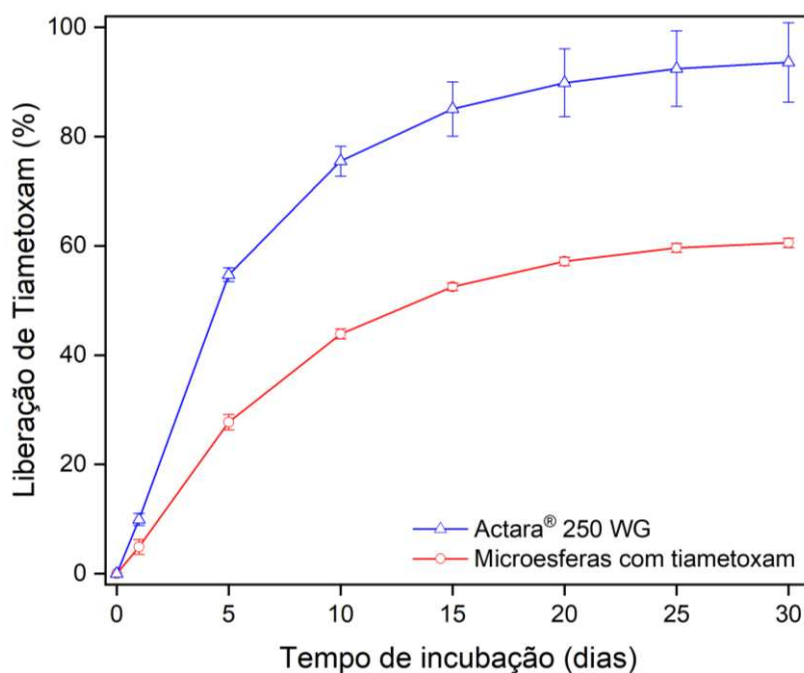


Figura 14 – Lixiviação cumulativa de tiametoxam para microesferas com tiametoxam e Actara® 250 WG.

Acredita-se que a lixiviação total de tiametoxam obtida com a aplicação do Actara® 250 WG, ocorreu porque o tiametoxam é um composto muito solúvel, polar e que apresenta baixo coeficiente de partição entre octanol e água (K_{ow} 0,74 em $pH = 7$). Desta forma, o produto possui baixa sorção em solos, e apresenta maior mobilidade potencial, já que apresenta baixa afinidade com a matéria orgânica do solo (CASTRO, 2005). O perfil de lixiviação de tiametoxam nas microesferas resultou na redução significativa de tiametoxam no lixiviado comparado ao Actara® 250 WG, apresentando um padrão de liberação lenta e sustentada presente nas microesferas. Este baixo potencial de lixiviação observado é interessante para

auxiliar no controle da população de *B. brassicae* devido à ação prolongada do tiametoxam (HUANG et al., 2020; MOHAMED et al., 2015).

Estudos prévios de solubilização e lixiviação de boro contidos em microesferas de alginato e em fertilizantes comerciais de alta e baixa solubilidade no solo foram apresentados por CASTRO et al., (2020a, 2020b). Os autores observaram baixa solubilização em água e menor lixiviação de boro pelas microesferas em comparação aos fertilizantes comerciais, e atribuíram os resultados à proteção física produzida pelo polímero alginato e também à menor taxa de difusão de água nas microesferas (CASTRO et al., 2020a, 2020b). Desta forma, similarmente ao apresentado pelos autores ao estudar a liberação de nutrientes, acredita-se que as microesferas de alginato contendo tiametoxam é uma forma viável e promissora de liberar o inseticida de forma sustentável no solo, possibilitando maior controle de *B. brassicae*.

Os resultados obtidos no estudo de liberação “*in vitro*” e no teste de lixiviação sugerem que o material sintetizado apresenta menor liberação e lixiviação. Isto pode favorecer sua retenção no solo e diminuir a contaminação dos lençóis freáticos tendo em vista que o tiametoxam é um composto muito tóxico para os organismos aquáticos. Dessa forma, seus danos ambientais podem ser minimizados.

4.4 Bioensaio utilizando mudas de repolho

Foram observadas diferenças significativas para a mortalidade (%) de *Brevicoryne brassicae* no dia 0 ($F = 3080$; d.f = 3,20; $P < 0,001$), 7 ($F = 119601$; d.f = 3,20; $P < 0,001$) e 14 dias ($F = 880$; d.f = 3,20; $P < 0,001$) após a aplicação dos tratamentos. A mortalidade do pulgão-da-couve foi observada nos tratamentos de microesferas com tiametoxam e Actara[®] 250 WG em todos os tempos avaliados. Esta mortalidade, foi acima do que é requerido pelo MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento).

B. brassicae, apresentou mortalidades de 90 e 100 % nos tratamentos com microesferas com tiametoxam e Actara[®] 250 WG, respectivamente, no dia 0 após a aplicação (Figura 15). Com a aplicação das microesferas sem tiametoxam e do controle, foi obtido as maiores injúrias de *B. brassicae* e também as mudas de repolho apresentaram clorose e encarquilhamento foliar, respectivamente (Figura 16(a) e (b)). A partir de 7 dias após a aplicação, os tratamentos com microesferas com tiametoxam e Actara[®] 250 WG ocasionaram a mesma eficiência de mortalidade do pulgão-da-couve, ou seja, menores injúrias de *B. brassicae* em mudas de repolho (Figuras 15 e 16(c) e (d)). No Apêndice D, Figuras D1 e D2 são apresentadas mais fotos do bioensaio realizado.

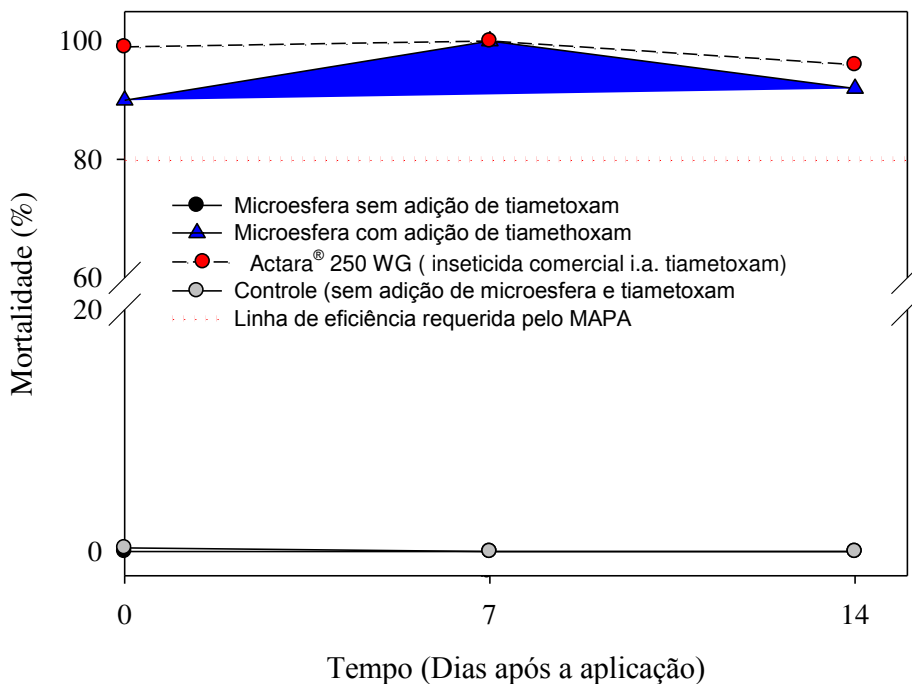


Figura 15 – Mortalidade (%) de *Brevicoryne brassicae* por tratamentos com e sem o ingrediente ativo (i.a.) tiametoxam associado ou não à microesferas aos 0 (no dia da aplicação), 7 e 14 dias após a aplicação. Avaliações foram realizadas 24 h após a liberação dos insetos. Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey a $p < 0,05$ para cada data de avaliação.

A alta mortalidade de *B. brassicae* observada no dia 0 após a aplicação do inseticida Actara® 250 WG pode ter ocorrido devido a liberação imediata de tiametoxam (HUANG et al., 2020). Assim, este inseticida do grupo neonicotinóide devido à alta solubilidade, resulta em rápida absorção pela cultura ficando assim mais disponível para os insetos (MOHAMED et al., 2015). Este atua diretamente nos receptores nicotínicos de acetilcolina (nAChRs), impede a sua degradação pela acetilcolinesterase (AChE) e gera uma excitação do sistema nervoso do inseto, causando a sua morte (WANG et al., 2020).

O inseticida tiametoxam associado a microesfera apresentou potencial para reduzir a população de *B. brassicae* devido a sua propriedade de liberação sustentada. Observou-se que foi liberada uma menor concentração de tiametoxam. É importante ressaltar que essa concentração liberada foi lenta o suficiente para evitar perdas no meio, por exemplo, lixiviação e volatilização. Entretanto, foi rápida o suficiente para a planta absorvê-lo matando a praga conseqüentemente. Isto indica que as microesferas incorporadas com tiametoxam apresentam equivalência ao inseticida comercial no controle de *B. brassicae* a partir de 7 dias após a aplicação, devido à ação prolongada do ingrediente ativo em concentrações letais ao inseto. (HUANG et al., 2020; MOHAMED et al., 2015).

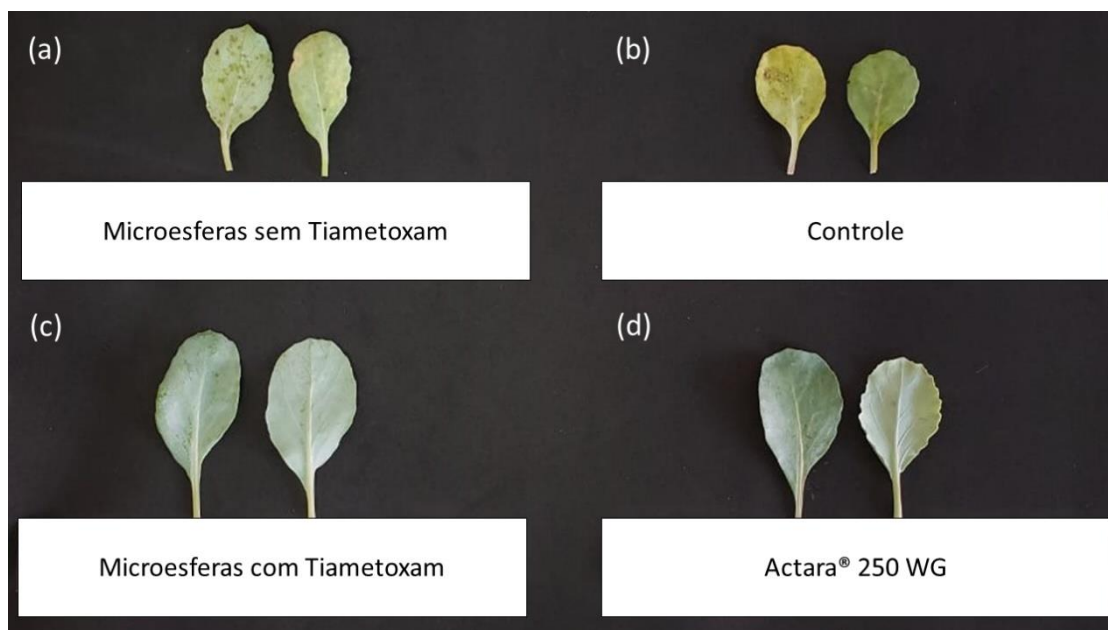


Figura 16 – Injúrias de *B. brassicae* em mudas de repolho nos tratamentos: (a) microesfera sem inseticida; (b) testemunha; (c) microesfera com tiametoxam e (d) Actara® 250 WG.

5. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, conclui-se que método de síntese utilizado para a formação das microesferas incorporadas com tiametoxam foi eficiente.

Nos difratogramas e nos espectros de infravermelho não foi possível identificar com clareza a presença do tiametoxam presente nas microesferas.

Os termogramas obtidos evidenciaram a presença de três eventos principais, dos quais destaca-se a desidroxilação das lamelas com formação de óxi-hidróxidos mistos e decomposição térmica do composto orgânico a qual ocorreu com temperaturas acima de 200 °C.

Por meio das imagens de MEV, foi possível analisar a morfologia dos materiais precursores e das microesferas sintetizadas. Nestas últimas, foi possível visualizar a presença do alginato de sódio e bentonita sódica revestindo as microesferas, as quais apresentaram diâmetro de aproximadamente 2000 µm.

O estudo de liberação “*in vitro*” mostrou que a taxa de liberação acumulada de tiametoxam foi maior no Actara® 250 WG que nas microesferas sintetizadas. Vale ressaltar, que nos primeiros 15 min de estudo, 100% do tiametoxam presente no inseticida havia sido liberado.

O teste de lixiviação realizado mostrou que o perfil de lixiviação de tiametoxam presente nas microesferas comparado ao Actara® 250 WG foi significativamente menor, evidenciando que as microesferas apresentam um padrão de liberação lenta e sustentada.

No bioensaio, a mortalidade de *B. brassicae* observada nas microesferas ficou acima do que é requerido pelo MAPA, sugerindo assim que o material sintetizado possui equivalência ao inseticida comercial para o controle do pulgão-da-couve.

Desta forma, concluiu-se que as microesferas sintetizadas apresentaram resultados satisfatórios sugerindo que estas podem ser uma alternativa interessante para serem utilizadas na agricultura.

6. PERSPECTIVAS

Este trabalho permitiu o conhecimento de uma nova alternativa de controle químico a ser utilizada no controle do pulgão-da-couve, *Brevicoryne brassicae* (L.) (Hemiptera: Aphididae). Entretanto, ainda são necessários estudos adicionais para se avaliar a real eficácia do material sintetizado, como por exemplo, a realização de análises de toxicidade deste material para o solo e seu comportamento em cultivos sucessivos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABAT, M. et al. Slow-release boron fertilisers: co-granulation of boron sources with mono-ammonium phosphate (MAP). **Soil Research**, v. 53, n. 5, p. 505–511, 2015.
- BAI, Y.; ZHOU, L.; WANG, J. Organophosphorus pesticide residues in market foods in Shaanxi area, China. **Food Chemistry**, v. 98, n. 2, p. 240–242, 2006.
- BUNACIU, A. A.; UDRIȘTIOIU, E. GABRIELA; ABOUL-ENEIN, H. Y. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 45, n. 4, p. 289–299, 2015.
- CÂMARA, S. C. et al. Simulação do intemperismo natural de pilhas zinco-carbono e alcalinas. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 82–90, 2012.
- CASTRO, G. F. DE et al. Synthesis, characterization and agronomic use of alginate microspheres containing layered double hydroxides intercalated with borate. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 24, p. 10066–10075, 2020a.
- CASTRO, G. F. DE et al. Layered double hydroxides intercalated with borate: Effect of fertilization on boron leaching and successive sunflower cultivations. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 24, p. 10042–10049, 2020b.
- CASTRO, N. R. DO A. **Sorção, degradação e lixiviação do inseticida thiamethoxam em latossolo e argissolo**. [s.l.] Universidade Federal de Lavras, 2005.
- CIVIDANES, F. J. Impacto de inimigos naturais e de fatores meteorológicos sobre uma população de *Brevicoryne brassicae* (L.) (Hemiptera: Aphididae) em couve. **Neotropical Entomology**, v. 31, n. 2, p. 249–255, 2002.
- COSTA FILHO, A. P.; GOMES, A. S.; LUCAS, E. F. Preparação e caracterização de organobentonita modificada com ionenos alifáticos. **Polímeros**, v. 15, n. 3, p. 212–217, 2005.
- CRISTINA, I.; FONTES, S.; ALMEIDA, J. DE. Resíduos de agrotóxicos em alimentos: uma preocupação ambiental global – um enfoque às maçãs. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 996–1012, 2009.
- DA SILVA, T. L. et al. Alginate and Sericin: Environmental and and Pharmaceutical Applications. In: **Biological activities and application of marine polysaccharides**. Rijeka: InTech, 2017. p. 57–85.
- DE CARVALHO, A. M. X. et al. SPEED Stat: A free, intuitive, and minimalist spreadsheet program for statistical analyses of experiments. **Crop Breeding and Applied Biotechnology**,

v. 20, n. 3, p. 1–6, 2020.

DE CASTRO, V. A. et al. Plant growth regulation by seed coating with films of alginate and auxin-intercalated layered double hydroxides. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 11, p. 1082–1091, 2020.

EPSTEIN, L. Fifty years since silent spring. **Annual Review of Phytopathology**, v. 52, p. 377–402, 2014.

FERNANDES, F. M.; BARADARI, H.; SANCHEZ, C. Integrative strategies to hybrid lamellar compounds: An integration challenge. **Applied Clay Science**, v. 100, n. C, p. 2–21, 2014.

FERNÁNDEZ-PÉREZ, M. et al. Lignin and ethylcellulose as polymers in controlled release formulations of urea. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 108, n. 6, p. 3796–3803, 15 jun. 2008.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS [FAO]. **The future of food and agriculture: trends and challenges**. Rome: [s.n.].

FUKASE, E.; MARTIN, W. Economic growth, convergence, and world food demand and supply. **World Development**, v. 132, p. 104954, 2020.

GALVAN, T. L. et al. **Efeito inseticida de quatro plantas ao bicho-mineiro do cafeeiro *Leucoptera coffeellum***. [s.l: s.n.].

GARCIA-CRUZ, C. H.; FOGGETTI, U.; DA SILVA, A. N. Alginato Bacteriano: aspectos tecnológicos, características e produção. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1800–1806, 2008.

GOODARZI, A. R.; NAJAFI FATEH, S.; SHEKARY, H. Impact of organic pollutants on the macro and microstructure responses of Na-bentonite. **Applied Clay Science**, v. 121–122, p. 17–28, 2016.

HUA, S. et al. pH-sensitive sodium alginate/poly(vinyl alcohol) hydrogel beads prepared by combined Ca²⁺ crosslinking and freeze-thawing cycles for controlled release of diclofenac sodium. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 46, n. 5, p. 517–523, 2010.

HUANG, Y. et al. Release-controlled microcapsules of thiamethoxam encapsulated in beeswax and their application in field. **Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 55, n. 4, p. 342–354, 2020.

IHARA, M.; MATSUDA, K. Neonicotinoids: molecular mechanisms of action, insights into resistance and impact on pollinators. **Current Opinion in Insect Science**, v. 30, n. Ccd, p.

86–92, 2018.

IMENES, S. D. L.; IDE, S. Principais Grupos de Insetos Pragas em Plantas de Interesse Econômico. **Biológico**, v. 64, n. 2, p. 235–238, 2002.

IONITA, M.; PANDELE, M. A.; IOVU, H. Sodium alginate/graphene oxide composite films with enhanced thermal and mechanical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, n. 1, p. 339–344, 2013.

IUPAC. Disponível em:
<http://agrochemicals.iupac.org/index.php?option=com_sobi2&sobi2Task=sobi2Details&catid=3&sobi2Id=31>. Acesso em: 30 jul. 2020.

JESCHKE, P. et al. Overview of the status and global strategy for neonicotinoids. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 7, p. 2897–2908, 2011.

JORGE ANDERSON GUIMARÃES; MICHEREFF FILHO, M.; DE LIZ, R. S. Manejo de pragas em campos de produção de sementes de hortaliças. **Embrapa Hortaliças-Circular Técnica (INFOTECA-E)**, 2011.

KAWAGUTI, H. Y.; SATO, H. H. Produção de isomaltulose, um substituto da sacarose, utilizando glicosiltransferase microbiana. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 134–143, 2008.

KHAN, I. A. et al. A study on Losses due to *Brevicoryne brassicae* in different Brassica genotypes under screen house conditions. **Journal of Entomology and Zoology Studies**, v. 3, n. 6, p. 16–19, 2015.

KHATTAK, S. U. et al. Pesticidal control of rapeseed aphid, *Brevicoryne brassicae* L. **Pakistan Journal of Zoology**, v. 34, n. 3, p. 225–228, 2002.

KHOT, L. R. et al. Applications of nanomaterials in agricultural production and crop protection: A review. **Crop Protection**, v. 35, p. 64–70, 2012.

KICKELBICK, G. (ED. . **Hybrid Materials**. [s.l.] Wiley, 2006.

KOTTEGODA, N. et al. Urea-Hydroxyapatite Nanohybrids for Slow Release of Nitrogen. **ACS Nano**, v. 11, n. 2, p. 1214–1221, 2017.

KUILA, S. B.; RAY, S. K. Dehydration of dioxane by pervaporation using filled blend membranes of polyvinyl alcohol and sodium alginate. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, n. 1, p. 1154–1165, 2014.

KUMAR, A.; LINGFA, P. Sodium bentonite and kaolin clays: Comparative study on their FT-IR, XRF, and XRD. **Materials Today: Proceedings**, v. 22, p. 737–742, 2020.

- LI, W. et al. Poly(vinyl alcohol)/sodium alginate/layered silicate based nanofibrous mats for bacterial inhibition. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p. 2232–2238, fev. 2013.
- LONDRES, F. **Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação em defesa da vida**. 1ª edição ed. Rio de Janeiro: Rede Brasileira de Justiça Ambiental, 2011.
- MACHADO, M. C. P. et al. Estudo do comportamento e caracterização de argilas bentoníticas após processo de liofilização. **Cerâmica**, v. 64, n. 370, p. 207–213, 2018.
- MALINCONICO, M. et al. An Overview on Innovative Biodegradable Materials for Agricultural Applications. In: MOELLER, H. W. (Ed.). . **Progress in Polymer Degradation and Stability Research**. [s.l.] Nova Science Publishers, Inc., 2008. p. 69–114.
- MEENA, R. S. et al. Impact of agrochemicals on soil microbiota and management: A review. **Land**, v. 9, n. 2, 2020.
- MELO, R. A. et al. Characterization of the Brazilian vegetable brassicas production chain. **Horticultura Brasileira**, v. 37, n. 4, p. 366–372, out. 2019.
- MELO, R. A. DE C. E. **Qual o panorama nacional da produção de repolho?** Disponível em: <<https://revistacampoenegocios.com.br/qual-o-panorama-nacional-da-producao-de-repolho/>>. Acesso em: 10 set. 2020.
- MOHAMED, H. T. et al. Toxicity and field persistence of thiamethoxam and dinotefuran against cabbage aphid, *Brevicoryne brassica* L. (Homoptera: Aphididae) under laboratory and field conditions. **Journal of Phytopathology and Pest Management**, v. 2, n. 2, p. 20–26, 2015.
- MORAES, R. F. DE. **Agrotóxicos no Brasil: padrões de uso, política da regulação e prevenção da captura regulatória**. [s.l.] Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada, 2019.
- MOSTAFALOU, S.; ABDOLLAHI, M. Pesticides and human chronic diseases: Evidences , mechanisms, and perspectives. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 268, p. 157–177, 2013.
- NURUZZAMAN, M. et al. Nanoencapsulation, Nano-guard for Pesticides: A New Window for Safe Application. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 64, n. 7, p. 1447–1483, 24 fev. 2016.
- OH, S. T. et al. The preparation of polyurethane foam combined with pH-sensitive alginate/bentonite hydrogel for wound dressings. **Fibers and Polymers**, v. 12, n. 2, p. 159–165, 2011.

pesquisa agrônômica e ambiental. **Ciencia Rural**, v. 44, n. 9, p. 1541–1548, 2014.

SHAN, L. et al. Fabrication and Use of Alginate-Based Cryogel Delivery Beads Loaded with Urea and Phosphates as Potential Carriers for Bioremediation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 28, p. 7655–7660, 2016.

SHANG, Y. et al. Applications of nanotechnology in plant growth and crop protection: A review. **Molecules**, v. 24, n. 14, 2019.

SILVA, A. R. V; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, p. 26–35, 2008.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

SIMON-DELSO, N. et al. Systemic insecticides (Neonicotinoids and fipronil): Trends, uses, mode of action and metabolites. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 1, p. 5–34, 2015.

SYNGENTA. **FISPQ - Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos em acordo com a NBR-14725**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://www.syngenta.com.br/sites/g/files/zhg256/f/actara_25_wg.pdf?token=1531775925>. Acesso em: 22 jul. 2020.

TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. (ED.). **Manual de métodos de análise de solo**. 3. ed. rev ed. Brasília: Embrapa, 2017.

UNITED NATIONS. Disponível em: <<https://www.un.org/development/desa/en/news/population/world-population-prospects-2019.html>>. Acesso em: 28 jul. 2020.

VALBON, W. R. et al. Pulgões (*Brevicoryne brassicae* e *Myzus persicae*). In: HOLTZ, A. M. et al. (Eds.). . **Pragas das brássicas**. 1^a ed. Colatina: Instituto Federal de Ensino, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo (IFES), 2015. p. 74–99.

WANG, Y. et al. Synergistic toxicity and physiological impact of thiamethoxam alone or in binary mixtures with three commonly used insecticides on honeybee. **Apidologie**, v. 51, n. 3, p. 395–405, 2020.

WORLD - CABBAGE AND OTHER BRASSICAS - MARKET ANALYSIS, FORECAST, SIZE, TRENDS AND INSIGHTS. Disponível em:

<https://www.researchandmarkets.com/reports/4701126/world-cabbage-and-other-brassicas-market?utm_source=GNOM&utm_medium=PressRelease&utm_code=jblnjm&utm_campaign=1295941+-+Global+Cabbage+Market+Generated+a+Revenue+of+%2439.4+Billion+During+2018&utm_exec=an>. Acesso em: 10 set. 2020.

YANG, L.; MA, X.; GUO, N. Sodium alginate/Na⁺-rectorite composite microspheres: Preparation, characterization, and dye adsorption. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 2, p. 853–858, 2012.

YANG, S. et al. Impact of environmental conditions on the sorption behavior of Pb(II) in Na-bentonite suspensions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 183, n. 1–3, p. 632–640, 2010.

ZHANG, Y. et al. **An eco-friendly slow-release urea fertilizer based on waste mulberry branches for potential agriculture and horticulture applications**. ACS Sustainable Chemistry and Engineering. **Anais...**2014

ZHIRONG, L.; AZHAR UDDIN, M.; ZHANXUE, S. FT-IR and XRD analysis of natural Na-bentonite and Cu(II)-loaded Na-bentonite. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 79, n. 5, p. 1013–1016, 2011.

Apêndice A – Microesferas Sintetizadas

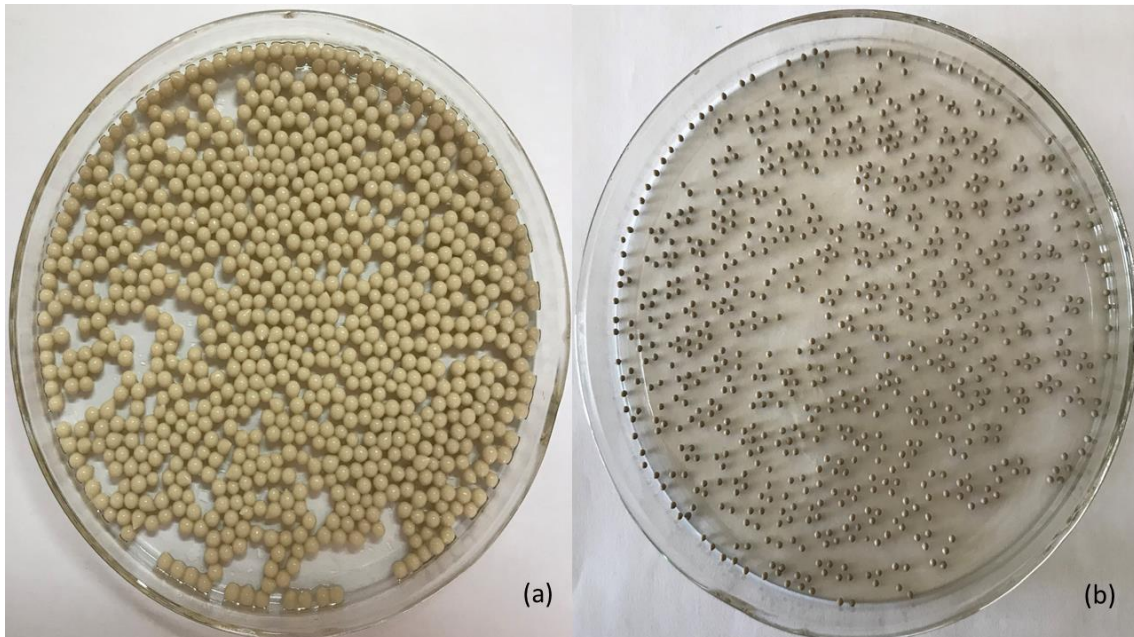


Figura A1 – Imagens fotográficas das microesferas controle sintetizadas: (a) após a síntese; (b) após 24h em estufa de secagem.

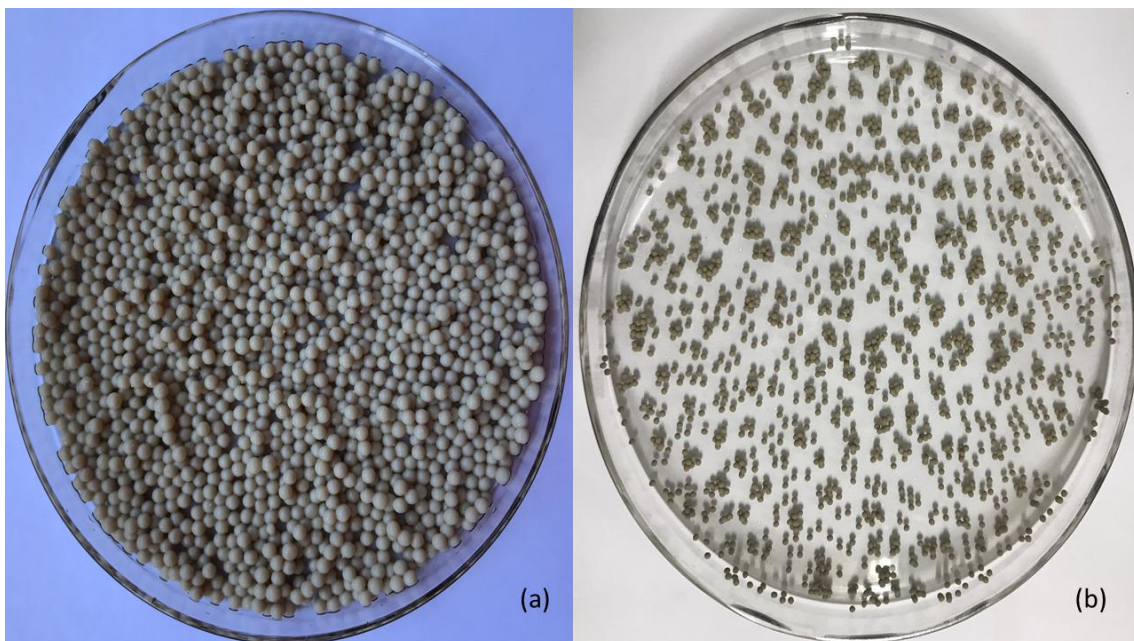


Figura A2 – Imagens fotográficas das microesferas com tiametoxam sintetizadas: (a) após a síntese; (b) após 24h em estufa de secagem.

Apêndice B – Curva Padrão

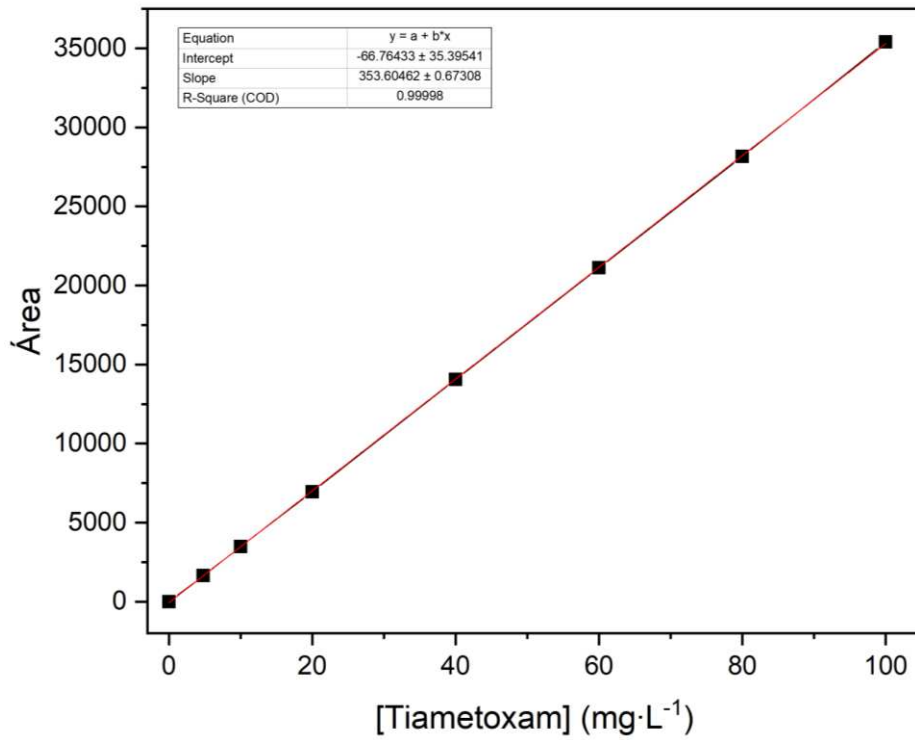


Figura B1 – Curva analítica padrão para determinação de tiametoxam.

Apêndice C – Sistema de Lixiviação

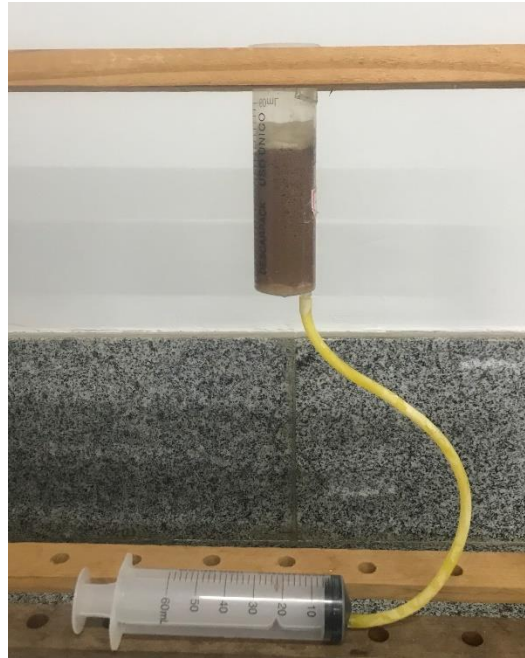


Figura C1 – Sistema utilizado para a realização do teste de lixiviação.



Figura C3 – Sistema completo utilizado para a realização do teste de lixiviação.

Apêndice D – Bioensaio



Figura D2 – Imagem do bioensaio realizado com mudas de repolho infestadas pelo pulgão-da-couve.

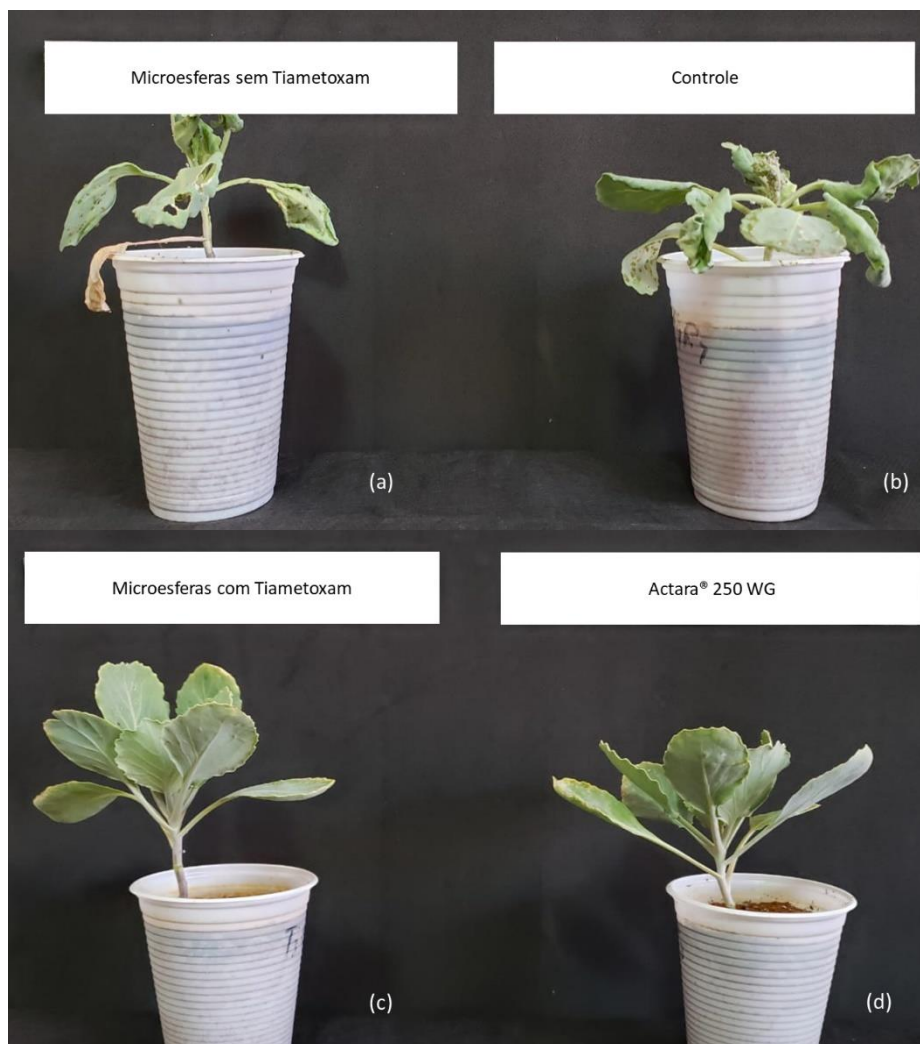


Figura D4 – Injúrias de *B. brassicae* em mudas de repolho nos tratamentos: (a) microesfera sem inseticida; (b) controle; (c) microesfera com tiametoxam e (d) Actara® 250 WG.