

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

Filmes híbridos de acetato de celulose/Laponita RD® associados a fenpropatrina: liberação gradual e toxicidade a *Brevicoryne brassicae* (Hemiptera: Aphididae)

Ruth Hellen Silveira dos Santos
Magister Scientiae

RIO PARANAÍBA - MINAS GERAIS
2025

RUTH HELLEN SILVEIRA DOS SANTOS

Filmes híbridos de acetato de celulose/Laponita RD® associados a fenpropatrina: liberação gradual e toxicidade a *Brevicoryne brassicae* (Hemiptera: Aphididae)

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

Orientador: Jairo Tronto

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

T

Santos, Ruth Hellen Silveira dos, 1995-
S237f Filmes híbridos de acetato de celulose/LaponitaRD®
2025 associados a fenprotrina: liberação gradual e toxicidade a *Brevicoryne brassicae* (Hemiptera: Aphididae) / Ruth Hellen Silveira dos Santos. – Rio Paranaíba, MG, 2025.
64 f.: il. (algumas color.).

Orientador: Jairo Tronto.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Instituto de Ciências Agrárias, 2025.

Inclui bibliografia.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvcrp.2025.013>

1. Nanocompósitos poliméricos. 2. NanoInseticidas.
3. Manejo de pragas. I. Tronto, Jairo, 0971-. II. Universidade Federal de Viçosa. Instituto de Ciências Agrárias. Mestrado em Agronomia (Produção Vegetal). III. Título.

635.26

RUTH HELLEN SILVEIRA DOS SANTOS

Filmes híbridos de acetato de celulose/Laponita RD® associados a fenpropatrina: liberação gradual e toxicidade a *Brevicoryne brassicae* (Hemiptera: Aphididae)

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

APROVADA: 26 de fevereiro de 2025.

Assentimento:

Ruth Hellen Silveira dos Santos
Autora

Jairo Tronto
Orientador

Essa dissertação foi assinada digitalmente pela autora em 07/05/2025 às 10:32:23 e pelo orientador em 23/05/2025 às 10:05:06. As assinaturas têm validade legal, conforme o disposto na Medida Provisória 2.200-2/2001 e na Resolução nº 37/2012 do CONARQ. Para conferir a autenticidade, acesse <https://siadoc.ufv.br/validar-documento>. No campo 'Código de registro', informe o código **S3HW.MJGB.3IMR** e clique no botão 'Validar documento'.

À minha família, meu companheiro e aos meus gatos, por serem a minha força e
inspiração.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me conceder força, coragem e ousadia para embarcar nesta jornada.

Aos meus pais, Hélio e Carmen, por sempre incentivarem a mim e as minhas irmãs a seguirem nos caminhos que a educação pode proporcionar. As minhas irmãs, por serem o meu lugar seguro e por acreditarem em mim.

Ao meu companheiro de vida, Martinho Melo, por acreditar, incentivar e me apoiar em cada etapa. Obrigada por estar sempre comigo. Amo você!

Ao meu orientador Jairo Tronto, por todo suporte, paciência e humildade em me orientar. Ao professor Flávio Fernandes, pela orientação e suporte nos temas agronômicos.

Ao Dr. Cláudio Neri, e aos professores Celly Izumi e Keyller Borges pelas caracterizações dos materiais pelas técnicas de TGA-DSC, espectroscopia Raman e FTIR-ATR.

Ao PPG em Agronomia (Produção Vegetal) da UFV campus Rio Paranaíba, pelo conhecimento adquirido e estrutura para realizar meu estudo.

A coordenação e secretaria do PPG em Agronomia, pelo suporte aos pós-graduandos.

Aos professores do PPG em Agronomia e ao PPG em Química, por todo o conhecimento transmitido.

Aos colegas de laboratório, que foram fundamentais para a realização deste estudo, Mariane Nazário, Francielly Camargos, Lorena Bessa, Niely Lopes, Lídio Júnior, Jader Ferreira, Franklin Castro, Fábio Barbosa, Valber Oliveira, Caroline Nunes, Istefane Cristina, Roberta Prado e Vinicius Nasser, meu muito obrigada a cada um de vocês.

Aos amigos que fiz em Rio Paranaíba, Lidiane, Jordana, Fábio e Vanderli, muito obrigada pela amizade vocês.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste estudo.

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

“Nada na vida deve ser temido, apenas compreendido”
Marie Curie

RESUMO

SANTOS, Ruth Hellen Silveira dos, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2025. Filmes híbridos de acetato de celulose/Laponita RD[®] associados a fenpropatrina: liberação gradual e toxicidade a *Brevicoryne brassicae* (Hemiptera: Aphididae). Orientador: Jairo Tronto.

Brevicoryne brassicae (Linnaeus, 1758) (Hemiptera: Aphididae), é um inseto sugador, que ao se alimentar ocasiona em danos a diversas culturas de interesse agrícola. O controle de espécies-praga por meio da pulverização de inseticidas sintéticos, gera grandes impactos ao meio ambiente. A crescente demanda pela mitigação dos danos ocasionados por moléculas inseticidas, tem impulsionado o setor para o investimento em novas tecnologias. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos associados a ativos fitossanitários tem apresentado excelentes resultados para o setor agrícola. Este estudo teve como objetivos produzir um filme híbrido de acetato de celulose e Laponita RD[®] contendo o inseticida/acaricida fenpropatrina (AF e AFL) para o controle de *B. brassicae* e observar a capacidade de liberação do ativo fenpropatrina, por meio do nanocompósito formado. Os filmes AF e AFL, assim como os tratamentos que não continham o inseticida (AC e AL) foram preparados pelo método casting. Os filmes foram caracterizados por meio das técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier- reflectância total atenuada (FTIR- ATR), espectroscopia de Raman e análise termogravimétrica com calorimetria exploratória diferencial (TGA-DSC). A eficácia do nanocompósito assim como da forma comercial do inseticida, fenpropatrina 300 E.C, foi verificada por meio de bioensaios, onde *B. brassicae* foi colocado em contato com os materiais contendo o inseticida. A capacidade de liberação bem como a quantificação do ativo por meio do nanocompósito também foram investigadas. O preparo dos filmes resultou em membranas homogêneas. As técnicas de caracterização, confirmaram a presença do inseticida fenpropatrina nos filmes obtidos. A exposição de *B. brassicae* aos filmes contendo fenpropatrina em uma concentração de 0,2 mg mL⁻¹ resultou em uma mortalidade corrigida de 71,5 % em um período de avaliação de até 31 horas. Também foi realizada uma curva dose-resposta com concentrações de 0,1; 0,2; 0,5 e 1,0 mg mL⁻¹ a partir de uma solução estoque de fenpropatrina 300 C.E, onde obteve-se mortalidade corrigida de até 81,4% em 31 horas de avaliação, além de obter as concentrações letais para causar mortalidade de 50%, 80% e 90% (CL₅₀, CL₈₀ e CL₉₀) dos indivíduos, por meio da análise de Probit. Não foi possível quantificar fenpropatrina no nanocompósito formado, devido a uma possível degradação da molécula.

Este estudo contribui para um manejo mais sustentável de pragas agrícolas, pois a liberação gradual do inseticida e a mortalidade obtida em baixas concentrações do ativo, sugerem eficácia no controle e a possibilidade de aplicação do nanocompósito no manejo de *B. brassicae*.

Palavras-chave: Nanocompósitos poliméricos; nanoinseticidas; manejo de pragas

ABSTRACT

SANTOS, Ruth Hellen Silveira dos, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2025. Hybrid films of cellulose acetate/Laponite RD® associated with fenpropathrin: gradual release and toxicity to *Brevicoryne brassicae* (Hemiptera: Aphididae). Adviser: Jairo Tronto.

Brevicoryne brassicae (Linnaeus, 1758) (Hemiptera: Aphididae) is a sucking insect that causes damage to various crops of agricultural interest when feeding. The control of pest species through the spraying of synthetic insecticides generates significant impacts on the environment. The increasing demand for the mitigation of damage caused by insecticide molecules has driven the sector towards investment in new technologies. Organic-inorganic hybrid materials associated with phytosanitary active ingredients have shown excellent results for the agricultural sector. This study aimed to produce a hybrid film of cellulose acetate and Laponite RD® containing the insecticide/acaricide fenpropathrin (FA and LFA) for the control of *B. brassicae* and to observe the release capacity of the active ingredient fenpropathrin through the formed nanocomposite. The FA and LFA films, as well as the treatments that did not contain the insecticide (CA and LA), were prepared by the casting method. The films were characterized using X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy with attenuated total reflectance (FTIR-ATR), Raman spectroscopy, and thermogravimetric analysis with differential scanning calorimetry (TGA-DSC). The efficacy of the nanocomposite, as well as the commercial form of the insecticide, fenpropathrin 300 EC, was verified through bioassays, where *B. brassicae* was placed in contact with the materials containing the insecticide. The release capacity, as well as the quantification of the active ingredient through the nanocomposite, were also investigated. The preparation of the films resulted in homogeneous membranes. The characterization techniques confirmed the presence of the insecticide fenpropathrin in the obtained films. The exposure of *B. brassicae* to films containing fenpropathrin at a concentration of 0,2 mg mL⁻¹ resulted in a corrected mortality of 71,5% over an evaluation period of up to 31 hours. A dose-response curve was also performed with concentrations of 0,1; 0,2; 0,5; and 1,0 mg mL⁻¹ from a stock solution of fenpropathrin 300 EC, where a corrected mortality of up to 81,4% was obtained in 31 hours of evaluation, in addition to obtaining the lethal concentrations to cause mortality of 50%, 80%, and 90% (LC₅₀, LC₈₀, and LC₉₀) of the individuals through Probit analysis. It was not possible to quantify fenpropathrin in the formed nanocomposite due to possible degradation of the molecule. This study contributes to a more sustainable

management of agricultural pests, as the gradual release of the insecticide and the mortality obtained at low concentrations of the active ingredient suggest efficacy in control and the possibility of applying the nanocomposite in the management of *B. brassicae*.

Keywords: Polymeric nanocomposites; nanoinsecticides; pest management

Este trabalho pôde ser realizado
graças ao apoio financeiro da



e da



Lista de figuras

Figura 1- Representação da estrutura de fenpropatrina.....	7
Figura 2- Representação da estrutura da Laponita RD®.....	10
Figura 3 - Esquema de preparo de filmes de acetato de celulose.....	23
Figura 4- Filmes obtidos pelo método casting (a) Filme de acetato de celulose; (b) Filme de acetato de celulose e Laponita RD®.....	24
Figura 5- Difractogramas para (a) acetato de celulose; (b) Laponita RD®; (c) fenpropatrina; (d) Filme AF; (e) Filme AFL. (*) São referentes ao porta-amostra de alumínio.....	30
Figura 6- Espectros FTIR-ATR para (a) acetato de celulose; (b) Laponita RD®; (c) fenpropatrina; (d) Filme AF; (e) Filme AFL.....	32
Figura 7- Espectros Raman para (a) acetato de celulose; (b) Laponita RD®; (c) fenpropatrina; (d) Filme AF; (e) Filme AFL.....	34
Figura 8- Termogramas TGA, DTG e DSC para (a) acetato de celulose; (b) Laponita®; (c) fenpropatrina; (d) Filme AC; (e) Filme AL; (f) Filme AF; (g) Filme AFL.....	36
Figura 9- Termograma da análise de TGA para os filmes AC; AL; AF e AFL..	38
Figura 10- Média ± erro padrão da mortalidade corrigida de <i>B. brassicae</i> por meio das soluções de fenpropatrina 300 C.E, nas concentrações de 0,1; 0,2; 0,5 e 1 mg mL ⁻¹ , em 31h de avaliação. Médias seguidas da mesma letra acima das barras não diferem entre si de acordo com o teste de Tukey (p < 0,05).	40
Figura 11- Curva de probabilidade de morte a partir das concentrações (mg mL ⁻¹) de fenpropatrina 300 C.E para <i>B. brassicae</i>	41
Figura 12- Média ± erro padrão da mortalidade corrigida de <i>B. brassicae</i> após contato com filmes híbridos contendo fenpropatrina, no intervalo de 6, 24 e 31h. AC- Filme de acetato de celulose, AL- Filme de acetato de celulose e Laponita RD®, AF- Filme de acetato de celulose e fenpropatrina, AFL- Filme de acetato de celulose, fenpropatrina e Laponita RD®.	43
Figura 13- Média ± erro padrão da mortalidade corrigida de <i>B. brassicae</i> após contato com filmes híbridos contendo fenpropatrina, em 31h de avaliação. AC- Filme de acetato de celulose, AL- Filme de acetato de celulose e Laponita RD®, AF- Filme de acetato de celulose e fenpropatrina, AFL- Filme de acetato de celulose, fenpropatrina e Laponita RD®. Médias seguidas de letras diferentes acima das barras diferem entre si de acordo com o teste de Tukey (p < 0,05).44	44

Figura 14- Curva analítica padrão para fenpropatrina em acetonitrila.	45
Figura 15- Curva analítica padrão para fenpropatrina em solução tampão fosfato a pH 6,0.....	46

Lista de tabelas

Tabela 1- Descrição dos filmes híbridos de acetato de celulose, fenpropatrina e Laponita RD®	23
---	----

Lista de siglas e abreviaturas

AC	Acetato de celulose
ACN	Acetonitrila
AF	Acetato de celulose- Fenpropatrina
AFL	Acetato de celulose- Fenpropatrina- Laponita®
AL	Acetato de celulose- Laponita®
ANOVA	Análise de Variância
BOD	Demanda Bioquímica de Oxigênio
CMC	Carboximetilcelulose
DRX	Difração de raios X
FENP	Fenpropatrina
FTIR- ATR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier- Reflectância Total Atenuada (FTIR- ATR)
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Performance
LAP	Laponita RD®
P.A	Para Análise
TGA- DSC	Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)
3-PBA	Ácido 3-fenóxibenzóico

Sumário

Introdução	20
Material e métodos	21
Reagentes.....	21
Esfoliação da argila.....	22
Preparo dos filmes de acetato de celulose	22
Preparo dos filmes de acetato de celulose e Laponita RD®	23
Métodos de caracterização	24
Difração de raios X (DRX).....	24
Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier- Reflectância Total Atenuada (FTIR- ATR)	25
Espectroscopia de Raman.....	25
Análise Termogravimétrica com Calorimetria Exploratória Diferencial (TGA-DSC)	26
Curva de dose-resposta de fenpropatrina para <i>B. brassicae</i>	26
Mortalidade de <i>B. brassicae</i> com filmes de acetato de celulose, fenpropatrina e Laponita RD®	27
Curvas analíticas para fenpropatrina	28
Estudo de liberação “ <i>in vitro</i> ”	29
Resultados e Discussão	29
Difração de raios X.....	29
Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier- Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR)	31
Espectroscopia de Raman.....	33
Análise Termogravimétrica com Calorimetria Exploratória Diferencial (TGA-DSC)	35
Curva de dose-resposta de fenpropatrina para <i>B. brassicae</i>	39
Mortalidade de <i>B. brassicae</i> com filmes de acetato de celulose, fenpropatrina e Laponita RD®	42

Curvas analíticas para fenpropatrina	45
Estudo de liberação “ <i>in vitro</i> ”	46
Conclusões.....	47
Declaração de contribuição do autor	47
Agradecimentos	48
Referências bibliográficas	48

Introdução Geral

Fenpropatrina

Fenpropatrina é uma molécula pertencente às classes de inseticida e acaricida, grupo piretroide e de amplo espectro de ação. Os piretroides são substâncias sintéticas oriundas das piretrinas, ocorrendo naturalmente em algumas espécies de crisântemo, que apresentam toxicidade para insetos (SANTOS; ÁREAS; REYES, 2007). Assim como os demais piretroides, a fenpropatrina apresenta propriedades químicas como baixa solubilidade em água, baixo ponto de fusão, é moderadamente volátil, e com baixa mobilidade em solos (PPDB, 2025) (Figura 1).

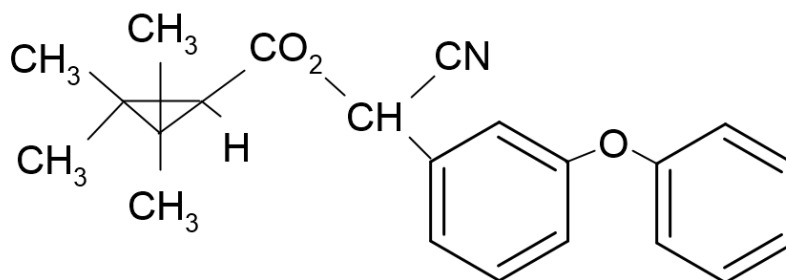


Figura 1- Representação da estrutura de fenpropatrina.

Fonte: A autora (2025)

Seu modo de ação, tem início a partir do momento em que entra em contato com o inseto, migrando para a região do sistema nervoso central, onde ficam localizados os canais de sódio. Ao se ligar aos canais de sódio, provoca modificações, afetando a polaridade da membrana, ocasionando a abertura duradoura dos canais, resultando em uma superexcitação das células nervosas e conseqüentemente morte do organismo (CHOI; SODERLUND, 2006; DAVIES et al., 2007; SILVER et al., 2018).

O uso de fenpropatrina, está vinculado ao amplo espectro de registro para diversas culturas de interesse econômico no país, como café, algodão, tomate, citros e feijão. Dessa forma, apresenta controle registrado para cerca de 28 pragas, no Brasil (AGROFIT, 2025).

Apesar da eficiente ação contra organismos-praga, os inseticidas piretroides possuem uma classificação de toxicidade moderada para humanos, e alta para o meio ambiente (PPDB, 2025). Quando se trata da contaminação ambiental, os corpos d'água são os mais afetados, revelando alto grau de toxidez pelos organismos aquáticos, principalmente em áreas próximas a cultivos (GALADIMA et al., 2021). A contaminação e consequente danos aos organismos do solo, também estão associados à fenpropatrina e seu principal metabólito secundário, 3-PBA (ZHANG et al., 2024). Outro agravante, está relacionado aos danos causados em insetos benéficos, como os polinizadores e inimigos naturais, onde apresenta alta toxicidade para estes organismos (RASULI; RAFIE; SADEGHI, 2017; RUGNO; QURESHI, 2023).

Dessa forma, o investimento em pesquisas voltadas à mitigação dos impactos ocasionados por essa substância é de fundamental importância, visto que a utilização em plantios convencionais ainda é bastante reportada.

Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos

Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos são descritos como combinações de componentes orgânicos e inorgânicos que, ao serem integrados, resultam em materiais com propriedades únicas e diferenciadas dos componentes originais. Esses materiais são homogêneos em nível molecular, geralmente em escalas que variam de nanômetros a submicrômetros (GARCÍA-MARTÍNEZ; COLLAR, 2020). A combinação de componentes, resulta em materiais versáteis, estáveis, funcionais e sinérgicos (LIU et al., 2021).

Polímeros orgânicos, atuando como fase contínua, servem de matriz em materiais híbridos, estabilizando a fase dispersa, que pode ser composta por micropartículas, nanopartículas ou outras estruturas particuladas. A interação entre o polímero e a fase dispersa não apenas impede a aglomeração das partículas, mas também pode aprimorar as propriedades estruturais, mecânicas, térmicas e funcionais do compósito resultante, tornando-o adequado para aplicações específicas, como liberação gradual, reforço mecânico, modificação de superfície etc. (ARYA et al., 2024). Entre os polímeros orgânicos, o acetato de celulose é um polímero derivado da reação de esterificação ocorrente entre a celulose e o ácido acético, onde os grupos "OH" são substituídos por grupos

acetil, o que resulta em modificações nas propriedades do polímero (TEIXEIRA et al., 2023).

A utilização do acetato de celulose é comumente reportada devido ao seu baixo custo, não toxicidade, disponibilidade, excelentes propriedades químicas, mecânicas, e de formação de filmes. Além disso, destaca-se principalmente por ser um polímero biodegradável (OPREA; VOICU, 2020; VATANPOUR et al., 2022; TEIXEIRA et al., 2023). Tais características favorecem o seu uso em diversos setores, incluindo o setor agrícola, pois há pesquisas relatando o uso deste polímero com a finalidade de aplicação na agricultura (CALLAGHAN et al., 2023; CASTRO et al., 2023; CHEN et al., 2025).

A funcionalização do acetato de celulose pode ser aprimorada com a adição de nanopartículas à sua matriz, uma vez que sua dispersão na fase polimérica amplia a zona de interação, resultando em modificações nas propriedades físico-químicas do material (HASSAN et al., 2021). As nanoargilas, são materiais apresentados em escala nanométrica (<100 nm), apresentando em suas estruturas silicatos, óxidos metálicos e outros minerais (BEITOLLAHI et al., 2024). Esses minerais vem sendo amplamente utilizados como componentes inorgânicos em materiais híbridos devido às interações positivas que ocorrem entre suas cargas e a matriz do polímero (PERERA et al., 2023). Dentre essas, a argila sintética Laponita RD[®] tem se destacado em muitos estudos como componente inorgânico de diversos tipos de materiais híbridos (GOLAFSHAN et al., 2017; KIAEE et al., 2022; BESSA et al., 2024).

A Laponita RD[®] ($\text{Na}^{+0.7}[(\text{Si}_8\text{Mg}_{5.5}\text{Li}_{0.3})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]^{-0.7}$) é uma argila sintética, com estrutura semelhante à das argilas naturais da família das esmectitas, apresentando duas camadas tetraédricas formadas por silicatos e uma camada intermediária octaédrica, formada por magnésio (Figura 2). Possui a estrutura em formato de discos, em escala nanométrica, o que confere alta área superficial e capacidade de troca de íons (TOMÁS; ALVES; RODRIGUES, 2017; BRUNCHI; MORARIU, 2024).

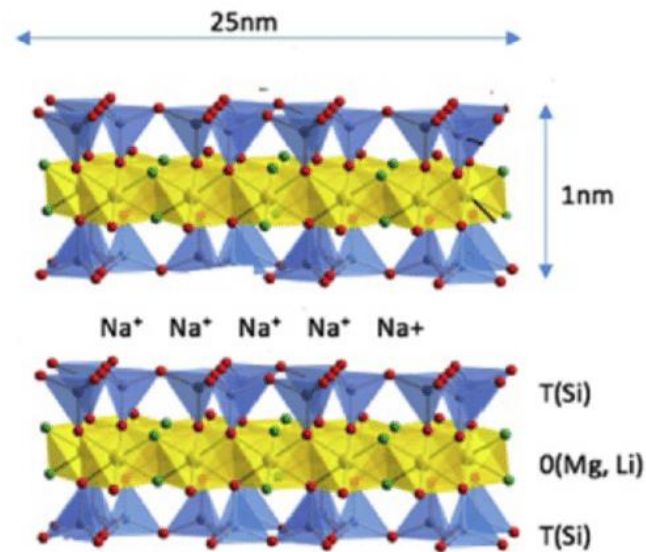


Figura 2- Representação da estrutura da Laponita RD[®].

Fonte: Adaptado de Das et al. (2019)

Para otimizar sua interação com outros componentes dos compósitos, a Laponita RD[®] passa por um processo de esfoliação. Esse processo promove a desagregação de seus cristais, aumentando a área superficial e expondo mais sítios ativos para interações iônicas. Além disso, a esfoliação melhora a dispersão das partículas na matriz do compósito, favorecendo a homogeneidade e aprimorando suas propriedades funcionais. (KARPOVICH et al., 2016; TOMÁS; ALVES; RODRIGUES, 2017; TIWARI et al., 2020). Entre as nanoargilas, Laponita RD[®] é a que apresenta maior facilidade para realização do processo de esfoliação, pois possui interações eletrostáticas e de Van der Waals que são ligações mais fracas, e as forças intercamadas mediadas por íons de sódio e água, que unem as plaquetas na estrutura empilhada (LAPASIN et al., 2020).

Aplicação de materiais híbridos orgânico-inorgânicos na agricultura

O uso de materiais híbridos orgânico-inorgânicos para a incorporação de moléculas de componentes ativos tem sido amplamente estudado no campo das ciências agrárias. Esses materiais buscam mitigar os impactos ambientais

causados pelo uso de agroquímicos, reduzir perdas de ativos para o meio ambiente por processos como lixiviação e volatilização, além de atuar como carreadores de substâncias benéficas ao desenvolvimento vegetal, incluindo aminoácidos, nutrientes e pesticidas (AN et al., 2022).

Diversos estudos têm explorado a aplicação de materiais híbridos orgânico-inorgânicos na agricultura. Bessa et al. (2024), por exemplo, obtiveram maiores taxas de brotação e crescimento das plantas de alho, assim como redução no crescimento dos micélios do fungo *Stromatinia cepivora* (Berkeley, 1841) (= *Sclerotium cepivorum*), e mitigação dos sintomas relacionados a podridão branca quando utilizaram os ativos tebuconazol e triadimenol incorporados a um revestimento híbrido de carboximetilcelulose (CMC) e Laponita RD®.

No estudo de Ding et al. (2024), foi utilizado um revestimento de polidopamina modificada com manganês e nanopartículas de ZnO, onde apresentou excelentes propriedades antibacterianas contra a espécie *Pseudomonas syringae* pv. *Actinidiae* (Psa) (Van Hall, 1902), por meio de bioensaios *In vitro*, obtiveram quase 100% de mortalidade de Psa, após um período de 8 horas de exposição, e ao ser aplicado *In vivo*, as propriedades antibacterianas e curativas do nanocompósito se sobressaiu a dos demais tratamentos testados.

Poornima et al. (2024) observaram as características apresentadas por um nanocompósito de poliuretano à base de óleo de rícino, incorporado com diferentes concentrações de sulfeto de cobre (CuS), para aplicação como filmes para cobertura morta verde de solo. As plantas de feijão que tiveram o solo em que estavam plantadas cobertas pelo nanocompósito (PU-CuS) apresentaram um aumento de 43% na altura e de 62,5% na largura das folhas com 7 dias de avaliação, além de apresentar maior taxa de biodegradação em relação ao poliuretano puro. Dessa forma o nanocompósito (PU-CuS) permitiu melhores resultados na produção de plantas de feijão, por permitir uma nutrição indireta, além de aumentar as taxas de biodegradação do polímero poliuretano.

Qin et al. (2025), estudaram um sistema de liberação sustentada para o inseticida clorpirifós, utilizando um revestimento de polidopamina, um surfactante oligomérico catiônico e nanotubos de haloisita, visando reduzir a fotodegradação da molécula e permitir maior disponibilidade do inseticida em folhas de

algodoeiro. Após 60 horas de avaliação, foi possível observar uma taxa de liberação máxima do inseticida de cerca de 61% e após 24h a taxa de degradação da molécula nanocarreada foi de 62,76%, evidenciando uma liberação sustentada de clorpirifós, assim como proteção a fotodegradação do ativo em relação a outro tratamento sem a presença de um nanocarreador.

Esses estudos justificam o uso de materiais híbridos orgânico- inorgânicos para a aplicação de ativos na agricultura. Dessa forma, pesquisas voltadas ao desenvolvimento dessas tecnologias são essenciais para impulsionar a inovação e promover a sustentabilidade no setor agrícola.

O presente estudo apresenta a preparação e caracterização de um material híbrido orgânico-inorgânico composto por acetato de celulose, fenpropatrina e a argila sintética Laponita RD[®]. O material foi caracterizado por difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier- reflectância total atenuada (FTIR- ATR), espectroscopia Raman e análise termogravimétrica (TGA-DSC).

Também foi investigado a liberação gradual e a quantificação da fenpropatrina, um inseticida/acaricida, por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Além disso, foi conduzido um bioensaio em laboratório para avaliar a eficácia dos filmes híbridos na mortalidade de *Brevicoryne brassicae*.

Referências bibliográficas

AGROFIT- Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários. Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <https://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso: 13.01.2025.

AN, C.; SUN, C.; LI, N.; HUANG, B.; JIANG, J.; SHEN, Y.; WANG, C.; ZHAO, X.; CUI, B.; WANG, C.; LI, X.; ZHAN, S.; GAO, F.; ZENG, Z.; CUI, H.; WANG, Y. Nanomaterials and nanotechnology for the delivery of agrochemicals: strategies towards sustainable agriculture. **Journal Nanobiotechnology**. v. 20, n. 11, 2022, 19p.

ARYA, M.; HEERA, S.; MEENU, P.; DEEPA, K.G. Organic-inorganic hybrid materials and architectures in optoelectronic devices: Recent advancements, **ChemPhysMater**, v.3, n.3, p. 252 - 272, 2024.

BEITOLLAHI, H.; DOURANDISH, Z.; SOMAYEH TAJIK, S.; JAHANI, P. M.; ZAIMBASHI, R.; NEJAD, F. G.; MOHAMMADI, S. Z. Recent electrochemical applications of Two-Dimensional nanoclays based materials. **Microchemical Journal**, v. 207, 2024, 19p.

BESSA, L. A. M.; NAZÁRIO, M. L. F.; IZUMI, C. M. M.; CONSTANTINO, V. R. L. LOURENÇO JR, V.; LOPES, E.; MIZUBUTI, E. S. G.; TRONTO, J. Enhanced white rot control in garlic bulbs using organic-inorganic hybrid materials as coating Membranes. **Dalton Transactions**, v. 53, n. 27, 2024.

BRUNCHI, C.-E.; MORARIU, S. Laponite®—From dispersion to gel—Structure, properties, and applications. **Molecules**, v. 29, n. 12, 2024, 35p.

CALLAGHAN, C.; CALIFANO, D.; FERESIN, M. H. G.; CARVALHO, H. W. P. DE.; EDLER, K.J.; MATTIA, D. Cellulose acetate microbeads for controlled delivery of essential micronutrients. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 11, n. 12, p. 4749-4758, 2023.

CASTRO, G. F.; CUESTA, R. L. C.; DUARTE, V. G. O.; MATTIELLO, E. M.; FERREIRA, J. A.; NOVAIS, R. F.; TRONTO, J. Cellulose acetate film containing layered double hydroxide: a new method for determination of soil phosphorus availability. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 47, 2023, 19p.

CHEN, Y.; DAI, Y.; ZHU, Y.; XUE, S.; FENGXIAN QIU, F.; ZHANG, T. Transparent cellulose acetate/polyvinylidene difluoride films with heat dissipation for agricultural mulch application. **Industrial Crops and Products**, v. 224, 2025, 9p.

CHOI, J.; SODERLUND, D. M. Structure–activity relationships for the action of 11 pyrethroid insecticides on rat Nav1. 8 sodium channels expressed in *Xenopus oocytes*. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 211, n. 3, p. 233-244, 2006.

DAVIES, T. G. E.; FIELD, L. M.; USHERWOOD, P. N. R.; WILLIAMSON, M. S. DDT, Pyrethrins, pyrethroids and insect sodium channels. **IUBMB Life**. v. 59, n. 3, p. 151 – 162, 2007.

DING, Z.; SONG, Q.; WANG, G.; ZHONG, Z.; ZHONG, G.; LI, H.; CHEN, Y.; ZHOU, X.; LIU, L.; YANG, S. Synthesis of organic–inorganic hybrid nanocomposites modified by catalase-like catalytic sites for the controlling of kiwifruit bacterial canker. **RSC Advances**, v.14, n. 25, p.17571-17582, 2024.

GALADIMA, M.; SINGH, S.; PAWAR, A.; KHASNABIS, S.; DHANJAL, D. S.; ANIL, A.; RAI, P.; RAMAMURTHY, P. C.; SINGH, J. Toxicity, microbial degradation and analytical detection of pyrethroids: A review. **Environmental Advances**, v. 5, 2021, 12p.

GARCÍA-MARTÍNEZ, J.-M.; COLLAR, E.P. Organic–inorganic hybrid materials. **Polymers**, v. 13, n. 1, 2021, 4p.

GOLAFSHAN, N.; REZAHASANI, R.; ESFAHANI, M.; KHARAZIHA, M.; KHORASANI, S. Nanohybrid hydrogels of laponite: PVA-Alginate as a potential wound healing material. **Carbohydrate polymers**, v. 176, p. 392-401, 2017.

HASSAN, T.; SALAM, A.; KHAN, A.; KHAN, S. U.; KHANZADA, H.; WASIM, M.; KIM, I. S. Functional nanocomposites and their potential applications: A review. **Journal of Polymer Research**, v. 28, n. 36, 2021, 22p.

KARPOVICH, A.; VLASOVA, M.; SAPRONOVA, N.; VALENTIN SUKHAREV, V.; IVANOV, V. Exfoliation dynamics of Laponite clay in aqueous suspensions studied by NMR relaxometry. **Oriental Journal Chemistry**, v. 32, n. 3, p. 1679-1683, 2016.

KIAEE, G.; DIMITRAKAKIS, N.; SHARIFZADEH, S.; KIM, H.; AVERY, R.; MOGHADDAM, K.; HAGHINIAZ, R.; YALCINTAS, E.; BARROS, N.; KARAMIKAMKAR, S.; LIBANORI, A.; KHADEMHOSEINI, A.; KHOSHAKHLAGH, P. Laponite-based nanomaterials for drug delivery. **Advanced Healthcare Materials**, v. 11, 2022.

LAPASIN, R.; GRASSI, M.; ABRAMI, M.; ŠEBENIK, U. Structural evolution of salt-free aqueous Laponite dispersions: A study based on low-field NMR relaxometry and rheological investigations. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 602, 2020, 11p.

LIU, X.; WU, Y.; ZHAO, X.; WANG, Z. Fabrication and applications of bioactive chitosan-based organic-inorganic hybrid materials: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 267, 2021, 22p.

OPREA, M. VOICU, S. I. Recent advances in composites based on cellulose derivatives for biomedical application. **Carbohydrate Polymers**, v. 247, 2020, 17p.

PERERA, K. Y.; HOPKINS, M.; JAISWAL, A. K.; JAISWAL, S. Nanoclays-containing bio-based packaging materials: properties, applications, safety, and regulatory issues. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, v. 14, p. 71- 93, 2023.

POORNIMA, S.; YASHASWINI, V.; ROOPA, S.; MADHUKAR, B.S.; SANGAMESHA, M.A. Synthesis and characterisation of biodegradable polyurethane/CuS nanocomposites for agricultural application. **Polymer Bulletin**, v. 82, p. 1107- 1130, 2024.

PPDB- Pesticide Properties DataBase. **Fenprothrin**. University of Hertfordshire. Disponível em: <<https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/306.htm#:~:text=Fenprothrin%20is%20a%20pyrethroid%2C%20nonsystemic%20acaricide%20and%20insecticide,systems%20and%20water%20bodies%20depending%20upon%20local%20conditions.>>. Acesso: 20.01.2025.

QIN, Y.; XIAO, Z.; WU, J.; CUI, L.; MENG, G.; YANG, S.; LIU, Z.; GUO, X. Cationic oligomer surfactant self-assembly modified halloysite nanotubes improves the spread and retention of chlorpyrifos on leaves. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 711, 2025, 10p.

RASULI, F.; RAFIE, J. N.; SADEGHI, A. Acute contact toxicity of six pesticides in honeybees (*Apis Mellifera* Meda) in Iran. **Journal of Apicultural Science**, v. 61, n. 1, p. 29- 36, 2017.

RUGNO, G. R.; QURESHI, J. A. Topical and field-tested residual effects of globally used insecticides on the parasitoid *Tamarixia radiata* released against the Asian citrus psyllid, *Diaphorina citri*. **Entomologia Experimentalis et Applicata**, v. 172, n. 5, 2023.

SANTOS, M. A. T. dos; ÁREAS, M. A.; REYES, F. G. R. Piretroides – uma visão geral. **Alimentos & Nutrição**, Araraquara, v. 18, n. 3, p. 339-349, 2007.

SILVER, K. S.; DU, Y.; NOMURA, Y.; OLIVEIRA, E. E.; SALGADO, V. L.; ZHOROV, B. S.; DONG, K. Voltage-gated sodium channels as insecticide targets. **Advances in Insect Physiology**, v. 46, p. 389-433, 2014.

TEIXEIRA, S. C.; GOMES, N. O.; OLIVEIRA, T. V. DE; PAULO FORTES-DASILVA, P.; SOARES, N. F. F.; RAYMUNDO-PEREIRA, P. A. Review and perspectives of sustainable, biodegradable, eco-friendly and flexible electronic devices and (Bio)sensors. **Biosensors and Bioelectronics: X**, v. 14, 2023, 13p.

TIWARI, P.; RANJAN, R.; DAS, K.; BOHIDAR, H.; ASWAL, V. K.; ARFIN, N. Exfoliation and gelation in laponite–carboxymethyl cellulose complexes and its application in sustained drug release. **Polymer Bulletin**, v. 77, p. 5389–5406, 2020.

TOMÁS, H.; ALVES, C. S.; RODRIGUES, J. Laponite®: A key nanoplatform for biomedical applications? **Nanomedicine: Nanotechnology, biology, and medicine**, v. 14, n. 7, p. 2407– 2420, 2017.

VATANPOUR, V.; PASAOGLU, M. E.; BARZEGAR, H.; TEBER, O. O.; RECEP KAYA, R.; BASTUG, M.; KHATAEE, A.; KOYUNCU, I. Cellulose acetate in fabrication of polymeric membranes: A review. **Chemosphere**, v. 295, n. 1, 2022, 21p.

ZHANG, P.; RAN, L.; YANG, C.; TANG, C.; KE, X.; XU, Z. Comparative study of fenprothrin and its main metabolite in soil-earthworm microcosms: Toxicity, degradation, transcriptome, and oxidative stress. **Science of The Total Environment**, v. 956, 2024.

Filmes Híbridos de Acetato de Celulose/Laponita RD[®] Associados a Fenproprina: Liberação Gradual e Toxicidade a *Brevicoryne brassicae* (Hemiptera: Aphididae)

Ruth Hellen Silveira dos Santos¹, Martinho Melo Figueiredo¹, Jader Alves Ferreira¹, Franklin José de Castro¹, Celly Mieko Shinohara Izumi², Keyller Bastos Borges³, Flávio Lemes Fernandes¹, Jairo Tronto¹.

1 - Universidade Federal de Viçosa, Campus Rio Paranaíba, Rodovia BR 354 km 310, CEP 38810-000, Rio Paranaíba/MG, Brasil.

2 - Universidade Federal de Juiz de Fora, Rua José Lourenço Kelmer, s/n, Campus Universitário, Bairro São Pedro, CEP 36036-900, Juiz de Fora/MG, Brasil.

3 - Universidade Federal de São João del-Rei (UFSJ), Praça Frei Orlando, n.170, Centro, CEP 36307-354, São João del Rei, MG.

Correspondência: Ruth Santos - ruth.h.santos@ufv.br

Jairo Tronto - jairo.tronto@ufv.br

Resumo

O uso de materiais híbridos orgânico- inorgânicos com foco na liberação gradual de ativos tem se tornado uma excelente alternativa para a aplicação na agricultura. Moléculas sintéticas como a do inseticida/acaricida fenproprina vem sendo comumente intercaladas a materiais nanocompósitos, visando a liberação prolongada do ativo, otimização do uso e redução das perdas de ativos para o ambiente e mitigação dos impactos ambientais. Pensando nisso, o presente estudo visou o preparo de filmes híbridos de acetato de celulose, com a argila sintética Laponita RD[®] e o inseticida fenproprina, além de observar a capacidade de liberação do ativo por meio dos nanocompósitos formados. Os filmes híbridos foram sintetizados por meio do método casting, resultando em quatro tratamentos, filmes de acetato de celulose (AC), filmes de acetato de celulose e Laponita RD[®] (AL), filmes de acetato de celulose e fenproprina (AF), e filmes filmes de acetato de celulose, Laponita RD[®] e fenproprina (AFL). A eficácia dos materiais contendo o inseticida foi testada por meio de bioensaios em laboratório. A espécie estudada foi *Brevicoryne brassicae* (Linnaeus, 1758)

(Hemiptera: Aphididae), onde investigou-se a capacidade de mortalidade da espécie por meio do contato com os filmes híbridos contendo fenpropatrina e soluções a base de fenpropatrina 300 C.E (formula comercial), no intervalo de 6, 24 e 31 h de avaliação. Também foi estudada a capacidade de liberação do ativo pelos nanocompósitos, por meio de um estudo de liberação em meio aquoso (solução tampão a pH 6,0). Os filmes foram caracterizados por meio das técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier- reflectância total atenuada (FTIR-ATR), espectroscopia de Raman e análise termogravimétrica com calorimetria exploratória diferencial (TGA-DSC). As análises de caracterização confirmaram a presença de fenpropatrina, onde foi possível observar eventos e substâncias características da molécula. Os bioensaios demonstraram que a exposição de *B. brassicae* aos filmes contendo fenpropatrina resultou em mortalidade corrigida de 71,5% em 31 horas. A curva dose-resposta obtida por meio de uma solução de fenpropatrina 300 C.E obteve mortalidade de até 81,4% com a concentração de 1 mg mL⁻¹ e permitiu a determinação das concentrações letais para mortalidade de 50% (CL₅₀), 80% (CL₈₀) e 90% (CL₉₀) dos indivíduos. A quantificação da fenpropatrina no nanocompósito não foi observada, devido a uma provável degradação da molécula. Contudo, as altas taxas de mortalidade em baixas concentrações e a potencial liberação gradual do inseticida sugerem que o nanocompósito desenvolvido representa uma alternativa promissora para o manejo sustentável de *B. brassicae* em culturas agrícolas.

Palavras-chave: Nanocompósitos; inseticidas; controle de pragas

Abstract

The use of organic-inorganic hybrid materials focusing on the gradual release of active ingredients has become an excellent alternative for application in agriculture. Synthetic molecules such as the insecticide/acaricide fenprothrin are commonly intercalated into nanocomposite materials, aiming at the prolonged release of the active ingredient, optimization of use, reduction of active ingredient losses to the environment, and mitigation of environmental impacts. With this in mind, the present study aimed at the preparation of hybrid films of cellulose acetate with the synthetic clay Laponite RD[®] and the insecticide fenprothrin, in addition to observing the release capacity of the active ingredient through the formed nanocomposites. The hybrid films were synthesized using the casting method, resulting in four treatments: cellulose acetate films (CA), cellulose acetate and Laponite RD[®] films (LA), cellulose acetate and fenprothrin films (FA), and cellulose acetate, Laponite RD[®], and fenprothrin films (LFA). The efficacy of the materials containing the insecticide was tested by means of laboratory bioassays. The species studied was *Brevicoryne brassicae* (Linnaeus, 1758) (Hemiptera: Aphididae), where the mortality capacity of the species was investigated through contact with the hybrid films containing fenprothrin and solutions based on fenprothrin 300 C.E (commercial formula), at the interval of 6, 24 and 31 h of evaluation. The release capacity of the active ingredient from the nanocomposites was also studied through a release study in an aqueous medium (buffer solution at pH 6.0). The films were characterized using X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy with attenuated total reflectance (FTIR-ATR), Raman spectroscopy, and thermogravimetric analysis with differential scanning calorimetry (TGA-DSC). The characterization analyses confirmed the presence of fenprothrin, where it was possible to observe events and characteristic substances of the molecule. The bioassays demonstrated that the exposure of *B. brassicae* to the films containing fenprothrin resulted in a corrected mortality of 71.5% in 31 hours. The dose-response curve obtained using a solution of fenprothrin 300 EC achieved mortality of up to 81.4% with a concentration of 1 mg mL⁻¹ and allowed the determination of the lethal concentrations for mortality of 50% (LC₅₀), 80% (LC₈₀), and 90% (LC₉₀) of the individuals. The quantification of fenprothrin in the nanocomposite was not

observed due to probable degradation of the molecule. However, the high mortality rates at low concentrations and the potential gradual release of the insecticide suggest that the developed nanocomposite represents a promising alternative for the sustainable management of *B. brassicae* in agricultural crops.

Keywords: Nanocomposites; insecticides; pest control

Introdução

A aplicação de inseticidas sobre as culturas para defender dos artrópodes fitófagos é atividade comum em cultivos agrícolas (MACFADYEN et al., 2014). As aplicações podem ser via solo ou pulverização com uso de pulverizadores terrestres ou aéreos. Independente da forma de pulverização todas elas tem algo em comum e problemática, proporciona deriva das moléculas pelo ar (XUE et al., 2021). A deriva ou transporte da molécula no ar pode entrar em contato com homem, reduzir a eficácia de controle, aumentar os custos de produção, contaminar o ambiente e reduzir a população de organismos não alvo, como polinizadores, inimigos naturais e outros organismos (BUENO; DA CUNHA, 2020; CECH et al., 2023).

Por outro lado a demanda pelo controle de pragas agrícolas requer frequentemente o uso de aplicações (VALBON et al., 2015). Um exemplo de praga que precisa constantemente de aplicações de inseticidas é *Brevicoryne brassicae* (Linnaeus, 1758) (Hemiptera: Aphididae), uma praga comumente encontrada em culturas como repolho, couve-flor e brócolis (PATEL et al., 2024). Ao se alimentar da seiva das plantas, causa danos como deformações foliares, redução do crescimento, transmissão de vírus e a produção de fumagina, prejudicando a fotossíntese (GOULART et al., 2023). O controle químico é frequentemente utilizado, havendo registro para várias classes de inseticidas para o controle de *B. brassicae*, entre eles os piretroides (AGROFIT, 2025).

Os inseticidas piretroides são muito utilizados em pulverização, pois tem a característica de atuarem por contato e por ingestão (PPDB, 2025). Dentre os piretroides, a fenpropatrina, apresenta eficácia comprovada no controle de pragas, assim como registro para diversas culturas de interesse agrícola (SADEK et al., 2024). Por outro lado, estudos indicam baixa seletividade fisiológica a organismos não alvo como polinizadores (RIAZ; RAHMAN; HASSAN, 2022), inimigos naturais (PAKYARI; ENKEGAARD, 2013) e outros grupos como, peixes (YU et al., 2022), aves aquáticas (THATHEYUS; SELVAM, 2013) e mamíferos (MANGLANI et al., 2021), além de apresentarem riscos significativos à saúde e ao meio ambiente, como contaminação de solos e águas, sendo fundamental a adoção de estratégias mais sustentáveis para a gestão de pragas (PATHAK et al., 2022).

Uma alternativa ao uso convencional de inseticidas, é a utilização de materiais híbridos orgânico-inorgânicos, pois atuam como uma ferramenta promissora para a liberação gradual de agroquímicos, como os compósitos formados por acetato de celulose e Laponita RD[®]. Esses materiais têm se destacado por apresentarem propriedades para a intercalação de ativos, sendo capazes de mitigar os efeitos que a pulverização excessiva destas substâncias podem causar ambientalmente, além de aumentar a eficácia da aplicação (CHAUD et al., 2021).

O acetato de celulose, é um polímero biodegradável e biocompatível, vastamente usado na fabricação de membranas por possuir excelentes propriedades mecânicas e de formação de filmes (OPREA; VOICU, 2020). A incorporação de nanopartículas de argila, como a Laponita RD[®], proporciona as membranas híbridas uma maior área superficial e capacidade de interação com moléculas orgânicas, o que faz com que o material formado apresente propriedades promissoras para a liberação controlada de pesticidas (HASSAN et al., 2021).

Dessa forma, o presente trabalho objetiva desenvolver e caracterizar filmes híbridos de acetato de celulose e Laponita RD[®] contendo o inseticida fenpropratrina, investigar a capacidade de mortalidade de *B. brassicae* por meio do contato com os filmes nanocompósitos, e observar a capacidade de liberação do ativo inseticida apresentada pelos filmes.

Por meio deste estudo, espera-se que o desenvolvimento dos filmes híbridos contendo o pesticida, possam contribuir com tecnologias mais sustentáveis para a agricultura, reduzindo a aplicação de pesticidas e mitigando os impactos ao meio ambiente.

Material e métodos

Reagentes

Todos os reagentes utilizados possuem grau de pureza analítica. A H₂O utilizada foi destilada e deionizada através do sistema Millipore MilliQ[®]. Na síntese dos filmes os reagentes utilizados foram: acetato de celulose (Sigma-Aldrich); Laponita RD[®] (Buntech); acetona P.A (CRQ Química); fenpropratrina p.a

(Sigma-Aldrich); Danimen[®] 300 EC, 300 g de i.a. kg⁻¹, (fenpropatrina 300 C.E) (Sumitomo Chemical do Brasil, São Paulo).

Esfoliação da argila

A Laponita RD[®] foi esfoliada na concentração de 2% em massa por volume de solvente (H₂O). A esfoliação da argila sintética ocorreu por meio de uma dispersão de Laponita RD[®] em 100 mL de H₂O, submetida a aquecimento (80°C) sob agitação vigorosa em agitador magnético (Fisatom–650 W–60 HZ-752 A) por 12 h. Após o tempo de esfoliação, a Laponita RD[®] foi acondicionada em frascos devidamente vedados e conservada sob refrigeração, para uso posterior.

Para a caracterização dos materiais híbridos, usou-se a concentração de 2% de Laponita RD[®]. Esta concentração foi adotada a partir de estudos preliminares com as concentrações de 0,25%, 0,5%, 0,75%, e 1%, onde obteve resultados superiores as demais concentrações.

Preparo dos filmes de acetato de celulose

Para a obtenção dos filmes foi utilizado o método casting (OLIVEIRA, 2022). O método consiste na suspensão de 3000 mg de acetato de celulose em 30 mL de acetona. A suspensão é acondicionada sob refrigeração pelo período de 24 h. Após o tempo de repouso, a suspensão foi submetida a agitação mecânica por 15 min. em temperatura ambiente. Em seguida, o inseticida fenpropatrina p.a foi adicionado a suspensão, e mantido sob agitação mecânica por 30 min. Depois disso, ela é espalhada com o auxílio de um bastão de vidro sob uma superfície plana de vidro. Após a evaporação do solvente, tem-se a obtenção do filme (Figura 3).

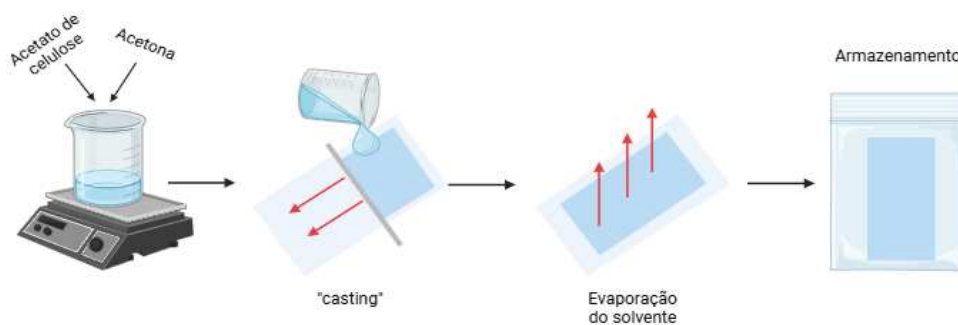


Figura 3 - Esquema de preparo de filmes de acetato de celulose.

Preparo dos filmes de acetato de celulose e Laponita RD®

Os filmes utilizados nas análises de caracterização, nos bioensaios e no estudo de liberação, são descritos na tabela 1.

Tabela 1- Descrição dos filmes híbridos de acetato de celulose, fenpropatrina e Laponita RD®.

Tratamento	Quantidade dos reagentes usados na preparação de cada filme		
	Acetato de celulose	Laponita RD®	Fenpropatrina
AC	3000 mg	-	-
AL	3000 mg	100 mg	-
AF	3000 mg	-	30 mg
AFL	3000 mg	100 mg	35 mg

Para a obtenção dos filmes de acetato de celulose e Laponita RD® utilizou-se o método casting (OLIVEIRA, 2022). O método consiste na suspensão de 3000 mg de acetato de celulose em 25 mL de acetona. A suspensão é acondicionada sob refrigeração pelo período de 24 h. Após o tempo de repouso, a suspensão foi submetida a agitação mecânica por 15 min. em temperatura ambiente. Em seguida, o inseticida fenpropatrina p.a foi adicionado a suspensão, e mantido sob agitação mecânica por 30 min.

Paralelamente, em uma segunda suspensão, foram adicionados 5,0 mL de acetona a 5,0 mL da suspensão de Laponita RD[®], esfoliada anteriormente, e mantida sob agitação mecânica por 15 min. Em seguida, a suspensão de Laponita RD[®] foi vertida na suspensão de acetato de celulose e fenpropatrina, e mantida sob agitação magnética por 30 min. Depois disso, ela é espalhada com o auxílio de um bastão de vidro sob uma superfície aplainada de vidro. Após a evaporação do solvente, há a formação do filme (Figura 4).

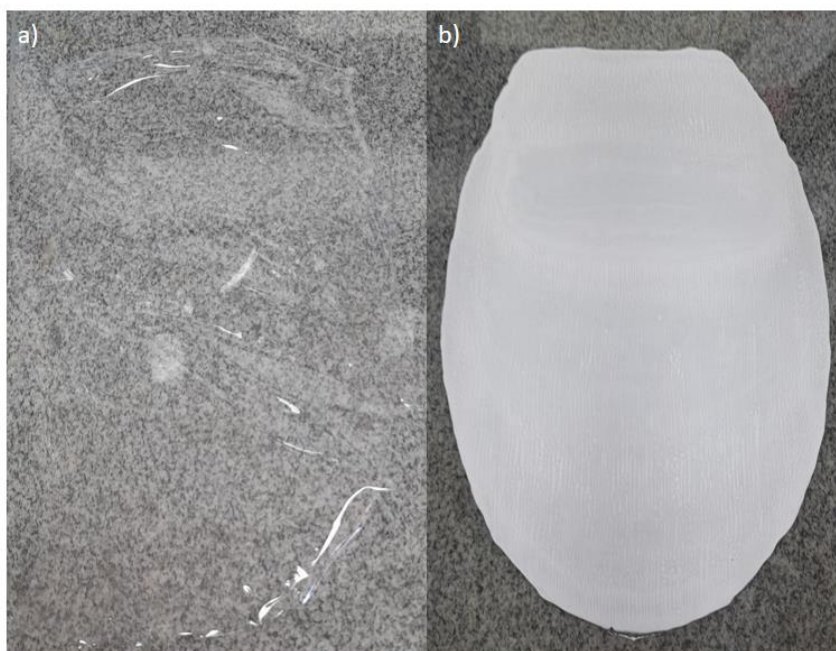


Figura 4- Filmes obtidos pelo método casting (a) Filme de acetato de celulose; (b) Filme de acetato de celulose e Laponita RD[®].

Métodos de caracterização

Difração de raios X (DRX)

As amostras foram analisadas no Centro Integrado de Pesquisa da Universidade Federal de Viçosa, Campus Rio Paranaíba.

As amostras dos reagentes na forma de pó, acetato de celulose, fenpropatrina e Laponita RD[®], assim como os filmes obtidos, foram preparados em um porta amostra de alumínio (3,5 cm x 5,5 cm). As amostras foram analisadas em um aparelho Shimadzu XRD-6000, que tem como monocromador um cristal de grafite para obter a região de emissão do Cu-K α ₁, com comprimento

de onda de 1,5406 Å, a potência da fonte utilizada foi de 30 kV e corrente de 30 mA, e a faixa de varredura (2θ) de 4 a 70°.

Os resultados obtidos foram analisados pela “lei de Bragg”, para se obter o espaçamento basal dos discos de Laponita RD®.

$$\text{Lei de Bragg: } n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

Em que: n é um número inteiro que representa a ordem do pico de difração;

λ = é o comprimento de onda;

d = é o espaçamento dos planos da Laponita RD®;

θ = ângulo que é medido entre as normais dos planos.

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier-Reflectância Total Atenuada (FTIR- ATR)

As análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier- reflectância total atenuada (FTIR- ATR) foram realizadas pelo Departamento de Ciências Naturais (DCNAT) da Universidade Federal de São João del-Rei (UFSJ).

As amostras dos reagentes utilizados e os filmes obtidos, foram analisadas por FTIR-ATR, onde foram analisadas por meio de um Espectrômetro de infravermelho (modelo Bruker INVENIO) com acessório ATR acoplado. Os espectros foram obtidos com resolução de 4 cm^{-1} , 64 varreduras, e com faixa de comprimento de onda 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando para isto, como detector um cristal de diamante.

A utilização desse método permite identificar os grupos funcionais nos compostos, além de possibilitar a verificação da presença ou ausência de matéria orgânica nos materiais sintetizados, com base em suas bandas características.

Espectroscopia de Raman

As análises de espectroscopia vibracional Raman foram realizadas no Laboratório de Nanoestruturas Plasmônicas (LabNano), da Universidade Federal de Juiz de Fora.

Para a realização das análises, foi utilizado um espectrômetro FT-Raman (MultiRAM, da marca Bruker Optics®). Foi utilizado um laser Nd:YAG com excitação em 1064 nm, com potência de 100 mW, resolução de 4 cm⁻¹ e 1024 varreduras.

Análise Termogravimétrica com Calorimetria Exploratória Diferencial (TGA-DSC)

As análises termogravimétricas foram realizadas no departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto (FFCLRP-USP). As análises de TGA-DSC foram realizadas utilizando o equipamento STD Q600 V20.9 Build 20 (TA Instruments). As amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 10°C, iniciando com a temperatura ambiente até 1000°C. O fluxo de ar sintético (N₂) foi de 100 mL min⁻¹.

Para a plotagem dos gráficos referente as análises de caracterização dos materiais foram realizados por meio do programa Origin Pro® Graphing & Analysis (2018).

Curva de dose-resposta de fenproprina para *B. brassicae*

Fenproprina não possui registro para controle de *B. brassicae*. Afim de conhecer as concentrações letais deste inseticida para a praga estudada, utilizou-se uma curva dose-resposta, utilizando o inseticida fenproprina 300 C.E.

Inicialmente, foi preparada uma solução estoque na concentração de 3,0 mg mL⁻¹ de fenproprina para 100 mL de água destilada. A partir desta solução foram retiradas alíquotas correspondentes às concentrações de 0,1; 0,2; 0,5 e 1 mg mL⁻¹ e diluídas em 100 mL de água destilada. As soluções provenientes das diluições foram distribuídas em placas de Petri. Discos de papel filtro com 3,0 cm de diâmetro foram imersos nas soluções inseticidas. Os discos foram imersos por 1 min, com volume de solução suficiente para total cobertura. Essa metodologia foi adaptada de Rémon et al. (2017), e visou simular a forma de aplicação do inseticida fenproprina p.a por meio do nanocompósito, pois a ação do inseticida ocorreria por meio do contato com *B. brassicae* ao caminhar sobre o filme.

Após o tempo de imersão, os discos de papel foram posicionados verticalmente em uma placa de Petri por 5 min, a fim de que o excesso de solução fosse eliminado. Após essa etapa, os discos foram colocados em tubos cilíndricos com dimensões de 3,5 x 5,5 cm. Em seguida, os pulgões foram adicionados aos tubos contendo os discos de papel com solução inseticida.

A mortalidade dos insetos foi avaliada com 6, 24 e 31 h de experimento. O estudo foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado, com 5 tratamentos, correspondente às concentrações do inseticida utilizadas e o controle (discos de papel sem o inseticida). Cada tratamento contou com quatro repetições, 10 pulgões em cada repetição, totalizando 20 unidades experimentais.

A mortalidade corrigida foi obtida por meio da fórmula de Abbott (1925). Os resultados encontrados foram submetidos a análise de variância (ANOVA), por meio do software estatístico SPEED STAT versão 3.0, e ao apresentarem significância estatística foram avaliados pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). Os dados obtidos também foram submetidos à análise de modelo Probit, a fim de avaliar a probabilidade de morte de *B. brassicae*, a partir das concentrações do inseticida estudadas, para esta análise utilizou-se SAS/STAT® Software.

Mortalidade de *B. brassicae* com filmes de acetato de celulose, fenproprina e Laponita RD®

Este estudo buscou analisar a capacidade de toxicidade do ativo fenproprina p.a por meio do uso de materiais híbridos de acetato de celulose e Laponita RD® na concentração de 2%. A espécie utilizada neste estudo, foi *B. brassicae*, uma praga agrícola, comumente encontrada em espécies olerícolas. Para os estudos de mortalidade foram utilizadas ninfas de *B. brassicae* (em torno do 5° ínstar). Os pulgões foram coletados em cultivos de couve (*Brassica oleracea*) encontrados em residências da cidade de Rio de Paranaíba- MG. Plantas de couve foram infestadas com os pulgões e foram criados em laboratório até o final dos experimentos.

Os filmes foram preparados conforme a metodologia de (OLIVEIRA, 2022). A concentração de fenproprina p.a utilizada neste estudo foi de 0,2 mg mL⁻¹.

O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado, com 5 tratamentos e 4 repetições. Cada repetição foi formada por 10 pulgões por repetição. Os tratamentos consistiram em controle (C), filme de acetato de celulose (AC), filme de acetato de celulose e Laponita RD[®] (AL), filme de acetato de celulose e fenpropatrina (AF) e filme de acetato de celulose, fenpropatrina e Laponita RD[®] (AFL).

Após o preparo dos filmes, foram confeccionados discos, com 3,0 cm de diâmetro. Os discos de papel (controle) e os filmes foram colocados em recipientes cilíndricos de acrílico, com auxílio de uma pinça. Os pulgões foram colocados em frascos contendo os discos de papel ou filmes, sem o fornecimento de alimento para o inseto. A mortalidade de *B. brassicae* foi avaliada no intervalo de 6, 24, e 31h. Os frascos contendo os tratamentos e os pulgões foram armazenados em incubadora BOD (temperatura de 25°C).

Os dados de mortalidade foram corrigidos pela mortalidade encontrada no controle usando a fórmula de Abbott (1925). Os resultados obtidos por meio dos estudos de mortalidade foram submetidos a análise de variância (ANOVA), e após atenderem os pressupostos da ANOVA e apresentarem significância estatística foram avaliados pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). O software utilizado para esta análise foi o SPEED STAT versão 3.0.

Curvas analíticas para fenpropatrina

Inicialmente, construiu-se uma curva analítica padrão para fenpropatrina. A curva foi feita em solução tampão fosfato a pH = 6,0 e em acetonitrila, preparada a partir de uma solução estoque de 10 mg mL⁻¹. Os valores de área correspondente a cada concentração foram obtidos por meio de um Cromatógrafo Líquido de Alta Performance, Agilent Technologies, modelo 1260 Infinity II, com detector de ultravioleta, modelo G7117, com comprimento de onda de 210 nm e tempo de retenção de 5.64 min, para a curva feita em acetonitrila; para a curva feita em solução tampão, foi utilizado o tempo de 5.7 min; e para a leitura das amostras, utilizou-se o tempo de 5.7 min. Foram estabelecidas as seguintes condições cromatográficas: Coluna C-18, modelo Eclipse Plus (4,6 mm x 25 cm x 5 µm), acetonitrila-água (C₂H₃N:H₂O) na proporção 90:10, e ácido fosfórico 0,1% 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 com diluições

sucessivas de uma solução estoque de fenpropatrina e acetonitrila (10 mg mL^{-1}) com concentrações entre 0 e $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$.

Estudo de liberação “*in vitro*”

Para este estudo utilizou-se 10 mg dos filmes AC, AL, AF, e AFL, suspenso em 40 mL de solução tampão. A concentração de fenpropatrina estabelecida para este estudo foi de 1 mg de fenpropatrina p.a, este valor foi adotado por ser a maior concentração utilizada nos bioensaios. A solução utilizada como meio de liberação do ativo foi a solução tampão fosfato, a pH 6,0. O pH adotado para este estudo, teve como base a média do pH dos solos agricultáveis no Brasil (TEIXEIRA et al., 2020).

Os filmes foram colocados em tubos falcon com capacidade de 50 mL, a solução tampão foi adicionada, e submetida a agitação em uma incubadora SHAKER (SL-223 SOLAB) programada com rotação de 120,5 rpm a 25 °C. O estudo foi conduzido em quadruplicata, sendo fenpropatrina quantificado nos seguintes tempos: 15, 30, 45 min e 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 24, 48 e 72 h. Dessa forma, objetivou-se conhecer a capacidade de liberação do ativo fenpropatrina a partir dos filmes híbridos de acetato de celulose, fenpropatrina e Laponita RD[®].

Resultados e Discussão

Difração de raios X

Os difratogramas dos precursores acetato de celulose, fenpropatrina e Laponita RD[®], assim como os filmes produzidos, são apresentados na Figura 5.

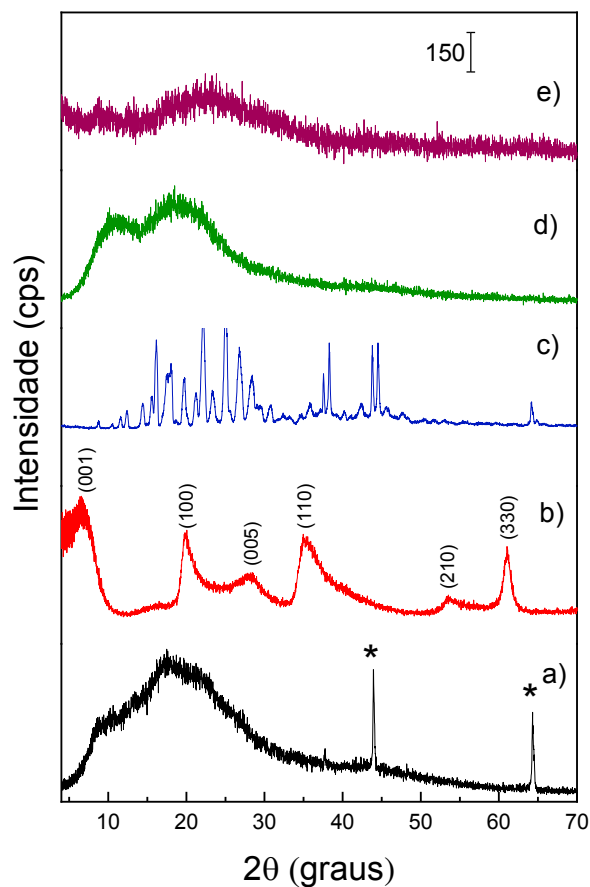


Figura 5- Difratogramas para (a) acetato de celulose; (b) Laponita RD®; (c) fenpropatrina; (d) Filme AF; (e) Filme AFL. (*) São referentes ao porta-amostra de alumínio.

Os picos de difração de raios X observados para o acetato de celulose em aproximadamente $2\theta = 9,95^\circ$ e $17,37^\circ$, indicam a presença de regiões semicristalinas na estrutura do material. De maneira geral, esses picos são indicativos de regiões semicristalinas no acetato de celulose, refletindo a organização das cadeias poliméricas em arranjos ordenados. A presença desses picos, juntamente com halos amorfos, sugere uma estrutura que combina áreas cristalinas e amorfas, característica comum em materiais poliméricos semicristalinos.

O difratograma da Laponita RD®, destaca a presença de um pico alargado, apresentando espaçamento basal $d_{(001)} = 13,1 \text{ \AA}$, com $2\theta = 6,78^\circ$. Este pico está relacionado a baixa organização no eixo de empilhamento lamelar c , além da presença de moléculas de H_2O próximas aos cátions encontrados no domínio interlamelar, onde estes materiais tendem a apresentar picos alargados

com baixa intensidade, característicos de materiais pouco cristalinos (BESSA et al., 2024).

A partir dos difratogramas dos filmes produzidos, Figura 5 (d) e (e), é possível observar a presença dos picos relacionados ao polímero. Além disso, observa-se uma redução na intensidade dos picos apresentados, possivelmente devido a modificações na estrutura e composição da matriz polimérica decorrente da própria síntese dos filmes, principalmente quando se adiciona nanopartículas (ALHASSAN et al., 2023; SOLIMAN; ABOUHASWA, 2024). O plano de átomos (001) da Laponita RD[®] não foi observado, tais resultados podem estar associados ao processo de esfoliação, o que constitui na desorganização do empilhamento das lamelas da argila. Não foi possível observar picos de difração referentes ao inseticida fenpropatrina nos filmes formados, este comportamento pode estar relacionado a interação ocorrente entre a molécula do inseticida e os demais componentes dos filmes, além do processo de diluição dos ativos na matriz polimérica (BESSA, 2022).

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier-Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR)

Os espectros de FTIR-ATR do acetato de celulose apresentaram uma banda em 3500 cm^{-1} , essa banda está relacionada ao estiramento das ligações O-H das moléculas de H_2O presentes na composição de acetato de celulose. Em 1731 cm^{-1} , observa-se uma banda que está relacionada às vibrações de estiramento do grupo carbonila (C=O) característicos da estrutura do acetato de celulose. Também foram observados nos espectros de acetato de celulose, uma banda em 1373 cm^{-1} , associada ao estiramento da ligação C-H, presentes nos grupos CH_3 . Em 1222 cm^{-1} ocorre o estiramento da ligação C-O, e em 1037 cm^{-1} , têm-se os modos vibracionais das ligações de C-O-C, corroborando com os dados apresentados na literatura (NAMJOUFAR; FARZI; KARIMI, 2021; PRAKASH et al., 2021; OLIVEIRA, 2022; CASTRO et al., 2023) (Figura 6).

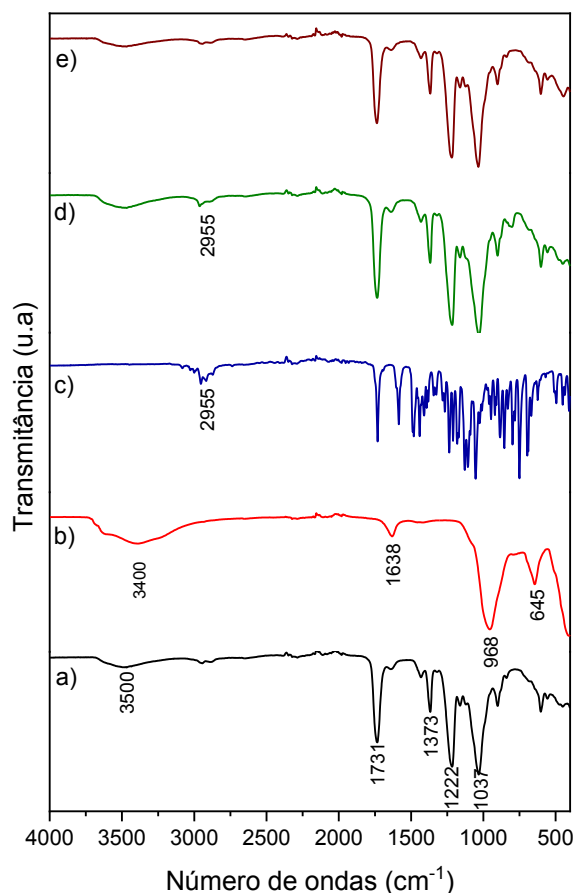


Figura 6- Espectros FTIR-ATR para (a) acetato de celulose; (b) Laponita RD®; (c) fenpropatrina; (d) Filme AF; (e) Filme AFL.

Nos espectros da Laponita RD®, podem ser observadas bandas em 3400 e 1638 cm^{-1} , ambas relacionadas ao estiramento das ligações O-H das moléculas de H_2O (BESSA et al., 2024). Em 968 cm^{-1} , há uma banda relacionada a vibração de estiramento de Si-O que ocorre próximo a 1000 cm^{-1} (Zhao; Peng; Ke, 2021; BESSA et al., 2024). A banda observada em 645 cm^{-1} , é decorrente das vibrações de alongamento das ligações Mg-OH-Mg (BESSA et al., 2024).

Na região de 2955 cm^{-1} , a presença de uma banda relacionada as vibrações de alongamento simétrico C-H, é observada na amostra precursora de fenpropatrina e no filme AF, Figuras 6 (c) (d) (e), essa banda está relacionada a presença de grupos metila (CH_3), contidos na molécula de fenpropatrina. Estes resultados são similares aos encontrados por Mohamed & Janaki (2021), que ao pesquisar sobre resíduos de cialotrina (inseticida piretroide), detectaram a presença de alongamento simétrico na região de 2900 cm^{-1} . Fenpropatrina

possui bandas bem definidas entre as regiões de 550 a 1750 cm^{-1} , corroborando com os resultados encontrados por (COLUMÉ; DIEWOK; LENDL, 2004). As demais bandas relacionadas a fenpropatrina não foram observadas nos espectros dos filmes, onde possivelmente podem ter sido sobrepostas por bandas de acetato de celulose e/ou Laponita RD[®], ou o efeito de diluição causado pela matriz polimérica.

No filme AFL, Figura 6 (e), a banda relacionada a presença de fenpropatrina não é observada no espectro. Esse resultado pode estar relacionado a interação da molécula do inseticida com a estrutura da argila, ou mais provável, como descrito anteriormente, o efeito de diluição causado pela matriz polimérica.

Todas as bandas de acetato de celulose apresentadas nos espectros do precursor, podem ser observadas nas membranas produzidas. Assim como a banda característica de fenpropatrina em 2955 cm^{-1} . Ao contrário dos demais componentes, as bandas características de Laponita RD[®] não puderam ser observadas no filme híbrido, o que pode ser explicado devido à aproximação das bandas com o polímero, e conseqüentemente as bandas características da argila foram sobrepostas pelas bandas do acetato de celulose.

Espectroscopia de Raman

As análises por espectroscopia Raman podem ser observadas na figura 7. Acetato de celulose apresenta bandas discretas em 656 e 834 cm^{-1} , podendo estar relacionadas às ligações O-H e C-OH, respectivamente. Uma banda mais destacada pode ser observada em 905 cm^{-1} , podendo estar relacionada às ligações C-H. Em 976 cm^{-1} , tem-se uma pequena banda associada às ligações C-O. A banda presente em 1084 cm^{-1} , pode estar relacionada ao sinal de um anel de piranose, presente na estrutura do acetato de celulose, assim como a presença de uma banda em 1268 cm^{-1} , possivelmente relacionada às ligações C-OH que estão presentes nos anéis. A banda presente em 1125 cm^{-1} , está possivelmente relacionada à vibração de alongamento assimétrico da ligação glicosídica C-O-C. Em 1381, 1434 e 1737 cm^{-1} , tem-se as bandas correspondentes ao grupo acetil, estando relacionadas às vibrações simétricas

e assimétricas de C-H, assim como a vibração do grupo C=O, respectivamente (SÁNCHEZ-MÁRQUEZ et al., 2015).

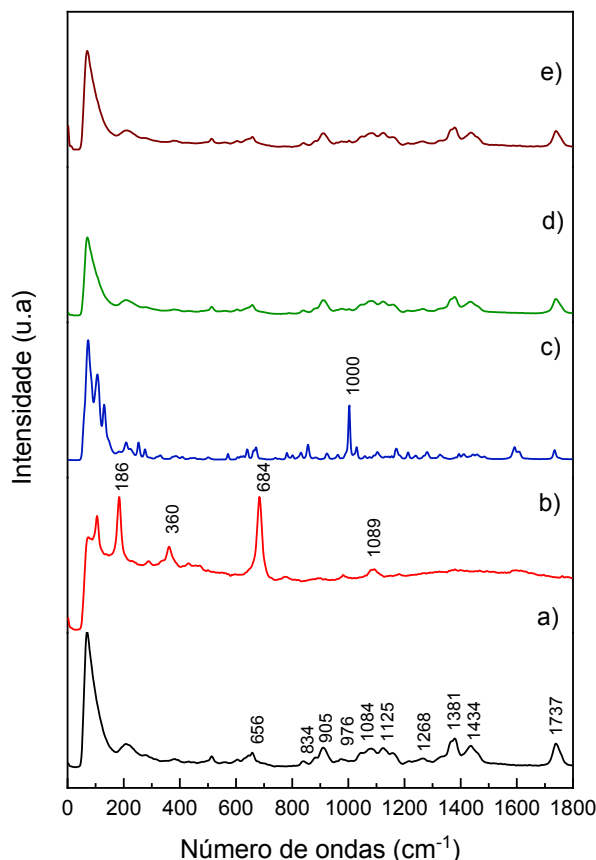


Figura 7- Espectros Raman para (a) acetato de celulose; (b) Laponita RD[®]; (c) fenpropatrina; (d) Filme AF; (e) Filme AFL.

O espectro da Laponita RD[®] não esfoliada, apresenta uma banda que se destaca na região de 684 cm^{-1} , relacionada às vibrações pertencentes as redes de SiO_4 que estão presentes na estrutura da argila (BESSA et al., 2024). Outras bandas foram observadas no espectro da Laponita RD[®] como a banda em 1089 cm^{-1} , associada às ligações assimétricas de Si-O; em 360 cm^{-1} , tem-se uma banda relacionada as vibrações das ligações Si-O e Mg-O e em 186 cm^{-1} , tem-se vibrações provavelmente relacionada aos grupos MgLiO_6 (ITURRIOZ-RODRIGUEZ et al., 2021; BESSA et al., 2024).

Em relação ao inseticida fenpropatrina, foi possível identificar uma banda na região de 1000 cm^{-1} , essa banda está relacionada ao modo de respiração do

anel benzênico. A presença desta banda está relacionada a outros inseticidas do grupo dos piretroides (HAO et al., 2015; LEUNG et al., 2020).

Não foi possível observar a banda do inseticida nos compósitos formados, possivelmente devido a menor quantidade do inseticida utilizada na preparação dos filmes, onde provavelmente foram sobrepostas pelas bandas do polímero.

Análise Termogravimétrica com Calorimetria Exploratória Diferencial (TGA-DSC)

Os termogramas obtidos nas análises termogravimétricas com calorimetria exploratória diferencial são apresentados na Figura 8.

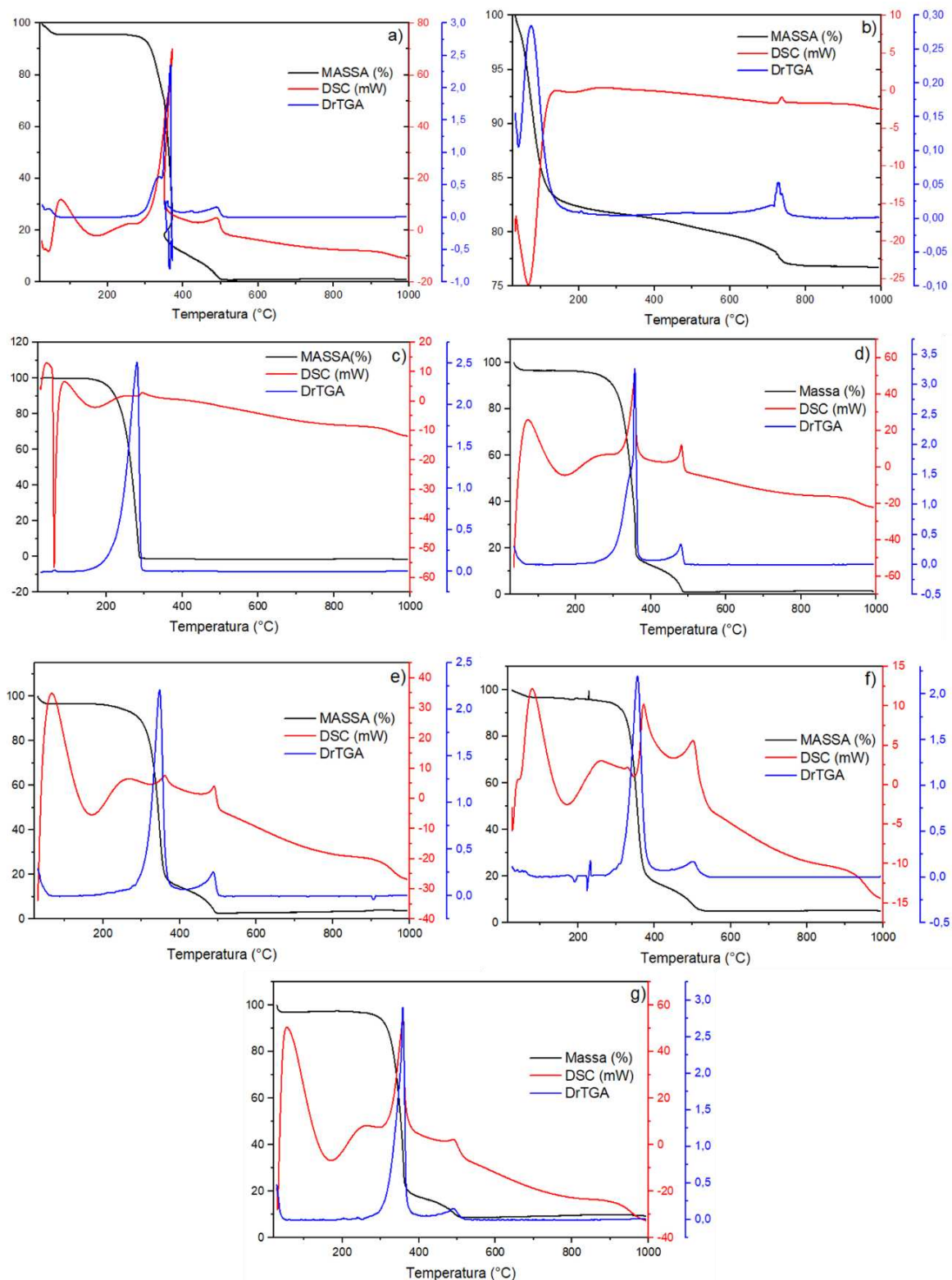


Figura 8- Termogramas TGA, DTG e DSC para (a) acetato de celulose; (b) Laponita®; (c) fenpropatrina; (d) Filme AC; (e) Filme AL; (f) Filme AF; (g) Filme AFL.

Nos termogramas analisados, o evento ocorrido próximo a 100°C, é caracterizado por um processo endotérmico, corresponde à saída das moléculas de H₂O do precursor, acetato de celulose, Figura 8 (a), assim como dos componentes dos filmes, este evento acarretou em uma redução de 5% na massa de acetato de celulose, e nos filmes híbridos, a redução de massa foi para AC (3,44%), AL (3,96%), AF (3%) e AFL (3,7%), corroborando com os dados encontrados por Santos et al. (2020) e Refaat et al. (2023). De acordo com Ratri et al. (2024), este evento também pode estar relacionado a ebulição de solventes com baixo ponto de ebulição, como a acetona utilizada para solubilizar o polímero utilizado na preparação dos filmes.

Por volta de 270°C a 300°C ocorreu a fusão do polímero, apresentando um processo endotérmico nesta região. O polímero apresentou uma redução de massa de 1%, enquanto que os filmes tiveram redução de massa para AC (2,07%), AL (3,57%), AF (0,76%) e AFL (0,37%), em relação ao evento anterior. Essa faixa de fusão do acetato de celulose é reportada nos estudos de Santos et al. (2020) e Refaat et al. (2023), onde a faixa de temperatura de fusão variaram de 282 a 310°C.

Na região de 300°C a 370°C, o polímero apresentou uma redução de massa de 76%, assim como os filmes, acarretando em uma redução de massa para AC (77,26%), AL (73,43%), AF (71,53%) e AFL (67,10%), apresentando um pico endotérmico na curva DSC, sendo relacionado ao início da degradação do polímero. A decomposição do acetato de celulose ocorreu por volta de 500°C, onde um segundo evento de degradação pode ser observado nas curvas DSC, apresentando um processo endotérmico no intervalo de temperatura de 370°C a aproximadamente 500°C. Nesse segundo evento, relacionado a decomposição polimérica, o polímero perdeu toda a massa restante, cerca de 18%, enquanto que os filmes apresentaram redução na massa para AC (15,17%), AL (15,07%), AF (14,2%) e AFL (11,11%). A decomposição do polímero está relacionada a quebra das cadeias poliméricas, degradação dos grupos acetato e a fragmentação das ligações que unem os carboidratos na estrutura da celulose (CELUPPI et al., 2023).

Ao final da análise, os filmes apresentaram valores de massa restante para AC (1,37%), AL (3,57%), AF (4,5%) e AFL (9,2%) (Figura 9). Os filmes contendo fenpropatrina e Laponita RD[®], apresentaram maior porcentagem de

massa após 500°C. Estes dados possivelmente estão relacionados aos produtos formados após a degradação das estruturas do inseticida e da argila, visto que o filme que apresentou maior massa é o que apresenta ambos em sua composição (AFL).

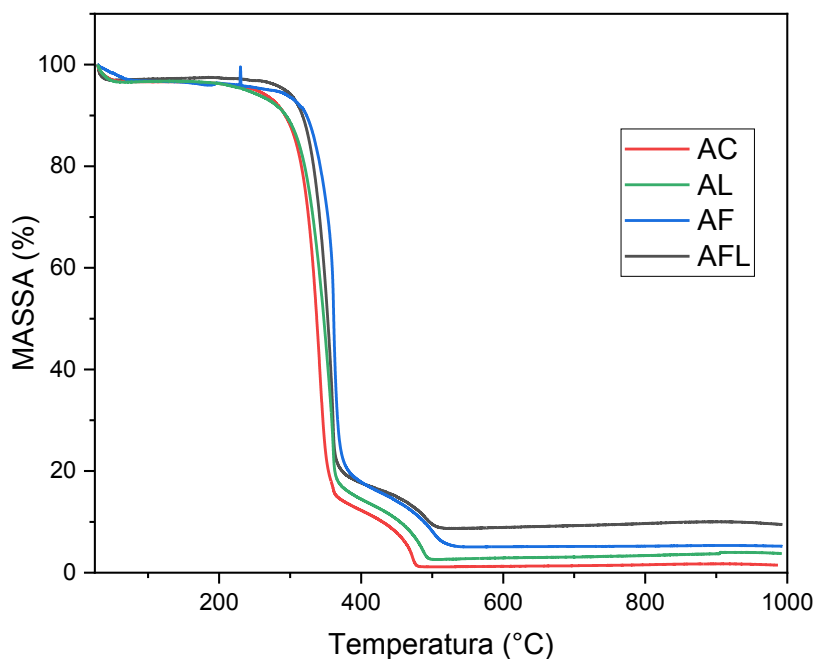


Figura 9- Termograma da análise de TGA para os filmes AC; AL; AF e AFL.

O termograma da amostra precursora de Laponita RD[®] apresenta um evento endotérmico no intervalo de temperatura entre 50°C e 150°C, caracterizado pela saída de H₂O da argila. A redução de massa foi correspondente a 17,5%, onde este evento está relacionado a perda de água adsorvida e presente na intercamada da estrutura da argila, ocorrendo até 150°C (TRONTO et al., 2009). Após a temperatura de 150°C, a redução de massa da argila ocorreu gradualmente, apresentando redução de massa de 3,75% no intervalo de temperatura de 150°C a 700°C, sem evidenciar um evento térmico até a temperatura de 700°C, onde tem início seu processo de degradação.

Laponita RD[®] quando submetida a altas temperaturas apresenta sinais de degradação a partir de 600°C, mas torna-se evidente por volta de 700°C,

apresentando um pico endotérmico e redução de massa de 2%, sendo característico do processo de desidroxilação (TRONTO et al., 2009). A partir de 700°C, tem-se a perda total da estrutura original de Laponita RD®, originando novas estruturas como enstatita e forsterita (GREEN; MACKENZIE; SHARP, 1970). Ao fim da análise e exposição a temperatura máxima utilizada neste estudo, 1000°C, a massa resultante da amostra precursora de Laponita RD® foi de 77%.

Para fenproprina, dois eventos se destacaram, o primeiro evento é apresentado na amostra precursora, Figura 8 (c), e no filme AF, Figura 8 (f), é um pequeno evento endotérmico caracterizado pela fusão da molécula de fenproprina, indo do estado sólido ao líquido, localizado próximo a 50°C. Nesse intervalo de temperatura, os filmes contendo fenproprina, AF e AFL, apresentaram redução na massa de 3,0%, e 3,7%, respectivamente. A amostra precursora de fenproprina, não apresentou valores significativos na redução de massa relacionada a este evento térmico. Fenproprina é reportado na literatura por possuir baixo ponto de fusão, normalmente em torno de 48°C (TAN et al., 2001; PPDB, 2025).

Na região de 180°C a 325°C nota-se a presença de um processo endotérmico para a amostra precursora e para os filmes contendo fenproprina, estando possivelmente relacionado a degradação da molécula do inseticida. Nessa região, os filmes AF e AFL, apresentaram uma redução de massa de 4,5% e 8,52%, respectivamente, enquanto que a amostra de fenproprina, foi degradada em 100%. A degradação da fenproprina é visivelmente observada na amostra de fenproprina, Figura 8 (c), e na amostra do filme AF, Figura 8 (f), sendo estes resultados similares aos encontrados em estudos anteriores com esse inseticida (TAN et al., 2001).

Curva de dose-resposta de fenproprina para *B. brassicae*

O tempo de avaliação de 31 h apresentou os melhores resultados quanto a mortalidade de *B. brassicae*. As quatro concentrações da solução de fenproprina 300 C. E estudadas, foram submetidas a análise de variância, e apresentaram diferença estatística em relação ao controle (Figura 10). Apesar

de diferirem do controle, não apresentaram diferença entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

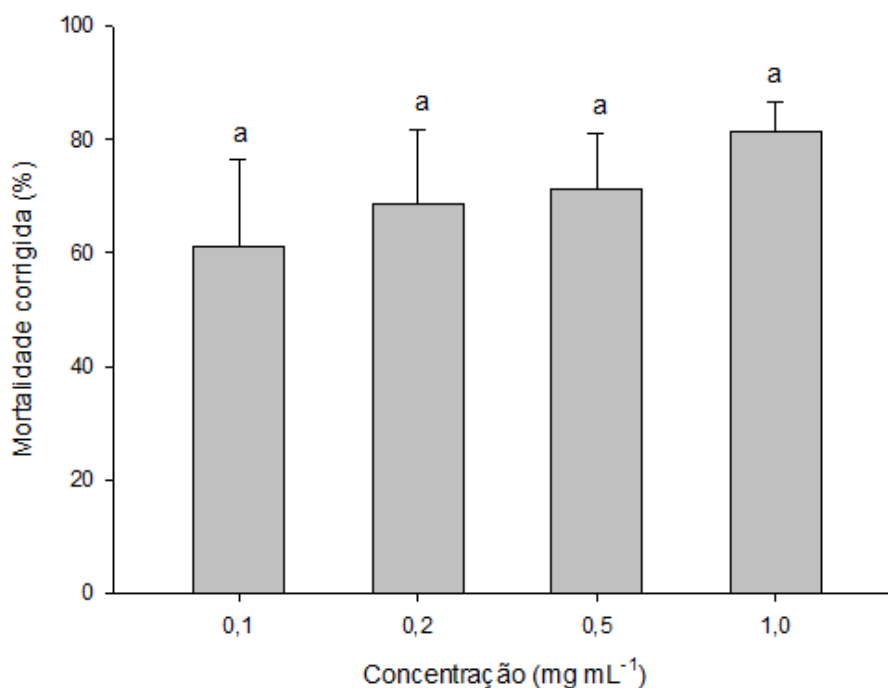


Figura 10- Média \pm erro padrão da mortalidade corrigida de *B. brassicae* por meio das soluções de fenproprina 300 C.E, nas concentrações de 0,1; 0,2; 0,5 e 1 mg mL⁻¹, em 31h de avaliação. Médias seguidas da mesma letra acima das barras não diferem entre si de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

As concentrações utilizadas neste estudo apresentaram excelentes resultados quanto a mortalidade de *B. brassicae*, alcançando mortalidade corrigida de 81,4%.

As concentrações de fenproprina 300 C.E estudadas, permitiram determinar as concentrações letais para *B. brassicae*. A partir da curva de probabilidade de morte (Figura 11), conseguimos observar a efetividade na mortalidade ao serem adicionadas maiores valores de concentração até o ponto que atinge os 90% de mortalidade, e a curva tende a estabilizar.

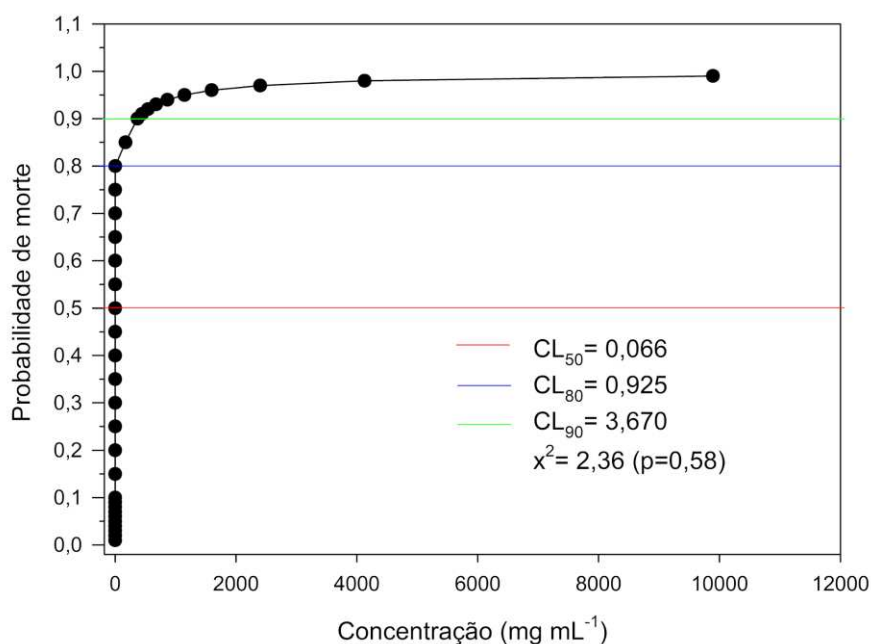


Figura 11- Curva de probabilidade de morte a partir das concentrações (mg mL⁻¹) de fenproprina 300 C.E para *B. brassicae*.

As concentrações letais para matar 50, 80 e 90% dos indivíduos foram 0,066 mg mL⁻¹, 0,925 mg mL⁻¹ e 3,67 mg mL⁻¹, respectivamente. Os valores encontrados para a CL₈₀ aproximam-se da concentração máxima estudada, 1 mg mL⁻¹. Os resultados apresentados para esta análise possuem um intervalo de confiança de 95%, apresentando valores mínimos e máximos no índice de confiança, $p = 0,58$ e $X^2 = 2,36$. Os valores p e de qui-quadrado (X^2) apresentaram significância e ajuste nos dados de mortalidade ao modelo de Probit onde $p > 0,05$ (CARVALHO; VIANNA; PRATISSOLI, 2017).

As baixas concentrações estudadas e o efeito na mortalidade de *B. brassicae*, sugerem o potencial de fenproprina em aplicações voltadas para esta espécie. Estudos como o de Maklakov et al. (2001), que obtiveram mortalidade de 40% sob *Dacus ciliatus* (Loew, 1862) (Diptera: Tephritidae), com concentrações baixas de fenproprina, comprovam a eficácia desta molécula em baixas concentrações. Raga & Sato (2006), ao realizarem pulverizações e

aplicação de iscas para *Anastrepha fraterculus* (Wiedemann, 1830) (Diptera: Tephritidae) e *Ceratitis capitata* (Wiedemann, 1824) (Diptera: Tephritidae), obtiveram menores tempos letais em comparação com outros pesticidas, quando usaram a concentração de 12g i.a/100L de fenproprina.

A probabilidade obtida, apresentou resultados aproximados dos valores obtidos no estudo. Apesar disso, a necessidade de estudar maiores números de concentrações é de fundamental importância, visto que as concentrações extremas foram obtidas fora do intervalo de concentrações estudadas.

Mortalidade de *B. brassicae* com filmes de acetato de celulose, fenproprina e Laponita RD®

Foram estudados filmes que não continham fenproprina em sua composição, com o objetivo de avaliar se os demais elementos do composto poderiam causar mortalidade aos insetos. Como pode ser observado na Figura 12, os tratamentos AC e AL, apresentaram taxas de mortalidade semelhantes ao controle (cerca de 10%), nos tempos de avaliação de 24 e 31h.

A mortalidade de *B. brassicae* aumentou com o tempo de exposição aos filmes AF e AFL, em comparação com os filmes sem inseticida e ao controle. Os filmes contendo o inseticida apresentaram altos valores de mortalidade corrigida, alcançando o valor máximo de 71,5% de mortalidade pelo filme AF no tempo de avaliação de 31 h (Figura 12).

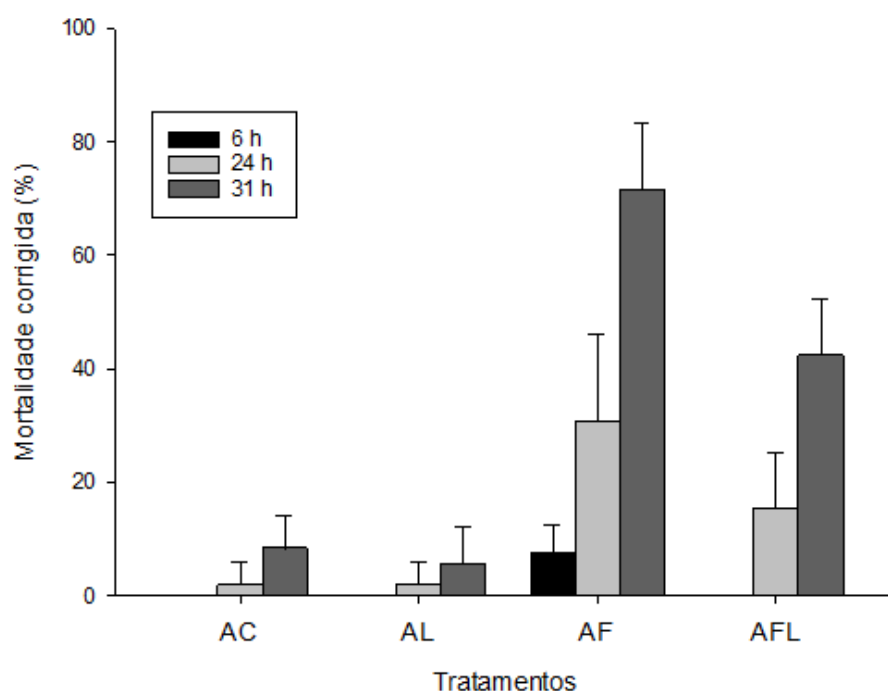


Figura 12- Média \pm erro padrão da mortalidade corrigida de *B. brassicae* após contato com filmes híbridos contendo fenpropratrina, no intervalo de 6, 24 e 31h. AC- Filme de acetato de celulose, AL- Filme de acetato de celulose e Laponita RD[®], AF- Filme de acetato de celulose e fenpropratrina, AFL- Filme de acetato de celulose, fenpropratrina e Laponita RD[®].

Apesar de apresentarem mortalidade nas avaliações de 6 e 24 h, a avaliação de 31 h destacou-se com os maiores valores de indivíduos mortos. Isso pode estar relacionado ao tempo de exposição que os pulgões (*B. brassicae*) estiveram em contato com o inseticida.

Os dados de mortalidade por fenpropratrina, corroboram com os encontrados na literatura, pois nos estudos de Jana et al. (2006), ao estudarem a eficácia de fenpropratrina no controle de *Aphis gossypii* (Glover, 1877) (Hemiptera: Aphididae), obtiveram uma redução na população de 90%, além de aumentarem o rendimento da pimenta (*Capsicum annuum* L.). Ahmed et al. (2015), ao combinarem fenpropratrina com outros piretroides, obtiveram bons resultados em toxicidade de *Lipaphis erysimi* (Kaltenbach, 1843) (Hemiptera: Aphididae). Ao estudarem a eficácia de fenpropratrina, em *Lipaphis erysimi* (Kaltenbach, 1843) (Hemiptera: Aphididae), *Brevicoryne brassicae* (Linnaeus, 1758) (Hemiptera: Aphididae), *Myzus persicae* (Sulzer, 1776) (Hemiptera:

Aphididae), obtiveram mortalidade de 80% nas primeiras 24h após a pulverização (ZAFAR; KHAN; ASMATULLAH, 2016).

O filme AF, apresentou maiores valores de mortalidade no tempo de 31h, e conseqüente significância estatística aos demais tratamentos, isso deve-se ao fato de não conter a presença da nanoargila, dessa forma a liberação do ativo ocorreu de forma livre ocasionando em uma disponibilidade mais rápida do inseticida (Figura 13).

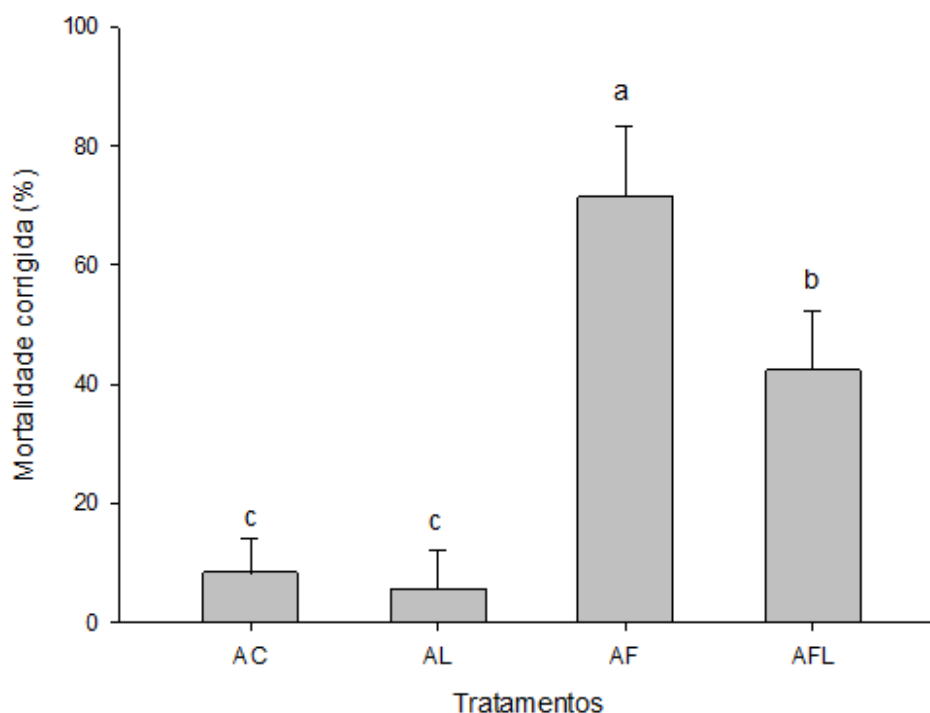


Figura 13- Média \pm erro padrão da mortalidade corrigida de *B. brassicae* após contato com filmes híbridos contendo fenpropratrina, em 31h de avaliação. AC- Filme de acetato de celulose, AL- Filme de acetato de celulose e Laponita RD[®], AF- Filme de acetato de celulose e fenpropratrina, AFL- Filme de acetato de celulose, fenpropratrina e Laponita RD[®]. Médias seguidas de letras diferentes acima das barras diferem entre si de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

O tratamento AFL, apresentou cerca de 42% de mortalidade no tempo de estudo de 31 h. Estes resultados estão relacionados a uma possível interação da molécula do inseticida com os demais componentes do filme, o que justifica a capacidade de liberação gradual do ativo que a argila proporcionou aos filmes. Com isso, fenpropratrina se apresenta como uma boa opção para o controle de *B. brassicae* tanto na forma comercial quanto nos materiais híbridos produzidos.

Curvas analíticas para fenpropatrina

As curvas analíticas para fenpropatrina são apresentadas a seguir.

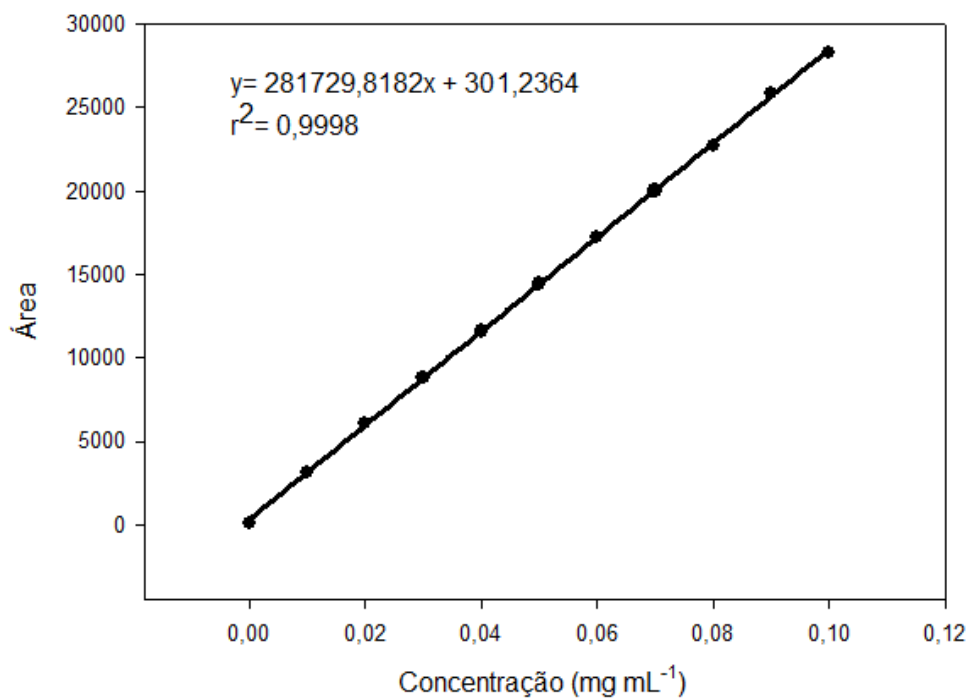


Figura 14- Curva analítica padrão para fenpropatrina em acetonitrila.

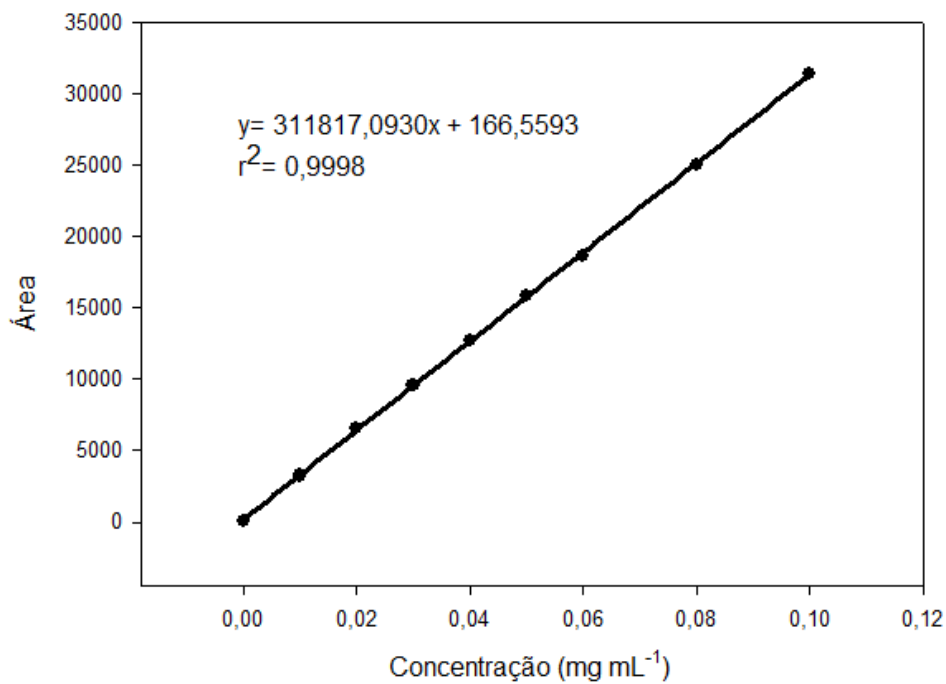


Figura 15- Curva analítica padrão para fenproprina em solução tampão fosfato a pH 6,0.

O formato linear e a reta crescente da curva, sugerem uma relação de proporcionalidade entre as variáveis apresentadas a partir das concentrações de fenproprina (eixo X) e a área observada (eixo Y).

O valor apresentado de R^2 , indica um bom ajuste da reta aos dados experimentais, pois o valor se aproxima de 1, significando que a reta representa muito bem a relação entre as variáveis.

A partir do padrão observado para as curvas analíticas, pode-se mensurar as áreas apresentadas pelos filmes híbridos de acetato de celulose, fenproprina e Laponita RD®.

Estudo de liberação “*in vitro*”

Não foi possível quantificar as áreas dos filmes contendo o inseticida. Os dados apresentaram valores incondizentes. As áreas dos filmes contendo fenproprina foram medidas por vários dias, apresentando redução da área do inseticida nos filmes, ao invés de aumento. Utilizou-se o método de adição padrão, com o intuito de evidenciar os picos de liberação, pois nos maiores intervalos do experimento (24, 48 e 72h) não foram observados, mas não se obteve êxito, pois mesmo com a adição padrão não foi possível observar indícios de liberação do inseticida pelos filmes.

Estes resultados sugerem uma possível interação entre a molécula do inseticida e a solução tampão utilizada, provavelmente devido à presença de NaOH na solução tampão utilizada neste estudo, o que possivelmente resultou na degradação gradual da molécula de fenproprina (SANTOS; AREAS; REYES, 2007). Além disso, o estudo de Takahashi et al., (1985) que ao estudarem a capacidade de degradação de fenproprina, obtiveram resultados de fotodegradação e redução do tempo de meia-vida do inseticida em diferentes meios aquosos, sugerindo que a presença de um meio aquoso potencializa a degradação da molécula.

Conclusões

O presente estudo obteve êxito no desenvolvimento de filmes híbridos de acetato de celulose e Laponita RD[®], contendo o inseticida fenpropratrina. As análises de caracterização dos materiais por DRX, FTIR-ATR, espectroscopia de Raman e TGA-DSC, permitiram conhecer a estrutura, composição química e eventos térmicos dos materiais precursores e dos filmes formados, assim como confirmar a presença da molécula de fenpropratrina nos nanocompósitos.

A curva dose-resposta, por meio da análise de Probit, apresentou as concentrações letais para ocasionar a mortalidade para 50% (0,066 mg mL⁻¹), 80% (0,925 mg mL⁻¹) e 90% (3,670 mg mL⁻¹) dos indivíduos, além de apresentar uma alta taxa de mortalidade de até 81,4% na maior concentração estudada, o que sugere a eficácia do uso de fenpropratrina 300 C. E no controle de *B. brassicae*.

A mortalidade corrigida de *B. brassicae* por meio do contato com os filmes nanocompósitos alcançou 71,5%, em uma concentração de 0,2 mg mL⁻¹ do inseticida presente nos filmes, em um intervalo de 31 h de avaliação, o que evidencia a eficiência da molécula no controle do pulgão.

Não foi possível observar a liberação gradual do ativo fenpropratrina por meio dos filmes nanocompósitos, devido a uma possível degradação da molécula durante o estudo.

Os resultados obtidos neste estudo conferem o potencial para a aplicação dos filmes híbridos de acetato de celulose e Laponita[®] com o inseticida fenpropratrina incorporado, pois confere um material inédito na literatura e apresenta eficácia no controle da espécie *B. brassicae*, na qual o inseticida ainda não possui registro oficial.

Declaração de contribuição do autor

RHSS, FLF e JT conceberam e projetaram a pesquisa. RHSS, MMF, JAF, FJC conduziram experimentos. JT e FLF contribuíram com novos reagentes e/ou ferramentas analíticas. FLF e JT analisaram os dados. CMSI e KBB realizaram análises em parceria. RHSS escreveu o manuscrito.

Agradecimentos

Este trabalho foi apoiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) (Número do processo 88887.809240/2023-00), e pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), processos números APQ-02360-18 e RED 00056-23. Os autores também agradecem ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia (Produção Vegetal) da Universidade Federal de Viçosa, Campus Rio Paranaíba.

Referências bibliográficas

ABBOT, W.S. A method of computing the effectiveness of insecticides. **Journal of Economic Entomology**, v.18, n. 2, p. 265-268, 1925.

AGROFIT- Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Disponível: <https://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso: 30, jan. 2025.

AHMED, S.; ASIF, M. U.; NISAR, M. S.; ARSHAD, M. Co-Toxicity of pyrethroid mixtures against field and laboratory reared populations of *Lipaphis erysimi* Kalt. (Aphididae: Homoptera). **Research & Reviews: Journal of Crop Science and Technology**, v. 4, n.1, 2015.

ALHASSAN, S.; ALSHAMMARI, M.; ALSHAMMARI, K.; ALOTAIBI, T.; ALSHAMMARI, A. H.; FAWAZ, Y.; TAHA, T. A. M.; Henini, M. Preparation and optical properties of PVDF-CaFe₂O₄ polymer nanocomposite films. **Polymers**, v.15, 2023, 13p.

BESSA, L. A. M. **Membranas poliméricas contendo hectorita sintética e fungicidas para o revestimento de bulbilhos de alho: Nanocompósitos para o controle da podridão branca**. 94 f. Dissertação (mestrado). Curso de mestrado em química, Universidade Federal de Viçosa, Rio Paranaíba – MG, 2022.

BESSA, L. A. M.; NAZÁRIO, M. L. F.; IZUMI, C. M. M.; CONSTANTINO, V. R. L. LOURENÇO JR, V.; LOPES, E.; MIZUBUTI, E. S. G.; TRONTO, J. Enhanced white rot control in garlic bulbs using organic-inorganic hybrid materials as coating Membranes. **Dalton Transactions**, v. 53, n. 27, 2024.

BUENO, M. R.; DA CUNHA, J. P. A. R. Environmental risk for aquatic and terrestrial organisms associated with drift from pesticides used in soybean crops. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 92, 2020.

CARVALHO, J.R.; PRATISSOLI, D.; VIANNA, U.R.; HOLTZ, A.M. **Análise de probit aplicada a bioensaios com insetos**. Colatina: IFES, 2017. 102p.

CASTRO, G. F.; CUESTA, R. L. C.; DUARTE, V. G. O.; MATTIELLO, E. M.; JADER ALVES FERREIRA, J. A.; NOVAIS, R. F.; TRONTO, J. Cellulose acetate

film containing layered double hydroxide: a new method for determination of soil phosphorus availability. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 47, 2023.

CECH, R.; ZALLER, J. G.; LYSSIMACHOU, A.; CLAUSING, P.; HERTOGE, K.; LINHART, C. Pesticide drift mitigation measures appear to reduce contamination of non-agricultural areas, but hazards to humans and the environment remain. **Science of The Total Environment**, v. 854, 2023.

CELUPPI, L. C. M.; CAPELEZZO, A. P.; CIMA, L. B.; ZEFERINO, R. C. F.; CARNIEL, T. A.; ZANETTI, M.; DE MELLO, J. M. M.; FIORI, M.A.; RIELLA, H. G. Microbiological, thermal and mechanical performance of cellulose acetate films with geranyl acetate. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 228, p. 517-527, 2023.

CHAUD, M.; SOUTO, E. B.; ZIELINSKA, A.; SEVERINO, P.; BATAIN, F.; OLIVEIRA-JUNIOR, J.; ALVES, T. Nanopesticides in agriculture: benefits and challenge in agricultural productivity, toxicological risks to human health and environment. **Toxics**. v. 9, n. 6, p. 131, 2021.

COLUMÉ, A.; DIEWOK, J.; LENDL, B. Assessment of FTIR spectrometry for pesticide screening of aqueous samples. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 84, n. 11, p. 835-844, 2004.

GOULART, L. S.; CARDOSO, F. K.; LARISSA MANENTI DE SOUZA, L. M.; STEIN, E. A.; FAITA, M. R.; POLTRONIERI, A. S. Biology and life table of *Brevicoryne brassicae* and *Lipaphis pseudobrassicae* (Hemiptera: Aphididae) on *Brassica oleracea* var. *acephala*. **Journal of Entomology and Zoology Studies**, v. 11, n. 5, p.172-177, 2023.

GREEN, J. M.; MACKENZIE, K. J. D.; SHARP, J. H. Thermal reactions of synthetic hectorite. **Clays and Clay Minerals**, v. 18, p. 339-346, 1970.

HAO, J.; WANG, Q. K.; WEIMER, W.; ABELL, J.; WILSON, M. SERS Spectra of permethrin on silver nanofilm. **American Journal of Nano Research and Application**, v. 3, p. 29-32, 2015.

HASSAN, T.; SALAM, A.; KHAN, A.; KHAN, S. U.; KHANZADA, H.; WASIM, M.; KIM, I. S. Functional nanocomposites and their potential applications: A review. **Journal of Polymer Research**, v. 28, n. 36, 2021, 22p.

ITURRIOZ-RODRÍGUEZ, N.; MARTÍN-RODRÍGUEZ, R.; RENERO-LECUNA, C.; AGUADO, F.; GONZÁLEZ-LEGARRETA, L.; GONZÁLEZ, J.; FANARRAGA, M. L.; PERDIGÓN, A. C. Free-labeled nanoclay intracellular uptake tracking by confocal Raman imaging. **Applied Surface Science**, v. 537, 2021.

JANA S.K.; CHAKRABORTY G.; SAMANTA A.; SOMCHOUDHURY A.K. Efficacy of fenprothrin (30 E.C.) against *Aphis gossypii* (Glov.) infesting chilli (*Capsicum annum* L.). **Journal of Entomological Research**, v. 30, n. 1, p. 67-69, 2006.

LEUNG, W.; LIMWICHEAN, S.; NUNTAWONG, N.; EIAMCHAI, P.; SUKON KALASUNG, S.; NIMITTRAKOOLCHAI, O.; HOUNGKAMHANG, N. Rapid detection of cypermethrin by using surface-enhanced Raman scattering technique. **Key Engineering Materials**, v. 853, p. 102-106, 2020.

MACFADYEN, S.; BANKS, J. E.; STARK, J. D.; DAVIES, A. P. Using semifield studies to examine the effects of pesticides on mobile terrestrial invertebrates. **Annual Reviews Entomology**, v. 59, p. 383–404, 2014.

MAKLAKOV, A.; ISAAC ISHAAYA, I.; AMNON FREIDBERG, A.; AMINADAV YAWETZ, A.; HOROWITZ, A.R.; YAROM, I. Toxicological studies of organophosphate and pyrethroid insecticides for controlling the fruit fly *Dacus ciliatus* (Diptera: Tephritidae). **Journal of Economic Entomology**, v. 94, n. 5, 2001.

MANGLANI, N.; BHATT, D.; SINGH, S.; J, J. P.; SONI, I. Estimation of median lethal dose of fenpropathrin in wistar rat. **Journal of Ecophysiology and Occupational Health**, v. 21, n. 1, p. 16–22, 2021.

MOHAMED, B. A.; JANAKI, P. Determination of active ingredients in commercial insecticides using spectral characteristics of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). **Journal of Applied and Natural Science**, v. 13, p. 110-123, 2021.

NAMJOUFAR, M.; FARZI, A.; KARIMI, A. Removal of acid brown 354 from wastewater by aminized cellulose acetate nanofibers: Experimental and theoretical study of the effect of different parameters on adsorption efficiency. **Water Science & Technology**, v. 83, n.39, 2021.

OLIVEIRA, A. R. **Biofilmes de acetato de celulose incorporados com laponita e aleloquímicos para o controle de *Tuta Absoluta***. 2022. 37 f. Dissertação (Mestrado). Curso de mestrado em química, Universidade Federal de Viçosa, Rio Paranaíba - MG, 2022.

OPREA, M. VOICU, S. I. Recent advances in composites based on cellulose derivatives for biomedical application. **Carbohydrate Polymers**, v. 247, 2020, 17p.

PAKYARI, H.; ENKEGAARD, A. Lethal and sublethal effects of fenpropathrin on the biological performance of *Scolothrips longicornis* (Thysanoptera: Thripidae). **Journal of Economic Entomology**, v. 106, n. 6, p. 2371–2377, 2013.

PATEL, A. K.; JOSHI, D.; KHAN, A.; JAISVAL, G. K.; KUMAR, A.; PATHANIA, R.; HASAN, W.; KUSHWAHA, T. N. Biology, diversity, distribution, and characterization of *Brevicoryne brassicae* (L.) Cabbage. **International Journal of Plant & Soil Science**, v. 36, n. 3, p. 336-347, 2024.

PATHAK, V. M.; VERMA, V. K.; RAWAT, B. S.; KAUR, B.; BABU, N.; SHARMA, A.; DEWALI, S.; YADAV, M.; KUMARI, R.; SINGH, S.; MOHAPATRA, A.; PANDEY, V.; RANA, N.; CUNILL, J. M. Current status of pesticide effects on environment, human health and it's eco-friendly management as bioremediation: A comprehensive review. **Frontiers in Microbiology**, v. 13, p. 962619, 2022.

PPDB: Pesticide Properties DataBase. **Fenpropathrin**. AERU – Agriculture & Environment Research Unit (University of Hertfordshire). Disponível em: http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz_insect.htm. Acesso: 29. jan, 2025;

PRAKASH, J.; VENKATAPRASANNA, K. S.; BHARATH, G.; BANAT, F.; NIRANJAN, R.; VENKATASUBBU, D. In-vitro evaluation of electrospun cellulose acetate nanofiber containing Graphene oxide/TiO₂/Curcumin for wound healing

application. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 627, 2021.

RAGA, A.; SATO, M. E. Time-mortality for fruit flies (Diptera: Tephritidae) exposed to insecticides in laboratory. **Arquivos do Instituto Biológico**, v.73, n.1, p.73-77, 2006.

RATRI, C. R.; SABRINA, Q.; NUGRAHA, A. F.; ASTUTININGSIH, S.; CHALID, M. Green chemistry of cellulose acetate membrane plasticized by citric acid and succinonitrile for lithium-ion battery application. **Journal of Renewable Materials**, v. 12, n. 11, p. 1863-1878, 2024.

REFAAT, H. M.; ASHRAF, N.; EL-DISSOUKY, A.; TIEAMA, H. A.; KAMOUN, E. A.; SHOWMAN, M. S. Efficient removal of bovine serum albumin from water by cellulose acetate membranes modified with clay and titania nano particles. **Frontiers in Chemistry**, v. 11, 2023.

RÉMON, C.; LOBBIA, P.; ZERBA, E.; MOUGABURE-CUETO, G. A methodology based on insecticide impregnated filter paper for monitoring resistance to deltamethrin in *Triatoma infestans* field populations **Medical and Veterinary Entomology**, v. 31, n. 4 p. 414-426, 2017.

RIAZ, G. M.; RAHMAN, M. M.; HASSAN, J. Insecticidal exposures modulates the beneficial insect's biodiversity in agroecosystem. **Tropical Agroecosystems (TAEC)**, v. 3, n.1, 2022.

SADEK, A. S.; ABOU-ELKASSEM, A. B.; EL-FAKHARANY, S. K.; OLYME, M. F. Effectiveness of pesticides against vegetable Leafminer *Liriomyza sativae* (Blanchard) and the whitefly *Bemisia tabaci* (Gennadius) infesting cucumber crops. **SVU-International Journal of Agricultural Sciences**, v.6, n.2, p.121-131, 2024.

SÁNCHEZ-MÁRQUEZ, J. A.; FUENTES-RAMÍREZ, R.; CANO-RODRÍGUEZ, I.; GAMIÑO-ARROYO, Z.; RUBIO-ROSAS, E.; KENNY, J. M.; N. Rescignano, N. Membrane made of cellulose acetate with polyacrylic acid reinforced with carbon nanotubes and its applicability for chromium removal. **International Journal of Polymer Science** Volume, 2015, 12 p.

SANTOS, M. A. T. dos; ÁREAS, M. A.; REYES, F. G. R. Piretroides – uma visão geral. **Alimentos & Nutrição**, Araraquara, v. 18, n. 3, p. 339-349, 2007.

SANTOS, M. S.; DO AMARAL, H. R.; CIPRIANO, D. F.; FERRETI, J. V. T.; MEIRELES, C. S.; FREITAS, J. C. C.; DOS SANTOS, R. B. Aproveitamento de precursores lignocelulósicos para produção de acetato de celulose. **Química Nova**, v. 43, n. 3, p.279-285, 2020.

SOLIMAN, T. S.; ABOUHASWA, A. S. Exploring the structural, morphological, and vibration aspects of co-mg-y spinel nano-ferrite and their influence on the properties of polyvinyl alcohol film. **Optical Quantum Electronics**, v.56, n. 1447, 2024, 18p.

TAKAHASHI, N.; MIKAMI, N.; YAMADA, H.; MIYAMOTO, J. Photodegradation of the pyrethroid insecticide fenprothrin in water, on soil and on plant foliage. **Journal of Pesticide Science**, v.16, p. 119-131, 1985.

TAN, Z.; XUE, B.; LU, S.; MENG, S.; YUAN, X.; SONG, Y. Heat capacities and thermodynamic properties of fenpropathrin (C₂₂H₂₃O₃N). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 63, p. 297-308, 2001.

TEIXEIRA, W. G.; ALVAREZ V., V. H.; NEVES, J. C. L.; PAULUCIO, R. B. Evaluation of traditional methods for estimating lime requirement in Brazilian soils. **Revista Brasileira De Ciência Do Solo**, v. 44, 2020.

THATHEYUS, A.J., AND A.DEBORAH GNANA SELVAM, A. D. G. Synthetic pyrethroids: Toxicity and biodegradation. **Applied Ecology and Environmental Sciences** v1, n.3, p. 33-36, 2013.

TRONTO, J.; RIBEIRO, S. J. L.; VALIM, J. B.; GONÇALVES, R. R. Visible and near-infrared luminescent Eu³⁺ or Er³⁺ doped laponite-derived xerogels and thick films: Structural and spectroscopic properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, n. 1, p. 71-77, 2009.

VALBON, W. R.; MACHADO, L. C.; RONDELLI, V. M.; PAULO, H. H.; FRANZIN, M. L. F. Pulgões (*Brevicoryne brassicae* e *Myzus persicae*). In: HOLTZ, A. M.; RONDELLI, V. M.; CELESTINO, F. N.; BESTETE, L. R.; CARVALHO, J. R. **Pragas das brássicas**. Colatina- Es: IFES, cap. 3, p. 74-99, 2015.

XUE, S.; XI, X.; LAN, Z.; WEN, R.; MA, X. Longitudinal drift behaviors and spatial transport efficiency for spraying pesticide droplets. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v.177, 2021, 15p.

YU, T.; XU, X.; MAO, H.; HAN, X.; LIU, Y.; ZHANG, H.; LAI, J.; GU, J.; XIA, M.; HU, C.; LI, D. Fenpropathrin exposure induces neurotoxicity in zebrafish embryos. **Fish Physiology and Biochemistry**, v. 48, p. 1539–1554, 2022.

ZAFAR, M., KHAN, M.K.A. AND ASMATUALLAH. Efficacy of methamidophos, fenpropathrin and metasystox against aphid population within the response of *Brassica campestris* at Multan. **Punjab University Journal of Zoology**, v. 31, n.1, p.145-148, 2016.

ZHAO, Y.; PENG, F.; KE, Y. Design and characterization of oil-in-water nanoemulsion for enhanced oil recovery stabilized by amphiphilic copolymer, nonionic surfactant, and LAPONITE® RD. **RSC Advances**, v. 11, 2021.