



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
E BIOTECNOLOGIA**



REGINA DA SILVA ACÁCIO MELO

**Desenvolvimento de uma matriz para liberação controlada do óleo
essencial de aroeira (*Schinus terebinthifolius* RADDI)**

Maceió, AL

2019

REGINA DA SILVA ACÁCIO MELO

**Desenvolvimento de uma matriz para liberação controlada do óleo essencial do fruto da
Schinus terebinthifolius RADDI**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química e Biotecnologia, área de concentração: Química Orgânica. Subárea: Produtos Naturais – Ecologia Química

Orientador: Antônio Euzébio Goulart Santana.

Co-orientador: Henrique Fonseca Goulart.

Maceió, AL

2019

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale – CRB4 - 661

- M528d Melo, Regina da Silva Acácio.
Desenvolvimento de uma matriz para liberação controlada do óleo essencial de aroeira (*Schinus terebinthifolius* Raddi) / Regina da Silva Acácio Melo. – 2019. 83 f. : il color.
- Orientador: Antônio Euzébio Goulart Santana.
Coorientador: Henrique Fonseca Goulart.
Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia. Maceió, 2019.
- Bibliografia: f. 70-82.
Apêndice: f. 83.
1. *Schinus terebinthifolius* Raddi. 2. Aroeira-vermelha 3. *Lasioderma serricorne*. 4. Repelente. 5. Microcápsulas. I. Título.

CDU: 544:615.014.6



PPGQB

Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia




FOLHA DE APROVAÇÃO


Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Dissertação de Mestrado de **REGINA DA SILVA ACÁCIO MELO**, intitulada: “**Desenvolvimento de uma matriz para liberação controlada do óleo essencial de Aroeira (*Schinus terebinthifolius* RADDI)**”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, em 31 de julho de 2019, às 14h, no auditório do Núcleo de Pesquisa Multidisciplinar da UFAL.


COMISSÃO JULGADORA


Prof. Dr. Antônio Euzébio Goulart Santana
(Orientador - PPGQB/IQB/UFAL)


Prof. Dr. Henrique Fonseca Goulart
(Coorientador – PPGPP/CECA/UFAL)


Prof. Dr. Pedro Pablo Florez Rodriguez
(IQB/UFAL)


Profa. Dra. Fabiane Caxico de Abreu Galdino
(PPGQB/IQB/UFAL)


Prof. Dr. João Gomes da Costa
(EMBRAPA)

Ao meu amado filho, Artur Acácio,
fonte das minhas forças e inspiração;
a maior de todas as bênçãos que
Deus me proporcionou.

AGRADECIMENTOS

À Deus, meu mestre e Senhor, de onde vem força e sustento, por todas as graças alcançadas.

Aos meus pais Manuel Ribeiro e Rosália Fernandes por todo o apoio, incentivo, amor e compreensão.

Aos meus irmãos queridos e amados Rafael, Rafaela, Mileyse, Mariana e Teresa, e à minha tia Gildete (Diê) por toda a ajuda e incentivo.

Ao meu esposo Allan Carlos pela paciência e compreensão.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de bolsa durante o mestrado.

Ao meu querido professor orientador, e chefe, Antônio Euzébio Goulart Santana pela oportunidade, confiança, paciência, compreensão e pelos ensinamentos.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Henrique Fonseca Goulart pela ajuda e ensinamentos.

Ao Dr. João Gomes pela ajuda nas análises estatísticas, e estar sempre disposto a ensinar.

Ao Prof. Dr Pedro Pablo e à Prof. Dr^a Aracelis José pelos conhecimentos compartilhados.

À Prof.^a Dr.^a Fabiane Caxico por aceitar o convite para participar da banca de qualificação e de defesa.

Ao hialotécnico Aldy dos Santos pelo apoio, incentivo, carinho e pelas importantes lições que me ajudaram a crescer enquanto profissional e pessoa.

Aos amigos que conquistei em laboratório e que levarei para sempre em minha memória e coração por todo o apoio e ensinamento: Analice Ferreira, Raísa Rios, Miguel Gutiérrez, Thyago Ribeiro, Demétrios José, Alexandre Crispim, Abel Felipe, Jakeline Maria e Cenira Monteiro.

Aos Laboratórios GCAR do IQB-UFAL e LaMAR do Centro de Caracterização Avançada para a Indústria do Petróleo (CAIPE- UFF) pelos equipamentos utilizados.

À todos os meus colegas do laboratório de Pesquisa em Recursos Naturais – LPqRN - bolsistas de iniciação científica, alunos da pós-graduação, pós-doutorandos e pesquisadores que contribuíram com meu trabalho e crescimento pessoal, direta ou indiretamente.

A vida é uma grande universidade,
mas pouco ensina a quem não sabe
ser um bom aluno.

(Augusto Cury)

RESUMO

Óleos essenciais são citados na literatura como ferramentas promissoras ao controle de pragas. Sua baixa estabilidade que permite rápida degradação por oxidação, temperatura e luz, torna necessária a utilização de mecanismos que permita proteção do óleo e liberação controlada do mesmo. Uma alternativa é a aplicação da técnica de microencapsulação spray drying, que consiste em incorporar o material bioativo em uma matriz que seja capaz de conferir ao encapsulado as características desejadas de proteção e liberação para serem aplicadas no Manejo Integrado de Pragas (MIP). O presente trabalho tem como objetivo desenvolver uma matriz que permita uma liberação controlada do óleo essencial do fruto de *Schinus terebinthifolius* e testá-lo frente ao inseto-praga de grãos armazenados *L. serricorne*. O óleo essencial foi obtido por hidrodestilação, e microcápsulas com o óleo como núcleo foi obtido por spray drying. A caracterização dos óleos essenciais foi realizada por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG/EM) e com Ionização por chamas (CG/DIC), onde foram identificados 14 compostos, sendo os majoritários: α -pineno (33,49 %), β -pineno (49,8%), 3-careno (5,85%), bornileno (1,21%) e germacreno-D (2,08%). A morfologia das microcápsulas foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A estabilidade térmica foi avaliada pela técnica de Termogravimetria na qual as micropartículas apresentaram estabilidade até 200°C. Os bioensaios para testar a atividade do óleo (1,25 μ L, 2,5 μ L e 5 μ L) e das micropartículas contendo óleo e sem óleo frente ao *L. serricorne* foram realizados em olfatômetro de 4 braços, mostrando-se estatisticamente significativo em todos os testes realizados. O óleo puro apresentou repelência em diferentes volumes e o processo de microencapsulação mostrou-se eficiente na proteção do óleo, mantendo sua capacidade repelente.

Palavras-chave: *Lasioderma serricorne*, repelente, microcápsulas.

ABSTRACT

Essential oils are cited in the literature as promising tools for pest control. Its low stability, which allows rapid degradation by oxidation, temperature and light, makes it necessary to use mechanisms that allow the protection of the oil and the controlled release of it. An alternative is the microencapsulation technique by spray drying, which consists of incorporating the bioactive material into a matrix that may be able to impart the encapsulation as the protection and release characteristic to be applied in Integrated Pest Management (IPM). The present work aims to develop a matrix that allows a controlled release of the essential oil of the fruit of *Schinus terebinthifolius* and test against the insect-pest of stored grain *L. serricornis*. The essential oil was obtained by hydrodistillation, and microcapsules with the oil as the core were obtained by spray drying. The characterization of the essential oils was performed by Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry (GC/MS) and Flame Ionization (GC/FID), where 14 compounds were identified. The major compounds were α -pinene (33,49 %), β -pinene (49,8%), 3-carene (5,85%), bornylene (1,21%) and germacrene-D (2,08%). The morphology of the microcapsules was analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM). The thermal stability was evaluated by the thermogravimetry technique in which the microparticles presented stability up to 200 ° C. The bioassays to test the oil activity (1.25 μ L, 2.5 μ L and 5 μ L) and oil-containing and oil-free microparticles versus *L. serricornis* were performed on a 4-arm olfactometer and were statistically significant in all the tests performed. The pure oil presented repellency in different volumes and the microencapsulation process proved to be efficient in protecting the oil, keeping its repellent capacity.

Keywords: *Lasioderma serricornis*, repellent, microcapsules.

Lista de Figuras

Figura 1:	<i>Schinus terebinthifolius</i> Raddi.....	18
Figura 2:	Micropartículas: (A) Microcápsulas; (B) Microesferas.....	19
Figura 3:	Estrutura da Goma arábica.....	24
Figura 4:	Principais blocos de construção químicos da goma arábica. (A) D-galactopirranose, (B) L-arabinofuranose, (C) L-ramnopirranose e D-glucopiranosurico.....	24
Figura 5:	Estrutura monomérica da Maltodextrina.....	25
Figura 6:	Modelo de Spray Dryer de bancada.....	27
Figura 7:	Processo de microencapsulação do óleo essencial por Spray drying.....	28
Figura 8:	<i>Lasioderma serricorne</i> Raddi.....	34
Figura 9:	<i>Lasioderma serricorne</i> (A) larva, (B) pupa.....	36
Figura 10:	Feromônios sexuais do <i>L. serricorne</i> . Anidroserricornina (A); Serricornina (B).....	42
Figura 11:	Pimenta-rosa (fruto de <i>S. terebinthifolius</i>)	45
Figura 12:	Obtenção do óleo essencial. (A) Destilação por arraste vapor; (B) Separação do óleo com hidrolato; (C) Recipiente de armazenamento.....	45
Figura 13:	Olfatômetro de 4 braços. (1) braço controle; (2), (3) e (4) braços com tratamento (óleo ou microcápsulas); (5) área central.....	51
Figura 14:	Tabela oriunda do software OLFA pós bioensaio.....	52
Figura 15:	Sistema de eletroantenografia.....	53
Figura 16:	Cromatograma do óleo essencial em CG/EM.....	57
Figura 17:	Respostas eletrofisiológicas de antes de <i>L. serricorne</i> submetidas a CG-EAG com detector de ionização em chama (traço inferior) e detector eletroanténografo (traço superior).....	61
Figura 18:	Micrografia de microcápsula isolada.....	62
Figura 19:	Micrografia geral do pó.....	63
Figura 20:	Histograma do diâmetro médio das partículas.....	63
Figura 21:	Micrografia de microcápsula com ruptura.....	64
Figura 22:	Micrografia das microcápsulas obtidas por Lópes <i>et al</i>	65
Figura 23:	Microcápsulas com sua composição elementar.....	66
Figura 24:	Curvas de TG para as formulações MD:GA:SiO ₂ (A) e MD:GA:SiO ₂ :óleo(B).....	67

Lista de Tabelas

Tabela 1:	Óleos essenciais com atividade tóxica e/ou repelente.....	16
Tabela 2:	Métodos utilizados para encapsulação e tamanhos das cápsulas.....	20
Tabela 3:	Agentes encapsulantes mais utilizados.....	22
Tabela 4:	Componentes do feromônio sexual de <i>Lasioderma serricorne</i>	37
Tabela 5:	Rendimentos do óleo essencial dos frutos de <i>S. terebinthifolius</i>	55
Tabela 6:	Composição química do óleo essencial dos frutos maduros de <i>Schinus terebinthifolius</i> Raddi.....	56
Tabela 7:	Compostos principais descritos no OE dos frutos de <i>Schinus terebinthifolius</i> Raddi. coletados em diferentes partes do mundo.....	57
Tabela 8:	Bioensaios realizados com 5 µL do óleo puro.....	59
Tabela 9:	Bioensaios realizados com 2,5 µL do óleo puro.....	60
Tabela 10:	Bioensaios realizados com 1,25 µL do óleo puro.....	60
Tabela 11:	Bioensaios realizados com 100 mg de pimenta-rosa.....	60
Tabela 12:	Bioensaios realizados com microcápsulas contendo o óleo.....	68
Tabela 13:	Bioensaios realizados com material de parede sem óleo.....	68

Lista de abreviaturas e siglas

BOD	Biochemical Oxygen Demand (estufa incubadora)
CG	Cromatografia gasosa
CG-DIC	Cromatografia gasosa com detector por ionização me chamas
CG-EAG	Cromatografia gasosa acoplado à eletroantenografia
CG-EM	Cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas
CV	Coefficiente de Variação
DE	Dextrose Equivalente
DTA	Análise Térmica Diferencial
EDS	Espectrometria de Raio-X por Dispersão de Energia
EFSA	European Food Safety Authority
EPA	Environmental Protection Agency
FDA	Food and Drug Administration
GA	Goma arábica
GRAS	Generally Recognized As Safe
IR	Índice de Retenção
LRAS	Low Risk Active Substances
MD	Maltodextrina
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
OE	Óleo essencial
SiO ₂	Dióxido de silício (Aerosil)
TGA	Termogravimetria

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	14
2.1 Óleos essenciais no Manejo Integrado de Pragas.....	14
2.2 Óleo essencial de Pimenta-Rosa (<i>Schinus terebinthifolius</i> RADDI).....	18
2.3 Microencapsulação.....	19
2.3.1 Materiais de parede.....	21
2.3.2 Emulsão.....	25
2.3.3 Microencapsulação por spray drying.....	26
2.4 Análises térmicas em microcápsulas	29
2.4.1 Análise Térmicodiferencial (DTA).....	29
2.5 Morfologia das Microcápsulas.....	30
2.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura	31
2.5.1.1 Espectômetro de Raio-X por Dispersão de Energia.....	31
2.6 Liberação controlada.....	32
2.7 Aplicação das microcápsulas: Push-pull.....	32
2.8 Aplicação das microcápsulas com o óleo de aroeira no Manejo Integrado de Pragas: <i>Lasioderma serricorne</i>	33
2.8.1 Biologia de <i>L. serricorne</i>	35
2.8.2 Semioquímicos.....	36
2.8.3 Métodos empregados no controle de <i>L. serricorne</i>	38
2.8.3.1 Controle químico.....	38
2.8.3.2 Controle por temperatura e radiações ionizantes.....	40
2.8.3.3 Controle biológico.....	41
2.8.3.4 Feromônio Serricornina®.....	42
3 OBJETIVO.....	44
3.1 Metas específicas.....	44
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	45
4.1 Material vegetal e extração do óleo essencial.....	45
4.2 Análise do óleo essencial por cromatografia gasosa com detector por ionização em chama (GC-FID) e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS).	46

4.3	Microencapsulação do óleo essencial.....	47
4.3.1	Estabilidade relativa da Emulsão.....	48
4.3.2	Eficiência da Encapsulação.....	48
4.4	Análise Termogravimétrica.....	49
4.5	Microscopia Eletônica de Varredura (MEV).....	49
4.5.1	Energia Dispersiva de Elétrons (MEV-EDS)	50
4.6	Obtenção e criação de <i>L. serricorne</i>	50
4.7	Bioensaio em olfatômetro de quatro braços.....	50
4.8	Eletroantografia (EAG) e eletroantografia acoplada à cromatografia gasosa (CG-EAG).....	53
4.9	Análises estatísticas.....	54
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
5.1	Extração do óleo essencial de <i>S. Terebinthifolius</i>	55
5.2	Caracterização do óleo essencial por Cromatografia gasosa.....	56
5.3	Olfatometria com o óleo essencial de <i>S. terebinthifolius</i>	58
5.4	Teste Eletroantográfico.....	61
5.4	Microscopia das micropartículas.....	62
5.5	Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Termodiferencial (DTA).....	66
5.6	Olfatometria com microcápsulas.....	67
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	69
7	REFERÊNCIAS.....	70

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento das estratégias do manejo integrado de pragas (MIP) vem crescendo muito desde que os problemas associados ao uso de pesticidas, como resistência e contaminação ambiental, entre outros, tornaram-se evidentes (GOULART *et al.*, 2015). O uso de óleos essenciais (OEs) no controle de pragas é defendido por diversos pesquisadores (PAVELA *et al.*, 2019; HASHEM *et al.*, 2018; BENELLI *et al.*, 2018) por serem substâncias naturais que tem demonstrado atividade biopreservadora com capacidade semelhante, e em alguns casos, melhor que substâncias sintéticas.

As aplicações biológicas da *Schinus terebinthifolius* são conhecidas e suas propriedades são descritas desde a primeira edição da Farmacopeia Brasileira, publicada em 1926. Ela tem sido usada na medicina popular como antiinflamatória, antipirética, analgésica, diurética, estimulante digestivo, antiviral, em cura de feridas e como uma agente depurativo (ULIANA *et al.*, 2016).

Nos últimos anos, pesquisas acerca do potencial do seu óleo essencial foram realizadas e a ação antimicrobiana já foi verificada em *in vitro* (ULIANA *et al.*, 2016), *in situ* (DANNENBERG *et al.*, 2016), *in vivo* (GOIS *et al.*, 2016). Johann *et al.* (2010) relataram o efeito fungicida do óleo essencial de *S. terebinthifolius* Raddi frente ao fungo fitopatógeno *Paracoccidioides brasiliensis*. Paralelamente em 2010, Scherer *et al.* avaliaram o uso do óleo essencial de *S. terebinthifolius* no controle biológico, avaliando e quantificando o efeito larvicida contra *Stegomyia aegypti*.

Distintos OEs são citados como repelentes e com ação inseticida para mosquitos (PAVELA *et al.*, 2019). O óleo essencial da pimenta rosa (*S. terebinthifolius*) foi citado como portador de significativa toxicidade para o inseto praga *Zabrotes subfasciatus* (Coleoptera: Bruchidae) (BERNARDES, *et al.*, 2018) e contra *Tribolium castaneum* (Coleoptera: Tenebrionidae) (ABOU-TALEB *et al.*, 2016). A possibilidade de usar esse óleo para o controle de *Lasioderma serricorne* (F.) (Fabricius, 1792) (Coleoptera: Anobiidae) mostra-se como uma possibilidade iminente e bastante atrativa com uma possibilidade real de aplicação.

L. serricorne é uma praga cosmopolita conhecida popularmente como besourinho do tabaco. Esta espécie causa danos significativos em produtos à base de cereais, do tabaco, especiarias e outros produtos de base e substratos secos de origem animal ou vegetal. Portanto, uma praga comum em fábricas de ração e lojas de varejo. O dano causado por esta praga pode chegar a milhões de dólares para as indústrias de alimentos e de rações (AMOA; MAHROOF, 2018).

O óleo essencial de *S. terebinthifolius* apresenta-se como uma alternativa ao controle de *L. serricorne* para uso no MIP, como coadjuvante do feromônio Serricornina® na técnica push-pull, que consiste na combinação de estímulos de repelência (estratégia push) e atração (estratégia pull), modificando o comportamento dos insetos-praga ou de seus inimigos naturais (XU *et al.*, 2018; GOULART *et al.*, 2015).

Para uma melhor eficiência da utilização do óleo em campo, faz-se necessário incorporá-lo(s) em uma matriz que permita liberação controlada e simultaneamente ofereça proteção do produto contra luz e umidade.

A maltodextrina é um amido hidrolisado comumente usado como agente encapsulante na microencapsulação de ingredientes alimentares (BÖGER *et al.*, 2018). Oferece vantagens como custo relativamente baixo, baixa viscosidade em altas concentrações de sólidos e boa proteção contra oxidação (ESTEVINHO *et al.*, 2013). No entanto, o maior problema deste material de parede é a sua baixa capacidade de emulsificação. Portanto, é desejável usar maltodextrina em combinação com outra superfície, como a goma arábica, amidos modificados e proteínas a fim de obter uma microencapsulação eficaz por secagem por atomização (CARNEIRO *et al.*, 2013; BÖGER *et al.*, 2018).

O desenvolvimento de uma matriz para liberação controlada do óleo essencial de *S. terebinthifolius* que possa atuar como repelente ao inseto-praga de grãos armazenados *L. serricorne*, de modo que este dispositivo permita o armazenamento, proteção e liberação adequada, mostra-se como uma proposta inédita, bem como uma alternativa verde ao controle da praga. Sua atividade deverá ser usada em conjunto com o feromônio serricornina®.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Óleos essenciais no Manejo Integrado de Pragas

O Manejo Integrado de Pragas (MIP) pode ser definido como “estratégia holística para combater pragas e doenças de plantas usando todos os métodos disponíveis, minimizando as aplicações de pesticidas químicos” (STENBERG, 2017). Este conceito foi inventado originalmente para reduzir o uso e quantidade de pesticidas sintéticos em campos de cultivo, utilizando métodos não químicos, como o emprego de inimigos naturais (isto é, controle biológico), modificando o ambiente para torná-lo desfavorável a insetos (ou seja, controle ecológico), e utilizando meios mecânicos (isto é, controle mecânico). Além disso, o uso de substâncias químicas naturais extraídas de plantas que possa substituir ou suplementar o uso de pesticidas sintéticos (PARK & TAK, 2016).

Os óleos essenciais (OE) são misturas complexas extraídas de plantas aromáticas que podem conter dezenas de compostos orgânicos pertencentes a diversas classes químicas, porém a maioria dos constituintes são terpenoides e fenilpropanoides, metabólitos secundários derivados da rota do ácido mevalônico e da rota do ácido chiquímico (REGNAULT-ROGER *et al.*, 2012; PAK & TAK, 2016). São sintetizados e armazenados pelas plantas em estruturas secretoras complexas como os tricomas glandulares e cavidades secretoras e, de acordo com a espécie, esses compostos podem estar armazenados em diferentes órgãos como, por exemplo, folhas, casca do caule, flores, frutos, sementes, raízes e até mesmo rizomas (ASBAHANI *et al.*, 2015).

Os OEs são subprodutos do metabolismo vegetal e as plantas os utilizam para sua proteção contra insetos herbívoros e patógeno. Algumas plantas os usam para comunicação com diferentes espécies de plantas ou animais, isto é, atuam como aleloquímicos. Voláteis de óleos essenciais atuando como semioquímicos pode beneficiar plantas (ou seja, alomônio - beneficia o emissor), insetos (caiomônio - beneficia o receptor) ou ambos - plantas e insetos (sinomônio – beneficia tanto o emissor quanto o receptor) (PAK & TAK, 2016).

Muitos OE são reconhecidos como GRAS (Geralmente Reconhecidos como Seguros) por ambos FDA dos EUA (Food and Drug Administration) e da EPA (Environmental Protection Agency), evitando assim riscos para a saúde pública e ambiente. Recentemente, o registro no mercado de inseticidas à base de EO está sendo simplificado, por exemplo, EFSA (European Food Safety Authority) está encurtando a autorização de comercialização para as plantas

classificadas como LRASs (substâncias ativas de baixo risco) (Regulamento CE, 2009) (PAVELA *et al*, 2019).

Deste modo, OEs podem desempenhar um papel importante no manejo de pragas, especificamente quando são necessárias medidas de controle ecologicamente corretas, como uma agricultura orgânica, locais públicos e residências. Em geral, possuem potencial considerável para aplicação e comercialização como repelentes naturais. Óleos essenciais também são conhecidos por serem usados como herbicidas ambientalmente amigáveis e fungicidas (PANDIT, 2016). Logo, é propício para o desenvolvimento de biopesticidas (PAVELA *et al*, 2019).

Em uma escala industrial, os OEs mais promissores a serem usados como inseticidas botânicos devem cumprir os seguintes requisitos: (i) disponibilidade e cultivo em grande escala da fonte da planta; (ii) alto rendimento de OE; (iii) preços baixos de OE (geralmente correlacionado com o rendimento) e matéria-prima a partir da qual OEs são obtidos. Assim, para garantir uma produção sustentável em uma escala global, as empresas agroquímicas devem selecionar esses OEs para que uma produção global de pelo menos 50 toneladas seja assegurada (CBI, 2009; SHRINIVAS; KUDLI, 2008).

Diversas plantas têm sido reportadas como portadoras de compostos com atividade tóxica e/ou repelente contra coleópteros, em especial, *L. serricorne*, especialmente óleos essenciais conforme indicado na tabela 1, bem como extratos das plantas conforme Tabela 1.

Tabela 1: Óleos essenciais com atividade contra *Lasioderma serricorne*.

Família/Espécie	Parte da planta	Método de extração	Compostos ativos	País de origem	Atividade	Referência
Cruciferae						
<i>Brassica juncea</i>	Partes aéreas	Produto comercial	Não observado	Coréia do Sul	Contato e fumigante	Kim et al. (2003)
<i>Cochleria aroracia</i>	Partes aéreas	Produto comercial	Não observado	Coréia do Sul	Contato e fumigante	Kim et al. (2003)
Labiatae						
<i>Mentha haplocalyx</i>	Partes aéreas	Hidrodestilação	Mentol, acetato de metila e limoneno	China	Contato e repelente	Zhang et al. (2015)
<i>Mentha piperita</i>	folhas		(2)-Mentol	Japão	repelente	Hori (2003)
<i>Perilla frutescens</i>	Folhas e partes aéreas	Hidrodestilação	Carvona, perilaldeído e 2-furil-metil-cetona	Japão e China	Contato, fumigante e repelente	Hori (2003); You et al. (2014)
<i>Satureja hortensis</i>	espinho	Produto comercial	Carvacrol	Japão	repelente	Hori (2003)
<i>Thymus vulgaris</i>	Folhas, flores e caule	Produto comercial	Timol	Japão	repelente	Hori (2003)
Lauraceae						
<i>Cinnamomum cassia</i>	casca do caule	Produto comercial	Cinamaldeído	Coréia do Sul; Japão; China	Contato, fumigante e repelente	Kim et al. (2003); Hori (2003); Weizheng et al. (2014)
<i>Litsea cubeba</i>	fruto	Produto comercial	Citral, D-limoneno e linalol	Japão e China	Contato, fumigante e repelente	Hori (2003); Yang et al. (2014)
Liliaceae						
<i>Liriope muscari</i>	partes aéreas	Hidrodestilação	Não observado	China	Contato e repelente	Wu et al. (2015)b
Myristicaceae						

<i>Myristica fragrans</i>	semente	Hidrodestilação	Elemicina, eugenol, metil-eugenol, elemicina e miristicina	China	Contato e repelente	Du et al. (2014)
Rutaceae						
<i>Atalantia guillauminii</i>	folha	Hidrodestilação	Não observado	China	Contato, fumigante e repelente	Yang et al. (2015)a
<i>Clausena anisum-olens</i>	folha	Hidrodestilação	Miristicina e p-cimen-8-ol	China	Contato e repelente	You et al. (2015)
<i>Dictamnus dasycarpus</i>	raiz	Hidrodestilação	Não observado	China	Contato e repelente	Yang et al. (2015)b
<i>Zanthoxylum dissitum</i>	folha e raiz	Hidrodestilação	Não observado	China	Contato e fumigante	Wang et al. (2015)a
Zingiberaceae						
<i>Alpinia kwangsiensis</i>	rizoma	Hidrodestilação	Cânfor, eucaliptol, α e β -pineno	China	Contato e fumigante	Wu et al. (2015)a
<i>Alpinia officinarum</i>	rizoma	Hidrodestilação	Não observado	China	Contato e repelente	Lü e Ma (2015)
<i>Zingiber purpureum</i>	rizoma	Hidrodestilação	Terpinen-4-ol	China	Contato, fumigante e repelente	Wang et al. (2015)b

2.2 Óleo essencial de Pimenta-Rosa (*Schinus terebinthifolius* RADDI)

Schinus terebinthifolius Raddi (Figura 1), Anacardiaceae, é popularmente conhecida como “pimenta-rosa”, “aroeira-vermelha”, “aroeira-pimenteira” e/ou “aroeira-da-praia”. É uma árvore nativa da América do Sul e Central que pode atingir 10m de altura e 1-3 m de diâmetro (PATOCKA e ALMEIDA 2018). Suas aplicações biológicas foram descritas desde a primeira edição da Farmacopéia Brasileira, publicada em 1926.

Figura 1: *Schinus terebinthifolius* Raddi



Fonte: Autora, 2019

É amplamente usada na medicina popular para combater infecções. Quase todas as partes de *S. terebinthifolius*, incluindo folhas, casca, fruta, sementes, resina e oleorresina (ou bálsamo), têm sido utilizados medicinalmente por povos indígenas em todas as regiões tropicais. O chá da folha é usado para tratar resfriados e decocção de folhas é inalado para hipertensão, depressão e batimentos cardíacos irregulares. Decocção da casca é usada em banhos para aliviar reumática e dor nas costas. Tradicionalmente, *S. terebinthifolius* também era usado como antibacteriano, antiviral, diurético, estimulante digestivo, tônico, curativo de feridas, antiinflamatório e hemostático, bem como um medicamento para tratar infecções urinárias e respiratórias (PATOCKA; ALMEIDA, 2018; ULIANA *et al.*, 2016; SANTANA *et al.*, 2002).

Nos últimos anos, pesquisas científicas foram realizadas para verificar a potencial do seu óleo essencial (OE). Dannenberg *et al* (2019) demonstraram que OE de *S. terebinthifolius* tem atividade antimicrobiana contra *Staphylococcus aureus* e *Listeria monocytogenes*, bem como uma redução significativa no desenvolvimento de *Escherichia coli* e *Salmonella Typhimurium*. Atividade antifúngica foi observada contra o fungo patogênico *Paracoccidioides brasiliensis* (JOHAN *et al*, 2010). Santos *et al* (2013) comprovaram a atividade inseticida do OE à broca do café *Hypothenemus hampei*.

Ao contrário dos óleos fixos, os OEs são compostos voláteis e de baixa estabilidade. Consequentemente, eles poderiam ser facilmente degradados por oxidação, aquecimento

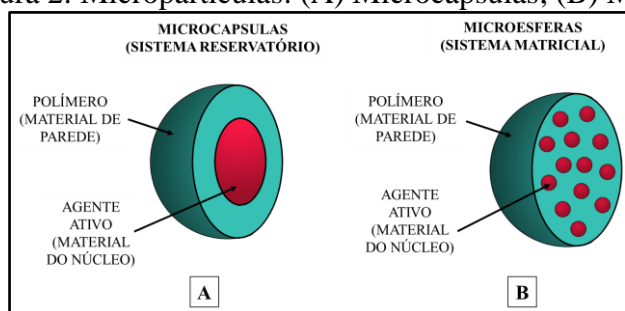
e luz se não estiverem protegidos de fatores externos. Tal proteção pode aumentar seu tempo de ação e fornecer uma liberação controlada. O encapsulamento é uma forma de aumentar a vida útil dos EOs (ASBAHANI *et al*, 2016).

2.3 Microencapsulação

A microencapsulação é um processo no qual pequenas partículas ou gotas de um ingrediente ativo são envolvidas por uma cobertura, ou mescladas em matrizes homogêneas ou heterogêneas. Possui numerosas aplicações em distintas áreas como farmacêutica, indústria de alimentos, medicinal e mais recentemente, na agricultura no encapsulamento de óleos essenciais, aromas, corantes, microorganismos, entre outros (SILVA *et al*, 2014).

Os produtos resultantes de técnicas de microencapsulação são designados por micropartículas (Figura 2). As micropartículas podem ser distinguidas em microcápsulas (Figura 2, A) ou microesferas (Figura 2, B) por sua estrutura interna e morfologia, embora os termos sejam frequentemente usados como sinônimos (PAULO; SANTOS, 2017). Microesferas e microcápsulas são diferenciadas em sistemas de reservatórios e sistemas matriciais, respectivamente.

Figura 2: Micropartículas: (A) Microcápsulas; (B) Microesferas.



Fonte: Adaptado de Paulo e Santos, 2017.

O material envolvido é chamado de material de recheio, núcleo, ativo ou microencapsulado e o material da cobertura é conhecido por material de parede ou agente encapsulante (GHARSALLAOUI *et al.*, 2007). Estas partículas podem ser classificadas por seu tamanho que pode variar de alguns nanômetros até vários micrômetros, podendo ser classificada em nano ($< 0,2 \mu\text{m}$), micro ($0,2$ a $5000 \mu\text{m}$), ou macropartículas ($> 5000 \mu\text{m}$) (FAVARO-TRINDADE *et al*, 2008).

Compostos encapsulados podem ser obtidos por técnicas como secagem em leito fluidizado, extrusão, co-cristalização, *spray-drying*, *spraycooling*, separação rotacional

de suspensões, geleificação iônica e coacervação complexa (PEREIRA *et al.*, 2018). Na tabela 2 está apresentado alguns métodos de encapsulação e os tamanhos de cápsulas formadas. De acordo com o processo de encapsulação utilizado, as matrizes podem apresentar formatos diferentes como filmes, esferas, partículas irregulares, diferentes estruturas porosas ou compactas que irão influenciar a difusão dos compostos encapsulados no meio (MADENE *et al.*, 2006).

Tabela 2: Métodos utilizados para encapsulação e tamanhos das cápsulas.

Métodos de encapsulação	Materiais encapsuláveis	Faixa de tamanho (µm)
Métodos físicos		
Extrusão estacionária	Líquido/sólido/gás	1.000-6.000
Extrusão centrífuga	Líquido/sólido/gás	125-3.000
Spray drying	Líquido/sólido	5-150
Spray chilling	Líquido/sólido	20-200
Spray cooling	Líquido/sólido	20-200
Pan coating	Sólido	>500
Leito fluidizado	Sólido	>100
Co-cristalização	Líquido/sólido	
Liofilização	Líquido	
Métodos químicos		
Polimerização	Líquido/sólido	1-500
Inclusão molecular	Líquido	5-50
Métodos físico-químicos		
Coacervação simples	Líquido/sólido	20-500
Coacervação complexa	Líquido/sólido	1-500
Lipossomas	Líquido/sólido	0,02-3
Lipoesferas (solid lipid nanoparticles e nanostructured lipid carriers)	Líquido/sólido	0,02-10
Evaporação do solvente	Líquido/sólido	1-5.000

Fonte: Adaptado de FAVARO-TRINDADE, 2008.

Dentre as razões para se encapsular materiais estão: converter materiais líquidos em sólidos; proteger materiais higroscópicos do ganho de umidade; manter a estabilidade de materiais voláteis ou que são sensíveis ao calor, luz e oxidação, evitar ou retardar a

produção de *off-flavours* em razão da degradação dos compostos e permitir a liberação controlada de uma determinada substância.

Além disso, a encapsulação promove uma barreira física entre o material encapsulado e os outros componentes do produto, evitando assim interações indesejáveis entre os diferentes ingredientes de um sistema (JAFARI *et al.*, 2008; GHARSALLAOUI *et al.*, 2007; KRISHNAN *et al.*, 2015).

Estas propriedades de proteção ao material ativo levou pesquisadores a encapsular diversos óleos essenciais para então utilizá-los em diferentes fins. Lópes *et al.* (2014) microencapsularam o óleo essencial de *Schinus molle* em goma arábica e maltodextrina para avaliar a atividade inseticida em *Haematobia irritans*. Oliveira *et al.* (2014) fez uso da técnica para proteger o óleo essencial de *Lippia sidoides* e realizar testes antimicrobianos com o mesmo.

Deste modo, a conversão de óleos essenciais líquidos para a forma de pó representa uma importante aplicação da microencapsulação na indústria, uma vez que permite a mudança da dosagem líquida para a conveniência do uso de um material sólido, e protege os componentes voláteis e/ou funcionais, que com baixa volatilidade e menor oxidação podem ser usados para variadas finalidades (JAFARI *et al.*, 2008).

Na literatura existem estudos sobre as propriedades dos óleos essenciais, antes e depois do processo de microencapsulação. Leimann *et al.* (2009) verificaram que a atividade antimicrobiana de óleo essencial de limão microencapsulado foi igual à do óleo puro, indicando a manutenção desta propriedade após o processo de encapsulação. De forma semelhante, Fernandes *et al.* (2008), estudando a microencapsulação do óleo essencial de *Lippia sidoides*, verificaram que a utilização de diferentes materiais de parede não influenciou a atividade antimicrobiana do produto.

2.3.1 Materiais de parede

Dentre as limitações da microencapsulação por *spray-drying* estão o número de materiais de parede disponíveis e o custo destes. Do ponto de vista técnico, a escolha do material de parede é uma etapa crítica, já que irá influenciar as propriedades da emulsão antes da secagem, retenção dos voláteis durante a secagem e vida útil do pó após a secagem (JAFARI *et al.*, 2008; DESAI; PARK, 2005).

O material deve possuir boas propriedades de emulsão/estabilização, capacidade de formar filme e ser capaz de formar soluções pouco viscosas, mesmo quando em altas

concentrações. Além disso, o material de parede não deve reagir com o composto ativo, deve ser facilmente manipulado e proteger o ingrediente ativo de fatores externos. Para algumas aplicações específicas, é desejável ainda que ele apresente comportamento de redispersão, de modo a liberar o composto ativo no momento e local desejado (DESAI; PARK, 2005; PEREIRA, 2018).

Os materiais encapsulantes mais utilizados compreendem (ESTEVINHO *et al*, 2013):

- Carboidratos: amidos, dextrinas, xarope de milho, sacarose;
- Celulose: carboximetilcelulose, etil, metil, acetil e nitro-celulose;
- Gomas: goma arábica, guar, alginato de sódio, carragena;
- Lipídeos: cera, parafina, triestearina, ácido esteárico, mono e diglicerídeos, óleos e gorduras hidrogenadas;
- Proteínas: glúten, caseína, isolado protéico de soro de leite (WPI), gelatina e albumina, e algumas fontes alternativas como a quitosana.

Conforme mostrado na Tabela 3 cada material possui vantagens e desvantagens, e por esta razão, os materiais de parede podem ser formados pela mistura de diferentes compostos (MADENE *et al.*, 2006; ESTEVINHO *et al*, 2013).

Tabela 3: Agentes encapsulantes mais utilizados.

Agente encapsulante	Vantagens	Desvantagens
Alginato	- Produto natural - Relativamente fácil de trabalhar em laboratório	- Alto custo em escala industrial - Dificuldade em aumentar a escala - Membranas permeáveis e muito porosas
Quitosana	- Produto natural - Derivada da glicose - Bons resultados na liberação gradual de várias drogas - Capacidade de aderir à mucosa gástrica - Atóxica - Degradável e biocompatível - Os produtos resultantes de sua degradação não são tóxicos - Não causa reações alérgicas ou irritações - Permeabilidade aumenta com a diminuição do pH - Versatilidade em aplicações	

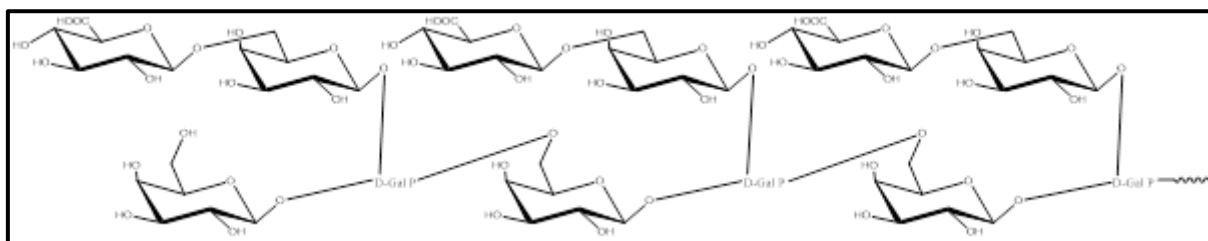
Goma Arábica	- Solubilidade adequada - Baixa viscosidade - Boas propriedades emulsificantes	- Alto custo - Problemas de disponibilidade
Gelatina	- Produto natural - Baixo preço - Atóxica - Biodegradável	- Muito solúvel em sistemas aquosos
Maltodextrina	- Baixa viscosidade em altas concentrações	
Amido	- Produto natural e abundante - Preço baixo - Atóxico - Biodegradável	- A viscosidade da solução geralmente é alta para a maior parte dos processos de encapsulamento

Fonte: Adaptado de Estevinho et al, 2013.

Dentre as diversas gomas, a goma arábica (GA) (Figura 3) é muito utilizada para encapsular compostos lipofílicos por possuir excelente propriedade emulsificante e capacidade de formar filme. A GA é um biopolímero obtido de exsudados das plantas *Acacia senegal* e *Acacia seyal*, que são encontrados no Sudão. Sua estrutura compreende unidades de β -L-arabinofuranosil, β -L-ramnopiranosil, β -D-glucuronopiranosil, e 4-*o*-metil- β -D-glucuronopiranosilo (Figura 4), e varia de 0,09 a 7,5% de proteína. Essa fração de proteína é responsável pela propriedade de emulsificação da goma. Os atributos do GA podem mudar fundamentalmente, dependendo da origem geológica e idade das árvores, condições climáticas, condição do solo e até o local de exsudação na árvore (MARIOD, 2018).

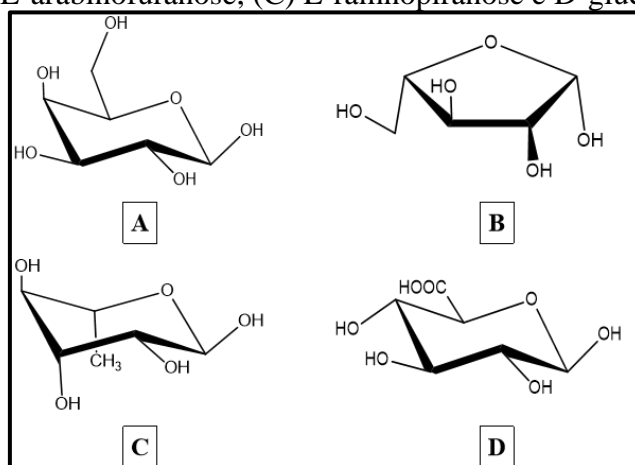
Omer et al (2015) estudaram a estabilidade emulsionante de GA usando óleo de gergelim. Foram estudados diferentes fatores (concentração, temperatura, tempo de agitação e mistura), e foi observado que a goma arábica mostrou bons resultados quanto a estabilidade emulsificante, e quando a concentração e o tempo de agitação aumentaram, a estabilidade emulsificante também aumentou. Quando a temperatura foi aumentada, a estabilidade emulsionante a goma foi diminuída. Portanto, graças à sua solubilidade, baixa viscosidade, boas propriedades emulsificantes, sabor suave e à alta estabilidade que é conferida ao núcleo, a GA é considerada como um bom material encapsulante (MARIOD, 2018).

Figura 3: Estrutura da Goma arábica



Fonte: Adaptado de Abdeen et al, 2019.

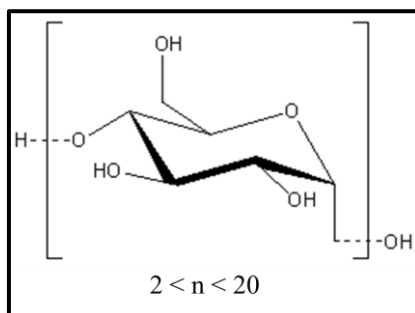
Figura 4: Principais blocos de construção químicos da goma arábica. (A) D-galactopiranosose, (B) L-arabinofuranose, (C) L-ramnopiranosose e D-glucopiranosurico.



Fonte: Mariod, 2018.

Carboidratos, em geral, são considerados bons agentes encapsulantes. A maltodextrina (MD) (Figura 5) é um polissacarídeo formada pela hidrólise parcial, por ácidos ou enzimas, do amido de milho e estão disponíveis em diferentes graus de dextrose equivalente (DE), que indicam o nível de hidrólise do polímero de amido. A maltodextrina apresenta como vantagens boa relação custo/efetividade, capacidade de formar soluções concentradas com baixa viscosidade, boa solubilidade, além de ser insípida e inodora (ACS, 2019). Entretanto, não possui propriedade emulsificante e, por este motivo, deve ser utilizada juntamente com outros materiais que possuam esta propriedade, como proteínas ou a própria goma arábica (GHARSALLAOUI *et al.*, 2007; MADENE *et al.*, 2006).

Figura 5: Estrutura monomérica da Maltodextrina.



Fonte: American Chemical Society (ACS), 2019.

Para que um material seja adequado para encapsular compostos lipofílicos, ele deve possuir alta atividade emulsificante, alta estabilidade, uma tendência a formar matriz fina e densa durante a secagem e não deve permitir a separação lipídeo/emulsão durante a desidratação. Com base na habilidade de formar matriz densa, polímeros como maltodextrina, goma arábica e proteínas são indicados para serem utilizados como agentes encapsulantes de materiais lipídicos, como óleos essenciais (JAFARI *et al.*, 2008; PEREIRA, 2018).

2.3.2 Emulsão

A tecnologia de emulsão é geralmente aplicada para o encapsulamento de bioativos em soluções aquosas, que podem ser usados diretamente no estado líquido ou pode ser seco para formar pós após emulsificação.

Emulsão é um sistema contendo duas fases imiscíveis e composto de pelo menos três componentes: fase aquosa, fase oleosa e fase superfaturável. A natureza do surfactante determina a fase contínua (fase externa) da emulsão. Quando um surfactante solúvel em óleo é usado, a fase contínua é óleo, e quando surfactante solúvel em água é usado, a fase contínua é água. Por isso, é chamado uma emulsão óleo-em-água (O/A) quando a fase oleosa é dispersada na fase contínua de água e um água-em-óleo (A/O) quando a fase aquosa é dispersa na fase contínua do óleo (YUKUYAMA *et al.*, 2016). As emulsões O/A são constituintes importantes de muitos produtos comerciais, incluindo alimentos, suplementos, fármacos, cosméticos, produtos para cuidados pessoais e agroquímicos. Esse tipo de dispersão coloidal consiste em pequenas gotículas de óleo dispersas dentro de uma fase contínua aquosa (McCLEMENTS & JAFARI, 2018).

O termo estabilidade de emulsão refere-se à capacidade de uma emulsão resistir a alterações em sua estrutura ao longo do tempo. As emulsões são termodinamicamente

instáveis e, portanto, tendem a “quebrar” com o tempo devido a vários mecanismos físico-químicos, incluindo separação gravitacional, floculação, coalescência, partículas coalescência, amadurecimento de Ostwald e separação de fases. Por esta razão, os estabilizadores, em geral polissacarídeos, estão incluídos em formulações de emulsão para melhorar a sua estabilidade a longo prazo retardando os mecanismos de instabilidade, tais como emulsionantes, modificadores de textura, inibidores de amadurecimento e agentes de ponderação (McCLEMENTS & JAFARI, 2018). A velocidade com a qual a emulsão se rompe, e o mecanismo pelo qual este processo ocorre dependem de sua composição e microestrutura, bem como das condições de armazenamento (MCCLEMENTS, 2015).

Deste modo, a seleção de um emulsificante apropriado é uma das decisões mais importantes na formulação de produtos à base de emulsão como é o caso dos processos de encapsulação (MARIOD, 2018).

2.3.3 Microencapsulação por spray drying

A secagem por atomização ou *spray-drying* é o processo de microencapsulação mais utilizado na indústria alimentícia, principalmente na produção de aditivos alimentares e *flavours* secos e estáveis (DESAI; PARK, 2005). O processo é econômico, já que apresenta custos de produção menores que a maior parte dos outros métodos de encapsulação, é flexível, permitindo variações na matriz de encapsulação, e produz partículas de boa qualidade, com boa retenção de voláteis e boa estabilidade do produto final. Além disso, é um método de operação simples, possui boa disponibilidade de equipamentos e permite produção em larga escala (ESTEVINHO *et al.*, 2013, DESAI; PARK, 2005; PEREIRA, 2018).

A encapsulação por spray dryer envolve as etapas básicas:

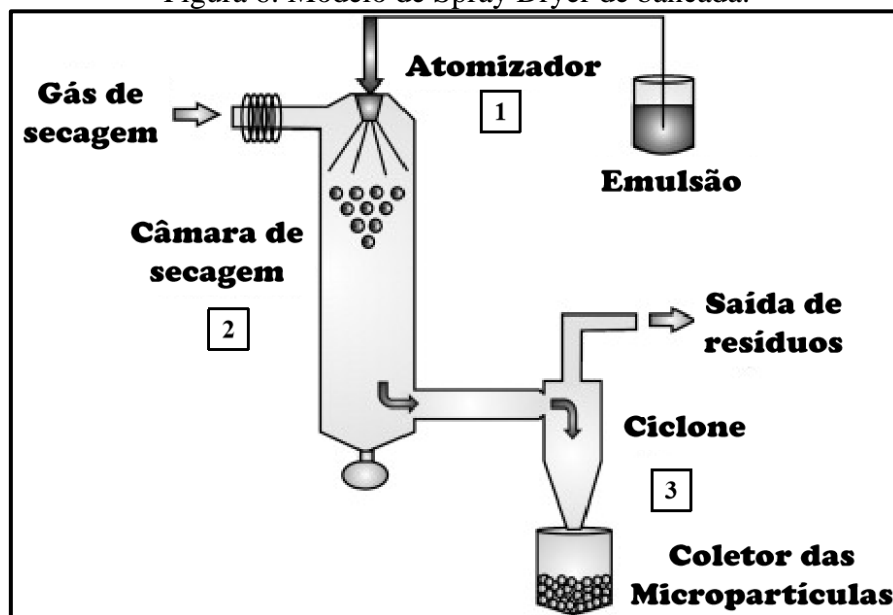
- Preparação da emulsão a ser processada;
- Homogeneização da dispersão;
- Atomização da massa dentro da câmara de secagem.

O princípio da técnica consiste em pulverizar o produto em finas gotas formando uma névoa que entra em contato com uma corrente de ar quente que atua por sua vez como fluido aquecedor e como veículo transportador de umidade. A evaporação transforma as gotas líquidas em partículas sólidas que são separadas mediante um ciclone primário que se forma na saída da câmara de secagem. Mediante uma ventilação de aspiração

adequada, um ciclone secundário recupera as partículas mais finas que tendem a permanecer no recinto de secagem (SOUZA et al, 2016).

Nesta técnica, conforme mostrado na Figura 6, o líquido (solução, emulsão ou dispersão) é atomizado e pulverizado por um bico atomizador em um meio quente e seco (1). Ao entrar em contato com o ar quente circulando na câmara de secagem, a água das gotas é evaporada (2) e então pequenas partículas sólidas, com características específicas, são formadas e recolhidas (3) (CARMO *et al.*, 2015; SOSNIK e SEREMETA, 2015).

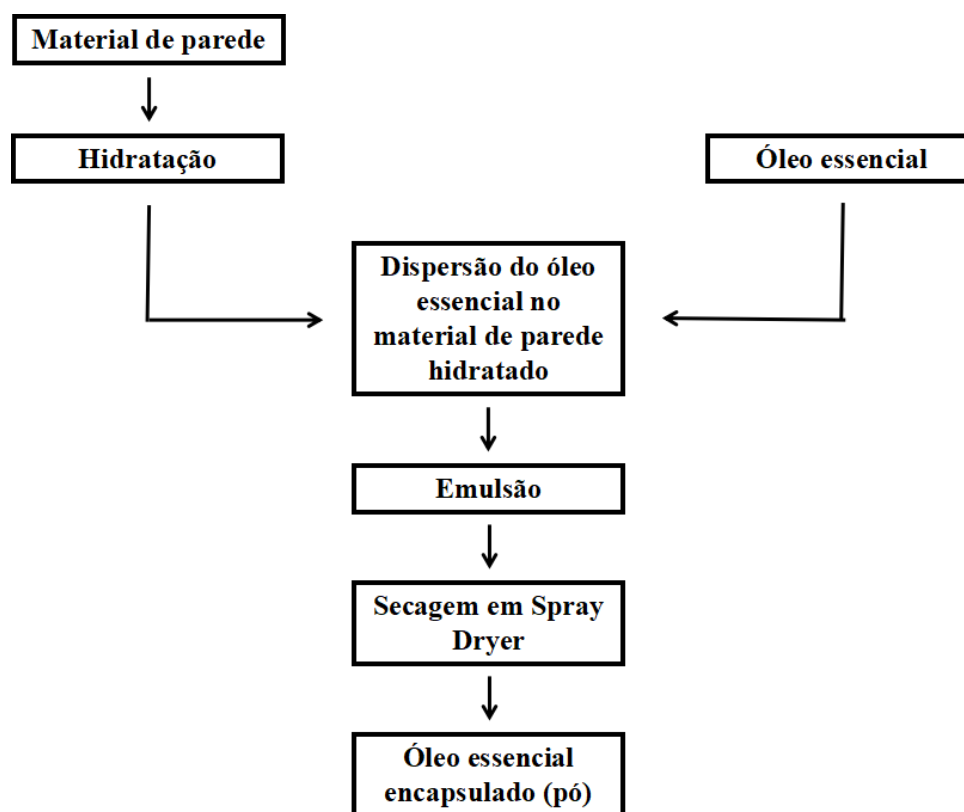
Figura 6: Modelo de Spray Dryer de bancada.



Fonte: Sosnik e Seremeta, 2015.

As etapas do processo de encapsulação por *spray-drying* estão apresentadas na Figura 7. O primeiro passo é a hidratação do material de parede, seguida da dispersão do material de recheio na solução. Caso o material de recheio seja oleoso, é desejável que seja formada o mais estável possível do material ativo na solução contendo o material de parede. A emulsão formada é então atomizada em uma câmara contendo ar quente e a evaporação do solvente, normalmente água, resulta na formação de micropartículas (GHARSALLAOUI *et al.*, 2007).

Figura 7: Processo de microencapsulação do óleo essencial por Spray drying.



Fonte: Autora, 2019.

No caso de emulsões preparadas em homogeneizador de alta pressão, a pressão de homogeneização deve ser suficiente para reduzir o tamanho das partículas, mas não deve ser tão grande de forma a favorecer a recoalescência e/ou alterar a estrutura dos materiais, como por exemplo, as proteínas. Por este motivo o estudo de diferentes pressões de homogeneização é interessante, já que nem sempre a maior pressão produzirá emulsões com características desejadas (McCLEMENTS e JAFARI *et al.*, 2018).

O sucesso da microencapsulação realizada por secagem por atomização está no alto nível de retenção do material encapsulado durante o processamento e o armazenamento (RÉ, 1998). Entretanto, a retenção de voláteis está relacionada também a fatores como natureza e condições de processo da microencapsulação, propriedades do material de parede e do composto volátil como peso molecular, funcionalidade química, polaridade e volatilidade relativa (MADENE *et al.*, 2006).

De acordo com Liu *et al.* (2001), um fator importante na retenção de voláteis é a estabilidade da emulsão formada antes da secagem. Durante a microencapsulação por *spray-drying* de *d*-limoneno, observou-se quase 100% de retenção do aroma, independente da composição da emulsão. No caso do butirato de etila, a concentração de maltodextrina, bem como o tipo de emulsificante, influenciaram o nível de retenção do

composto. Esta diferença de retenção foi atribuída a diferenças na estabilidade das emulsões: enquanto as emulsões de dlimoneno eram muito estáveis, a estabilidade das emulsões de etilbutirato variava em função da composição da mistura.

2.4 Análises térmicas em microcápsulas

As análises térmicas abrangem um grupo de técnicas na qual uma propriedade física da substância é avaliada em função da temperatura, enquanto a mesma é submetida a um sistema controlado de aquecimento ou de resfriamento. Os métodos termoanalíticos são utilizados na verificação da estequiometria, determinação do teor de águas de hidratação, decomposição térmica, estabilidade térmica, cinética de reações, transição vítrea, rearranjo molecular, cristalização, ponto de fusão, entre outras propriedades.

A Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) dá a seguinte definição para Análise Térmica: “Análise Térmica (TA) sendo o estudo da relação entre uma propriedade da amostra e sua temperatura, enquanto a amostra é aquecida ou resfriada de maneira controlada”. Estas técnicas são principalmente utilizadas para confirmar a encapsulação por serem relativamente simples e demandarem pouco tempo (IONASHIRO, 2004).

2.4.1 Análise Térmica Diferencial (DTA)

A termogravimetria trata-se de um sistema capaz de medir continuamente a massa de um material enquanto este é submetido a uma programação controlada de temperatura. É empregado para avaliar mudanças de massa permitindo determinações específicas, bem como analisar a decomposição térmica das amostras (IONASHIRO, 2005; ALMEIDA et al, 2016).

É uma técnica que se usa para avaliar a estabilidade térmica das micropartículas, que avalia a perda de massa contínua devido à temperatura, que aumenta de forma controlada. Esta perda de massa relaciona-se com a estrutura molecular, surgindo devido à evaporação da mistura residual, quando a temperatura é baixa, ou à deterioração do polímero, quando a temperatura é elevada. A perda de massa traduz-se em uma alteração na composição que é característica de cada polímero. Os resultados de massa perdida são obtidos de um termograma em função da temperatura (MOUKHINA, 2012).

A termogravimetria (TG) permite conhecer detalhadamente as alterações que o aquecimento pode causar na massa das substâncias, como modificações da estrutura molecular e ainda estabelecer a faixa de temperatura em que as mesmas sofrem processos de decomposição (ALMEIDA et al, 2016).

A termogravimetria derivada (DTG) é um recurso matemático que fornece a primeira derivada da curva TG em função do tempo ou da temperatura. O registro é a curva termogravimétrica derivada ou curva DTG. A área dos picos sob a curva DTG é proporcional à perda de massa naquele evento térmico (IONASHIRO, 2005).

Já a análise térmica diferencial (DTA), geralmente plotada em conjunto com a curva TG, é uma técnica de medição contínua das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno. Estas medições de temperatura são diferenciais, pois registra-se a diferença entre a temperatura da referência (T_r) e a da amostra (T_a) ($T_r - T_a = \Delta T$), em função da temperatura ou do tempo, dado que o aquecimento ou resfriamento são sempre feitos em ritmo linear. Com essa técnica é possível acompanhar efeitos de calor em conjunto com alterações, como a transição de fase (fusão, ebulição, sublimação, congelamento, inversão de estruturas cristalinas) ou reações de óxido-redução, dissociação, desidratação e decomposição das amostras (IONASHIRO, 2005).

2.5 Morfologia das Microcápsulas

A morfologia interna e externa, porosidade, presença de fissuras e tamanho médio das micropartículas podem ser avaliadas empregando-se a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A composição química pode ser averiguada a ferramenta do MEV – EDS (Energy-Disperse X-Ray Spectroscopy).

2.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV), é uma técnica bastante usada para analisar a morfologia dos produtos encapsulados por fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Sua utilização é comum em biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia.

Por esta técnica, os elétrons são acelerados numa coluna e atingem a superfície da amostra. O feixe de elétrons produzido pelo filamento de tungstênio, é emitido da fonte e acelerado por uma tensão de -0,5 a -30Kv, o que forma um pequeno feixe de cruzamento (*crossover*). O feixe passa por lentes condensadoras e pela lente objetiva. A aquisição dos sinais produzidos pela interação entre o feixe de elétrons e a amostra irá formar as imagens do MEV. Estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície à medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra. Os elétrons secundários são os responsáveis pela obtenção das imagens de mais alta resolução e fornecem uma imagem de topografia da superfície da amostra (DEDAVID, 2007).

Os parâmetros que mais influenciam na resolução da imagem em um MEV são:

- a) tensão de aceleração dos elétrons;
- b) corrente da sonda: quanto maior a corrente, maior é o diâmetro do feixe;
- c) a distância de trabalho – que é a distância entre a amostra e a lente objetiva.

Quanto menor a distância de trabalho, melhor será a resolução. Por outro lado, quanto maior a distância de trabalho tanto maior será a profundidade de campo obtida. Mesmo que o diâmetro do feixe seja de somente alguns nanômetros, o feixe se espalha dentro da amostra sofrendo choques. Portanto, o sinal que se utiliza pode vir de uma zona mais estendida que o diâmetro da sonda. A resolução que se pode obter com o MEV depende do tamanho da zona de onde vem o sinal utilizado para formar a imagem. A resolução será determinada pelo diâmetro sobre o qual vai sair o sinal (SE, BSE ou raios-X) que será utilizado para formar a imagem, e não será possível observar detalhes de tamanho inferior a este diâmetro (DEDAVID, 2007).

2.5.1.1 Espectômetro de Raio-X por Dispersão de Energia

A análise por EDS é uma ferramenta muito importante do MEV para a caracterização de materiais metálicos e semicondutores, pois permite ao pesquisador identificar a composição de sua amostra, mesmo que qualitativamente, em pontos específicos da imagem.

A microanálise eletrônica consiste na medida de raios-X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. As linhas de raios-X característicos são específicas do número atômico da amostra e, o seu comprimento de onda ou sua energia podem ser utilizados para identificar o elemento que

está emitindo a radiação. Espectros de raios-X podem ser obtidos para todos os elementos da tabela periódica, com exceção do hidrogênio. Entretanto, a emissão dos primeiros dez elementos de baixo número atômico consiste de bandas na região de baixa energia onde as perdas por absorção na amostra são grandes. Assim, elementos como carbono, oxigênio e nitrogênio são frequentemente determinados por estequiometria (DEDAVID, 2007).

2.6 Liberação controlada

A microencapsulação apresenta como uma das suas principais vantagens o mecanismo de liberação controlada. Através deste mecanismo o agente ativo pode ser liberado em momento e local apropriado, sendo considerada, uma propriedade extremamente importante nos processos de encapsulação (PEREIRA *et al.*, 2018).

A partir das micropartículas uma série de mecanismos de liberação têm sido propostos, com destaque aos mecanismos de difusão, uso de solvente, pressão, temperatura e degradação. Estes mecanismos geralmente dependem da geometria da partícula e do tipo de material de parede utilizado, e podem ser influenciados pelo solvente, difusão, degradação, fratura da partícula e pela ação de temperatura, pH e solubilidade do meio (SILVA *et al.*, 2014).

De acordo com a aplicação das micropartículas pode ser desejável que a difusão do agente ativo através do material de parede ocorra de forma lenta, ou seja, que não se solubilize instantaneamente, como apresentado no estudo de ZANDI *et al.* (2015). Assim, o transporte do agente ativo na difusão depende da sua capacidade em atravessar a membrana do material de parede que é porosa, isto é, da sua solubilidade no sistema matricial (RODRÍGUEZ *et al.*, 2016).

A difusividade depende não somente do agente ativo como também do tamanho, da forma e da disposição do material de parede. Geralmente as moléculas maiores apresentam uma difusividade inferior às menores. Segundo Aghbashlo *et al.* (2012) este fato está associado ao peso das moléculas, pois quanto maior o peso molecular menor será a difusividade, o que reduz também a solubilidade no meio.

2.7 Aplicação das microcápsulas: Push-pull

A tecnologia push-pull (www.push-pull.net) é baseada em um novo sistema de cultivo desenvolvido pelo Centro Internacional de Fisiologia e Ecologia de Insetos, Rothamsted Research (Reino Unido), e é a mais nova estratégia descrita como prática do manejo integrado de pragas (KHAN *et al*, 2011).

Como o nome sugere, o push-pull consiste na combinação de estímulos de repelência e atração, modificando o comportamento dos insetos-praga ou de seus inimigos naturais. Os insetos são inibidos ou repelidos (estratégia push), e simultaneamente são atraídos por outro chamariz (estratégia pull). em seguida são concentrados em outra área onde são coletados ou eliminados de maneira controlada. Esta técnica requer um maior conhecimento da interação entre os hospedeiros, inimigos naturais e coespecíficos (GOULART *et al*, 2015).

Para aumentar o rendimento de cereais na Africa, a estratégia push-pull foi utilizada em culturas de milho e sorgo (*Zea mays* e *Sorghum bicolor*, respectivamente) consorciadas com uma leguminosa forrageira (*Melinis minutiflora* P. Beauv), desmodium (*Desmodium uncinatum* Jacq.) e plantação de capim Napier (*Pennisetum purpureum* Schumach). Desmodium repele mariposas stemborer (push) e atrai seus inimigos naturais, enquanto a grama Napier os atrai (pull). Desmodium é muito eficaz na supressão de ervas daninhas do gênero striga (por exemplo, *Striga hermonthica* (Del.) Benth) enquanto melhora a fertilidade do solo através da fixação de nitrogênio e melhor conteúdo de matéria orgânica (KHAN *et al*, 2014).

Resultados promissores foram obtidos no controle de *Sitona lineatus*, praga de leguminosas. O óleo de Neem (*Azadirachta indica*) foi usado como repelente, combinado a armadilhas, contendo feromônio, e se observou a redução da prole de *Sitona lineatus* e, por conseguinte, do dano causado à cultura de feijão.

Xu *et al* (2018) fizeram uso da estratégia push-pull com consórcio de plantas (*Triticum aestivum* L. e *Pisum sativum* L.) e uso de semioquímicos (*E-β*-farnesene e salicilato de metila) para repelir pulgões de trigo (*Rhopalosiphum padi*) e atrair seus inimigos naturais. Deste modo, a combinação de estratégias pode ajudar os agricultores a reduzir o uso de inseticidas.

2.8 Aplicação das microcápsulas com o óleo de aroeira no Manejo Integrado de Pragas: *Lasioderma serricorne*

Lasioderma serricorne (FABRICIUS, 1792) é um coleóptero cosmopolita e polífago da família Anobiidae (do grego *ana*: para cima, de novo; *bio*: vivo, revivo). O

nome Anobiidae deriva de *Anobium*, nome do principal gênero dessa família proposto no século XVIII por Fabricius, baseado do comportamento de tanatose observado em várias espécies desse grupo, ou seja, ao menor sinal de perigo, os insetos adultos permanecem imóveis durante algum tempo, em letargia, parecendo ressuscitar quando despertam (COSTA LIMA, 1952).

L. serricorne (Figura 8) é a principal praga de produtos derivados do tabaco, desde o seu armazenamento, manufatura, até os produtos finais, como charutos e cigarros, e por isso é também chamado de besourinho do tabaco, besourinho do fumo ou besouro do charuto. A espécie foi descrita por Fabricius em 1792, na América do Norte. Uma revisão minuciosa sobre a biologia de *L. serricorne* feita por Ashworth (1993) cita que em 1931, foi descrita a presença de indivíduos dessa espécie em resinas desidratadas na tumba do faraó egípcio Tutancámon (1332-1322 a.C.) e que, em 1982, exemplares desses insetos foram encontrados junto à múmia de Hamsés II (1279-1213 a.C.). Tais achados revelam não só a presença dessa espécie no mundo antigo, há mais de 3 mil anos, mas também sua associação com a atividade humana, especialmente a comercial, favorecendo sua distribuição cosmopolita (PEREIRA; ALMEIDA, 2001; Li *et al.*, 2018).

Figura 8: *Lasioderma serricorne* Raddi.



Fonte: Autora, 2019.

Além do tabaco, *L. serricorne* pode alimentar-se de uma grande variedade de produtos agrícolas armazenados em geral como cereais, sementes de cacau, amêndoas, feijão, farinhas, pimentas e condimentos, o que configura à espécie a designação de polífaga (LÜ; MA, 2015).

No Brasil, *L. serricorne* já foi descrita atacando frutos armazenados, ração para animais e produtos desidratados como pólen de abelha e ervas aromáticas (PODEROSO *et al.*, 2013; ZANUNCIO *et al.*, 2014). Porém, é com relação aos grãos de soja armazenados que a espécie tem despertado séria atenção de pesquisadores e produtores brasileiros tendo em vista o grande potencial biótico apresentado pelos insetos nesse substrato, uma vez que as larvas se alimentam dos grãos, escavando galerias nos grãos,

causando perda de peso e redução da germinação, bem como redução da qualidade comercial dos mesmos, justificando medidas de controle (FRANÇA-NETO *et al.*, 2012; LORINI, 2012).

2.8.1 Biologia de *L. serricorne*

Os ovos de *L. serricorne* possuem forma oval e podem medir de 0,3 a 0,4 mm de comprimento e 0,1 a 0,2 mm de diâmetro, sendo mais delgados nas extremidades arredondadas (GAUTAM *et al.*, 2014). Na porção anterior dos ovos encontra-se a região micropilar, com 7-10 micrópilas, enquanto aerópilas são encontradas em toda a superfície dos ovos (GAUTAM *et al.*, 2014). A duração dos ovos pode variar de 6 a 8 dias e sua casca é ingerida pela larva ao emergir (YU *et al.*, 2010; ASHWORTH, 1993). As fêmeas de *L. serricorne* colocam em média 105 ovos durante seu período de vida, com média diária de 12 ovos (YU *et al.*, 2010).

As larvas de *L. serricorne* (Figura 9 (A)) possuem coloração branco leitosa e são recobertas de pelos finos. Apresentam quatro discretos estágios larvais: os primeiros três ínstaros duram em média 4-5 dias, enquanto o quarto ínstar dura aproximadamente 12 dias. A larva de primeiro ínstar mede menos que 1,0 mm e chega a atingir até 4,5mm no último ínstar, antes da pupação (YU *et al.*, 2011; ASHWORTH, 1993). As larvas evitam a luz e são extremamente ativas, penetrando em embalagens de produtos desidratados e perfurando galerias em grãos e outros produtos armazenados (ASHWORTH, 1993).

Antes de entrar no estágio de pupa (Figura 9 (B)), a larva produz uma espécie de casulo que consiste numa fina película de partículas de alimento cimentadas com secreção produzida pelo trato digestivo (HOWE, 1957). Yu *et al.* (2011) relataram uma duração média do período pupal de *L. serricorne* de 4,6 dias. Nesse período pode ser realizada a sexagem dos indivíduos pela observação das papilas genitais que nos machos são globulares e não protuberantes, enquanto nas fêmeas são protuberantes, trissegmentadas e distintamente divergentes (HALSTEAD, 1963). O adulto permanece alguns dias no interior do casulo pupal antes de emergir, quando ocorre o endurecimento do exoesqueleto e maturação sexual (HOWE, 1957).

Figura 9: *Lasioderma serricorne* (A) larva, (B) pupa.



Fonte: Autora, 2019

Os adultos de *L. serricorne* (Figura 9) são pequenos besouros de corpo ovalado com aproximadamente 2,0-3,5mm e coloração que vai do castanho avermelhado claro ao escuro, possuem antenas distintamente serreadas e élitros cobertos com pubescência (ASHWORTH, 1993; BOUSQUET, 1990). Não há dimorfismo sexual aparente, apesar das fêmeas apresentarem tendência de atingir um tamanho maior que o dos machos (PHOONAN, 2014). A cabeça é encoberta pelo pronoto, dificilmente visível em vista dorsal e geralmente fica abaixada, dando ao inseto um aspecto convexo (PEREIRA; ALMEIDA, 2001). Possuem a capacidade de voar a distâncias consideráveis, o que pode contribuir muito para a dispersão de infestações (ASHWORTH, 1993). A longevidade do adulto varia de 2 a 7 semanas (HOWE, 1957; FERRI *et al.*, 2014).

Diversos trabalhos apontam que o desenvolvimento de *L. serricorne* pode ser afetado pelas condições ambientais, especialmente temperatura e umidade, e também pelo tipo de dieta a que estão submetidos, encontrando condições ótimas de crescimento sob temperaturas na faixa dos 30-35°C e umidade relativa de 60-75% (HOWE, 1965; MAHROOF; PHILLIPS, 2008; Li et al, 2018).

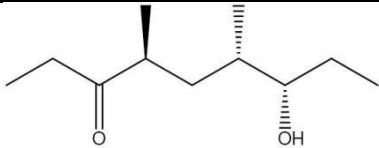
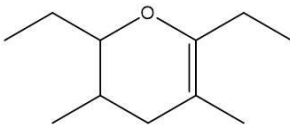
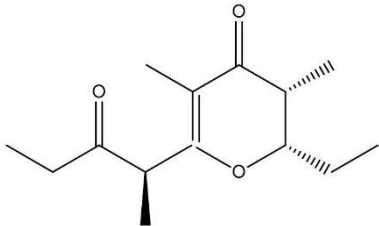
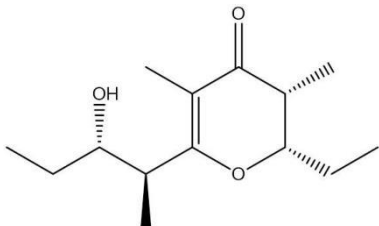
2.8.2 Semioquímicos

A maturação sexual de *L. serricorne* se dá durante o estágio de pupa, e o acasalamento ocorre entre o segundo e terceiro dia após a emergência do inseto adulto (ASHWORTH, 1993). A sequência do comportamento de acasalamento inicia-se pela atração dos machos por feromônio sexual liberado pelas fêmeas. Os principais componentes do feromônio sexual de *L. serricorne* são a serricornina e a anidroserricornina (Tabela 4), que apresentam forte atratividade sobre os machos e elicitam resposta de estimulação sexual como voo para a fonte de estímulo, movimento

de antenas e pernas, movimentos rápidos de zigue-zague e tentativas de cópulas com outros machos (CHUMAN *et al.*, 1979; 1985; LEVINSON, 1981). Outros dois compostos também foram descritos como integrantes minoritários do feromônio sexual de *L. serricorne*: serricorona e serricorola, mas com menor atratividade em relação à serricornina (CHUMAN *et al.*, 1983; 1985).

O estereoisômero sintético 4*S*,6*S*,7*R* – serricornina possui atividade antagônica à 4*S*,6*S*,7*S* – serricornina, suprimindo o comportamento sexual dos machos de *L. serricorne* desencadeado pelo feromônio natural (LEVINSON, 1987; OKADA *et al.*, 1992).

Tabela 4: Componentes do feromônio sexual de *Lasioderma serricorne*.

Componente	Estrutura Química	Nome do Composto
Serricornina		(4 <i>S</i> ,6 <i>S</i> ,7 <i>S</i>)-7-hidroxi-4,6-dimetil-3-nonona
Anidroserricornina		2,6-dietil-3,5-dimetil-3,4-diidro-2H-pirano
Serricorona		(2 <i>S</i> ,3 <i>R</i> ,1' <i>R</i>)-2,3-diidro-2-etil-3,5-dimetil-6-(1'-metil-2-oxobutil)-4H-piran-4-ona
Serricorola		(2 <i>S</i> ,3 <i>R</i> ,1' <i>S</i> ,2' <i>S</i>)-2,3-diidro-2-etil-3,5-dimetil-6-(1'-metil-2'-hidroxibutil)-4H-piran-4-ona

Segundo Imai *et al.* (1990), a serricorona possui também atividade deterrente da oviposição, ou seja, as fêmeas de *L. serricone* marcam os locais onde deixaram seus ovos com este composto de forma que outras fêmeas podem reconhecer e evitar tais sítios, entretanto os autores descreveram que este composto não inibe completamente a oviposição. Essa adaptação natural contribui para a dispersão dos indivíduos e, conseqüentemente para a disponibilidade de alimento para as larvas ao eclodirem (HOWLADER; AMBADKAR, 1995).

2.8.3 Métodos empregados no controle de *L. serricorne*

Tendo em vista a grande variedade de produtos armazenados atacados por *L. serricorne*, diversas estratégias e produtos têm sido desenvolvidos e aplicados no controle dessa praga, como o controle químico com inseticidas, resfriamento ou calor, uso de radiação, controle biológico, controle com produtos naturais, armadilhas elétricas e uso de semioquímicos.

2.8.3.1 Controle químico

A fumigação ou expurgo com fosfina (PH_3 , gás proveniente da reação de fosfetos metálicos – de alumínio ou de magnésio – com o vapor de água da atmosfera) é o método mais utilizado para desinfestação de grãos e produtos armazenados, pois esse composto é eficaz contra um amplo espectro de insetos praga, não deixa resíduos no material tratado e pode ser obtido convenientemente a partir de formulações sólidas ou em cilindros. Esse método consiste na saturação da atmosfera do local a ser desinfestado com fosfina que é altamente tóxica e mortal para os insetos em todas as fases de desenvolvimento (ovo, larva, pupa e adulto). Produtos agrícolas, alimentos processados, tabaco e produtos destinados à alimentação animal, como rações e seus ingredientes, podem ser submetidos à fumigação com fosfina, assim como locais que irão abrigar ou transportar esses produtos como silos, elevadores de grãos, galpões, armazéns, vagões de trem, navios graneleiros e *containers* (LORINI *et al.* 2013).

A fumigação com fosfina pode contribuir para a seleção de insetos resistentes de várias espécies de pragas de produtos armazenados se não for realizada adequadamente. A fumigação realizada em baixas temperaturas pode não ser eficaz contra *L. serricorne*, pois nessas condições ocorre uma queda da taxa respiratória dos insetos, reduzindo a assimilação da fosfina durante a fumigação, de forma que os indivíduos mais resistentes podem sobreviver ao processo de expurgo (CHAUDHRY *et al.* 2004). Populações de *L. serricorne* associadas ao tabaco armazenado nos EUA tem se mostrado resistentes à fosfina, especialmente em indivíduos provenientes de locais de armazenamento onde o tratamento por fumigação é mais frequente, atuando como uma pressão seletiva, de forma que mesmo após o tratamento recomendado para populações resistentes (600ppm, a 25°C durante 4 dias) o nível de infestação permaneceu em nível inaceitável para o controle da praga, em escala laboratorial (SAĞLAM *et al.*, 2015). Esse aspecto somado aos riscos de

intoxicação e contaminação do meio ambiente e dos produtos armazenados com resíduos químicos têm levado à busca de métodos de controle mais sustentáveis.

O dióxido de carbono (CO₂) pode ser utilizado no combate a insetos praga de produtos armazenados por meio da modificação da atmosfera do ambiente de armazenamento ou utilizando atmosferas controladas sob pressão atmosférica normal ou alterada (NAVARRO, 2012). A fumigação com CO₂ é uma alternativa à fumigação tradicional com fosfina e oferece menos riscos durante a aplicação, não deixa resíduos químicos nos produtos nem é um processo em que os insetos possam desenvolver resistência, podendo ser utilizada para controlar infestações em produtos alimentícios não perecíveis em geral, especialmente produtos orgânicos, que só podem ser submetidos a esse tipo de fumigação (NAVARRO, 2012).

O efeito da fumigação com CO₂ em *L. serricornis* já foi avaliado em escala laboratorial e verificou-se que os estágios imaturos de desenvolvimento são mais resistentes que os insetos adultos, os quais são mais suscetíveis a tratamentos com mudanças na concentração do gás que em concentrações constantes. Nas condições avaliadas, o tratamento com 70% CO₂ durante 48h proporcionou mortalidade de 100% dos insetos, enquanto menores concentrações de CO₂ exigiram um tempo maior de exposição para matar todos os insetos (GUNASEKARAN; RAJENDRAN, 2005).

As atmosferas modificadas enriquecidas com CO₂ foram testadas em embalagens de produtos alimentícios para o controle de diversas pragas de produtos armazenados, dentre elas *L. serricornis*, ocasionando a mortalidade de larvas e mostrando-se uma boa estratégia para controlar a infestação e preservar os produtos no final da cadeia produtiva (RIUDAVETS *et al.* 2009).

Os adultos de *L. serricornis* são mais suscetíveis ao CO₂, seguidos pelas larvas e pupas. Os ovos são descritos como o estágio de desenvolvimento mais resistente (RIUDAVETS *et al.*, 2010). Estudo com outras importantes pragas de produtos armazenados revelou a resistência de *L. serricornis* à aplicação de CO₂ a 15 bar, especialmente os ovos, exigindo maior tempo de exposição ao tratamento que as demais espécies (RIUDAVETS *et al.*, 2010). Essa tolerância de *L. serricornis* a atmosferas enriquecidas com CO₂ pode resultar de exposição prolongada a concentrações sub-letais desse gás e estar relacionada a mudanças adaptativas na atividade de carboxilesterases, enzimas ligadas a processos de detoxificação e resistência a inseticidas organofosforados, carbamatos e piretróides em diversas espécies de insetos praga e ácaros (LI *et al.*, 2009).

2.8.3.2 Controle por temperatura e radiações ionizantes

Baixas temperaturas desencadeiam a redução da taxa metabólica dos insetos e por isso são utilizadas para reduzir a densidade de pragas em ambientes de armazenamento. O resfriamento pode interromper o ciclo reprodutivo de *L. serricorne*, pois os ovos, que são a fase de desenvolvimento mais suscetível a baixas temperaturas, morrem quando expostos a temperaturas abaixo de 18°C, enquanto a faixa letal para os demais estágios de vida encontra-se entre -20°C a -5°C (IMAI; HARADA, 2006).

O resfriamento artificial em silos e elevadores de grãos é feito pela insuflação lenta de grandes volumes de ar a baixa temperatura, cerca de 12°C, através da massa de grãos. Esse processo contribui para o retardo dos processos fisiológicos de envelhecimento e conseqüentemente pela manutenção da qualidade dos grãos e sementes, mas também constitui uma ferramenta de controle físico de pragas, especialmente em regiões de clima quente (LAZZARI *et al.*, 2006). Para o tabaco armazenado, o armazenamento sob baixa temperatura é uma alternativa à fumigação química, uma vez que temperaturas abaixo de -10°C provocam a desinfestação desse produto tão rapidamente quanto à fumigação (IMAI; HARADA, 2006). Portanto, o resfriamento é um método de controle de *L. serricorne* que pode ser útil em produtos especiais, como os orgânicos, ou destinados a mercados exigentes. Mas, especialmente em regiões tropicais, é necessário considerar o aspecto econômico desse tratamento.

Pelo lado oposto, altas temperaturas também podem ser utilizadas no controle de *L. serricorne*, uma vez que tratamentos pelo calor comumente aplicados para o controle de pragas em produtos alimentícios processados (50-60°C por 24-36h) são eficazes contra essa espécie. Os ovos de *L. serricorne*, ao contrário do que acontece em baixas temperaturas, são o estágio de desenvolvimento mais tolerante ao calor e, por esse motivo, podem ser usados em bioensaios de avaliação da eficácia de tratamentos com altas temperaturas contra essa praga (YU *et al.*, 2011).

As radiações ionizantes emitidas pelo Cobalto-60 (⁶⁰Co) são aplicadas na indústria de alimentos e no controle de insetos pragas em tratamentos quarentenários. A radiação gama de ⁶⁰Co é eficiente para desinfestação de *L. serricorne* tanto por controlar as larvas, quanto por esterilizar e não permitir a emergência de adultos (LORENZO, 1990; HARWALKAR *et al.*, 1995). No Brasil, a radiação gama já se mostrou eficaz no controle de *L. serricorne* em plantas medicinais, aromáticas e condimentares desidratadas inibindo a emergência de adultos com dose de 2,0 kGy, sem provocar modificações no material

vegetal tratado (ALVES, 2007). Porém é necessário considerar os custos, equipamentos e infraestrutura necessários para adequada utilização de tecnologias envolvendo materiais radioativos.

2.8.3.3 Controle biológico

Algumas espécies de insetos inimigos naturais de *L. serricorne* estão descritos na literatura, parasitando ou alimentando-se desse inseto, especialmente durante o estágio larval e pupal (ASHWORTH, 1993). No entanto, estudos sobre o potencial dessas espécies ou sua aplicação efetiva em estratégias de controle biológico em produtos armazenados ainda são escassos. O ácaro *Tyrophagus putrescentiae* (Schrank.) não ataca os ovos *L. serricorne*, mas preda adultos e larvas, ocasionando até 78% de mortalidade entre as larvas, porém sua aplicação para o controle biológico é limitada devido ao risco que representa para a saúde humana (CANEVARI *et al.*, 2012).

Outra ferramenta de controle de *L. serricorne* são bioinseticidas a base de *Bacillus thuringiensis* (Bt), uma bactéria Gram-positiva que ocorre naturalmente no solo, mas também está associado à microflora de ambientes de armazenamento de tabaco, de onde já foram isoladas cepas com toxicidade contra *L. serricorne* (KAELIN *et al.*, 1994). Suspensões de esporos e cristais provenientes dessas cepas de Bt incorporadas à dieta de larvas de *L. serricorne* ocasionaram mortalidade superior a 80% após 7 dias de tratamento, por ação de δ -endotoxina codificada pelo gene *cryIII A* (Bt Cry3A) (KAELIN *et al.*, 1999). A Bt Cry3A é particularmente tóxica contra coleópteros, levando os insetos à morte pelo rompimento das células do trato digestivo após se ligarem a receptores de membrana específicos, pelos quais possui alta afinidade (GROOT; DICKE, 2002). Por essa característica, gene *cryIII A* tem sido introduzido em diversas culturas como tabaco, batata e arroz, aumentando a resistência ao ataque de pragas (REN *et al.*, 2015; MI *et al.*, 2015; LEE *et al.*, 2013).

Um produto a base de cristais proteicos de Bt subsp. *Tenebrionis* pulverizado sobre folhas de tabaco curadas apresentou uma boa estabilidade e potencial para uso no controle de *L. serricorne*, tendo sido observada apenas uma suave degradação após 16 meses de armazenamento, a 23°C e 60% R.H. em escuro (BLANC *et al.*, 2002).

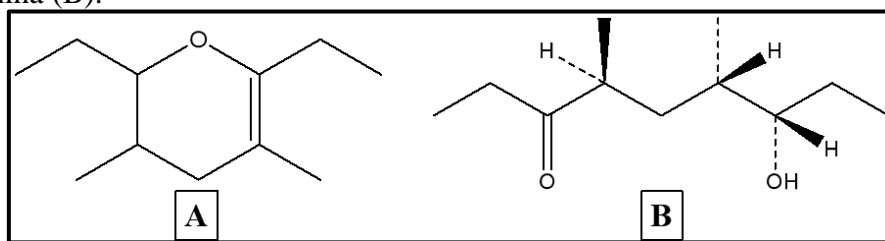
Uma cepa do nematoide entomopatogênico *Steinernema carpocapsae* Weiser (Nematoda: Steinernematidae) provocou mortalidade de quase 60% em adultos de *L. serricorne*, após 8 dias de exposição em dose de 20 mil juvenis infectantes por mL,

demonstrando potencial para o desenvolvimento de formulações para uso em estratégias de manejo integrado em produtos armazenados, inclusive orgânicos (RUMBOS; ATHANASSIOU, 2012).

2.8.3.4 Feromônio Serricornina®

Feromônios sexuais de fêmeas para *L. serricorne* foram identificados durante as décadas de 1970 e 1980. O 42odia42ter sexual anidroserricornina (6-dietil-3,5-dimetil-3,4-diidro-2H-pirano, Figura 10 (A)) e serricornina ((4*S*,6*S*,7*S*)-7-hidroxi-4,6-dimetil-3-nonanona, Figura 10 (B)) provocam uma forte resposta de atração por machos adultos (BURKHOLDER, 1970).

Figura 10: Feromônios sexuais do *L. serricorne*. Anidroserricornina (A); Serricornina (B).



Fonte: Burkholder, 1970

Feromônios sintéticos têm sido utilizados em diferentes tipos de armadilhas comerciais para monitorar a presença de *L. serricorne* (GOULART et al, 2015). A maioria, se não todas, as armadilhas iscadas com feromônio para *L. serricorne* utilizadas rotineiramente em programas de monitoramento de pragas são carregadas com feromônio simples, serricornina. Às vezes, um odor de comida ou isca de cairomônio é incluído em armadilhas de feromônio que podem aumentar a resposta do besouro ao feromônio sexual sintético (MAHROOF; PHILLIPS, 2008b).

Quando os níveis de feromônio sexual sintético, muito mais altos do que aqueles produzidos normalmente por fêmeas em uma população, são liberados na atmosfera de uma área infestada, ocorre ruptura do acasalamento. A alta concentração de feromônio satura a atmosfera; os machos não são mais capazes de localizar fêmeas chamadas que possam estar liberando feromônio em níveis naturais relativamente baixos. Os machos supostamente se tornam “fisiologicamente confusos”, na medida em que seus sistemas nervosos não conseguem interpretar adequadamente os níveis extremamente altos de feromônio e, portanto, não respondem às fêmeas, ou se engajam em “pistas falsas” comportamentais, de modo que passam a maior parte do tempo orientando-se para

os distribuidores de feromônios sintéticos e não conseguem encontrar fêmeas (GOULART et al, 2015).

3. OBJETIVO

Desenvolver uma matriz para liberação controlada do óleo essencial do fruto de Aroeira (*Schinus terebinthifolius* Raddi), testando-a com o inseto praga *Lasioderma serricorne* (Coleoptera: Anobiidae).

5 METAS ESPECÍFICAS

- ✓ Extrair os óleos essenciais dos frutos da *S. terebinthifolius* por hidrodestilação;
- ✓ Caracterizar o óleo essencial do frutos de *S. terebinthifolius* através de cromatografia gasosa;
- ✓ Testar a atividade do óleo essencial como repelente para *L. serricorne* em olfatômetro;
- ✓ Caracterizar no óleo o(s) composto(s) responsável(veis) pela repelência;
- ✓ Encapsular os óleos em microcápsulas de maltodextrina;
- ✓ Caracterizar as microcápsulas obtidas;
- ✓ Testar a atividade do material microencapsulado como repelente em olfatômetro;

4. MATERIAL E MÉTODOS

6 Material vegetal e extração do óleo essencial

A identificação do material vegetal foi realizada por Rosângela P. Lyra-Lemos do Herbário MAC do Instituto do Meio Ambiente de Alagoas (IMA-AL), onde uma excicata botânica encontra-se depositada com o registro de nº 63595. Frutos maduros de *S. terebinthifolius* foram coletados de árvores situadas no Campus Aristóteles Calazans Simões da Universidade Federal de Alagoas (UFAL) (9° 33' 11.08" S, 35° 46' 30.02" O ; 9° 33' 10.63" S, 35° 46' 30.22" O), em Maceió, Alagoas, de setembro a novembro de 2017 (Figura 11).

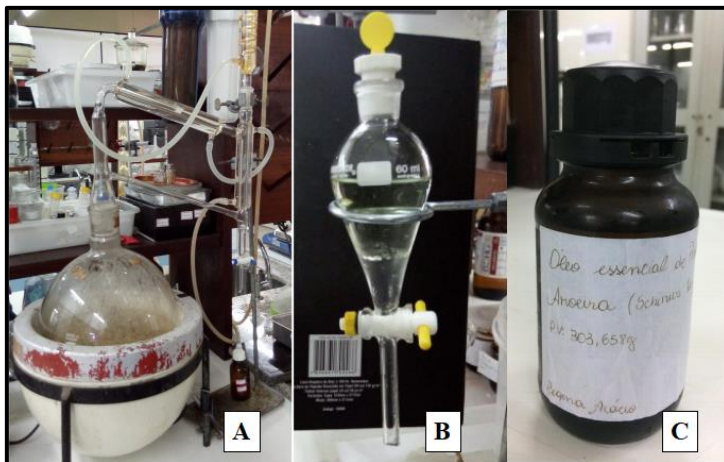
Figura 11: Pimenta-rosa (fruto de *S. terebinthifolius*)



Fonte: Autora, 2019.

Os Oes foram extraídos pelo método de hidrodestilação em quadruplicata de acordo com o método empregado pela AOAC (1995), fazendo o uso de aparelho de Clevenger modificado, acoplado a um balão de 12 L (Figura 12 (A)). O processo consiste essencialmente em volatilizar o óleo essencial com uma corrente de vapor de água, com seguinte resfriamento do óleo para evitar decomposição do mesmo.

Figura 12: Obtenção do óleo essencial. (A) Destilação por arraste vapor; (B) Separação do óleo com hidrolato; (C) Recipiente de armazenamento.



Fonte: Autora, 2019.

Frutos frescos foram triturados e submetidos a destilação por arraste de vapor d'água (1000 g em 7 L de água destilada), durante 4 horas. Após separação da fase aquosa (figura 12 (B)), a porção de óleo foi armazenada em vidro âmbar (Figura 12 (C)) e mantida sob refrigeração (- 4 °C) até o uso.

A extração foi realizada em quadruplicata e o rendimento do óleo foi determinado pela relação massa/massa (conforme a seguinte fórmula). As massas dos óleos essenciais foram determinados em balanças semi-analítica e seus valores comparados às respectivas massas dos frutos de *S. terebinthifolius* secos e triturados.

$$R = \frac{\text{massa obtida do óleo}}{\text{massa do material vegetal triturado}} \times 100$$

4.2 Análise do óleo essencial por cromatografia gasosa com detector por ionização em chama (CG-DIC) e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM)

As análises qualitativas e quantitativas foram realizadas em aparelhos de 460dia46 xpr46men gasosa. Para quantificar os compostos do óleo essencial dos frutos de *S. terebinthifolius*, através da normalização de área, foi realizada a análise por cromatografia gasosa acoplada a um detector de ionização de chamas (CG-FID) (Shimadzu, Tóquio, Japão) e injetado manualmente 1µL da amostra com uma concentração de 1000 ppm no modo splitless, tendo como solvente hexano grau HPLC bidestilado.

A análise foi conduzida, utilizando o Hidrogênio como gás de arraste, em uma coluna capilar apolar NST 05 (comprimento 30m x diâmetro interno 0,25mm x espessura do filme 0,25µm, Agilent Technologies, USA). O programa de temperatura utilizado foi iniciando a 60°C por 3 minutos com um aumento gradual de 8°C/min até 300°C a qual foi mantida por 10 minutos. A temperatura do detector foi de 300°C e do injetor de 260°C, a proporção entre os componentes foi calculada através das áreas dos picos obtidas no cromatograma.

Para a análise qualitativa dos compostos, os óleos selecionados foram explorados por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas, equipado com analisador quadrupolo, em um equipamento Shimadzu, modelo GCMS-QP2010 Ultra. Foram injetados manualmente 1µL de cada extrato em modo split usando o Hélio como gás de arraste com razão 1:30. A ionização conduzida foi por impacto de elétrons (70 eV,

temperatura da fonte de íons 290°C, modo de varredura entre 35 a 400 m/z). O programa de temperatura e a coluna foram idênticos aos utilizados no CG-FID.

A identificação dos compostos orgânicos voláteis orgânicos foi realizada por análise dos espectros, comparação do padrão de fragmentação dos componentes da amostra com o de dados catalogados em bibliotecas espectrais (NIST08, NIST08s e Wiley 275L), pelo cálculo do índice de retenção (IR) e confirmados pela injeção de padrões autênticos quando disponível. Para calcular o IR, uma mistura de hidrocarbonetos alcanos lineares (C7-C30) foi injetada nas mesmas condições descritas anteriormente.

Foi realizado cálculo do índice de retenção (IR) relativo de cada composto em relação a uma série homóloga de *n*-alcanos C7-C30 (Sigma-Aldrich) injetada nas mesmas condições aplicadas ao óleo, conforme a fórmula:

$$IR = 100z + 100 ((z + 1) - n) \left(\frac{Trx - Trz}{Tr(Z+1) - Trz} \right)$$

Onde: Ki = Índice de Kovats

Z = número de carbonos que elui antes da amostra

Tr = tempo de retenção

Trx = tempo de retenção do composto do óleo

4.3 Microencapsulação do óleo essencial

Como agentes encapsulantes (material de parede) foi utilizado maltodextrina DE-20 (Advanced Nutrition), goma arábica (LabSynth) e aerosil® 200 (dióxido de silício coloidal – LabSynth) como agente dispersante. Como agente solubilizante foi utilizado água MiliQ e etanol P.A. na proporção 1:1.

Para o preparo das emulsões foi adaptada a metodologia descrita por Carneiro et al (2013). Os materiais de parede foram dissolvidos em água MiliQ e etanol P.A. à 25°C, e a mistura foi mantida sob agitação até completa dissolução. A concentração de sólidos totais foi fixada em 30%, assim, para 300 mL de emulsão, 90g eram de material de parede.

A proporção Maltodextrina:Goma Arábica:Aerosil (MD:GA:SiO₂) foi fixada em 14:5:1 ou 70% : 25% : 5%, respectivamente.

O óleo essencial da aroeira (frutos) foi então adicionado ao material de parede hidratado e em uma concentração de 20% em relação aos sólidos totais (CARNEIRO, 2013) e a emulsão foi formada com o auxílio de um agitador magnético da marca IPAS, modelo IKA® C-MAG HS 7.

As etapas descritas acima foram efetuadas sob agitação constante em agitador magnético até o momento de levar a solução para secagem. Durante a secagem manteve-se a agitação para evitar a decantação dos constituintes presentes na emulsão.

A secagem por atomização foi realizada em um secador Spray Dryer da fabricante LabMq, modelo MSDi 1.0 (Ribeirão Preto, Brasil.), com bico atomizador de duplo fluido, com bico pulverizador de 1,0 mm de diâmetro, fluxo de ar de 30 L/min, pressão do ar de 3,0 bar e vazão de ar do soprador de 3.04 m³/min. Este equipamento encontra-se disponível no Laboratório de Pesquisas em Recursos Naturais (LPqRN) do Centro de Ciências Agrárias (UFAL). A alimentação do secador foi realizada através de uma bomba peristáltica, com rotação em sentido horário a 0,32 L/h, a temperatura de entrada do ar foi 140±2°C e temperatura de saída de 104±3°C.

4.3.1 Estabilidade relativa da Emulsão

Imediatamente após o preparo das emulsões, alíquotas de 25 mL de cada amostra foram transferidas para provetas graduadas de 50 mL, seladas, estocadas à temperatura ambiente por um dia, sendo o volume da fase aquosa quantificado de 15 em 15 minutos até a primeira hora após o preparo, depois de 30 em 30 minutos até o tempo de 4 horas e por último, em 24 horas. A estabilidade foi medida através da altura da fase superior após 24 horas, sendo o índice de cremeação (IC) descrito pela equação:

$$IC = \left(\frac{H}{H_0}\right) \times 100$$

Onde: H₀ = altura inicial da fase inferior

H = altura da fase superior após 24 horas.

4.3.2 Eficiência de Encapsulação

A eficiência de encapsulação (EE) foi determinada de acordo com método descrito por Bae e Lee (2008). Quinze mililitros de exano foram adicionados a 1,5 g de pó num frasco de vidro com tampa, que foi sacudido à mão para a extração de óleo livre, durante 2 min, à temperatura ambiente. A mistura de solventes foi filtrada através de papel de filtro Whatman n 1 e o pó recolhido no filtro foi lavado três vezes com 20 mL de hexano. Então, o solvente foi deixado a evaporar à temperatura ambiente e após a 60 C, até peso

constante. O óleo não encapsulado (superfície óleo) foi determinada pela diferença de massa entre a frasco e aquele contendo o resíduo de óleo extraído (Jafari et al. 2008b).

$$EE = \left(\frac{TO - OS}{TO} \right) \times 100$$

Onde TO corresponde ao conteúdo total de óleo e SO à quantidade de óleo superficial.

4.4 Análise Térmica

O perfil de degradação das microcápsulas foi realizado no Laboratório GCAR no Instituto de Química e Biotecnologia da UFAL. Em um equipamento Shimadzu, modelo DTG-60TG.

Para a avaliação da DTA, 7,809 mg da amostra MD:GA:SiO₂ e 3,834 mg da amostra MD:GA:SiO₂:óleo foram utilizadas na termobalança tendo como parâmetros de análise uma razão de aquecimento de 10°C/min, iniciando em 10°C até 650°C. A atmosfera empregada foi de N₂ com aplicação de ar sintético.

4.5 Microscopia Eletônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura fornece informações sobre as características morfológicas das microcápsulas, tais como a presença de fissuras e poros, e permite uma análise rápida e direta da eficiência do processo de encapsulação. A presença de fissuras e trincas na superfície das microcápsulas pode comprometer a proteção oferecida ao encapsulado. Além disso, é possível verificar a partir das micrografias a homogeneidade do tamanho das cápsulas formadas (ROSENBERG *et al.*, 1995).

A caracterização por MEV foi realizada no Laboratório de Microscopia do Instituto Federal de Alagoas. Uma pequena quantidade do produto microencapsulado foi fixada com uma fita adesiva de carbono de dupla-face e montada nas pontas do microscópio com uma altura de 1,0 cm e um diâmetro de 1,0 cm. Este material foi transferido para um metalizador QUORUM Q150R ES para ser revestido com uma camada de ouro. Uma corrente de 45 mA foi aplicada por 200 s. O material foi analisado no modelo SEM TESCAN VEGA3 com distância de trabalho de 15,97 mm e com aceleração de tensão igual a 5 kV e 30 kV, com diferentes magnificações.

O cálculo do diâmetro médio foi realizado medindo 250 microcápsulas no software PixelPro. Utilizou-se o programa origin® para criar o histograma.

4.5.1 Energia Dispersiva de Elétrons (MEV-EDS)

A técnica de EDS considera o princípio de que a energia de um fóton (E) está relacionada com a frequência (ν) da radiação eletromagnética (ν) pela relação $E = h\nu$, onde “h” é a constante de Planck. Fótons com energias correspondentes a todo espectro de raios-X atingem o detector de raios-X quase que simultaneamente, e o processo de medida é rápido, o que permite analisar os comprimentos de onda de modo simultâneo (DENDAVID, 2007).

Esta análise foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (LaMAR) do Centro de Caracterização Avançada para Indústria de Petróleo (CAIPE) da Universidade Federal Fluminense (UFF) em um equipamento JEOL JSM 7100F. Para esta análise procedeu-se com metodologia análoga com a descrita anteriormente, contudo não houve metalização com ouro e a aceleração de trabalho foi 15 kV.

4.6 Obtenção e criação de *L. serricorne*

Lasioderma serricorne foi obtido de cultura do Laboratório de Pesquisa em Recursos Naturais da Universidade Federal de Alagoas, Brasil. A identificação dos insetos foi confirmada no Departamento de Entomologia e Acarologia da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” da Universidade de São Paulo (ESALQ-USP). Os insetos foram mantidos em grãos de soja triturados ou em mistura de farinha de trigo e farinha de soja, em câmara tipo BOD com temperatura de 27 ± 5 °C, umidade relativa de $60 \pm 10\%$ e fotoperíodo de 12:12 (L:E).

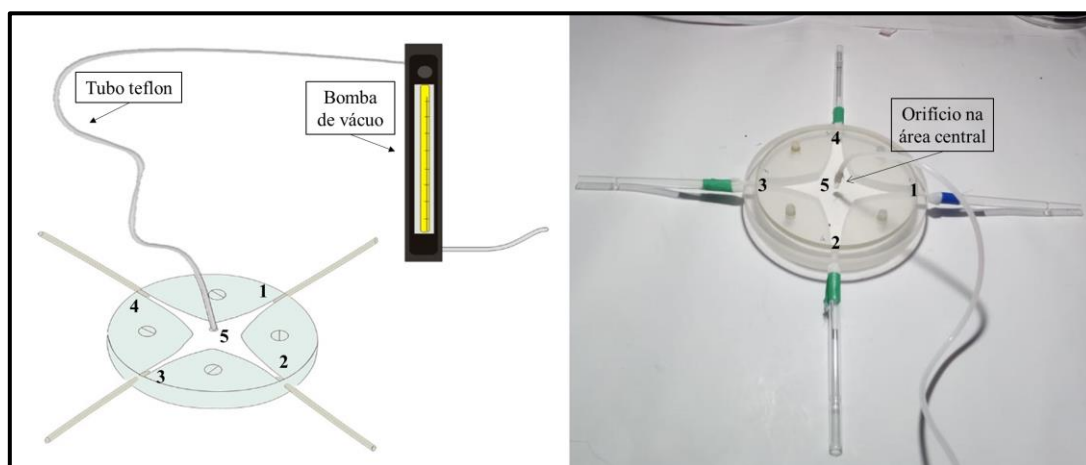
Os insetos foram sexados após os bioensaios pela observação, com uso de estereomicroscópio, de um apodema em forma de “V” na região da genitália das fêmeas (PAPADOPOULOU; BUCHELOS, 2002).

4.7 Bioensaios em olfatômetro de 4 braços

A resposta comportamental de *L. serricorne* ao óleo essencial dos frutos de *S. terebinthifolius* foi avaliada por meio de bioensaios em olfatômetro de quatro braços (PETTERSSON, 1970; VET, *et al*, 1983; UKEH *et al.*, 2009), sob iluminação uniforme difusa e temperatura de $27^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Cada olfatômetro era composto por 3 camadas sobrepostas, formando uma câmara de exposição em formato de uma estrela de quatro pontas, à base da qual foi acrescentada uma camada de papel de filtro (Whatman, n°1) para facilitar o deslocamento do inseto (Figura 13). Cada uma dessas pontas continha uma abertura na qual era conectado um tubo de vidro contendo estímulo ou controle. Para os bioensaios, foram utilizados insetos adultos com até 10 dias de idade.

O estímulo (óleo essencial ou microcápsulas com o óleo) foi introduzido na câmara, em três braços, enquanto o quarto braço serviu como controle (controle: papel de filtro) conforme metodologia descrita no “Chemical Ecology Training Manual” (Rothamsted Research) para testar repelência. O ar foi bombeado para fora do olfatômetro através de abertura central na face superior da câmara a um fluxo de $400\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, correspondendo a $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ para cada braço. Em cada bioensaio foi utilizado um novo inseto, nova fonte de estímulo e novo olfatômetro.

Figura 13: Olfatômetro de 4 braços. (1) braço controle; (2), (3) e (4) braços com tratamento (óleo ou microcápsulas); (5) área central.

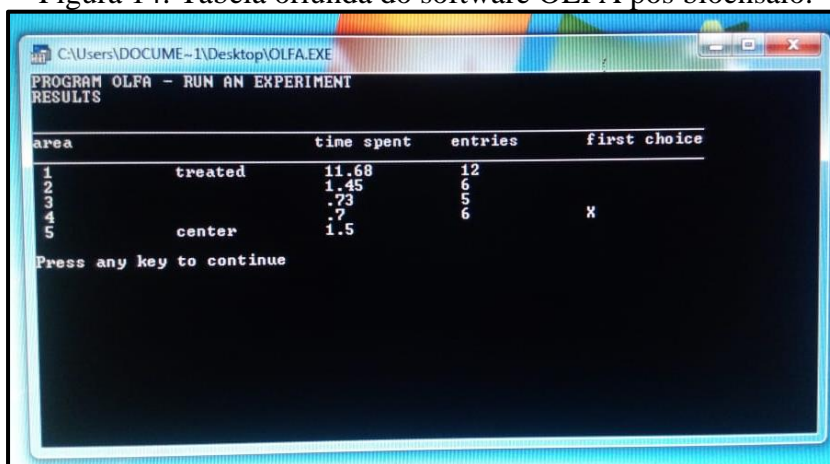


Fonte: Autora, 2019

O adulto de *L. serricorne*, com até 10 dias de idade, foi introduzido no centro do olfatômetro e contou-se 2 minutos para aclimação do inseto ao ambiente. Em seguida, sua posição começava a ser registrada durante 16 minutos, contabilizando-se o tempo gasto e o número de entradas em cada braço, com auxílio do software OLFA (Exeter

Software, USA) (Figura 14). Os insetos que não realizassem pelo menos 3 entradas nos primeiros 2 minutos do bioensaio eram considerados inativos e substituídos. A cada 4 minutos o aparato era girado 90° no sentido horário, para eliminar qualquer efeito posicional. Foram realizadas 20 repetições (20 insetos).

Figura 14: Tabela oriunda do software OLFA pós bioensaio.



area		time spent	entries	first choice
1 S A S S	treated	11.68	12	
		1.45	6	
		.73	5	
	center	.7	6	X
		1.5		

Press any key to continue

Fonte: Autora, 2019.

Foram realizados bioensaios com óleo puro nos volumes 5 µL, 2,5 µL e 1,25 µL, com 1 mg de microencápsulas contendo óleo e com o material de parede encapsulado sem óleo para aferir que o material de parede (MD:GA:SiO²) não exerce influência na resposta do inseto.

4.8 Eletroantografia (EAG) e eletroantografia acoplada à cromatografia gasosa (CG-EAG)

Estudos de EAG foram conduzidos com as antenas de machos e fêmeas, para auxiliar a identificação de quais compostos presentes no óleo essencial de *S. terebinthifolius* poderiam ser ativos. As antenas dos insetos foram usadas como biossensor para a detecção dos compostos eletrofisiologicamente ativos.

A secção das antenas foi efetuada na região do escapo, sendo a extremidade basal colocada em contato com o eletrodo de referência, e a apical, onde se concentram o maior número de sensilas, no eletrodo de trabalho. O contato elétrico foi realizado usando gel condutor (Signa gel®, Parker Laboratories). O eletrodo é conectado a um amplificador e a um conversor AC/DC (IDAC II da Syntech (Holanda)).

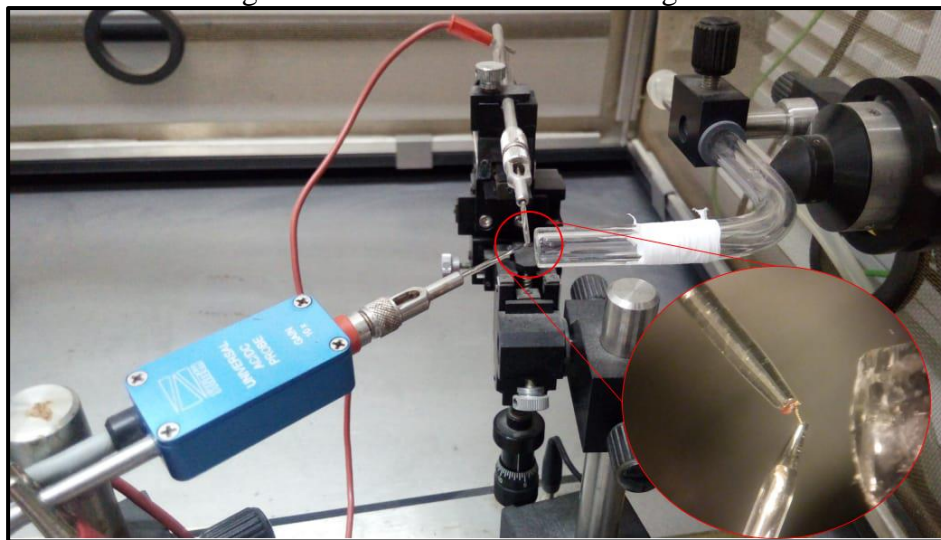
Para avaliar o efeito dos compostos na resposta da antena, “puffs” contendo os compostos foram gerados usando uma solução do óleo essencial a 1000 ppm diluída em n-hexano, sendo este o controle. Uma alíquota de 10µL, da solução testada, foi adicionada

em um pedaço de papel filtro (2,0 x 0,5 cm), esperou-se um minuto para a evaporação do solvente e posteriormente o papel filtro foi inserido em uma pipeta Pasteur.

A pipeta era conectada ao sistema gerador de pulsos (Stimulus Controller, Type CS-55, Syntech), programado para gerar um “puff” a 5 mL/min, durante 0,3s. Uma antena recebeu todos os compostos nas diferentes concentrações e o tratamento controle, dessa forma a mesma solução era testada sequencialmente três vezes e depois passava para a próxima solução. Um novo “puff” só era iniciado após a despolarização da antena.

Na eletroantenografia por CG-EAG as antenas foram posicionadas entre dois eletrodos de prata envoltos por capilar de vidro contendo solução salina de Ringer. A extremidade basal da antena foi aderida ao eletrodo de referência e a apical ao eletrodo de trabalho, ambas em contato com a solução salina possibilitando a condutividade elétrica da amostra (Figura 15). Mas desta vez um fluxo de ar umificado foi mantido continuamente sobre o sistema com a antena, para evitar a rápida desidratação. Na detecção por GC-EAG o eletrodo é posicionado na saída do fluxo do GC-EAG e o “puff” que a antena irá receber virá do fluxo da análise cromatográfica.

Figura 15: Sistema de eletroantenografia.



Fonte: Autora, 2019.

Para a análise foi injetado 2 μ L da solução do óleo na concentração 1000 ppm, esta percorre toda extensão da coluna cromatográfica, ao fim o fluxo que sai da coluna é dividido, uma parte vai para o FID, conseqüentemente traçando o cromatograma, e a outra parte vai para o EAG, para a resposta da antena. Em função de ambas serem simultâneas, é possível saber se o composto registrado pelo FID é ou não eletrofisiologicamente ativo na antena do inseto.

4.9 Análise estatística

Os dados do número de entradas e tempo de permanência dos insetos em cada braço do olfatômetro foram tabulados e submetidos à análise de variância (ANOVA), para ser verificada a normalidade de distribuição dos mesmos pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. Os dados foram analisados com uso do software SAEG®.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7 Extração do óleo essencial de *S. Terebinthfolius*

O óleo essencial da Pimenta-rosa apresenta odor forte, sabor pungente e coloração amarelo-clara. Foi extraído em quadruplicata com rendimento médio de 3,36% (p/p), conforme Tabela 5.

Tabela 5: Rendimentos do óleo essencial dos frutos de *S. terebinthfolius*.

Repetição	Rendimento (% p/p)
1	3,15
2	3,2
3	3,32
4	3,8
Média	3,26
Desvio Padrão	0,29
Coefficiente de Variação	9,11

Fonte: Autora, 2019.

Os valores de rendimento de extração do OE apresentaram baixa flutuação de resultados entre as repetições, o que pode ser visualizado pelo valor do Coeficiente de Variação (CV) de 9,11%. O CV é a medida mais utilizada para expressar a instabilidade relativa de uma característica ou variável. Quanto menor o CV, maior a homogeneidade dos dados, e menor a variação do acaso.

Oliveira *et al* (2014) obtiveram um rendimento de 2,4% na extração do óleo essencial dos frutos de *S. terebinthfolius*, o qual foi inferior ao do presente trabalho. Por outro lado, no trabalho de Oliveira *et al* (2013), foram obtidos rendimentos que variaram de 5,50% a 8,41%.

A quantidade de óleos essenciais produzidos pelas espécies vegetais ao longo de seu desenvolvimento pode ser afetado significativamente por fatores abióticos como intensidade luminosa, nutrição, disponibilidade de água e temperatura (LIMA, 2003).

As coletas dos frutos foram realizadas em um mesmo local, mas não na mesma árvore, logo, a variação observada nos rendimentos obtidos no presente estudo e em relação a outros trabalhos, pode ser justificado por fatores abióticos, época do ano em que foram obtidos, diferenças microambientais, idade da planta e genética.

5.2 Caracterização do óleo essencial por Cromatografia gasosa

As análises por GC-FID e GC-MS estão apresentados na Tabela 6. Foram identificados 14 componentes no óleo essencial dos frutos de *S. terebinthifolius*, correspondente a 96,13 % do óleo total.

Tabela 6. Composição química do óleo essencial dos frutos maduros de *Schinus terebinthifolius* Raddi.

Composto	TR	LRI	*Área do Pico %
4-aliloxi-2-metil-2-pentanol	6.870	899	0,06
Triciclono	7.493	915	0,73
α -tujeno1	7.620	918	0,08
α -pineno1	8.012	927	33,49
Canfeno1	8.503	940	0,66
β -pineno1	9.593	966	49,08
Mirceno1	10.213	982	0,72
3-careno1	11.183	1004	5,85
β -felandreno1	11.564	1011	0,62
Bornileno1	11.929	1018	1,21
α -terpineol1	20.121	1158	0,71
Bornil acetato (álcool monoterpeno)	27.108	1266	0,73
Citronelil acetato (éster de ácido graxo)	31.270	1329	0,10
Germacrene D2	38.998	1466	2,08
Total identificado	-	-	96,13
Redimento	-	-	2,20

TR = Tempo de Retenção nas análises por CG-DIC; LRI = Índice de Retenção Linear, calculado a partir de uma equação linear baseada nos tempos de retenção dos compostos identificados em relação a uma série homóloga de *n*-alcanos C7-C30 (Sigma-Aldrich) injetada nas mesmas condições das amostras.

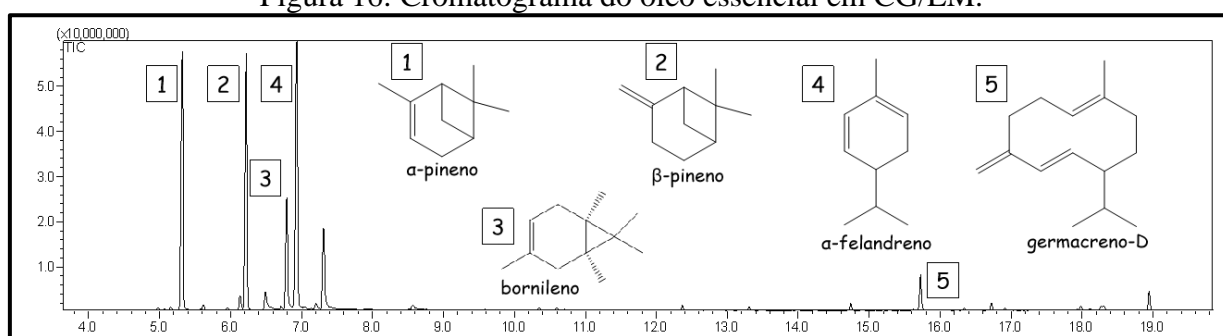
*Dados expressos como média (três repetições).

1 Monoterpenos; 2 Sesquiterpenos.

A alta concentração de monoterpenos no OE dos frutos de *S. terebinthifolius* (92,42%) demonstra um perfil semelhante ao encontrado em estudos anteriores, em que compostos dessa classe representaram mais de 50% dos compostos identificados (AFFONSO et al., 2012; CAVALCANTI et al., 2015; ENNIGROU et al., 2017; PÉRINO-ISSARTIER et al., 2010).

A Figura 16 mostra o perfil cromatográfico do OE dos frutos, destacando os picos dos compostos principais do óleo essencial: α -pineno (**1**; 33,49 %), β -pineno (**2**; 49,8%), 3-careno (**3**; 5,85%), bornileno (**4**; 1,21%) e germacreno-D (**5**; 2,08%).

Figura 16: Cromatograma do óleo essencial em CG/EM.



Fonte: Autora, 2019.

A Tabela 7 mostra os compostos principais encontrados em estudos realizados com o OE dos frutos de *S. terebinthifolius* coletados em diversas partes do mundo e demonstra as variações do OE dessa espécie em função da localização geográfica das plantas matrizes.

Richter *et al.* (2010) relataram diferentes concentrações relativas e proporções enantioméricas dos monoterpenoides majoritários do OE dos frutos de *S. terebinthifolius* provenientes de diferentes localidades da Alemanha e França: α -pineno (28.6-88.9%) e β -pineno (2.3-15.7%), α -felandreno (traço-36.5%) e β -felandreno (0.6-14.7%) e limoneno (2.5-13.6%). Além da localização geográfica, outros fatores podem influenciar a composição do OE de *S. terebinthifolius*, como épocas de colheita e estágio de maturação dos frutos (ENNIGROU *et al.*, 2017).

Tabela 7. Compostos principais descritos no OE dos frutos de *Schinus terebinthifolius* Raddi. Coletados em diferentes partes do mundo.

Compostos principais	Estados Unidos	Tunísia	Brasil	Egito	Madagascar
limoneno	16% ^A	8,63% ^I	5,52% ^C ; 17,44% ^G ; 20,81% ^D		16,9% ^B
α -felandreno	22,3% ^A	34,38% ^F ; 46,85% ^I	14,94% ^D ; 12,6% ^G		15,5% ^B
α -pineno	26,5% ^A	26,3% ^I ; 6,49% ^F	22,56% ^C ; 12,59% ^G ; 44,9% ^E	15,01% ^H	12% ^B
β -pineno			10,52% ^C ; 10,11% ^D ; 15,1% ^E		
β -felandreno		10,61% ^F			
3-careno			5,82% ^J ; 30,37% ^G ;		
β -mirceno			9,30% ^D		
sabineno			15,78% ^C		6,7% ^B
p-cimeno					6% ^B
germacreno-D		7,34% ^F	4,39% ^J ; 17,6% ^E	14,31% ^H	13% ^B

^A Pieribattesti et al. (1981); ^B Périno-Issartier et al. (2010); ^C Carvalho et al. (2013); ^D Affonso et al. (2012); ^E Cavalcanti et al. (2015); ^F Bendaoud et al. (2010); ^G Cole et al. (2014); ^H Ibrahim et al. (2004); ^I Ennigrou et al. (2017); ^J Barbosa et al. (2007)

5.3 Olfatometria com o óleo essencial de *S. terebinthifolius*

O uso de óleos essenciais ou de seus constituintes com baixa toxicidade em mamíferos pode efetivamente prevenir a incidência de insetos-praga, especialmente no armazenamento. Investigações em vários países confirmam que alguns óleos essenciais de plantas não apenas repelem insetos, mas também possuem toxicidade de contato e fumigante contra pragas de produtos armazenados, bem como exibem inibição da alimentação, ou efeitos prejudiciais sobre o sistema reprodutivo de insetos (ZHANG *et al.*, 2014).

Silva (2017), observou que o óleo essencial de *S. terebinthfolius* causa 59odias9 xpr em *L. serricorne* no volume 10 µL de óleo. A fim de verificar o menor volume de óleo necessário para gerar a repelência, foram testados volumes inferiores iniciando-se com metade do volume com atividade reconhecida.

Foram realizados bioensaios em olfatômetros de 4 braços com diferentes volumes do óleo, a fim de verificar a atividade que o mesmo possui frente ao inseto. Para testar a repelência do óleo, conforme descrito por Vet *et al* (1983) deve-se usar um braço controle e os demais tratamento. Para testar a atividade, o inverso deve ser considerado.

A Tabela 8 refere-se aos bioensaios realizados com o volume de 5 µL do óleo puro nos braços indicados pelos números 2, 3 e 4, totalizando 75% de chances de o inseto optar pelos braços tratados, e o braço 1 com o controle correspondendo a apenas 25% de chances para o inseto o escolher.

Tabela 8 – Bioensaios realizados com o volume de 5 µL de óleo puro.

Braço	Número de Entradas	Tempo (minutos)
1	12 ± 6 ^a	8,44 ± 2,15 ^a
2	6 ± 3 ^b	1,26 ± 0,69 ^b
3	6 ± 3 ^b	1,44 ± 0,80 ^b
4	5 ± 3 ^b	1,36 ± 0,94 ^b

Fonte: Autora, 2019.

As análises foram realizadas pelo teste de Tukey para múltiplas comparações ($\alpha \leq 0,05$) e foi possível observar que houve diferença significativa no número de entradas nos braços tratamento em relação ao braço controle, bem como no tempo de permanência nos braços referidos. Como esperado, os braços tratamento não diferem-se entre si nas duas variações estudadas (números de entrada e tempo de permanência a 5% de probabilidade do teste de Tukey), mas diferem significativamente em relação ao controle.

Portanto, os resultados apresentados indicam que o óleo essencial gera repelência em *L. serricorne* com volume de 5 µL de óleo. A partir do resultado obtido, testou-se o volume de 2,5 µL de óleo com mesma metodologia para averiguar se haveria repelência ao reduzir o volume à metade.

A tabela 9 apresenta os resultados obtidos para os bioensaios com 2,5 µL de óleo. Observou-se resultados similares ao obtido para os bioensaios com 5 µL de óleo. Houve uma redução no número de entradas, mas não foi observado diferença significativa no tempo de permanência no braço controle (indicado pelo número 1). Logo, pode-se inferir

que o volume de 2,5 μL de óleo causou repelência significativa estatisticamente para as 60odias60 xpr estudadas, considerando apenas tratamentos e controle.

Tabela 9 – Bioensaios realizados com o volume de 2,5 μL de óleo puro

Braço	Nº Entradas	Tempo (minutos)
1	10 ± 3^a	$8,70 \pm 2,46^a$
2	7 ± 4^b	$1,53 \pm 0,71^b$
3	6 ± 4^b	$1,48 \pm 1,04^b$
4	6 ± 3^b	$1,73 \pm 0,98^b$

Fonte: Autora, 2019.

Devido ao resultado obtido com o volume 2,5 μL , foi realizado um terceiro bioensaio com metade do volume anterior (1,25 μL) cujos resultados estão expressos na tabela 10.

Tabela 10: Bioensaios realizados com o volume de 1,25 μL de óleo puro

Braço	Nº Entradas	Tempo (minutos)
1	10 ± 3^a	$5,235 \pm 2,55^a$
2	8 ± 4^a	$2,811 \pm 1,22^b$
3	8 ± 4^a	$2,707 \pm 1,43^b$
4	7 ± 4^a	$2,278 \pm 1,22^b$

Fonte: Autora, 2019.

Nota-se que, apesar de não haver significante diferença estatística em relação ao número de entradas e o tempo de permanência entre o braço controle e os braços tratamentos, o tempo médio de permanência (em minutos) foi menor ($5,235 \pm 2,55$) comparado ao volume de 2,5 μL ($8,70 \pm 2,46$), e ao volume 5,0 μL ($8,44 \pm 2,15$). Deste modo, pode-se aferir que apesar de indicar repelência no volume 1,25 μL considerando o tempo de permanência no braço controle, este volume é menos eficiente comparado aos anteriormente testados.

A fim de verificar se os frutos da aroeira isoladamente exerceriam atividade sobre o inseto, foi realizado um bioensaio piloto com 100 mg de pimenta-rosa. Os frutos estavam nas mesmas condições de maturidade em que fora extraído o óleo. A tabela 11 mostra os resultados que foram obtidos de acordo o procedimento já descrito tendo-se como controle o ar.

Tabela 11: Bioensaios realizados com 100 mg de pimenta-rosa.

Braço	Número de Entradas	Tempo (minutos)
1	$7,8 \pm 1,14^a$	$3,84 \pm 0,83^a$
2	$8,5 \pm 1,36^a$	$3,70 \pm 0,83^a$
3	$8,0 \pm 1,32^a$	$3,42 \pm 0,62^a$
4	$9,3 \pm 1,53^a$	$3,08 \pm 0,68^a$

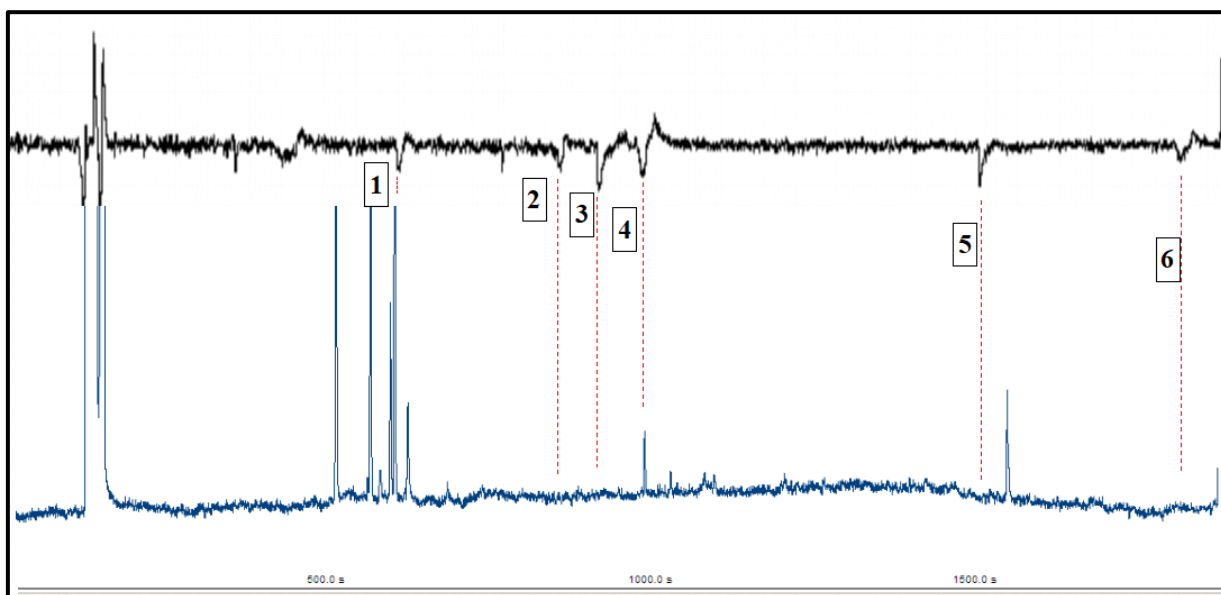
Fonte: Autora, 2019.

Nota-se que não houve diferença estatística quanto ao número de entradas e o tempo de permanência em cada braço, para esta quantidade de frutos maduros. Ou seja, com os frutos *in natura* não é observado a atividade repelente. É possível que aumentando-se a quantidade de frutos, possa-se observar atividade repelente, contudo para tal, novos testes devem ser realizados.

5.4 Teste Eletroantegráfico

Através das análises por GC-EAG foi possível observar que as antenas de *L. serricorne* possuem receptores para pelo menos 6 compostos do óleo, os quais são possíveis candidatos a serem os responsáveis pela repelência causada pelo óleo. A figura 17 apresenta as respostas eletrofisiológicas em relação ao composto correspondente. Os compostos assinalados em 1 e 4 provavelmente são α -phellandreno e germacreno-D, respectivamente. Vale ressaltar que o Germacreno-D é citado na literatura como repelente para diversas espécies como o pulgão *Sitobion avenae* (BIRKETT *et al*, 2010), os mosquitos *Aedes aegypti* e *Anopheles gambiae* (KIRAN; PUSHPALATA, 2013) e o inseto-praga do arroz *Sitotroga cerealella* (ADJALIAN *et al*, 2015).

Figura 17: Respostas eletrofisiológicas de antes de *L. serricorne* submetidas a CG-EAG com detector de ionização em chama (traço inferior) e detector eletroantegráfico (traço superior).



Fonte: Autora, 2019.

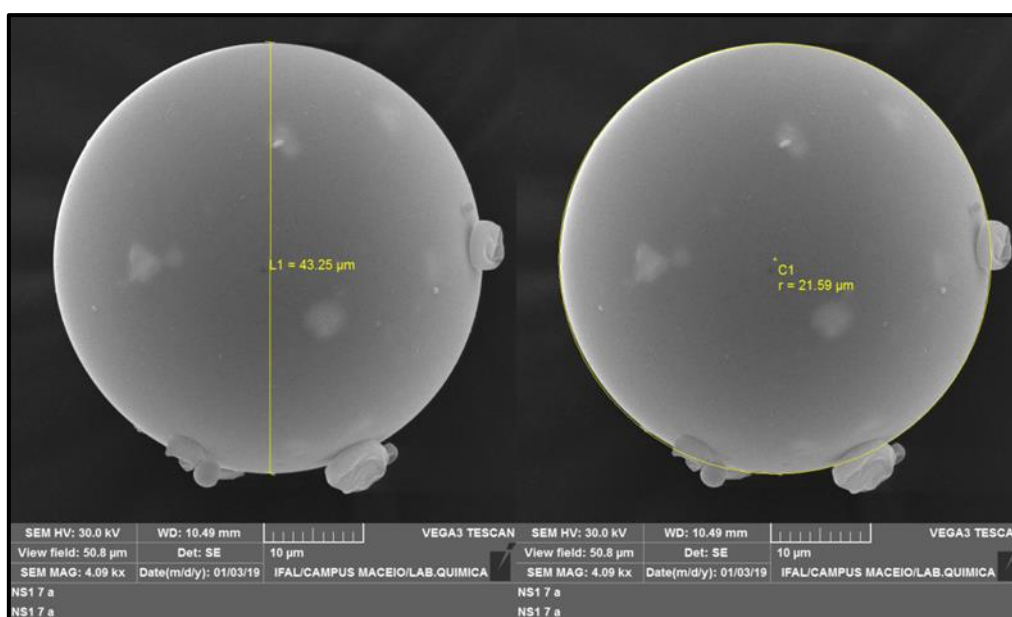
Verifica-se que onde está assinalado 2, 3, 5 e 6 não foram encontrados picos correspondentes aos compostos aos quais as antenas responderam eletrofisiologicamente. Provavelmente são compostos minoritários aos quais o detector por ionização em chamas no método utilizado não teve a sensibilidade necessária para detectá-los, enquanto a antena do inseto possui receptores específicos e sensíveis aos mesmos.

Zang *et al* (2014) mostraram que o óleo essencial de *Artemisia argyi* possui repelência frente ao *L. serricorne*, e os compostos responsáveis por essa repelência foram eucaliptol, camphor e β -pineno. Paralelamente, em 2014, You *et al* mostraram que o óleo essencial de *Perilla frutescens* apresenta atividade repelente e inseticida ao *L. serricorne*, e os compostos responsáveis por essas atividades foram R-(+)-carvone, perilla aldehyde, 2-furyl methyl ketone, e β -cariofileno.

5.4 Microscopia das micropartículas

A técnica de MEV foi utilizada no intuito de avaliar a morfologia externa das micropartículas. As microcápsulas formadas com agente encapsulante maltodextrina e goma arábica, com dispersante aerosil, apresentou forma circular perfeita, aparente rigidez e não foi verificada a presença de poros (Figura 18). A aparente ausência de fissuras de parede ou de porosidade sobre a superfície de partículas indica uma cobertura completa do núcleo pelos materiais de parede.

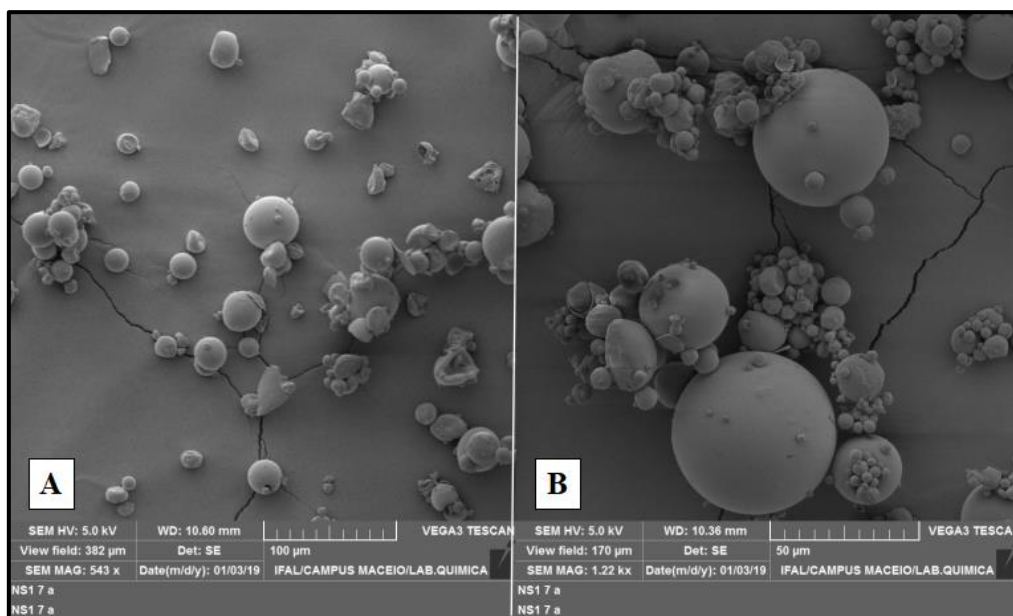
Figura 18: Micrografia de microcápsula isolada.



Fonte: Autora, 2019.

Não houve uma encapsulação completa de todo o material de parede (Figura 19), o que é esperado haja vista que utiliza-se uma proporção maior de agente encapsulante em relação ao material ativo a fim de que todo o material ativo seja microencapsulado.

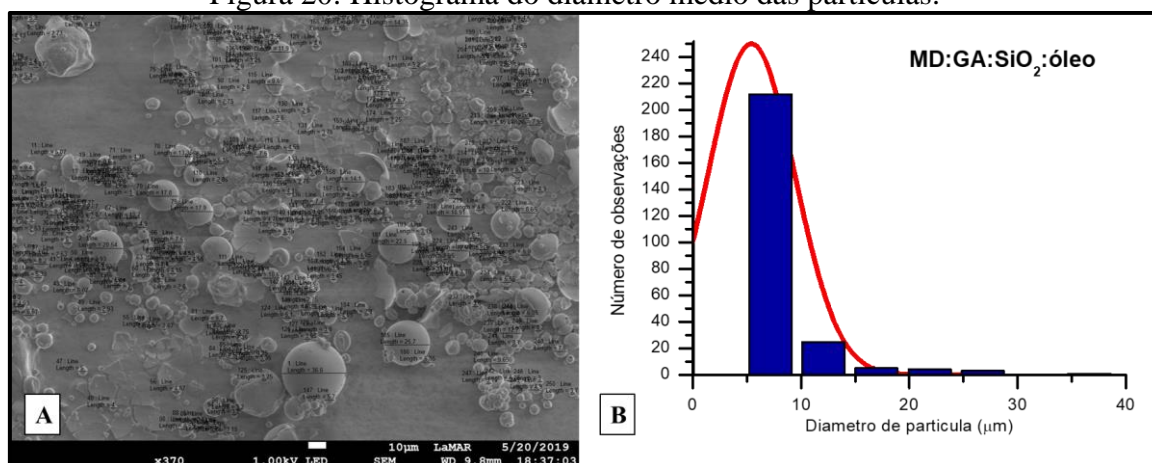
Figura 19: Micrografia geral do pó.



Fonte: Autora, 2019.

Observa-se também que não apresentou homogeneidade no diâmetro dentre as microcápsulas formadas (Figura 20 (A)), com diâmetro médio de $5,34 \pm 4,01 \mu\text{m}$. No histograma da figura 20 (B) é possível observar que 84% das micropartículas possuem diâmetro entre 5 e 10 μm .

Figura 20: Histograma do diâmetro médio das partículas.

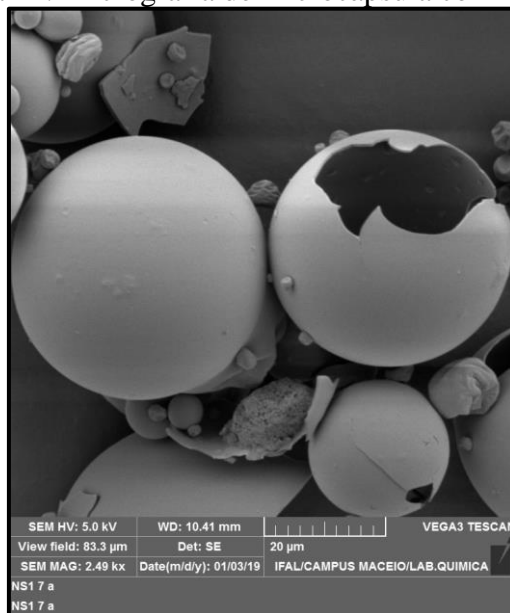


Fonte: Autora, 2019.

Foi observado que algumas microcápsulas apresentaram fissuras e rupturas (Figura 21). Estas provavelmente são oriundas de manuseio pós-encapsulado, haja vista

que choques mecânicos podem romper a estrutura. Também é possível que durante o processo de atomização e secagem, algumas partículas tenham chocado com esferas 64odia64t do material de parede, o que ocasionou sua ruptura ainda dentro da câmara de secagem.

Figura 21: Micrografia de microcápsula com ruptura.



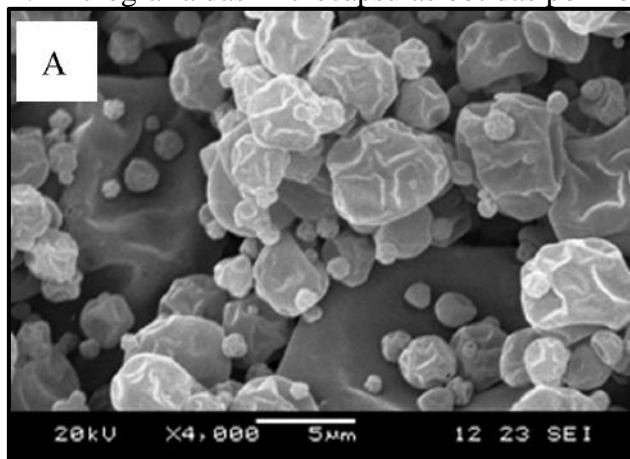
Fonte: Autora, 2019

López *et al* (2014) encapsularam o óleo essencial de *Schinus molle* em maldextrina e goma arábica por spray drying, contudo obtiveram microcápsulas com superfícies côncavas e enrugadas (Figura 22). Apesar de serem utilizados os mesmos materiais de parede e o mesmo processo de obtenção das microcápsulas, observa-se uma grande diferença morfológica entre as microcápsulas obtidas no presente trabalho, e as obtidas por López *et al*. Provavelmente estas diferenças estejam relacionadas aos parâmetros utilizados haja vista que a temperatura no presente trabalho foi 20°C inferior ao trabalho supracitado, bem como o fluxo da bomba no qual foi utilizado um fluxo 5 vezes menor.

Segundo Ré (1998), tais imperfeições são formadas quando há um processo lento de formação de filme durante a secagem das gotículas atomizadas, associando a presença de depressões superficiais ao colapso sofrido pelas gotículas durante a fase de secagem.

Outro fator importante a ser considerado na estrutura das microcápsulas é sua estabilidade frente a corrente de elétrons que foi aplicada durante a microscopia eletrônica de varredura. Foi aplicado no presente estudo um potencial de 30 kV e as micropartículas mantiveram suas formas, enquanto em outros trabalhos (MACIEL *et al*, 2019; LÓPES *et al*, 2014; CARNEIRO *et al*, 2013) utiliza-se potenciais inferiores, em geral, até 20 kV para prevenir rupturas das microcápsulas.

Figura 22: Micrografia das microcápsulas obtidas por Lópes *et al.*



Fonte: Lópes *et al.*, 2014.

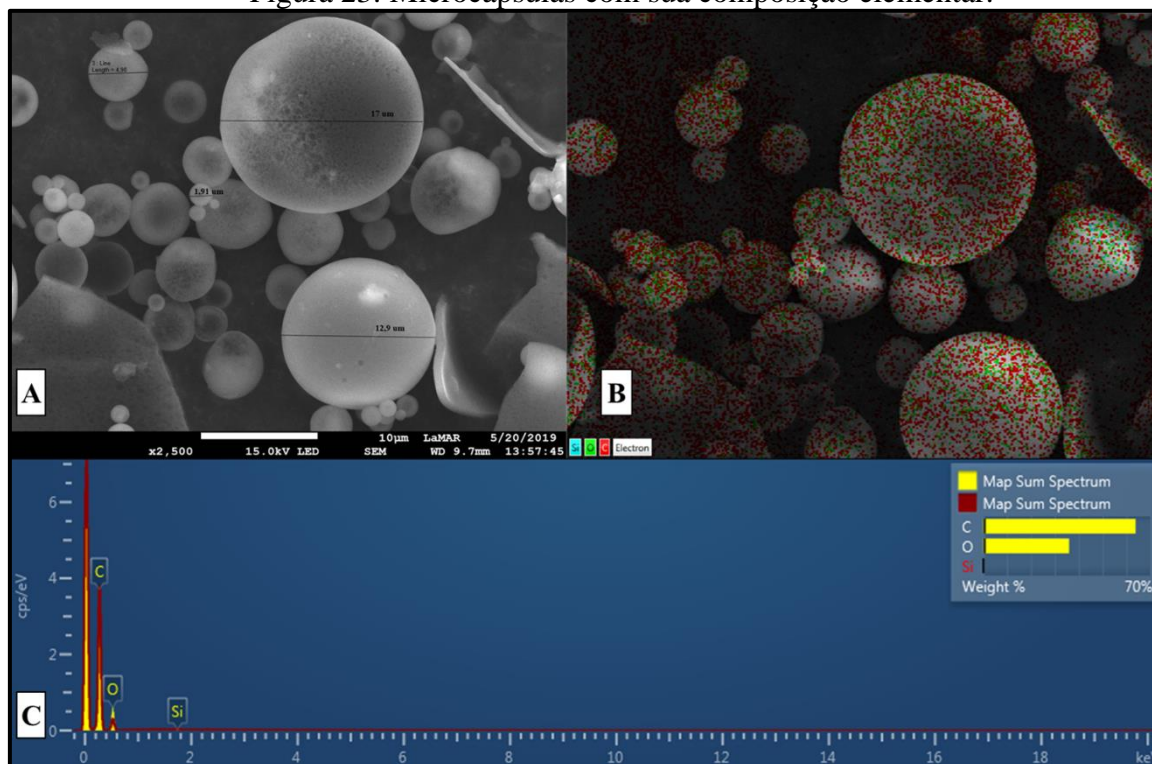
A variedade de tamanho observada é característica das micropartículas produzidas por secagem por atomização, apesar de ser preferível que houvesse homogeneidade.

A fim de averiguar que as microcápsulas eram formadas majoritariamente por carbono haja vista que os materiais de parede utilizados foram maltodextrina e goma arábica, e para confirmar que o aerosil® (SiO_2) está presente na formulação apenas como agente dispersante, ou seja, mostrar que as 65odia65 xpr65me não eram formada por silício, e sim, por pelos carboidratos citados.

Na figura 23 (A) nota-se a presença de poros que não é possível observar quando se faz metalização com ouro, pois uma vez que o ouro recobre toda a superfície este irá refletir o feixe de elétrons secundários sem que estes penetrem profundamente nas partículas. Por outro lado, quando não há a metalização o feixe de elétrons incide diretamente sobre a superfície, deste modo torna-se possível ver a presença de poros que a metalização não permitiu. Neste caso, a distância de trabalho deve ser menor para que as micropartículas não estourem devido a excessiva carga de elétrons sendo incidida diretamente sobre elas.

A figura 23 foi obtida por EDS e as cores mostram a composição elementar das microcápsulas: carbono (vermelho), oxigênio (verde) e silício (azul). No espectro da figura 19 NA é possível comprovar que as microcápsulas são formadas majoritariamente de carbono, seguido de oxigênio e em menor proporção, silício, o que está de acordo com a composição do material de parede utilizado para preparo das micropartículas.

Figura 23: Microcápsulas com sua composição elementar.



Fonte: Autora, 2019.

7.5 Análise térmica por Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

Buscando a caracterização das micropartículas foram realizadas as análises térmicas.

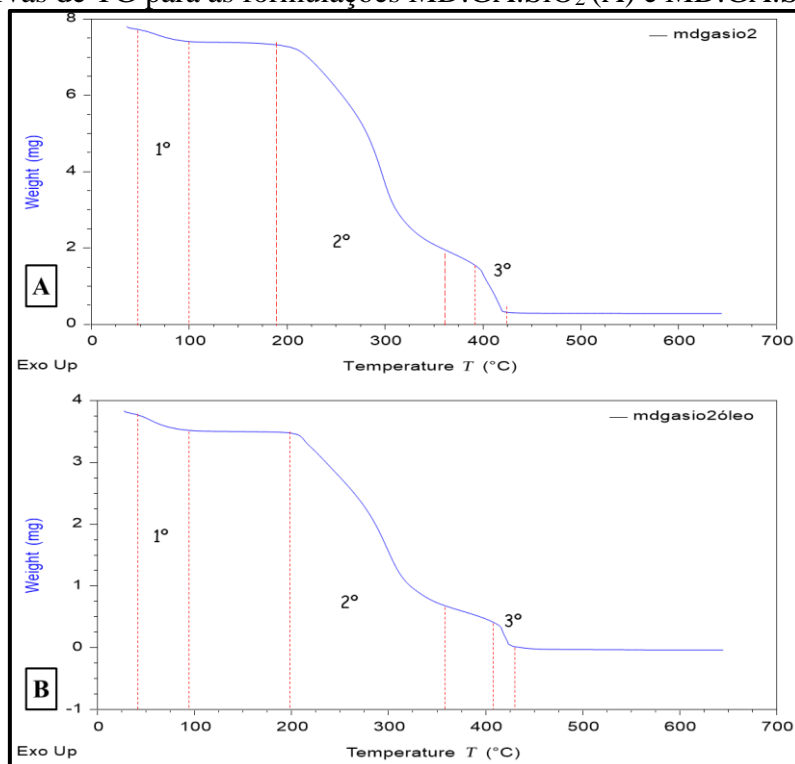
Na figura 24 observa-se a perda de massa das amostras em miligramas (mg) em função da temperatura das formulações MD:GA:SiO₂ (Figura 24 (A)) e MD:GA:SiO₂:óleo (Figura 24 (B)).

A formulação MD:GA:SiO₂ apresentou 3 significativas perdas de massa tendo sua primeira perda iniciando na temperatura 49°C e se estendendo até a temperatura 100°C, com uma perda de massa de 4,9% que provavelmente é devido à perda de etanol e água residuais da formulação. A segunda perda de massa inicia-se na temperatura aproximada de 190°C e estende até a temperatura aproximada de 360°C com uma perda de massa de 68,18%. Há uma terceira e última perda de massa que inicia-se a uma temperatura aproximada de 380 °C até 425 °C configurando uma perda de massa de 17,99%.

A formulação MD:GA:SiO₂:óleo também apresenta três significativas perdas de massa e temperaturas próximas à formulação contendo apenas material de parede. A primeira perda inicia em aproximadamente 30°C e se entende até aproximadamente 80°C, com uma perda de 6,86%. A segunda perda de massa inicia em aproximadamente 200 °C

e se estende até aproximadamente 370°C, com uma perda de 74,3%. Por fim, a terceira perda de massa inicia em aproximadamente 410°C e se estende até aproximadamente 430°C, com uma perda de 9,78%.

Figura 24: Curvas de TG para as formulações MD:GA:SiO₂ (A) e MD:GA:SiO₂:óleo(B)



Fonte: Autora, 2019.

Nota-se que as curvas termogravimétricas para ambas formulações são semelhantes. A degradação praticamente total das amostras ocorreu em temperatura superior a 400 °C o que indica que há uma alta estabilidade do material à temperatura. A presença do óleo na formulação não alterou significativamente a estabilidade das micropartículas como pode-se perceber a partir do perfil das curvas apresentadas.

8 Olfatometria com microcápsulas

Dadas às chances que os insetos tiveram de ir para os braços contendo os odores das microcápsulas contendo o óleo essencial de *S. terebinthfolius* (75%) comparada com o braço controle (25%), é possível comprovar a atividade de repelência do óleo ao haver predominância da escolha de macho e fêmeas pelo braço controle.

A tabela 12 mostra que a residência dos insetos machos e fêmeas jovens foi no braço controle (indicado pelo número 1), comprovando 67odias67 xpr67mente que houve repelência dos mesmos. O tempo de permanência nos braços tratamentos

(indicados pelos números 2, 3 e 4) não teve variação estatística a 5% de probabilidade pelo teste Tukey, bem como os números de entradas em cada braço.

Tabela 12: Bioensaios realizados com microcápsulas contendo o óleo.

Braço	Número de Entradas	Tempo (minutos)
1	11 ± 5 ^a	4,61 ± 1,72 ^a
2	9 ± 5 ^a	2,02 ± 0,57 ^b
3	9 ± 4 ^a	2,45 ± 0,73 ^b
4	9 ± 6 ^a	2,38 ± 1,17 ^b

Fonte: Autora, 2019.

Deste modo, pode-se inferir que o processo de encapsulção foi eficiente, haja vista que as microcápsulas formadas com o óleo essencial no núcleo foram capazes gerar repelência, tal qual o óleo puro.

A fim de certificar que o material de parede não exerce influência quanto a preferência do inseto por algum dos braços, foi realizado o bioensaio sob as mesmas condições com microcápsulas sem o óleo (formulação MD:GA:SiO₂). A tabela 13 mostra os resultados obtidos.

Tabela 13: Bioensaios realizados com material de parede sem óleo.

Braço	Número de Entradas	Tempo (minutos)
1	9,0 ± 1,17 ^a	3,13 ± 0,34 ^a
2	8,4 ± 1,19 ^a	2,96 ± 0,39 ^a
3	7,2 ± 1,10 ^a	3,79 ± 0,66 ^a
4	7,7 ± 0,94 ^a	3,31 ± 0,44 ^a

Fonte: Autora, 2019.

Nota-se que tanto para o número de entradas, quanto para o tempo de permanência em cada braço, não houve diferença estatística para nenhum dos braços. Deste modo, pode-se inferir que o material de parede usado na formulação das microcápsulas não exerce influência na resposta do inseto.

9 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A análise química do óleo essencial dos frutos maduros de *S. terebinthifolius* por cromatografia gasosa com detector por ionização de chama e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas permitiu a identificação e 14 compostos, equivalentes a 96,13% do óleo.

Os compostos majoritários do óleo foram β -pineno (49,8%), α -pineno (33,49%), 3-careno (5,85%), germancreno-D (2,08%) e bornileno (1,21%).

Nos bioensaios em olfatômetro, os insetos adultos de *L. serricorne* permaneceram significativamente mais tempo no braço controle do olfatômetro, que nos braços tratados com o óleo essencial dos frutos de *S. terebinthifolius* nas doses de 5 μ L e 2,5 μ L. Com o volume 1,25 μ L não foi observada tal atividade.

O processo de spray drying para preparo das microcápsulas mostrou-se eficiente, e os bioensaios realizados com as mesmas apresentaram diferença estatística na escolha dos insetos adultos pelo braço controle, em relação aos braços tratados.

Os bioensaios realizados com os frutos da aroeira e as microcápsulas sem o óleo não demonstraram repelência.

A morfologia das microcápsulas demonstra que não possuem uniformidade nos tamanhos, porém são eficientemente formadas apresentando formato esférico, com superfícies lisas e boa estabilidade térmica conforme comprovado pela análise térmica.

O óleo e as microcápsulas contendo o óleo possuem atividade repelente contra adultos de *L. serricorne*, revelando potencial para uso na proteção de produtos armazenados.

Estudos posteriores são necessários para confirmação dos compostos ativos em EAG com utilização de padrões, para otimizar a formulação de microencapsulação, realizar testes de liberação controlada em distintas condições e testá-la para utilização no MIP como Push-Pull. A metodologia aplicada neste trabalho pode ainda ser adaptada para preparo de micropartículas com outros fins.

10 REFERÊNCIAS

ABDEEN, D. H. *et al.* Corrosion evaluation of 316L stainless steel in CNT-water nanofluid: Effect of CNTs loading. **Materials**, v. 12, n. 10, 2019.

ABOU-TALEB, H. K. *et al.* Insecticidal properties of essential oils against *Tribolium castaneum* (Herbst) and their inhibitory effects on acetylcholinesterase and adenosine triphosphatases. **Natural Product Research**, v. 30, n. 6, p. 710–714, 2016.

ACS. Maltodextrin. **American Chemical Society**. Disponível em: <https://www.acs.org/content/acs/en/molecule-of-the-week/archive/m/maltodextrin.html>. Acessado em: 10/01/2019.

ADJALIAN, E. *et al.* Chemical Composition and Insecticidal and Repellent Effect of Essential Oils of Two *Premna* Species against *Sitotroga cerealella*. **Journal of Insects**, v. 2015, p. 1–6, 2015.

AFFONSO, C. R. G.; *et al.* Effects of the essential oil from fruits of *Schinus terebinthifolius* Raddi (Anacardiaceae) on reproductive functions in male rats. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 1, p. 180–185, 2012.

AGHBASHLO, Mortaza *et al.* The correlation of wall material composition with flow characteristics and encapsulation behavior of fish oil emulsion. **Food Research International**, v. 49, n. 1, p. 379-388, 2012. <http://dx.doi.Org/10.1016/j.foodres.2012.07.031>.

ALMEIDA, M. V.; ALARCON, R. T.; BANNACH, G. Synthesis and ⁷⁰odia⁷⁰ studies of new soybean and grape seed oil-based polymers: Clean and ⁷⁰odia⁷⁰ter pathway using green Chemistry principles. **Brazilian Journal of Thermal Analysis**, v.5, 2016.

ALVES, J. N. **Utilização da radiação gama do Cobalto-60 como tratamento quarentenário de plantas medicinais, aromáticas e condimentares desidratadas infestadas por lasioderma serricorne (70odia70ter, 1792)(70odia70 xpr, anobiidae) e 70 odia interpunctella (hubner, 1813)(lepidoptera, pyralidae)**. 2007. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

AMOAHA, Barbara A.; MAHROOF, Rizana M. Susceptibility of the life stages of cigarette beetle, *Lasioderma serricorne* (F.)(Coleoptera: Anobiidae) to ozone. **Journal of Stored Products Research**, v. 78, p. 11-17, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jspr.2018.05.009>

ANSARIFAR, Elham *et al.* Novel multilayer microcapsules based on soy protein isolate fibrils and high methoxyl pectin: Production, characterization and release modeling.

International journal of biological macromolecules, v. 97, p. 761-769, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.01.056>. Pmid:28104373.

AOAC, 2006. Official Methods of Analysis (18th ed.). **Association of Official Analytical Chemists**, Gaithersburg, Maryland.

ASBAHANI, E., A. *et al.* Essential oils: From extraction to encapsulation. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 483, n. 1–2, p. 220–243, 2015.

ASHWORTH, Jeremy R. The biology of *Lasioderma serricorne*. **Journal of Stored Products Research**, v. 29, n. 4, p. 291-303, 1993. [https://doi.org/10.1016/0022-474X\(93\)90044-5](https://doi.org/10.1016/0022-474X(93)90044-5)

BENELLI, G., PAVELA, R.. Repellence of essential oils and selected compounds against ticks –a systematic review. **Acta Tropical**. 179, 47–54, 2018.

BENELLI, G.. Managing mosquitoes and ticks in a rapidly changing world – facts and trends. **Saudi Journal Biology Scienc.** 2018. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2018.06.007>.

BERNARDES, W. A. *et al.* Bioactivity of select plant-derived essential oils against *Zabrotes subfasciatus* (Coleoptera: Bruchidae). **Journal os Stored Products Research**. Vol 77, 2018.

BIRKETT, M. A.; BRUCE, T. J. A.; PICKETT, J. A. Repellent activity of *Nepeta grandiflora* and *Nepeta clarkei* (Lamiaceae) against the cereal aphid, *Sitobion avenae* (Homoptera: Aphididae). **Phytochemistry Letters**, v. 3, n. 3, p. 139–142, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.phytol.2010.05.001>>.

BLANC, M.; KAELIN, P.; GADANI, F. *Bacillus thuringiensis* (Bt) for the control of insect pests in stored tobacco: a review. **Beiträge zur Tabakforschung International / Contributions to Tobacco Research**, v. 20, p. 15-22, 2002.

BOGER, B. R., GEORGET, S. R., KUROZAWA, L. E. Microencapsulation of grape seed oil by spray drying. **Food Science and Technology**. Vol 38, 2018.

BOSQUET, Y. *et al.* Beetles associated with stored products in Canada: an identification guide. **Publication-Agriculture Canada (English ed.)**, n. 1837, 1990.

BURKHOLDER, W. E.; COFFELT, J. A. Reproductive Biology of the Cigarette Beetle, *Lasioderma serricorne*. 1. Quantitative Laboratory Bioassay of the Female Sex Pheromone from Females of Different Ages. **Annals of the Entomological Society of America**, Volume 65, Issue 2, 15, Pages 447 -450, 1972. Disponível em: <https://doi.org/10.1093/aesa/65.2.447>

CANEVARI, Glauco da Cruz et al. Potential of *Tyrophagus putrescentiae* (Schrank)(Astigmata: Acaridae) for the biological control of *Lasioderma serricorne* (F.)(Coleoptera: Anobiidae). **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 55, n. 2, p. 299-303, 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-89132012000200017>.

CARMO, E. L., FERNANDES, R. V. B., BORGES, S. V. Microencapsulação por Spray Drying, novos biopolímeros e aplicações na tecnologia de alimentos. **Journal of Chemical Engineering and Chemistry**, vol 1, n 2, 2015.

CARNEIRO, H.C.F. et al. Encapsulation efficiency and oxidative stability of flaxseed oil microencapsulated by spray drying using different combinations of wall materials. **Journal of Food Engineering**, v. 115, n. 4, p. 443-451, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.03.033>

CAVALCANTI, A.; ALVES, M. S.; SILVA, L. C. P.; et al. Volatiles composition and extraction kinetics from *Schinus terebinthifolius* and *Schinus molle* leaves and fruit. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 25, n. 4, p. 356–362, 2015.

CBI, 2009b. Natural Ingredients for Cosmetics: The EU Market for Essential Oils for Cosmetics. CBI.

CHAUDHRY, M. Q. et al. Effect of low temperatures on the rate of respiration and uptake of phosphine in different life stages of the cigarette beetle *Lasioderma serricorne* (F.). **Journal of Stored Products Research**, v. 40, n. 2, p. 125-134, 2004. [https://doi.org/10.1016/S0022-474X\(02\)00093-0](https://doi.org/10.1016/S0022-474X(02)00093-0)

CHUMAN, Tatsuji et al. 4.6-dimethyl-7-hydroxy-nonan-3-one, a sex pheromone of the cigarette beetle (*Lasioderma serricorne* F.). **Tetrahedron letters**, v. 20, n. 25, p. 2361-2364, 1979. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)93974-7](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)93974-7)

CHUMAN, Tatsuji et al. *Lasioderma* chemistry sex pheromone of cigarette beetle (*Lasioderma serricorne* F.). **Journal of chemical ecology**, v. 11, n. 4, p. 417-434, 1985. <https://doi.org/10.1007/BF00989553>

COSTA LIMA, A. **Insetos do Brasil. Coleópteros**. Rio de Janeiro, Escola Nacional de Agronomia, Série didática 9, 1952. 372p.

DANNENBERG, G. S. et al. Essential oil from pink pepper (*Schinus terebinthifolius* Raddi): Chemical composition, antibacterial activity and mechanism of action. **Food Control**, v. 95, p. 115-120, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2018.07.034>

DANNENBERG, Guilherme Silva et al. Antimicrobial and antioxidant activity of essential oil from pink pepper tree (*Schinus terebinthifolius* Raddi) in vitro and in cheese experimentally contaminated with *Listeria monocytogenes*. **Innovative Food Science &**

Emerging Technologies, v. 36, p. 120-127, 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.ifset.2016.06.009>

DANNENBERG, Guilherme Silva, et al. Essential oil from pink pepper as an antimicrobial component in cellulose acetate film: Potential for application as active packaging for sliced cheese. **LWT-Food Science and Technology**, v. 81, p. 314-318, 2017.<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.04.002>

DEDAVID, B. A. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DESAI, K. G. H; PARK, H. J. Recent Developments in Microencapsulation of Food Ingredients. **Drying Technology**, v. 23, n. 7, p. 1361-1394, 2005.

EL ASBAHANI, A. et al. Essential oils: from extraction to encapsulation. **International journal of pharmaceutics**, v. 483, n. 1-2, p. 220-243, 2015.<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2014.12.069>

ESTEVINHO, Berta Nogueiro et al. Microencapsulation with chitosan by spray drying for industry applications—A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 31, n. 2, p. 138-155, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2013.04.001>

FABRICIUS, J. C. Entomologia systematica emendata et aucta. Secundum classes, ordines, genera, species adjectis synonymis, locis, observationibus, descriptionibus. Entomology Systematica. 1: 1–330, 1792.

FAVARO-TRINDADE, C. S.; PINHO, S. C. DE. Revisão : Microencapsulação de ingredientes alimentícios. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 11, p. 103–112, 2008.

FERRI, G. C.; LORINI, I.; VENTURA, M. U. Potencial de desenvolvimento de *Lasioderma serricorne* (Fabricius, 1792) (Coleoptera: Anobiidae) em dietas contendo soja. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 21, n. 0, p. 1–7, 2018.

FRANÇA-NETO JB, et al (2012) Ocorrência de contaminantes em grãos e sementes de soja armazenados em diversas regiões brasileiras. In: Proceedings of the Congresso Brasileiro de Soja, Cuiabá, MT, Brazil, 11–14 June 2012. P 231

FUKAZAWA, Naoto; TAKAHASHI, Ryota. Effect of Time and Concentration on Mortality of the Cigarette Beetle, *Lasioderma serricorne* (F.), Fumigated With Phosphine. **Beiträge zur Tabakforschung International/Contributions to Tobacco Research**, v. 27, n. 6, p. 97-101, 2017.<https://doi.org/10.1515/cttr-2017-0010>

GAUTAM, S. G. et al. Egg morphology of key stored-product insect pests of the United States. **Annals of the Entomological Society of America**, v. 107, n. 1, p. 1-10, 2014. <https://doi.org/10.1603/AN13103>

GHARSALLAOUI, Adem et al. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. **Food research international**, v. 40, n. 9, p. 1107-1121, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2007.07.004>

GOIS, Franz Dias et al. Effect of Brazilian red pepper (*Schinus terebinthifolius* Raddi) essential oil on performance, diarrhea and gut health of weanling pigs. **Livestock Science**, v. 183, p. 24-27, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.livsci.2015.11.009>

GOULART, H. F. *et al.* Feromônios: Uma Alternativa Verde para o Manejo Integrado de Pragas. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1205–1224, 2015.

GROOT, A. T.; DICKE, M. Insect-resistant transgenic plants in a multi-trophic context. **The Plant Journal**, v. 31, n. 4, p. 387–406, 2002.

GUNASEKARAN, N.; RAJENDRAN, S. Toxicity of carbon dioxide to drugstore beetle *Stegobium paniceum* and cigarette beetle *Lasioderma serricorne*. **Journal of Stored Products Research**, v. 41, n. 3, p. 283-294, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jspr.2004.04.001>

HALSTEAD, D. G. H. External sex differences in stored-products Coleoptera. **Bulletin of Entomological Research**, v. 54, n. 1, p. 119-134, 1963. <https://doi.org/10.1017/S0007485300048665>

HASHEM, A.S., et al. *Pimpinella anisum* essential oil nanoemulsions against *Tribolium castaneum*—insecticidal activity and mode of action. **Environmental Science Pollut. Research**. 2018. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2068-1>.

HORI M. Repellency of essential oils against the cigarette beetle, *Lasioderma serricorne* (Fabricius) (Coleoptera: Anobiidae). **Applied Entomology and Zoology**. V. 38. P. 467–473, 2003. Doi: 10.1303/aez.2003.467

HOWE, R. W. A laboratory study of the cigarette beetle, *Lasioderma serricorne* (F.)(Col., Anobiidae) with a critical review of the literature on its biology. **Bulletin of Entomological Research**, v. 48, n. 1, p. 9-56, 1957. <https://doi.org/10.1017/S0007485300054079>

HOWLADER, A. J.; AMBADKAR, P. M. Oviposition deterring influence of female body wash in tobacco beetle, *Lasioderma serricorne* (F.)(Coleoptera: Anobiidae). **Journal of Stored Products Research**, v. 31, n. 1, p. 91-95, 1995. [https://doi.org/10.1016/0022-474X\(94\)00029-S](https://doi.org/10.1016/0022-474X(94)00029-S)

- IMAI T, HARADA H. Low-temperature as an alternative to fumigation to desinfest stored tobacco of the cigarette beetle, *Lasioderma serricornes* (F.) (Coleoptera: Anobiidae). **Applied Entomology and Zoology** 41:87–91, 2006.
- IONASHIRO, M. Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. São Paulo: Editora Giz, 2005.
- ISMAN, M. B. A renaissance for botanical insecticides? **Pest Management Science**, v. 71, n. 12, p. 1587–1590, 2015.
- JAFARI, S.M., ASSADPOOR, E., BHANDARI, B., HE, Y., . Nano particle encapsulation of fish oil by spray drying. **Food Research International** 41 (2), 172–183, 2008.
- JAFARI, S.M., ASSADPOOR, E., HE, Y., BHANDARI, B.. Encapsulation efficiency of food flavours and oils during spray drying. **Drying Technology** 26 (7), 816–835, 2008.
- KAELIN P, MOREL P, GADANI F . Isolation of *Bacillus thuringiensis* from stored tobacco and *Lasioderma serricornes* (F.). **Applied Environmental Microbiology** 60:19–25, 1994.
- KAELIN P, ZAUGG L, ALBERTINI AM, GADANI F. Activity of *Bacillus thuringiensis* isolates on *Lasioderma serricornes* (F.) (Coleoptera: Anobiidae). **Journal of Stored Products Research**. 35:145–158, 1999
- KHAN, Z. *et al.* Push-pull technology: A conservation agriculture approach for integrated management of insect pests, weeds and soil health in Africa. **International Journal of Agricultural Sustainability**, v. 9, n. 1, p. 162–170, 2011.
- KHAN, Zeyaur R. *et al.* Achieving food security for one million sub-Saharan African poor through push–pull innovation by 2020. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 369, n. 1639, p. 20120284, 2014. <https://doi.org/10.1098/rstb.2012.0284>
- KIM, S. I.; AHN, Y. J.; KWON, H. W. Toxicity of aromatic plants and their constituents against coleopteran stored products insect pests. In: BANDANI, A. R. (ed.). **New Perspectives in Plant Protection**. InTech, 2012. p. 93-120.
- KIM, S. I.; PARK, C.; OHH, M. H.; CHO, H. C.; AHN, Y. J. Contact and fumigant activities of aromatic plant extracts and essential oils against *Lasioderma serricornes* (Coleoptera: Anobiidae). **Journal of Stored Products Research**, v. 39, p. 11–19, 2003.

KIM, Soon-Il et al. Contact and fumigant activities of aromatic plant extracts and essential oils against *Lasioderma serricorne* (Coleoptera: Anobiidae). **Journal of Stored Products Research**, v. 39, n. 1, p. 11-19, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0022-474X\(02\)00013-9](https://doi.org/10.1016/S0022-474X(02)00013-9)

KIRAN, S.; PUSHPALATHA, K. Repellency of essential oil and sesquiterpenes from leaves of *Chloroxylon swietenia* DC. against mosquito bites. **Vedic Research International Phytomedicine**, v. 1, n. 3, p. 103, 2013.

KRISHNAIAH, D. *et al.* Optimisation of spray drying operating conditions of *Morinda citrifolia* L. fruit extract using response surface methodology. **Journal of King Saud University - Engineering Sciences**, v. 27, n. 1, p. 26–36, 2015.

LAZZARI, S. M. N.; KARKLE, A. F.; LAZZARI, F. A. Resfriamento artificial para o controle de Coleoptera em arroz armazenado em silo metálico. **Revista Brasileira de entomologia**, São Paulo, v. 50, n. 2, p. 293-296, 2006. <http://dx.doi.org/10.1590/S0085-56262006000200012>

Lee J-H, et al. CryIII toxin gene expression in transgenic rice confers resistance to rice water weevil. **Plant Cell Tissue and Organ Culture**. 115:243–252, 2013.

LEVINSON, H. Z. et al. The pheromone activity of anhydroserricornin and serricornin for male cigarette beetles (*Lasioderma serricorne* F.). **Naturwissenschaften**, v. 68, n. 3, p. 148-149, 1981. <https://doi.org/10.1007/BF01047262>

LI, C. et al. Partial characterization of stress-induced carboxylesterase from adults of *Stegobium paniceum* and *Lasioderma serricorne* (Coleoptera: Anobiidae) subjected to CO₂-enriched atmosphere. **Journal of pest science**, v. 82, n. 1, p. 7, 2009. <https://doi.org/10.1007/s10340-008-0221-1>

Li, M. et al. The effect of acclimation on heat tolerance of *Lasioderma serricorne* (Fabricius) (Coleoptera: Anobiidae). **Journal of Thermal Biology**, 2018

LI, Meng et al. The effect of acclimation on heat tolerance of *Lasioderma serricorne* (Fabricius)(Coleoptera: Anobiidae). **Journal of thermal biology**, v. 71, p. 153-157, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jtherbio.2017.11.007>

LOPES, A., et al. Insecticidal activity of microencapsuled *Schinus molle* essential oil. **Industrial Crops and Products**, 2014.

LORENZO P (1990) Application of 60Co gamma radiation to control insects in stored rice. Part IV. *Lasioderma serricorne* (Anobiidae: Coleoptera), *Alphitobius diaperinus* and *Tenebrionido* sp (Tenebrionidae: Coleoptera). **Ciencia y técnica em la Agricultura - Arroz** 13:67–72

LORINI I (2012) Insetos que atacam grãos de soja armazenados. In: Hoffmann-Campo CB, Corrêa- Ferreira BS, Morcardi F (eds) Soja: manejo integrado de insetos e outros artrópodes-praga. **EMBRAPA Informação Tecnológica**, Brasília, Brazil, pp 421–444

LORINI I, et al (2013) Expurgo da semente de soja com fosfina e seu efeito na qualidade fisiológica – Série Sementes (CT 97). Embrapa Soja, Londrina, 815 Brazil, pp 1–12

LÜ J, MA D (2015) Repellent and contact toxicity of *Alpinia officinarum* rhizome extract against *Lasioderma serricorne* adults. **Plos One** 10 (8): e0135631. doi: 10.1371/journal.pone.0135631

MACHADO EHL, et al (2008) Ocorrência de coleópteros em alimentos industrializados para cães, comercializados na região metropolitana de Recife, PE. *Neot Entomol* 37:602–605. doi: 10.1590/S1519-566X2008000500017

MACIEL, A. G. S. *et al.* Microencapsulation of *Annona squamosa* L. (Annonaceae) seed extract and lethal toxicity to *Tetranychus urticae* (Koch, 1836) (Acari: Tetranychidae). **Industrial Crops and Products**, v. 127, n. November 2018, p. 251–259, 2019.

MADENE, A.; JACQUOT, M.; SCHER, J.; DESOBRY, S. Flavour encapsulation and controlled release: a review. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 41, n. 1, p. 1-21, 2006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.2005.00980.x>

MAHROOF RM, PHILLIPS TW (2008) Life history parameters of *Lasioderma serricorne* (F.) as influenced by food sources. **Journal Stored Products Reserch** 44:219–226. doi: 10.1016/j.jspr.2007.12.001

MAHROOF RM, PHILLIPS TW (2014) Mating disruption of *Lasioderma serricorne* (Coleoptera: Anobiidae) in stored product habitats using the synthetic pheromone serricornin. **Journal of Applied Entomology** 138:378–386. doi: 10.1111/jen.12097

MAHROOF, R. M.; PHILLIPS, T. W. Mating disruption of *Lasioderma serricorne* (Coleoptera: Anobiidae) in stored product habitats using the synthetic pheromone serricornin. **Journal of Applied Entomology**, v. 138, n. 5, p. 378–386, 2014.

MARIOD. A. A. Funtional Proprierts of Gum Arabic. Gum Arabic. **Elsevir**, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-812002-6.00024-5>.

McCLEMENTS, D. J. Food Emulsions: Principles, Practices, and Techniques. Third Edition ed. Boca Raton, FL: CRC Press; 2015.

McCLEMENTS, D. J., JAFARI, S. M. Improving emulsion formation, stability and performance using mixed emulsifiers: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**. Vol 251, P. 55-79, 2018.

MELO JUNIOR, E. J. M. et al. Medicinal plants in the healing of dry socket in rats: microbiological and microscopic analysis. **Phytomedicine**, v. 9, n. 2, p. 109-116, 2002. <https://doi.org/10.1078/0944-7113-00087>

MENDESIL, Esayas et al. Semiochemicals used in host location by the coffee berry borer, *Hypothenemus hampei*. **Journal of chemical ecology**, v. 35, n. 8, p. 944-950, 2009. <https://doi.org/10.1007/s10886-009-9685-6>

Mi X, et al. Transgenic potato plants expressing cry3A gene confer resistance to Colorado potato beetle. **Comptes Rendus Biologies**, 2015.

MOREIRA LL. Desenvolvimento e danos de *Lasioderma serricorne* (Fabricius, 1792) (Coleoptera: Anobiidae). Dissertation, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, MT, Brazil, 2008.

MOUKHINA, E. Determination of kinetic mechanisms for reactions measured with thermoanalytical instruments. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.109, p. 1203-1214, 2012

NAVARRO S, et al. Contolled or Modified Atmospheres. In: Hagstrum DW, Phillips TW, Cuperus G (eds) *Stored Product Protection*, 1st edn. Kansas State University, Manhattan, pp 191–202, 2012.

OKADA K, et al. Olfactory responses to the sex pheromone componente and its behavioural inhibitor in the male cigarette beetle, *Lasioderma serricorne*. **Journal Insect Physiology**. 38:705–709, 1992. doi: 10.1016/0022-1910(92)90053-G

OLIVEIRA, L. F. G. *et al.* Efeito fungitóxico do óleo essencial de aroeira da praia (*Schinus terebinthifolius* RADDI) sobre *Colletotrichum gloeosporioides*. *Revista Brasileira de Plantas Mediciniais*, v. 15, n. 1, p. 150–157, 2013.

OMER, E.A., et al. The emulsifying stability of gum Arabic using the local sesame oil obtained from AL-BAHA area. **International Journal of Engeneering Reserch & Technology**. Vol 4 (2), p. 1172–1175, 2015.

PANDIT, J.; AQIL, M.; SULTANA, Y. *Nanoencapsulation technology to control release and enhance bioactivity of essential oils*. [S.l.]: Elsevier Inc., 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-804307-3/00014-4>>.

PAPADOPOULOU, S. Ch; BUCHELOS, C. Th. Identification of female adult *Lasioderma serricorne* (F.) by simple external observation of the abdomen. **Journal of**

Stored Products Research, v. 38, n. 3, p. 315-318, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0022-474X\(01\)00029-7](https://doi.org/10.1016/S0022-474X(01)00029-7)

PARK, Y. L.; TAK, J. H. *Essential oils for arthropod pest management in agricultural production systems*. [S.l.]: Elsevier Inc., 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-416641-7.00006-7>>

PATOCKA, J.; ALMEIDA, J. D. Brazilian Pepper Tree: Review of Pharmacology. **Military Medical Science Letter**. [Internet], v. 86, n. 1, p. 32-41, 2017.

PAULO, F.; SANTOS, L. *Design of experiments for microencapsulation applications: A review*. **Materials Science and Engineering C**. [S.l: s.n.], 2017

PAVELA, Roman et al. Microemulsions for delivery of Apiaceae essential oils—Towards highly effective and eco-friendly mosquito larvicides?. **Industrial Crops and Products**, v. 129, p. 631-640, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.11.073>

PEREIRA PRVS, ALMEIDA LM. Chaves para identificação dos principais Coleoptera (Insecta) associados com produtos armazenados. *Rev Bras Zool* 18:271–283. 2001. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S0101-81752001000100031>

PEREIRA, K. C. *et al.* Microencapsulação e liberação controlada por difusão de ingredientes alimentícios produzidos através da secagem por atomização: revisão. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 21, n. 0, 2018.

PÉRINO-ISSARTIER, S. *et al.* Microwave turbo hydrodistillation for rapid extraction of the essential oil from *Schinus terebinthifolius raddi* berries. **Chromatographia**, v. 72, n. 3–4, p. 347–350, 2010

PETTERSSON, Jan. An aphid sex attractant. **Insect Systematics & Evolution**, v. 1, n. 1, p. 63-73, 1970. <https://doi.org/10.1163/187631270X00357>

PHOONAN, W., S. DEOWANISH, AND W. CHAVASIRI. Food attractant from mulberry leaf tea and its main volatile compounds for the biocontrol of *Lasioderma serricornis* F. (Coleoptera: Anobiidae). **Journal of Stored Products Research**, 2014.

PICKETT, J. A. *et al.* Achieving food security for one million sub-Saharan African poor through push-pull innovation by 2020. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 369, n. 1639, p. 20120284–20120284, 2014.

PODEROSO JCM, et al. *Lasioderma serricornis* (Coleoptera: Anobiidae): first record in dehydrated bee pollen in Sergipe State, Brazil. *Fla Entomol* 96:682–685, 2013. doi: 10.1653/024.096.0247

RE, M.I., 1998. Microencapsulation by spray drying. **Drying Technology** 16 (6), 1195–1236.

REGNAULT-ROGER, C.; VINCENT, C.; ARNASON, J. T. Essential oils in insect control: low-risk products in a high-stakes world. **Annual Review of Entomology**, v. 57, p. 405–424, 2012.

REN YC, DONG Y, ZHANG J, QIU T, YANG MS. Genetic transformation and expression. detection of tobacco by using a multi-gene plant transformation vector. **Journal of Animals and Plants Science** (Special Issue) 25:13–21, 2015.

RICHTER, R.; et al. Phytochemistry spirocyclopropane-type sesquiterpene hydrocarbons from *Schinus terebinthifolius* Raddi. **Phytochemistry**, v. 71, n. 11–12, p. 1371–1374, 2010.

RIUDAVETS J, CASTAÑÉ C, et al. Modified atmosphere packaging (MAP) as an alternative measure for controlling ten pests that attack processed food products. **Journal Stored Products Res** 45:91–96. 2009. doi: 10.1016/j.jspr.2008.10.001

RIUDAVETS J, Castañé, et al. The use of carbon dioxide at high pressure to control nine stored-product pests. **Journal of Stored Products Res** 46:228–233. 2010. doi: 10.1016/j.jspr.2010.05.005

RODRIGUEZ, Julia et al. Current encapsulation strategies for bioactive oils: From alimentary to pharmaceutical perspectives. **Food Research International**, v. 83, p. 41–59, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2016.01.032>

RUMBOS CI, ATHANASSIOU CG. Insecticidal effect of six entomopathogenic nematode strains against *Lasioderma serricorne* (F.) (Coleoptera: Anobiidae) and *Tribolium confusum* Jacquelin du Val (Coleoptera: Tenebrionidae). **Journal of Stored Products Research** 50:21–26, 2012.

SAĞLAM Ö, EDDE PA, PHILLIPS TW. Resistance of *Lasioderma serricorne* (Coleoptera: Anobiidae) to fumigation with phosphine. **Journal Econ Entomol** 108:2489–2495. 2015. URL: <http://www.bioone.org/doi/full/10.1093/jee/tov193>

SANTANA, A. E. G. et al. Medicinal plants in the healing of dry socket in rats: microbiological and microscopic analysis. **Phytomedicine**, 2002.

SANTOS, M.R.A. et al. Composição química e atividade inseticida do óleo essencial de *Schinus terebinthifolius* Raddi (Anacardiaceae) sobre a broca-do-café (*Hypothenemus hampei*) Ferrari. **Revista brasileira de plantas medicinais**, Botucatu, v. 15, n. 4, supl. 1, p. 757–762, 2013. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-05722013000500017>.

SCHERER, M. P. *et al.* Composition and biological activity of Brazilian rose pepper (*Schinus terebinthifolius* Raddi) leaves. **Industrial Crops and Products**, v. 83, p. 235–240, 2016.

SHRINIVAS, P.K., KUDLI, A.P. Market Research Data on Essential Oils and Absolutes Used in Fragrance and Flavor Industry. 2008. [Online].
<http://www.goarticles.com/cgi-bin/showa.cgi?C=1175757>

SILVA, A. P. O. Identificação de cairomônios de grãos de soja armazenados (*Glycine max*) para *Lasioderma serricorne* (Fabricius, 1792) (Coleoptera: Anobiidae). Tese. Universidade Federal de Alagoas, 2017.

SILVA, M. M. *et al.* *Schinus terebinthifolius*: Phenolic constituents and in vitro antioxidant, antiproliferative and in vivo anti-inflammatory activities. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 27, n. 4, p. 445–452, 2017. Disponível em:
<<http://dx.doi.org/10.1016/j.bjp.2016.12.007>>.

SILVA, Marciane M. *et al.* *Schinus terebinthifolius*: phenolic constituents and in vitro antioxidant, antiproliferative and in vivo anti-inflammatory activities. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 27, n. 4, p. 445-452, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.bjp.2016.12.007>

SILVA, P. T. DA *et al.* Microencapsulation: concepts, mechanisms, methods and some applications in food technology. **Ciência Rural**, v. 44, n. 7, p. 1304–1311, 2014

SOSNIK, A.; SEREMETA, K. P. Advantages and challenges of the spray-drying technology for the production of pure drug particles and drug-loaded polymeric carriers. **Advances in colloid and interface science**, v. 223, p. 40-54, 2015.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.05.003>

SOUZA, A. L. R. *et al.* Microencapsulação de Sucos e Polpas de Frutas por Spray Drying: Uma Revisão. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 17, n. 3, p. 327–338, 2016.

STENBERG, J. A. A Conceptual Framework for Integrated Pest Management. **Trends in Plants Science**. Vol 22, n 9, 2017.

UKEH, Donald A. *et al.* Repellent activity of alligator pepper, *Aframomum melegueta*, and ginger, *Zingiber officinale*, against the maize weevil, *Sitophilus zeamais*. **Phytochemistry**, v.70,n.6,p.751-758,2009.
<https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2009.03.012>

ULIANA, Michele Pereira *et al.* Composition and biological activity of Brazilian rose pepper (*Schinus terebinthifolius* Raddi) leaves. **Industrial Crops and Products**, v. 83, p. 235-240, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.11.077>

VET, Louise EM et al. An airflow olfactometer for measuring olfactory responses of hymenopterous parasitoids and other small insects. **Physiological Entomology**, v. 8, n. 1, p. 97-106, 1983. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3032.1983.tb00338.x>

VUTS, József et al. Responses of the two-spotted oak buprestid, *Agrilus biguttatus* (Coleoptera: Buprestidae), to host tree volatiles. **Pest management science**, v. 72, n. 4, p. 845-851, 2016. <https://doi.org/10.1002/ps.4208>

XU, Qinxuan et al. A push–pull strategy to control aphids combines intercropping with semiochemical releases. **Journal of Pest Science**, v. 91, n. 1, p. 93-103, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10340-017-0888-2>

YOU C, et al. Chemical constituents and biological activities of the Purple Perilla essential oil against *Lasioderma serricorne*. **Industrial Crops Products** 61:331–337.2014. doi: 10.1016/j.indcrop.2014.07.021

YU C, Subramanyam B, Flinn PW, Gwartz JA (2011) Susceptibility of *Lasioderma serricorne* (Coleoptera: Anobiidae) life stages to elevated temperatures used during structural heat treatments. **Journal of Economic Entomology** 104:317–324. doi: 10.1603/EC10067

YUKUYAMA M. N., et al. Nanoemulsion: process selection and application in cosmetics - a review. **International Journal of Cosmetic Science**. Vol 38. P.13-24, 2016.

ZANDI, M.; DARDMEH, N.; PIRSA, S.; ALMASI, H. Identification of cardamom encapsulated alginate-whey protein concentrates microcapsule release kinetics and mechanism during storage, stew process and oral consumption. **Journal of Food Processing Engineering**, v. 40, p. 1-11, 2015

ZANUNCIO JC, et al. *Lasioderma serricorne* (Coleoptera: Anobiidae) in stored *Matricaria recutita* (Asteraceae) in Brazil. *Fla Entomol* 97:807–808, 2014.

ZHANG, Chuanxiang et al. Utilization of microcapsule technology in foods. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 15, n. 12, p. 9330-9340, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9226>. PMID:26682354.

APÊNDICE

A. Estrutura da Goma Árábica (página 24)



Fonte: Autora, 2019.