UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS – ICIAG
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA

WALYSON SILVA SOARES

MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS PARA O MONITORAMENTO E MANEJO SUSTENTÁVEL DE PRAGAS DE *Coffea arabica* L.

Uberlândia-MG
2022

WALYSON SILVA SOARES

MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS PARA O MONITORAMENTO E MANEJO SUSTENTÁVEL DE PRAGAS DE *Coffea arabica L.*

Tese apresentada ao Instituto de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Uberlândia como requisito para obtenção do título de "Doutor" em agronomia.

Área de concentração: Fitotecnia.

Orientador
Prof. Dr. Flávio Lemes Fernandes

Coorientador
Prof. Dr. Jairo Tronto

Uberlândia - MG

2022

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

S676 Soares, Walyson Silva, 1990-
2022 Materiais híbridos orgânico-inorgânicos para o monitoramento e manejo sustentável de pragas de Coffea arabica L [recurso eletrônico] / Walyson Silva Soares. - 2022.

Orientador: Flávio Lemes Fernandes.
Coorientador: Jairo Tronto.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Agronomia.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.te.2022.675
Inclui bibliografia.

1. Agronomia. I. Fernandes, Flávio Lemes,1979-, (Orient.). II. Tronto, Jairo,1971-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Agronomia. IV. Título.

CDU: 631

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Secretaria da Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Agronomia
Rodovia BR 050, Km 78, Bloco 1CCG, Sala 206 - Bairro Glória, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
Telefone: (34) 2512-6715/6716 - www.ppga.iciag.ufu.br - posagro@ufu.br

ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Agronomia				
Defesa de:	Tese, 06/2022, PPGAGRO				
Data:	Cinco de outubro de dois mil e vinte e dois	Hora de início:	08:00	Hora de encerramento:	11:30
Matrícula do Discente:	11813AGR011				
Nome do Discente:	Walyson Silva Soares				
Título do Trabalho:	Materiais híbridos orgânico-inorgânicos para monitoramento e manejo sustentável de pragas de *Coffea arabica* L.				
Área de concentração:	Fitotecnia				
Linha de pesquisa:	Produção Vegetal em Áreas de Cerrado				

Reuniu-se por videoconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Agronomia, assim composta: Professores Doutores: Vanessa Andaló Mendes de Carvalho - UFU; Jardel Boscardin - UFU; Jairo Tronto - UFV; Ézio Marques da Silva - UFV; Flávio Lemes Fernandes - UFV - orientador(a) do(a) candidato(a).

Iniciando os trabalhos o(a) presidente da mesa, Dr(a). Flávio Lemes Fernandes, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato(a), agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.

Documento assinado eletronicamente por **Jardel Boscardin**, **Professor(a) do Magistério Superior**, em 05/10/2022, às 11:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.

Documento assinado eletronicamente por **Flávio Lemes Fernandes**, **Usuário Externo**, em 05/10/2022, às 11:32, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.

Documento assinado eletronicamente por **Ézio Marques da Silva**, **Usuário Externo**, em 05/10/2022, às 11:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.

Documento assinado eletronicamente por **Vanessa Andalo Mendes de Carvalho**, **Professor(a) do Magistério Superior**, em 05/10/2022, às 11:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.

Documento assinado eletronicamente por **Jairo Tronto**, **Usuário Externo**, em 06/10/2022, às 15:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.

A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3962318** e o código CRC **07882588**.

Referência: Processo nº 23117.073941/2022-74 SEI nº 3962318

À Tia Alaíde Maria de Melo e Julieta Maria de Jesus

OFEREÇO.

DEDICO

este doutorado aos meus pais, minha irmã e principalmente à minha Vovó Jovelina, pelo estímulo, carinho e compreensão.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ter proporcionado a sabedoria, saúde, paciência e muita força na minha vida pessoal e profissional.

Ao meu pai Lourival Soares Nogueira e minha mãe Kênia Rosa da Silva Soares, pelo amor, apoio, educação e pela força que me deram, sem vocês não teria chegado até aqui. Amo vocês!

Á Universidade Federal de Uberlândia pela oportunidade de realizar o curso e pelos professores desta instituição que contribuíram para que eu pudesse ter a experiência que tenho hoje.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais – FAPEMIG pela concessão de bolsa de estudo, sem ela seria impossível a conclusão do curso.

À Universidade Federal de Viçosa *Campus* Rio Paranaíba pela oportunidade de criar o vínculo de mobilidade acadêmica para que fosse possível eu realizar os experimentos de doutorado.

À Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa Café (códigos 10.18.20.051.00.05) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPQ (processo nº 304913/2018-9) pelo suporte financeiro para que o projeto de pesquisa pudesse ser executado.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Flávio Lemes Fernandes, pela paciência, parceria e pelos ensinamentos durante o curso de doutorado.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Jairo Tronto, pelos ensinamentos valiosos passados durante o desenvolvimento da minha tese de doutorado.

Ao Msc. Valber Georgio de Oliveira Duarte, pelo auxílio durante a caracterização dos materiais.

Ao Msc. Silas Júnior de Souza, pelo auxílio durante a caracterização das microesferas

Aos colegas do Grupo de Pesquisa Manejo Integrado de Pragas - GPMIG pela ajuda, paciência e experiências compartilhadas.

A todos que de alguma forma, direta ou indiretamente, contribuíram para a execução deste trabalho.

Muito obrigado!

Sumário

RESUMO GERAL 8
GENERAL ABSTRACT 9
1 INTRODUÇÃO GERAL 10
REFERÊNCIAS 13
CAPÍTULO 1 17
ARMADILHA BIODEGRADÁVEL PARA CAPTURA DE *Hypothenemus hampei* FERRARI (COLEOPTERA: CURCULIONIDAE: SCOLYTINAE) em *Coffea arabica* L. 17
RESUMO 18
ABSTRACT 19
1 INTRODUÇÃO 20
2 OBJETIVO GERAL 22
3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 22
4 MATERIAL E MÉTODOS 23
4.1 Síntese do filme de alginato-hectorita 23
4.2 Caracterização das armadilhas 23
4.3 Experimento de campo 27
4.4 Avaliações 28
4.5 Dados climáticos 35
4.6 Análise estatística 35
5 RESULTADOS 35
6 DISCUSSÃO 68
7 CONCLUSÕES 80
REFERÊNCIAS 82
CAPÍTULO 2 87
MICROESFERA DE ALGINATO-BENTONITA COM TIAMETOXAM: TOXICIDADE À *Planococcus citri* RISSO (HEMIPTERA: PSEUDOCOCCIDAE) E A *Leucoptera coffeella* GUÉRN-MÉNEVILLE (LEPIDOPTERA: LYONETIIDAE) EM MUDAS DE CAFÉ ARÁBICA 87
RESUMO 88
ABSTRACT 89

1 INTRODUÇÃO 90
2 OBJETIVO 92
3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 92
4 MATERIAL E MÉTODOS 93
4.1 Síntese da microesfera de alginato-bentonita com e sem tiametoxam 93
4.2 Caracterização das microesferas 94
4.3 Bioensaio com cochonilha-da-roseta e bicho-mineiro 99
5 RESULTADOS 104
6 DISCUSSÃO 117
7 CONCLUSÕES 121
REFERÊNCIAS 122

RESUMO GERAL

A combinação do alginato de sódio e nanoargila pode resultar no desenvolvimento de materiais híbridos orgânico-inorgânicos com propriedades físico-químicas melhoradas. Estes materiais podem apresentar características como, por exemplo, liberação sustentada de composto ativo e redução do impacto ambiental causada pela redução da lixiviação e volatilização dos compostos. No entanto, as pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de materiais híbridos orgânico-inorgânicos para o monitoramento e manejo sustentável de pragas do cafeeiro ainda não foram exploradas, especialmente para o manejo da broca-do-café *Hypothenemus hampei* Ferrari (Coleoptera: Curculionidade), da cochonilha-da-roseta *Planococcus citri* Risso (Hemiptera: Pseudococcidae) e do bicho-mineiro *Leucoptera coffeella* Guérin Mèneville (Lepidoptera: Lyonetidae). Assim, o objetivo deste estudo foi sintetizar e caracterizar materiais híbridos orgânicos inorgânicos para o monitoramento e manejo sustentável de pragas do cafeeiro, *Coffea arabica* L. No capítulo 1, o material híbrido caracterizado por armadilha biodegradável baseada em filme de alginato-hectorita com liberação sustentada de atrativo foi sintetizada e caracterizada no Centro Integrado de Pesquisa da Universidade Federal de Viçosa, *Campus* Rio Paranaíba. Os experimentos de campo foram conduzidos em três talhões de café, onde foram instaladas as armadilhas nos ramos das plantas, nas duas safras. Dessa forma, foram considerados dois tratamentos (armadilha biodegradável e a comercial) com três repetições. Cada talhão foi considerado como uma repetição. As avaliações foram a cada 15 dias, com o objetivo de realizar a avaliação do nível populacional, o efeito das condições climáticas e das fases fenológicas na captura da broca-do-café. No capítulo 2, o experimento foi conduzido em um delineamento experimental de blocos casualizados com 4 repetições, sendo os tratamentos compostos por microesfera de alginato-bentonita com e sem tiametoxam, tiametoxam® 250 WG e controle. Os inseticidas foram aplicados no solo em uma profundidade de 1,0 cm sob a projeção da copa das mudas de café. Posteriormente, as avaliações foram realizadas com objetivo de verificar a toxicidade das microesferas de alginato-bentonita com tiametoxam às fêmeas adultas de cochonilha-da-roseta até 21 dias após aplicação dos tratamentos. Para avaliação de pupa e lagarta de *L. coffeella*, o objetivo foi verificar a toxicidade e efeito residual de tiametoxam associado as microesferas de alginato-bentonita, aos 28 e 42 dias após aplicação dos tratamentos, respectivamente. A partir do florescimento iniciou-se o aumento da quantidade de frutos secos com galerias abandonadas pela broca, sendo a fase que marca o início da emergência e revoada das fêmeas colonizadoras. A armadilha biodegradável apresentou 95,0% e 96,0% de efetividade na captura da broca-do-café em comparação com a armadilha comercial, na safra 2019/2020 e 2020/2021, respectivamente. As microesferas de alginato-bentonita com tiametoxam e tiametoxam® 250 WG não foram eficazes no controle das fêmeas adultas de *P. citri*. No entanto, foi observado controle de 80% e 90% das fases de pupa e lagarta do bicho-mineiro, respectivamente. Conclui-se que os materiais híbridos orgânico-inorgânicos podem ser utilizados para o monitoramento e manejo sustentável da broca-do-café e do bicho-mineiro, e para a cochonilha-da-roseta estes materiais não foram eficazes.

Palavras-chave: inseticida; neonicotinoide; filme; alginato; hectorita; microesfera; bentonita.

GENERAL ABSTRACT

The combination of sodium alginate and nano-clay may result in the development of organic-inorganic hybrid materials with improved physicochemical properties. These materials may exhibit features such as sustained release of active compound and reduced environmental impact caused by reduced leaching and volatilization of the compounds. However, research related to the development of organic-inorganic hybrid materials for the monitoring and sustainable management of coffee tree pests has not yet been explored, especially for the management of the coffee berry borer *Hypothenemus hampei* Ferrari (*Coleoptera: Curculionia*), the rosette mealybug *Planococcus citri Risso* (*Hemiptera: Pseudococcidae*) and the leaf miner bug *Leucoptera coffeella* Guérin Mèneville (Lepidoptera: Lyonetidae). Thus, the objective of this study was to synthesize and characterize organic-inorganic hybrid materials for the monitoring and sustainable management of pests of the coffee tree, Coffea arabica L. In chapter 1, the hybrid material characterized biodegradable trap based on alginate-hectorite film with sustained release of attractant was synthesized and characterized at the Integrated Research Center of the Federal University of Viçosa, *Campus* Rio Paranaíba. The field experiments were conducted in three coffee fields, where traps were installed on the branches of the plants during two harvests. Thus, two treatments were considered (biodegradable and commercial traps), with three repetitions. Each plot was considered as a repetition. Evaluations were made every 15 days, with the objective of evaluating the population level, the effect of climatic conditions and phenological phases on the capture of the coffee berry borer. In chapter 2, the experiment was conducted in a randomized block experimental design with 4 repetitions, with the treatments composed of alginate-bentonite microsphere with and without thiamethoxam, thiamethoxam® 250 WG and control. The insecticides were applied to the soil at a depth of 1.0 cm under the projection of the crown of the coffee seedlings. Subsequently, evaluations were performed with the objective of verifying the toxicity of the alginate-bentonite microspheres with thiamethoxam to adult females of the rosette mealybug up to 21 days after application of the treatments. To evaluate the pupa and caterpillar of L. coffeella, the objective was to verify the toxicity and residual effect of thiamethoxam associated with the alginate-bentonite microspheres, at 28 and 44 days after treatment, respectively. The increase in the amount of dry fruits with galleries abandoned by the borer started at flowering, being the phase that marks the beginning of the emergence and flocking of colonizing females. The biodegradable trap showed 95.0% and 96.0% effectiveness in capturing the coffee berry borer compared to the commercial trap, in the 2019/2020 and 2020/2021 crop, respectively. Alginate-bentonite microspheres with thiamethoxam and thiamethoxam® 250 WG were not effective in controlling adult females of *P. citri*. However, 80% and 90% control of the pupa and caterpillar stages of the leaf miner bug was observed, respectively. It is concluded that organic-inorganic hybrid materials can be used for monitoring and sustainable management of coffee berry borer and leaf miner bug, and for rosette mealybug these materials were not effective.

Keywords: insecticide; neonicotinoide; film; alginate; hectorite; microsphere; bentonite.

1 INTRODUÇÃO GERAL

A nanotecnologia é uma área da ciência que estuda a manipulação da matéria em escala nanométrica (1-100 nm), podendo ser aplicada em diferentes áreas do conhecimento como a ciência de materiais, engenharia de alimentos, medicina, biologia e agronomia (ASSEY; MALASI, 2021; BEIG et al., 2022; NILE et al., 2020; PATRA et al., 2018). Os filmes, microesferas, hidrogéis, nanoesferas, nanopartículas e nanoformulações de pesticidas são um dos principais produtos nanotecnológicos (BAHADORAN; SHAMLOO; NOKOORANI, 2020; CASTRO et al., 2020; HONG et al., 2021; ROSA et al., 2018; YU et al., 2017). As principais características destes materiais são a estabilidade térmica, as variações de temperaturas, liberação sustentada de composto químico, aumento do efeito residual de pesticida e redução do impacto ambiental causada pela redução da lixiviação e volatilização dos compostos (CASTRO et al., 2018; CUI et al., 2021b; ETEMADI BALOCH; AFZALI; FATHIRAD, 2021). No entanto, algumas limitações podem ser encontradas, principalmente, em materiais constituídos apenas de polímero biodegradável, como o alginato (HUANG et al., 2018).

Os filmes de alginato podem apresentar baixa resistência a água e tração em comparação aos filmes nanocompósitos (RHIM, 2004). Algumas alternativas podem ser utilizadas para melhorar as propriedades do filme de alginato como, por exemplo, mistura de polímeros e adição de nanoargila (JÚNIOR et al., 2022; MOHAMMADI et al., 2019). A mistura de alginato de sódio e nanoargila pode resultar no desenvolvimento de materiais híbridos orgânico-inorgânicos com propriedades físico-químicas melhoradas (TRONTO et al., 2007). O alginato de sódio é um polissacarídeo que pode ser usado como matriz polimérica devido a sua biodegradabilidade, biocompatibilidade, estabilização de emulsão e bioadesividade (PEREIRA et al., 2011). A bentonita, um mineral de silicato natural contendo montmorilonita como principal constituinte, é caracterizada por sua estrutura lamelar e sujeita a esfoliação em nanoplaquetas em meio aquoso devido à forte hidratação dos cátions sorvidos na camada intermediária (TAGIEV et al., 2022). A hectorita sintética é um silicato de magnésio-lítio do grupo esmectita usado na associação de polímero e nanoargila (ZHANG et al., 2019). Assim, a combinação do polímero orgânico e inorgânico possibilita desenvolver nanomateriais com aplicação na agricultura (CASTRO et al., 2020).

Os produtos nanotecnológicos são essenciais à produção agrícola moderna e podem efetivamente reduzir os estressores biótico e abiótico para melhorar a produtividade das culturas (FRACETO et al., 2016). Neste contexto, a aplicação foliar de nanopartícula de zinco na cultura

do café foi relatada como eficaz para reduzir o abortamento e melhorar a qualidade dos frutos (ROSSI et al., 2019). No entanto, as pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de produtos nanotecnológicos para o manejo sustentável de pragas do cafeeiro ainda não foram exploradas, especialmente para o manejo da broca-do-café *Hypothenemus hampei* Ferrari (Coleoptera: Curculionidade), da cochonilha-da-roseta *Planococcus citri* Risso (Hemiptera: Pseudococcidae) e do bicho-mineiro *Leucoptera coffeella* Guérin Mèneville (Lepidoptera: Lyonetidae), já que até o momento os estudos foram focados para aplicação de nanofertilizantes no café (ROSSI et al., 2019).

A broca-do-café é a mais importante praga do café no mundo e uma das pragas mais destrutivas do café no Brasil (VEGA et al., 2009). Esta praga, juntamente com o bicho-mineiro, causa mais de um quarto de bilhão de dólares em perdas anualmente (ESCOBAR-RAMÍREZ et al., 2019; SOUZA; REIS; RIGITANO, 1998; VEGA et al., 2009). Estas perdas ocorrem devido a broca causar danos aos frutos de café. As fêmeas adultas perfuram o cálice do fruto e causam danos as sementes ao formar galerias no interior do grão para oviposição. Ao eclodir, as larvas continuam o dano consumindo a semente, impactando negativamente na produção e na qualidade do café (ARISTIZÁBAL; BUSTILLO; ARTHURS, 2016; HOLLINGSWORTH et al., 2020; VEGA; INFANTE; JOHNSON, 2015).

As fêmeas adultas da cochonilha colonizam a parte aérea do café arábica e do conilon, principalmente flores e frutos (SANTA-CECÍLIA; SILVA, 2020). Estas fêmeas adultas succionam a seiva das rosetas, frutos e folhas de café, causando queda dos botões florais e frutos novos em desenvolvimento, limitando a produtividade da cultura (PEÑAFLOR et al., 2019). Estes danos podem ser potencializados durante a estação seca que favorece o aumento populacional do inseto praga (PEÑAFLOR et al., 2019).

As populações de bicho-mineiro são crescentes durante a estação seca e os danos são diretamente nas folhas do café (DANTAS et al., 2021; PEREIRA et al., 2007). Cada fêmea adulta do bicho-mineiro pode ovipositar até 65 ovos a 25 ºC na superfície adaxial das folhas (GIRALDO-JARAMILLO; GARCIA-GONZALEZ; BAJONERO RUGNO, 2019). As lagartas recém-emergidas perfuram a epiderme e se alimentam do parênquima do mesofilo foliar. Durante a alimentação, as minas são formadas no limbo foliar reduzindo a área fotossintética e resultando em desfolha de até 90% no café arábica e 40% no conilon (DANTAS et al., 2021). Assim, medidas de controle da broca-do-café, bicho-mineiro e da cochonilha-da-roseta são necessárias para redução das perdas econômicas (DANTAS et al., 2021; MANI; SHIVARAJU, 2016).

Os principais métodos de controle da broca-do-café, cochonilha-da-roseta e do bicho-mineiro são biológico, cultural e químico (DANTAS et al., 2021; MANI; SHIVARAJU, 2016). Geralmente, o nível de controle químico ou biológico da broca pode ocorrer quando o nível de infestação de frutos for de 3% a 5% e quando o nível de infestação das folhas apresentar 3% de lagartas vivas do bicho-mineiro (ARISTIZÁBAL et al., 2018; ZAMPIROLI et al., 2017).

Utilizar armadilhas para detectar o melhor momento em que os insetos estão expostos aos agentes de controle químico ou biológico, pode ser mais efetivo para redução da população da praga (ARISTIZÁBAL; BUSTILLO; ARTHURS, 2016). No entanto, a eficácia do controle químico e o melhor momento de realizar o controle da praga pode ser reduzida devido as perdas ambientais de inseticida por lixiviação e fotodegradação, e perdas de atrativo nas armadilhas devido a variação de volatilização (CASTRO et al., 2008; LI et al., 2018; MATOS et al., 2019). Além disso, os atrativos e os inseticidas podem apresentar um perfil de liberação rápida no início, que reduz rapidamente para os níveis abaixo do efetivo (ROY et al., 2014). Assim, o desenvolvimento de materiais com liberação sustentada de atrativo e inseticida pode melhorar a detecção do inseto durante o monitoramento e a eficácia do controle da broca-do-café, cochonilha-da-roseta e o bicho-mineiro com menor impacto ambiental. Estas melhorias podem ser obtidas pelo emprego de nanotecnologia para o desenvolvimento de novas armadilhas e formulações com liberação sustentada de atrativo e inseticida (ROY et al., 2014; TRONTO; SOARES; FERNANDES, 2021). Neste contexto, a liberação sustentada de inseticida, compostos voláteis e micronutrientes foram observadas em pesquisas anteriores. Neste estudo, os autores observaram melhorias nas propriedades físico-químicas dos materiais. (CASTRO et al., 2020; CUI et al., 2021a; ETEMADI BALOCH; AFZALI; FATHIRAD, 2021)

A liberação sustentada de inseticida clorpirifós foi obtida a partir da matriz do hidrogel de amido-montmorilonita. Após o contato com a água, os hidrogéis liberaram 16% de clorpirifós após 14 dias, em comparação com a concentração inicial (ETEMADI BALOCH; AFZALI; FATHIRAD, 2021). Uma pesquisa foi realizada para observar a liberação sustentada de cinamaldeído a partir da matriz de alginato-nanotubos. Após 9 dias de estudo, os autores observaram que liberação deste composto volátil estabilizou em 60%, sendo que a interação entre a matriz do polímero e os nanotubos retardou o processo de volatilização (CUI et al., 2021a). Além disso, a liberação sustentada de boro a partir das microesferas de alginato-bentonita resultou em menores perdas de micronutrientes no perfil do solo (CASTRO et al., 2020). Assim, a interação entre o alginato e nanoargila podem resultar no desenvolvimento de matérias com propriedades superiores aos convencionais e melhorar o monitoramento e o manejo das pragas do café.

O desenvolvimento de material híbrido orgânico-inorgânico como a armadilha biodegradável para capturar a broca-do-café pode melhorar a detecção do inseto nas lavouras de café e, consequentemente, aumentar a eficácia de controle da broca. Além disso, nova formulação de inseticida neonicotinoide baseada em microesfera de alginato-bentonita poderia aumentar a eficácia de controle do bicho-mineiro e da cochonilha-da-roseta (CAMARGO; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2009). Isto ocorre devido a ligação de hidrogênio entre o polímero e as lamelas da nanoargila. Isso pode resultar em barreira física que retarda o processo de volatilização e liberação de inseticida, o que possibilita aumentar a eficácia de detecção e monitoramento de pragas e, consequentemente, o controle de insetos (CAMARGO; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2009). Neste contexto, o estudo refere-se ao desenvolvimento de nova armadilha e formulação de inseticida com liberação sustentada de princípio ativo em concentrações efetivas, que permite aumentar o tempo de captura da broca-do-café nas armadilhas e o efeito residual de inseticida para o controle das fêmeas adultas de cochonilha-da-roseta e o bicho-mineiro, superior a 14 dias.

2 REFERÊNCIAS

ARISTIZÁBAL, L. F. et al. Field sampling strategies for coffee berry borer (Coleoptera: Curculionidae: Scolytinae) infesting berries in coffee farms in Hawaii. **International Journal of Tropical Insect Science**, v. 38, n. 4, p. 418–426, 2018. DOI: https://doi.org/10.1017/S174275841800022X.

ARISTIZÁBAL, L. F.; BUSTILLO, A. E.; ARTHURS, S. P. Integrated pest management of coffee berry borer: Strategies from latin america that could be useful for coffee farmers in Hawaii. **Insects**, v. 7, n. 1, p. 11–14, 2016. DOI: https://doi.org/10.3390/insects7010006.

ASSEY, G. E.; MALASI, W. S. Advances in nanomaterials sciences and nanotechnology for sustainable development: A Review. **Tanzania Journal of Science**, v. 47, n. 4, p. 1450–1463, 2021. DOI: https://doi.org/10.4314/tjs.v47i4.11 See More.

BAHADORAN, M.; SHAMLOO, A.; NOKOORANI, Y. D. Development of a polyvinyl alcohol/sodium alginate hydrogel-based scaffold incorporating bFGF-encapsulated microspheres for accelerated wound healing. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 7–9, 2020. DOI: https://doi.org/10.1038/s41598-020-64480-9.

BEIG, B. et al. Nanotechnology-based controlled release of sustainable fertilizers. A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 20, n. 4, p. 2709–2726, 2022. DOI: https://doi.org/10.1007/s10311-022-01409-w.

CAMARGO, P. H. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Nanocomposites: Synthesis, structure, properties and new application opportunities. **Materials Research**, v. 12, n. 1, p. 1–39, 2009. DOI: https://doi.org/10.1590/S1516-14392009000100002.

CASAGRANDE, C. A.; REPETTE, W. L. Monitoramento da hidrólise/condensação do tetraetoxisilano em solução com baixo teor alcoólico por análises de espectroscopia de infravermelho. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 23, n. 4, 2018. DOI: https://doi.org/10.1590/s1517-707620180004.0571.

CASTRO, G. F. DE et al. Organic-Inorganic Hybrid Materials: Layered Double Hydroxides and Cellulose Acetate Films as Phosphate Recovery. **Journal of Agricultural Science and Technology B**, v. 8, n. 6, p. 360–374, 2018. DOI: https://doi.org/10.17265/2161-6264/2018.06.003

CASTRO, G. F. DE et al. Synthesis, characterization and agronomic use of alginate microspheres containing layered double hydroxides intercalated with borate. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 24, p. 10066–10075, 2020. DOI: https://doi.org/10.1039/C9NJ06042A.

CASTRO, N. R. A. et al. Lixiviação do inseticida tiametoxam em macrolisímetros de duas classes de solo. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 32, n. 6, p. 1818–1823, 2008. DOI: https://doi.org/10.1590/S1413-70542008000600021.

CUI, R. et al. Development of a sodium alginate-based active package with controlled release of cinnamaldehyde loaded on halloysite nanotubes. **Foods**, v. 10, n. 6, p. 1150, 2021a. DOI: https://doi.org/10.3390/foods10061150.

CUI, Y. et al. Characterization and release kinetics study of potato starch nanocomposite films containing mesoporous nano-silica incorporated with Thyme essential oil. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 184, n. June, p. 566–573, 2021b. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.06.134.

DANTAS, J. et al. A comprehensive review of the coffee leaf miner *Leucoptera coffeella* (Lepidoptera: Lyonetiidae)—a major pest for the coffee crop in brazil and others neotropical countries. **Insects**, v. 12, n. 12, p. 1–21, 2021. DOI: https://doi.org/10.3390/insects12121130.

DE CAMARGO, Â. P.; DE CAMARGO, M. B. P. Definition and outline for the phenological phases of arabic coffee under Brazilian tropical conditions. **Bragantia**, v. 60, n. 1, p. 65–68, 2001. DOI: https://doi.org/10.1590/S0006-87052001000100008.

ESCOBAR-RAMÍREZ, S. et al. Biological control of the coffee berry borer: main natural enemies, control success, and landscape influence. **Biological Control**, v. 136, n. May, 2019. DOI: https://doi.org/10.1016/j.biocontrol.2019.05.011.

ETEMADI BALOCH, F.; AFZALI, D.; FATHIRAD, F. Design of acrylic acid/nanoclay grafted polysaccharide hydrogels as superabsorbent for controlled release of chlorpyrifos. **Applied Clay Science**, v. 211, n. June, p. 106194, 2021. DOI: https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106194 See More.

FRACETO, L. F. et al. Nanotechnology in agriculture: Which innovation potential does it have? **Frontiers in Environmental Science**, v. 4, n. MAR, p. 1–5, 2016. DOI: https://doi.org/10.3389/fenvs.2016.00020.

GIRALDO-JARAMILLO, M.; GARCIA-GONZALEZ, J.; BAJONERO RUGNO, J. Fertility

life table of *Leucoptera coffeella* (Guérin-Mèneville) (Lepidoptera: Lyonetiidae) at seven temperatures in coffee. **American Journal of Entomology**, v. 3, n. 4, p. 70, 2019. DOI: https://doi.org/10.11648/j.a.

GIRALDO-JARAMILLO, M.; GARCIA, A. G.; PARRA, J. R. Biology, thermal requirements, and estimation of the number of generations of *Hypothenemus hampei* (Ferrari, 1867) (Coleoptera: Curculionidae) in the state of São Paulo, Brazil. **Journal of Economic Entomology**, v. 111, n. 5, p. 2192–2200, 2018. DOI: https://doi.org/10.1093/jee/toy162.

HOLLINGSWORTH, R. G. et al. Incorporating *Beauveria bassiana* Into an integrated pest management plan for coffee berry borer in Hawaii. **Frontiers in Sustainable Food Systems**, v. 4, n. March, p. 1–10, 2020. DOI: https://doi.org/10.3389/fsufs.2020.00022.

HONG, J. et al. Foliar application of nanoparticles: mechanisms of absorption, transfer, and multiple impacts. **Environmental Science: Nano**, v. 8, n. 5, p. 1196–1210, 2021. DOI: https://doi.org/10.1039/D0EN01129K.

LI, Y. et al. Photodegradation of clothianidin and thiamethoxam in agricultural soils. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 31318–31325, 2018. DOI: https://doi.org/10.1007/s11356-018-3121-9.

MANI, M.; SHIVARAJU, C. Mealybugs and their management in agricultural and horticultural crops. **Mealybugs and their Management in Agricultural and Horticultural Crops**, n. February, p. 1–655, 2016. DOI: https://doi.org/10.1007/978-81-322-2677-2_1.

MATOS, J. P. et al. Volatilização de álcoois em armadilha para captura de *Hypothenemus hampei*. **Comeia**, v. 1, p. 34–40, 2019.

NILE, S. H. et al. **Nanotechnologies in Food Science: Applications, Recent Trends, and Future Perspectives**. [s.l.] Springer Singapore, 2020. v. 12. DOI: https://doi.org/10.1007/s40820-020-0383-9.

PATRA, J. BASED DRUG DELIVERY SYSTEMS: R. DEVELOP K. et al. Nano based drug delivery systems: recent developments and future prospects Jayanta. **Journal of Nanobiotechnology**, v. 16, n. 1, p. 1–33, 2018.

PEÑAFLOR, M. F. G. V. et al. Interactions between white mealybugs and red spider mites sequentially colonizing coffee plants. **Journal of Applied Entomology**, v. 143, n. 9, p. 957–963, 2019. DOI: https://doi.org/10.1111/jen.12683

PEREIRA, E. J. G. et al. Seasonal mortality factors of the coffee leafminer, *Leucoptera coffeella*. **Bulletin of Entomological Research**, v. 97, n. 4, p. 421–432, 2007. DOI: https://doi.org/10.1017/S0007485307005202.

PEREIRA, R. et al. Preparation and characterization of films based on alginate and aloe vera. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, v. 16, n. 7, p. 449–464, 2011. DOI: https://doi.org/10.1080/1023666X.2011.599923.

ROSA, J. M. et al. Antimicrobial wound dressing films containing essential oils and oleoresins of pepper encapsulated in sodium alginate films. **Ciência Rural**, v. 48, n. 3, p. 1–5,

2018. DOI: https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2018.12.005

ROSSI, L. et al. Effects of foliar application of zinc sulfate and zinc nanoparticles in coffee (*Coffea arabica* L.) plants. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 135, n. December 2018, p. 160–166, 2019. DOI: https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2018.12.005

ROY, A. et al. Controlled pesticide release from biodegradable polymers. **Central European Journal of Chemistry**, v. 12, n. 4, p. 453–469, 2014. DOI: https://doi.org/10.2478/s11532-013-0405-2.

RUDAKOV, O. B.; RUDAKOVA, L. V.; SELEMENEV, V. F. Acetonitrile as tops solvent for liquid chromatography and extraction. **Journal of Analytical Chromatography and Spectroscopy**, v. 1, n. 2, 2018. DOI: https://doi.org/10.24294/jacs.v1i2.883.

SOUZA, J. .; REIS, P. R.; RIGITANO, R. O. Bicho-mineiro: Biológia, danos e manejo integrado. **Boletim Técnico, 54, Epamig**, 1998.

SOUZA, R. A. et al. Attractiveness of semiochemists to *Hypothenemus hampei*. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 6, p. 41370–41382, 2020. DOI: https://doi.org/10.34117/bjdv6n6-613 See More

TAGIEV, D. B. et al. Comparative study of the physical and chemical properties of natural bentonite clay of the dash-salakhli deposit and synthetic montmorillonite. **Glass Physics and Chemistry**, v. 48, n. 2, p. 140–150, 2022. DOI: https://doi.org/10.1134/S1087659622020109.

TRONTO, J. et al. **Organic-inorganic hybrid materials: biopolymer / hectorite clay nanocomposites**. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/18944>. Acesso em: 12 set. 2007.

TRONTO, J.; SOARES, W. S.; FERNANDES, F. L. Armadilha biodegradável como alternativa para controle da Broca-do-café. **Revista Extensão e Cultura em Foco**, v. 1, n. 6, p. 21–22, 2021.

VEGA, F. E. et al. The coffee berry borer, *Hypothenemus hampei* (Ferrari) (Coleoptera: Curculionidae): a short review, with recent findings and future research directions. **Terrestrial Arthropod Reviews**, v. 2, n. 2, p. 129–147, 2009. DOI: https://doi.org/10.1163/187498209X12525675906031.

VEGA, F. E.; INFANTE, F.; JOHNSON, A. J. **The Genus *Hypothenemus*, with emphasis on *H. hampei*, the Coffee Berry Borer**. [s.l: s.n.].

YU, M. et al. Development of functionalized abamectin poly(lactic acid) nanoparticles with regulatable adhesion to enhance foliar retention. **RSC Advances**, v. 7, n. 19, p. 11271–11280, 2017. DOI: https://doi.org/10.1039/C6RA27345A.

ZHANG, J. et al. Hectorite: Synthesis, modification, assembly and applications. **Applied Clay Science**, v. 177, n. April, p. 114–138, 2019. DOI: https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.05.001.

CAPÍTULO 1

ARMADILHA BIODEGRADÁVEL PARA A CAPTURA DE *Hypothenemus hampei* FERRARI (COLEOPTERA: CURCULIONIDAE: SCOLYTINAE) em *Coffea arabica* L.

RESUMO

Os estímulos visuais e olfativos emitidos pelos frutos de café podem ser usados como atrativo para o desenvolvimento de armadilhas, que devem ser usadas para o monitoramento da broca-do-café *Hypothenemus hampei* Ferrari (Coleoptera: Curculionidae). No entanto, as densidades de brocas por armadilhas podem ser reduzidas devido a variação da taxa de liberação do atrativo. Deste modo, torna-se necessário desenvolver estratégias para melhorar a detecção e monitoramento de pragas usando armadilhas. Neste contexto, objetivou-se desenvolver uma armadilha biodegradável com liberação sustentada de atrativo para avaliação do nível populacional de *H. hampei*. O filme de alginato-hectorita com liberação sustentada de atrativo foi sintetizada como armadilha biodegradável e caracterizada no Centro Integrado de Pesquisa da Universidade Federal de Viçosa *Campus* Rio Paranaíba. Foram realizadas as análises de quantificação e liberação "*in vitro*" de atrativo das armadilhas biodegradável e comercial no laboratório. Os experimentos de campo foram conduzidos em três talhões de café onde foram instaladas as armadilhas nas duas safras. Dessa forma, foram considerados dois tratamentos (armadilha biodegradável e a comercial) com três repetições. Cada talhão foi considerado como uma repetição. As avaliações foram realizadas a cada 15 dias. Estas avaliações realizadas foram a distribuição de frutos secos na parte aérea, frutos secos broqueados e galerias abandonadas, número de brocas nos frutos secos por área (hectare), eficácia da armadilha biodegradável e comercial da cor vermelha na captura da broca-do-café, infestação de frutos de café pela broca na parte aérea da planta e broca-do-café capturada nas armadilhas da cor vermelha, amarela e transparente, e efeitos das condições climáticas na captura da broca-do-café nas armadilhas. As técnicas de caracterização demonstraram a presença do atrativo na matriz do alginato-hectorita. O estudo de liberação "*in vitro*" mostrou que a taxa de liberação cumulativa de atrativo foi maior na formulação comercial do que na armadilha biodegradável. Os frutos remanescentes da colheita estavam presentes em todos os ramos plagiotrópicos, com ênfase no terço médio. Na entressafra, as plantas de café que estavam próximas do local onde estava a armadilha biodegradável apresentaram 50% de redução de frutos secos broqueados pela broca na parte aérea em comparação a safra 2019/2020, sem armadilhas. A partir do florescimento iniciou-se o aumento da quantidade de frutos secos com galerias abandonadas pela broca, sendo a fase que marca o início da emergência e revoada das fêmeas colonizadoras. A armadilha biodegradável apresentou 95 e 96% de efetividade na captura da broca-do-café em comparação com a armadilha comercial, na safra 2019/2020 e 2020/2021, respectivamente. A armadilha biodegradável da cor vermelha foi mais efetiva na captura da broca-do-café do que esta armadilha na cor amarela e transparente e armadilha comercial. As maiores densidades de broca por armadilha biodegradável ocorreram quando a lavoura estava exposta ao período de maior radiação solar, temperatura média e máxima e umidade relativa do ar. Por tanto, conclui-se que a nova armadilha pode ser usada como alternativa sustentável para o monitoramento da broca-do-café.

Palavras-chave: nanotecnologia; álcool etílico; monitoramento; manejo sustentável.

ABSTRACT

Visual and olfactory stimuli emitted by coffee fruits can be used as attractants for the development of traps, which should be used for monitoring the coffee berry borer *Hypothenemus hampei* Ferrari (Coleoptera: Curculionidae). However, borer densities per trap may be reduced due to variation in the release rate of the attractant. Thus, it becomes necessary to develop strategies to improve pest detection and monitoring using traps. In this context, we aimed to develop a biodegradable trap with sustained release of attractant to evaluate the population level of *H. hampei*. The alginate-hectorite film with sustained release of attractant was synthesized as a biodegradable trap and characterized at the Integrated Research Center of the Federal University of Viçosa, *Campus* Rio Paranaíba. Analysis of quantification and *"in vitro"* release of attractant from the biodegradable and commercial traps were performed in the laboratory. The field experiments were conducted in three coffee fields where the traps were installed during the two harvests. Thus, two treatments were considered (biodegradable and commercial traps), with three repetitions. Each field was considered as a repetition. Evaluations were performed every 15 days. These evaluations were the distribution of dried fruits in the aerial part, sprouted dried fruits and abandoned galleries, number of borers in the dried fruits per area (hectare), efficiency of the biodegradable and commercial red colored traps in capturing the coffee berry borer, infestation of coffee fruits by the borer in the aerial part of the plant and coffee berry borer captured in the red, yellow and transparent colored traps, and effects of the climatic conditions on the capture of the coffee berry borer in the traps. Characterization techniques demonstrated the presence of the attractant in the alginate-hectorite matrix. The *in vitro* release study showed that the cumulative release rate of attractant was greater in the commercial formulation than in the biodegradable trap. Fruit remaining from the harvest were present on all plagiotropic branches, with emphasis on the middle third. In the off-season, coffee plants that were close to where the biodegradable trap was located showed a 50% reduction of dried fruits borer-infested by the borer in the aerial part compared to the 2019/2020 crop without traps. The increase in the amount of dried fruits with galleries abandoned by the borer started at flowering, being the phase that marks the beginning of the emergence and flocking of the colonizing females. The biodegradable trap showed 95 and 96% effectiveness in capturing the coffee berry borer compared to the commercial trap, in the 2019/2020 and 2020/2021 crop, respectively. The red colored biodegradable trap was more effective in capturing the coffee berry borer than this trap in yellow and transparent color and commercial trap. The highest borer densities per biodegradable trap occurred when the crop was exposed to the period of highest solar radiation, average and maximum temperature, and relative humidity. Therefore, it is concluded that the new trap can be used as a sustainable alternative for coffee berry borer monitoring.

Keywords: nanotechnology; ethyl alcohol; monitoring; sustainable management.

1 INTRODUÇÃO

Os insetos dependem dos compostos voláteis para localizar os hospedeiros adequados para alimentação, oviposição e/ou acasalamento (BORKAKATI et al., 2019). Estes compostos podem ser usados nas armadilhas para detecção e controle de insetos (SAHA; CHANDRAN; TAMOGHNA SAHA, 2017). A eficácia das armadilhas na captura dos insetos pode ser reduzida devido a liberação dos compostos voláteis. Esta liberação pode ser influenciada pelo diâmetro do dispersor e condições climáticas da lavoura que resultam na variação da taxa de liberação do atrativo como, por exemplo, a liberação da mistura de etanol e metanol para atrair a broca-do-café *Hypothenemus hampei* Ferrari (Coleoptera: Curculionidae: Scolytinae), que pode variar entre 60 a 720 mg dia^{-1} (DA SILVA; VENTURA; MORALES, 2006; MORA, 1991; PEREIRA et al., 2012)**.** Assim, a liberação do atrativo na formulação convencional pode ser alta no início e vindo depois a cair sua concentração rapidamente abaixo do nível efetivo (ROY et al., 2014). Neste contexto, a baixa concentração do atrativo pode dificultar a detecção do inseto e reduzir as densidades de insetos por armadilha.

As armadilhas para capturar a broca-do-café como, por exemplo, Brocap, Esalq 84, Funil múltiplo e Garrafa pet podem ser fabricadas com materiais não biodegradáveis, e podem conter metanol, que é tóxico (BERTI FILHO; FLECHTMANN, 1986; FERNANDES et al., 2014; MATHIEU et al., 1997; WIRYADIPUTRA; CILAS; MORIN, 2008). Deste modo, torna-se necessário desenvolver estratégias para melhorar a detecção e monitoramento de pragas usando armadilhas por meio da liberação sustentada de atrativo (CUI et al., 2021b). Estas melhorias podem ser obtidas pelo emprego da nanotecnologia.

A nanotecnologia é uma ciência que estuda a manipulação da matéria em escala nanométrica (1-100 nm), podendo ser aplicada em diferentes áreas do conhecimento, como a ciência de materiais, engenharia de alimentos, medicina, biologia e agronomia (ASSEY; MALASI, 2021; BEIG et al., 2022; NILE et al., 2020; PATRA et al., 2018). O alginato de sódio é um polissacarídeo que pode ser usado como matriz polimérica na produção de material híbrido orgânico-inorgânico devido a sua biodegradabilidade, biocompatibilidade, estabilização de emulsão e bioadesividade (PEREIRA et al., 2011). Vários nanomateriais de liberação controlada de composto ativo foram sintetizados usando alginato ou amido com argila sintética, como, por exemplo, microesferas, filmes e hidrogéis (BAHADORAN; SHAMLOO; NOKOORANI, 2020; CASTRO et al., 2020; ROSA et al., 2018).

Os filmes biodegradáveis podem ser utilizados para a produção de armadinhas. Esta tecnologia de produção de armadilhas se baseia na utilização do polímero de alginato de sódio

associado com hectorita sintética, que permite a liberação sustentada de atrativos em uma concentração com nível efetivo por um longo período de tempo, o que possibilita que a armadilha fique por mais tempo capturando os insetos (IŞIKLAN, 2006). Essa liberação sustentada de compostos voláteis foi observado em estudo anterior (CUI et al., 2021b). Assim, a interação entre a matriz do alginato e a hectorita por meio da ligação de hidrogênio pode resultar em barreira física que retarda o processo de volatilização, o que possibilita o aumento da eficácia de detecção e monitoramento de pragas, como a broca-do-café, que pode causar danos econômicos à cultura (TRONTO; SOARES; FERNANDES, 2021).

A broca-do-café é uma das principais pragas que mais prejudica a economia da cultura do café arábica (*Coffea arabica* L.) e do conilon (*C. canephora*, Pierre) no mundo (DE SOUZA et al., 2020a; INFANTE, 2018; VEGA; INFANTE; JOHNSON, 2015). A explicação para a importância econômica desta praga no café pode ser devido ao seu comportamento reprodutivo (ARISTIZÁBAL; BUSTILLO; ARTHURS, 2016), as fêmeas da broca acasalam com os machos irmãos no interior de frutos remanescentes da colheita e saem em revoada à procura de frutos com matéria seca maior que 20% para oviposição (RUIZ-CÁRDENAS; BAKER, 2010). Este comportamento reprodutivo da broca pode ser influenciado pela fenologia reprodutiva da cultura como, por exemplo, a idade dos frutos (ARISTIZÁBAL; BUSTILLO; ARTHURS, 2016).

Os frutos de café com 120 dias após a grande florada são adequados para oviposição. As fêmeas colonizadoras podem ovipositar até 120 ovos no interior destes frutos, além disso, as larvas se alimentam do endosperma, reduzindo o peso e a qualidade da semente, favorecendo a entrada de microrganismos oportunistas que reduzem a qualidade da bebida (ARISTIZÁBAL; BUSTILLO; ARTHURS, 2016). As medidas de controle dessa praga são dificultadas pelo fato deste inseto estar na maior parte do ciclo de vida, protegido no interior do fruto (VEGA; INFANTE; JOHNSON, 2015). Neste contexto, o desenvolvimento de programas de manejo integrado torna-se necessário para controlar a broca.

Os principais métodos de controle da broca são biológico, cultural e químico (ESCOBAR-RAMÍREZ et al., 2019; JOHNSON et al., 2020; METELLUS; SAMPAIO; CELOTO, 2020). Geralmente, o nível de controle da broca pode ocorrer quando o nível de infestação de frutos for de 3% a 5%. Além disso, deve-se saber o momento ideal de aplicar inseticidas químicos ou biológicos. Assim, o momento ideal do controle químico ou biológico é quando as fêmeas, previamente acasaladas, abandonam os frutos secos para colonizar frutos novos (JOHNSON et al., 2019). Neste momento a broca fica exposta aos agentes químicos e biológicos, e estes se tornam mais efetivos no controle desta praga. Nesse sentido, as armadilhas

biodegradáveis com liberação sustentada de atrativos, baseado em filme de alginato-hectorita, podem ser mais efetivas para detectar o momento ideal de controle (TRONTO; SOARES; FERNANDES, 2021).

2 OBJETIVO GERAL

Desenvolver uma armadilha biodegradável com liberação sustentada do atrativo para avaliação do nível populacional de *H. hampei*.

3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Sintetizar filmes de alginato-hectorita com liberação sustentada contendo atrativo (álcool etílico) na armadilha biodegradável de cor vermelha, amarela e transparente;
2. Realizar a caracterização dos filmes sintetizados por meio das técnicas difração de raio X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier com acessório de reflectância atenuada (FTIR-ATR), análise termogravimétrica e termogravimétrica derivada (TGA-DTG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e cromatografia líquida de alta performance (HPLC);
3. Realizar a quantificação e estudo de liberação "*in vitro*" do atrativo presente no filme de alginato-hectorita e na armadilha comercial;
4. Determinar a distribuição dos frutos remanescentes da parte aérea no terço superior, médio e inferior;
5. Avaliar frutos remanescentes da colheita com e sem broca na galeria, e as fases de desenvolvimento da broca, na parte aérea e no solo, na safra 2019/2020, entressafra e safra 2020/2021, a cada 15 dias;
6. Avaliar a eficácia da armadilha biodegradável de cor vermelha na captura das fêmeas colonizadoras da broca em comparação a armadilha comercial na safra 2019/2020 e 2020/2021, a cada 15 dias;
7. Avaliar o nível de infestação dos frutos de diferentes idades pela broca nas duas safras, a cada 15 dias;
8. Avaliar e comparar a eficácia da armadilha biodegradável vermelha e colorida na captura das fêmeas da broca com a armadilha comercial na safra 2020/2021;
9. Analisar o efeito do clima na captura das fêmeas colonizadoras da broca por armadilhas, a cada 15 dias.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Síntese do filme de alginato-hectorita

O filme de alginato-hectorita foi obtido a partir da mistura de alginato de sódio® (Êxodo, 90,8-106%), hectorita sintética® (Buntech), corante luganil vermelho e amarelo NG® (Leather Solutions), atrativo® (Álcool etílico, 99,8% P.A, 788,25 mg mL^{-1}) e nitrato de cálcio® (Êxodo, PM 236,15). A síntese foi realizada no Laboratório de Compostos Lamelares da Universidade Federal de Viçosa, *Campus* Rio Paranaíba, Minas Gerais, Brasil. Em todos os procedimentos de síntese foi usado água ultrapura por meio do sistema Millipore MilliQ®.

O filme de alginato-hectorita foi preparado pelo método de casting (CASTRO et al., 2018). Para isto, cinco gramas de hectorita sintética foram dissolvidos em 250 mL de água. A suspensão formada foi mantida sob agitação na temperatura de 80 ºC por 1 h. Após a formação do gel, este foi misturado a 400 mL de uma solução contendo alginato de sódio. A solução formadora de filme (500 mL) contendo alginato de sódio 1% (m/v), hectorita sintética 2% (m/v), atrativo 0,3% (v/v) e o corante luganil vermelho 0,06% (m/v) foram mantidos à temperatura de 25 ºC por 5 h. Para a síntese do filme de alginato-hecotira na cor amarela foi adicionado o luganil amarelo 0,06% (m/v) na solução formadora de filme. Para os filmes transparente e controle (sem atrativo e sem hectorita) não foi adicionado o corante.

Para o filme de alginato-hectorita ficar no formato retangular a solução foi vertida em um recipiente de vidro (20 cm x 15 cm x 5 cm). Após entornar a solução, foi preparado 200 mL de nitrato de cálcio 5% (m/v) e pulverizada em uma taxa de 49 mL min^{-1}, com uso de um pulverizador de polietileno (500 mL) sobre a solução formadora de filme. A gelificação completa ocorreu 4 h após a pulverização (COFELICE; CUOMO; CHIRALT, 2019; LEE; BHANDARI; HOWES, 2018). Posteriormente, o gel de alginato foi transferido para uma placa de vidro (60 cm x 15 cm) e seco em ambiente aberto até a formação do filme de alginato-hectorita na cor vermelha. Abaixo, segue uma descrição das quantidades dos reagentes usados durante a produção do filme de alginato-hectorita (Tabela 1).

Tabela 1. Quantidade de alginato de sódio (ALG), hectorita sintética (HEC), atrativo (ALC), luganil vermelho (LVE), luganil amarelo (LAM) e nitrato de cálcio usados na produção de filme de alginato-hectorita.

Nome	Abreviação	Quantidade (g ou mL)
Alginato	ALG	5,0
Hectorita sintética	HEC	5,0
Atrativo	ALC	1,5
Luganil vermelho	LVE	0,3
Luganil amarelo	LAM	0,3
Nitrato de cálcio	NIT	10,0

Fonte: O autor.

4.2 Caracterização das armadilhas

4.2.1 Difração de raio-x (DRX)

O estudo foi conduzido no Centro Integrado de Pesquisa (CIP) da Universidade Federal de Viçosa, *Campus* Rio Paranaíba, Minas Gerais, Brasil. As avaliações foram realizadas para obter a caracterização qualitativa pela técnica de DRX de 6 amostras: 1) ALG; 2) HEC; 3) filme de ALG; 4) filme de ALG + HEC 5) filme de ALG + HEC + ALC e 6) filme de ALG + HECT + ALC + LVE.

As amostras foram previamente maceradas em um almofariz de ágata e peneiradas para obtenção de partículas de tamanho uniforme. Foi adicionado aproximadamente 0,5 g de amostra e acondicionada na forma de pó em uma porta amostra de alumínio. Todas as análises foram registradas em um equipamento Shimadzu XRD-6000, que utiliza cátodo de cobre e um monocromador de cristal de grafite para selecionar a região de emissão do Cu-kα_1, com comprimento de onda de 1,5406 Å. O potencial da fonte foi de 30 kV e corrente de 30 mA. A velocidade de varredura foi feita com um passo de 0,02° a cada segundo. A faixa de varredura (2θ) foi de 4 a 70°.

A técnica DRX foi utilizada para identificar a formação de compostos cristalinos e avaliar os parâmetros estruturais do cristal. A distância interlamelar da hectorita no filme pode ser calculada pela equação de Bragg (BUNACIU; UDRIŞTIOIU; ABOUL-ENEIN, 2015).

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

Onde:

n = ordem de difração (número inteiro)

λ = comprimento de onda de raios X (1,5406 Å)

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

θ = valor do pico obtido no difratograma

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

O estudo foi conduzido no Centro Integrado de Pesquisa (CIP) da Universidade Federal de Viçosa, *Campus* Rio Paranaíba, Minas Gerais, Brasil. As análises de FTIR-ATR foram realizadas para identificar as interações entre as espécies orgânicas e inorgânicas das 7 amostras: 1) Alginato de sódio (ALG); 2) Hectorita sintética (HEC); 3) Atrativo (ALC); 4) filme de alginato (filme de ALG); 5) filme de alginato-hectorita (filme de ALG + HEC); 6) filme de alginato-hectorita-atrativo (filme de ALG + HEC + ALC) e; 7) filme de alginato-hectorita-atrativo-corante (filme de ALG + HEC + ALC + LVE). Todas as análises de FTIR-ATR foram realizadas em um aparelho Jasco 4100 usando-se acessório de refletância total atenuada (ATR). Os espectros foram obtidos com 256 varreduras, com resolução de 4 cm^{-1} em uma faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1}.

4.2.3 Análise termogravimétrica e termogravimetria derivada (TGA-DTG)

O estudo foi conduzido no Laboratório de Química da Universidade Federal de Uberlândia, *Campus* Santa Mônica, Minas Gerais, Brasil. As análises de TGA-DTG foram usadas para determinar a quantidade de água e a estabilidade térmica de 4 amostras: 1) filme de ALG; 2) filme de ALG + HEC; 3) filme de ALG + HEC + ALC e; 4) filme de ALG + HEC + ALC + COR. Esta técnica fornece como resposta termogramas que mostram curvas de ganho ou perda de massa (%) em função da temperatura (°C). A DTG é utilizada para verificar a presença de eventos de desidratação/oxidação. A resposta obtida é uma curva da primeira derivada da massa em função da temperatura (SON, 2017).

As análises TGA-DTG foram realizadas em um equipamento TGA, marca Shimadzu, modelo DTG-60H. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 ºC·min^{-1} com fluxo de O_2 de 50

mL min^{-1}, a faixa de aquecimento foi da temperatura ambiente até 1000 ºC. A quantidade de amostra utilizada oscilou de 2 a 6 mg de acordo com a massa do filme utilizada.

4.2.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O estudo foi conduzido no Centro Integrado de Pesquisa (CIP) da Universidade Federal de Viçosa, *Campus* Rio Paranaíba, Minas Gerais, Brasil. As propriedades térmicas dos filmes foram determinadas usando o calorímetro DSC Q10, modelo Standard Cell. As análises de DSC foram usadas para determinar a entalpia dos filmes por meio de uma variação controlada de temperatura em 4 amostras: 1) filme de ALG; 2) filme de ALG + HEC; 3) filme de ALG + HEC + ALC e; 4) filme de ALG + HEC + ALC + COR.

Quantidade das amostras entre 2 e 6 mg foram acondicionadas em cápsulas de DSC. Estas foram aquecidas a uma taxa de aquecimento de 10 ºC.min^{-1} na faixa de temperatura ambiente (25 ºC) a 400 °C. Utilizou-se atmosférica dinâmica de O_2 com vazão de 50 mL.min^{-1}.

4.2.5 Concentração de atrativo liberado pela armadilha biodegradável

O estudo foi conduzido no Centro Integrado de Pesquisa (CIP) da Universidade Federal de Viçosa, *Campus* Rio Paranaíba, Minas Gerais, Brasil. As amostras foram constituídas por 4 filmes: 1) filme de ALG; 2) filme de ALG + HEC; 3) filme de ALG + HECT + ALC e; 4) filme de ALG + HECT + ALC + COR. A liberação do atrativo por armadilha biodegradável foi determinada durante 30 dias removendo uma amostra com área de 7 cm² a cada 3 dias, expostas as condições de temperatura (25,0 ± 0,2 ºC) e umidade relativa do ar (45,4 ± 0,9%) do laboratório. Essas foram removidas e colocadas em 6,00 mL de acetonitrila® (Crqquímica) por 2 h, em triplicata (OLIVEIRA, 2018; RUDAKOV; RUDAKOVA; SELEMENEV, 2018). Em seguida, uma alíquota de 1,00 mL para cada amostra foi transferida para um vial de vidro com tampa e septo (1,50 mL). Posteriormente, a quantidade de atrativo liberada das amostras foi determinada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CGMS) (Shimadzu®, QP2010 Plus) com auxílio da curva analítica. Para as análises, foram estabelecidas as seguintes condições cromatográficas: Coluna C-30 (Rtx®-5MS, 30 m x 0,25 mm x 0,25 mm), gás hélio como fase móvel, temperatura da coluna de 80 ºC, temperatura do injetor de 200 ºC, fluxo de 0,60 mL min^{-1}.

A curva analítica foi preparada a partir de uma solução padrão de atrativo 0,1% (0,78825 mg mL^{-1}) usando acetonitrila como solvente. As concentrações variaram de 0,00796

a 0,107488 mg mL^{-1} de atrativo e foram obtidas para determinar a quantidade de atrativo liberado por área de 7,00 cm^2 e depois convertida na área total da armadilha biodegradável (300 cm^2) a partir de um gráfico de regressão linear da curva analítica.

Os dados de cinética de liberação foram usados no modelo de Higuchi. Este faz uma relação matemática para compostos ativos dispersos na matriz polimérica uniforme, que se comporta como meio de difusão baseado na lei de Fick (JORGE, 2002).

$$f = Kht^{1/2}$$

Kht = Constante de liberação de atrativo

4.2.6 Concentração de atrativo liberado pela armadilha comercial

O estudo foi conduzido no Centro Integrado de Pesquisa (CIP) da Universidade Federal de Viçosa, *Campus* Rio Paranaíba, Minas Gerais, Brasil. Na armadilha comercial, a liberação do atrativo foi determinada analisando o volume de atrativo volatilizado durante os 30 dias, em triplicata. Inicialmente, foi adicionado 12,00 mL de atrativo nos frascos de vidros vedados com tampa de borracha, que possuíam duas perfurações, onde foram inseridas 2 anilhas por frasco para a liberação do atraente. A cada 3 dias foi realizado a medição do volume do atrativo usando uma proveta para avaliar a volatilização do atrativo, sob as mesmas condições de temperatura (25,0 ± 0,2 ºC) e umidade relativa do ar (45,4 ± 0,9%) do laboratório onde também foi avaliado o estudo de liberação de atrativo pela armadilha biodegradável (DA SILVA; VENTURA; MORALES, 2006; MORA, 1991; PEREIRA et al., 2012). Posteriormente, os dados de volume inicial (12,00 mL) e final foram convertidos em concentração de atrativo liberado da armadilha (mg mL^{-1}) (MATOS et al., 2019).

Os dados de cinética de liberação foram usados no modelo de Higuchi. Este faz uma relação matemática para compostos ativos que se comportam como meio de difusão baseado na lei de Fick (JORGE, 2002).

$$f = Kht^{1/2}$$

Kht = Constante de liberação de atrativo

4.3 Experimentos de campo

O estudo foi conduzido na lavoura comercial de café arábica, Fazenda Glória (19º10’11,56’’ S e 46º12’50,10’’ O), situada no município de Rio Paranaíba (Figura 1), Minas Gerais, com altitude de 1100 m. O solo da área foi caracterizado como Latossolo vermelho amarelo ácrico típico e o clima Aw de acordo com a classificação de Köppen (MARTINS et al., 2018; SANTOS et al., 2018). Os dados médios de precipitação e temperatura durante a condução do experimento foram 5,75 ± 0,75 mm e 20,63 ± 1,63 ºC, respectivamente (COOXUPÉ, 2019).



Figura 1. Imagem da Lavoura de café arábica (Fazenda Glória) no município de Rio Paranaíba-MG. Fonte: Google Earth (2019).

A lavoura de café arábica no sistema a pleno sol tinha 20 anos de idade e 2,50 m de altura, foi constituída por plantas da linhagem IAC 144 da variedade Catuaí em todos os talhões. As plantas de café foram cultivadas em espaçamento de 3,90 x 0,60 m e as principais floradas foram nos dias 27 de setembro de 2019 e 13 de outubro de 2020. O número médio de frutos por roseta oscilou de 15 a 20 frutos na safra de 2019/2020 e 2020/2021, respectivamente. Essa lavoura apresentava histórico de perdas de produção causado pela broca-do-café. O principal manejo adotado pelo agricultor foi o químico e o cultural por meio de aplicação de inseticidas, colheita com repasse e remoção de frutos de café remanescentes. As plantas de café situadas no primeiro talhão (2,80 ha) (19º10’8,39’’S e 46º12´49,94’’O), segundo (2,60 ha) (19º10’14,92’’S e 46º12’53,36’’O) e terceiro (3,80 ha) (19º10’21,54’’S e 46º12’33,19’’O) foram pulverizadas com inseticida clorpirifós 480 SC (organofosforado) na safra 2019/2020 e 2020/2021 aos 120 e 160 dias após a floração, sendo a primeira pulverização em fevereiro e a segunda em março,

quando os frutos estavam em granação. Estes talhões foram selecionados para instalação dos experimentos.

A colheita mecanizada dos frutos de café foi realizada depois de 250 e 225 dias da floração, respectivamente na safra 2019/2020 e 2020/2021. O repasse e a remoção dos frutos caídos no solo foram usados como método de controle cultural para reduzir a população de broca-do-café (ARISTIZBAL et al., 2011). Estas foram iniciadas um e três meses após a colheita, respectivamente, nas duas safras.

Os experimentos foram conduzidos em três talhões de café onde foram instaladas as armadilhas nas duas safras. Dessa forma, foram considerados dois tratamentos por talhão (armadilha biodegradável e a comercial) com três repetições. Cada talhão foi considerado como uma repetição. Neste contexto, foram realizadas as avaliações e os dados experimentais foram coletados em seis estádios fenológicos do cafeeiro na safra 2019/2020: frutos em chumbinho, frutos em expansão, frutos em granação, frutos em verde-cana e frutos cereja. Na safra 2020/2021, os dados foram coletados em cinco estádios fenológicos: vegetativo (entressafra), florescimento, frutos em chumbinho, frutos em expansão, frutos em granação e frutos em verde-cana (DE CAMARGO; DE CAMARGO, 2001; FERNANDES et al., 2014).

A cada 15 dias foram realizadas as seguintes avaliações em plantas próximas de cada tratamento: frutos secos no solo e na parte aérea das plantas de café, número de brocas nos frutos secos por área (hectare), número de brocas e outros insetos por armadilha, número de brocas acumulado por armadilha e infestação de brocas nos frutos de café na parte aérea da planta.

No experimento com armadilha biodegradável da cor vermelha, amarela e transparente foram considerados cinco tratamentos (armadilha biodegradável de cor vermelha, amarela, branca, controle e armadilha comercial) com três repetições. As avaliações consistiram em analisar e comparar o número de brocas por armadilha a cada 15 dias quando os frutos estavam em granação.

4.4 Avaliações dos experimentos

4.4.5 Distribuição de frutos e frutos secos broqueados com e sem broca

O monitoramento de frutos secos foi realizado de novembro a janeiro na safra 2019/2020, e de junho a fevereiro (2020/2021). Esses estádios incluem o monitoramento dos frutos remanescentes da colheita na entressafra e durante a safra de café. Na primeira safra

(2019/2020), as avaliações de frutos secos foram iniciadas quando as plantas tinham frutos chumbinho e em expansão, antes das instalações das armadilhas. Na entressafra, o estudo iniciou-se no dia da remoção das armadilhas no campo. Nesse período, as armadilhas foram removidas das plantas e nestas foram marcadas com fitas zebradas para indicar o local que estavam alocadas e facilitar as coletas de frutos secos em plantas próximas deste local. Durante a safra 2020/2021, as coletas de frutos secos foram realizadas em plantas próximas das armadilhas comercial e biodegradável.

Dez plantas por talhão foram selecionadas aleatoriamente na safra 2019-2020, cinco plantas próximas do local onde estavam as armadilhas comercial e biodegradável na entressafra e cinco plantas próximas das duas armadilhas na safra 2020/2021(JOHNSON et al., 2019; MARIÑO et al., 2017). Todas as avaliações foram realizadas para monitorar as fases de desenvolvido da broca-do-café e o nível de infestação dos frutos remanescentes (galeria com e sem broca) antes das instalações das armadilhas (2019/2020). Na entressafra e safra 2020/2021 foram realizadas as avaliações das fases de desenvolvimento da broca-do-café e o nível de infestação dos frutos com objetivo de avaliar o efeito da captura da broca nas armadilhas na redução do nível de infestação dos frutos e a população da broca-do-café em frutos remanescentes da colheita. Além disso, as avaliações de distribuição de frutos secos na parte aérea foram observadas de forma qualitativa baseada na presença de frutos nos terços superior, médio ou inferior com o objetivo de investigar a localização dos frutos que são os principais abrigos da broca-do-café na planta.

Para cada unidade experimental foram coletados 50 frutos secos por planta a cada 15 dias, sendo 25 frutos coletados na parte aérea e 25 frutos no solo sob a projeção da copa (2,34 m^2) (MARIÑO et al., 2017). Na parte aérea, os frutos secos foram removidos em ramos diferentes na mesma planta. Isso ocorreu devido a redução da quantidade de frutos secos durante a execução do experimento por causa das chuvas que aceleram a sua decomposição (ARISTIZÁBAL et al., 2016). Dessa forma, os frutos secos que tinham os seus exocarpos preservados foram selecionados pois estavam menos degradados e com maior probabilidade de ser um habitat adequado para a broca (JOHNSON et al., 2019). Posteriormente, as amostras foram armazenadas e identificadas em potes plásticos (7700 cm^3) e encaminhadas ao laboratório de Manejo Integrado de Pragas da Universidade Federal de Viçosa, *Campus* Rio Paranaíba. Os frutos secos foram dissecados com auxílio de um estilete e contados o número de frutos secos total e broqueados (galeria com broca) e todas as fases de desenvolvimento do inseto (ovo, larva, pupa, macho e fêmea), usando um microscópio estereoscópio aumentado 50-60 vezes.

Os frutos que apresentavam os orifícios de penetração sem a presença das fêmeas adultas ou estádios imaturos e aqueles broqueados com o endosperma enegrecido foram contabilizados como frutos broqueados e agrupados em uma categoria denominada de galerias abandonadas (sem broca). No interior destas galerias foi observado a presença de resíduos de frutos construídas pela broca-do-café, mas sem a presença do inseto (FERREIRA et al., 2000). Posteriormente, os dados de broqueamento de frutos foram definidos como porcentagens de broqueados total de frutos secos, frutos agrupados em galerias com e sem broca na parte aérea e no solo, e as fases de desenvolvimento da broca por 25 frutos na parte aérea e no solo (N = 50 frutos por planta).

4.4.6 Número de brocas por hectare

O número de brocas foi calculado com base nas avaliações realizadas próximas da armadilha comercial e biodegradável e antes das instalações das armadilhas, considerando a população de broca na parte aérea de plantas de café e no solo. Os cálculos foram realizados apenas para a população da broca-do-café considerando a soma total de todos os indivíduos, visto que não foi avaliado mortalidade de ovos, larvas, pupas, machos ou fêmeas, por isso foi considerado neste estudo que todos os estádios imaturos tinham a mesma taxa de sobrevivência dos adultos (JOHNSON et al., 2019). Este cálculo foi determinado para analisar e comparar o número da broca em frutos no solo e na parte aérea e avaliar as populações de broca em frutos remanescentes da colheita entre safra 2019/2020 (sem armadilhas), entressafra e safra 2020/2021. Estes dados foram convertidos em porcentagens da broca no solo e na parte aérea (JOHNSON et al., 2019)

$$L = R\ x\ I\ x\ C\ x\ S$$

Dados:

L = Número médio de brocas por metro quadrado (m²)
R = Número médio de frutos secos por m²
I = Proporção média de frutos secos infestados pela broca
C = Número médio de brocas por frutos secos infestados
S = Proporção médio da broca-do-café na fase adulta por frutos secos infestado

Posteriormente, essa estimativa foi convertida para o número de broca por hectare, multiplicando por 10.000 m². Em seguida, o valor encontrado foi multiplicado pela área amostrada (2,34 m²) (JOHNSON et al., 2019).

4.4.7 Eficácia da armadilha da cor vermelha na captura da broca-do-café

O estudo foi conduzido em dezembro a junho na safra 2019/2020 e outubro a abril na safra 2020/2021, em três talhões da lavoura de café arábica (19º10'11,56''S e 46º12'50,10''O), situadas no munícipio de Rio Paranaíba, Minas Gerais, Brasil, acompanhando os estádios fenológicos dos frutos de café (Figura 1). As armadilhas (biodegradável e comercial) foram colocadas no terço médio das plantas de café (1,20 m de altura) aos 65 dias após a principal florada (Safra 2019/2020) e no florescimento (Safra 2020/2021), usando um arame galvanizado nº 20 para fixar as armadilhas no ramo da planta, sendo uma armadilha biodegradável (Figura 2a) e uma comercial (Figura 2b) por talhão, sendo estas armadilhas espaçadas em 70 m (ARISTIZÁBAL et al., 2018; PICANÇO, 2017). A cola entomológica® (Promip) foi passada em ambos os lados da superfície do filme no momento das instalações das armadilhas no campo. Um dispersor contendo 12 mL de atrativo (álcool etílico, 99,80% PA) foi fixado na armadilha comercial para atrair a broca-do-café (Figura 2b). Este foi vedado com tampa de borracha que possuía duas perfurações, onde foram inseridos 2 tubos de aço inoxidável oco (30,00 mm de comprimento x 1,00 mm de diâmetro) por dispersor para a liberação do atraente. No fundo da armadilha foi inserida uma garrafa pet com 120,00 mL de água com 5,00% de detergente neutro, para coletar as fêmeas da broca-do-café (ARISTIZÁBAL et al., 2015a; FERNANDES et al., 2014; PEREIRA et al., 2012). As avaliações consistiram em analisar o número médio e acumulado de fêmeas adultas de brocas e insetos por armadilha biodegradável em comparação com a armadilha comercial, a cada 15 dias. As armadilhas (comercial e biodegradável) capturaram as fêmeas adultas da broca porque os machos não voam (FERNANDES et al., 2015).



Figura 2. Armadilha biodegradável (a) e armadilha comercial (b) (Fazenda Glória, Município de Rio Paranaíba-MG). Fonte: O autor.

4.4.8 Infestação da broca nos frutos de café na planta

As avaliações foram iniciadas quando os frutos tinham 80 e 15 dias de desenvolvimento em relação a principal floração, respectivamente, na safra 2019/2020 e 2020/2021. As cinco plantas foram selecionadas aleatoriamente em torno da armadilha biodegradável e comercial, sendo 10 plantas por talhão (PEREIRA et al., 2012). O número total de ramos necessários para estimar o nível de infestação de broca-do-café nos frutos podem variar de 30 a 50 ramos (ARISTIZÁBAL et al., 2018; PULAKKATU-THODI; GUTIERREZ; WRIGHT, 2017). Assim, para cada unidade experimental foram selecionados uma roseta por ramo no terço médio (3 ramos por planta), avaliando 15 ramos próximos da armadilha comercial e da biodegradável, distribuídos em cinco plantas para cada armadilha (JOHNSON et al., 2018). Nesta avaliação foi analisado de 45 a 60 frutos por planta relatados como adequados para determinar o nível de infestação (PULAKKATU-THODI; GUTIERREZ; WRIGHT, 2017).

Os frutos de café foram coletados e abertos com uso de estilete para determinar o grau de penetração de broca-do-café nos frutos (Posição AB/CD) (ARISTIZÁBAL et al., 2018). Na posição AB (Frutos furados) as fêmeas acasaladas iniciaram a penetração, mas não atingiram o endosperma, por isso não foi encontrado nenhuma oviposição e fases imaturas. Nesta posição a broca-do-café é suscetível a ação de inseticidas químicos e microbiológicos (ARISTIZÁBAL; BUSTILLO; ARTHURS, 2016). Na posição CD (Frutos broqueados) as fêmeas adultas entraram no endosperma e iniciaram a reprodução (ARISTIZÁBAL et al., 2018; ARISTIZÁBAL; BUSTILLO; ARTHURS, 2016). O número total de frutos, frutos furados e broqueados e todas as fases de desenvolvimento do inseto (ovo, larva, pupa e adultos) foram contados nos ramos das plantas em torno da armadilha biodegradável e comercial (ARISTIZÁBAL et al., 2018). Posteriormente, a infestação foi definida como porcentagens de

frutos furados e broqueados e estas porcentagens foram usadas para gerar o gráfico de sazonalidade no Sigmaplot®.

4.4.9 Broca-do-café capturada nas armadilhas da cor vermelha, amarela e transparente

O estudo foi conduzido em fevereiro a abril na safra de 2020/2021 no segundo talhão de café arábica (19º10’14,92’’S e 46º12’53,36’’O) situados no município de Rio Paranaíba, Minas Gerais, Brasil, quando os frutos estavam em granação (Figura 1). As armadilhas (biodegradável da cor vermelha, amarela, transparente, controle e comercial) foram colocadas no terço médio das plantas (1,20 m de altura) aos 120 dias após a principal florada. As armadilhas biodegradáveis de cor vermelha (Figura 3a), amarela (Figura 3b) e transparente (sem corante) foram fixadas em plantas de café (Figura 3c). Uma armadilha de cor transparente, mas sem atrativo, sem hectorita e corante (controle) foi colocada para verificar se o polímero tem efeito na captura da broca-do-café. Cada linha de café tinha 4 armadilhas biodegradáveis (vermelha, amarela, transparente e corante) com três repetições, sendo no total 12 armadilhas biodegradáveis em comparação com uma armadilha comercial de cor vermelha (DE SOUZA et al., 2020b). As armadilhas foram separadas umas das outras por 30 metros entre e dentro da linha (PEREIRA et al., 2012). A cola entomológica foi passada em ambos os lados da superfície do filme no momento das instalações das armadilhas no campo. As avaliações foram realizadas para comparar o número médio de brocas capturadas entre as armadilhas vermelhas, amarelas e transparentes e controle (biodegradável), e entre a biodegradável e a comercial (DE SOUZA et al., 2020b).



Figura 3. Armadilha biodegradável da cor (a) vermelha, (b) amarela e (c) transparente. Fonte: O autor.

4.5 Dados climáticos

Os dados climáticos das variáveis ambientais (radiação solar, precipitação pluviométrica, umidade relativa, temperatura mínima, média e máxima) medidos diariamente foram obtidos da estação meteorológica da Cooxupé de Rio Paranaíba – MG desde o início do experimento em novembro de 2019 a abril de 2021 (COOXUPÉ, 2021). Os dados de velocidade do vento e fotoperíodo não foram medidos pela estação meteorológica durante as safras 2019/2020 e 2020/2021.

4.6 Análise estatística

As médias e erros padrão para porcentagens de distribuição de frutos secos na parte aérea; broqueamento total de frutos secos; frutos secos broqueados na parte aérea e solo (com e sem broca); número de broca por hectare; número de ovos, larvas, pupas, machos e fêmeas por 25 frutos secos; número médio e acumulado de broca por armadilha (biodegradável e comercial); número médio de insetos por armadilha, número médio de broca por armadilha biodegradável de diferentes cores (vermelha, amarela, transparente e controle) e comercial; porcentagens de frutos furados e broqueados por brocas; número de ovos, larvas, pupas e adultos de broca por planta foram calculados usando estatística descritiva. Um gráfico de sazonalidade para cada variável foi gerado no Sigmaplot®versão 11.0 (Systat Software Inc., San Jose, Califórnia, EUA) acompanhando os estádios fenológicos do cafeeiro. O teste *t* de Student e Kruskal-Wallis a 5% de significância foi usado para comparação entre os valores médios de captura de broca-do-café entre as armadilhas.

5 RESULTADOS

5.1 Caracterização da armadilha biodegradável

As características estruturais do alginato de sódio (ALG), hectorita sintética (HEC), filme de alginato (filme de ALG), filme de alginato-hectorita (filme de ALG-HEC), filme de alginato-hectorita-atrativo (filme de ALG-HEC-ALC) e filme de alginato-hectorita-atrativo-corante (filme de ALG-HEC-ALC-LVE) foram determinadas pela técnica DRX (Figura 4). O alginato de sódio exibiu um padrão de difração com picos bastante alargados de intensidade em

2θ = 14,0° (d_{110}), associado ao ácido D-gulurônico e em 2θ = 20,1º (d_{200}), atribuído ao ácido M-manurônico (Figura 4a).

O padrão de difração da hectorita exibiu picos de difração em 2θ = 6,6º (d_{001} = 13,4 Å), 20,0º (d_{110} = 4,4 Å), 34,9º (d_{200} = 2,6 Å) e 61,0º (d_{060} = 1,7 Å), característicos para este tipo de material (Figura 4b).

A redução da intensidade dos picos de difração no filme de alginato, em comparação ao alginato de sódio, pode ser justificado pelo efeito de diluição da matriz polimérica ou pelo efeito da esfoliação das lamelas (Figura 4c). Depois de adicionar a hectorita na matriz do alginato, não foi observado os picos de difração desta no filme de alginato-hectorita (Figura 4d). Provavelmente o estado esfoliado da hectorita sintética contribuiu para a redução da difração.

Ao adicionar o atrativo e o corante vermelho (2θ = 12,1º) na matriz do alginato-hectorita, foi observado aumento da distância interplanar (d_{001}) da hectorita sintética de 13,4 Å para 14,00 Å, o que indica que houve intercalação do polímero entre as camadas da nanoargila (Figuras 4e, f). Ademais, não foi observado a presença dos picos d_{110}, d_{200} e d_{060} nos filmes, provavelmente, o material apresentou esfoliação e intercalação.

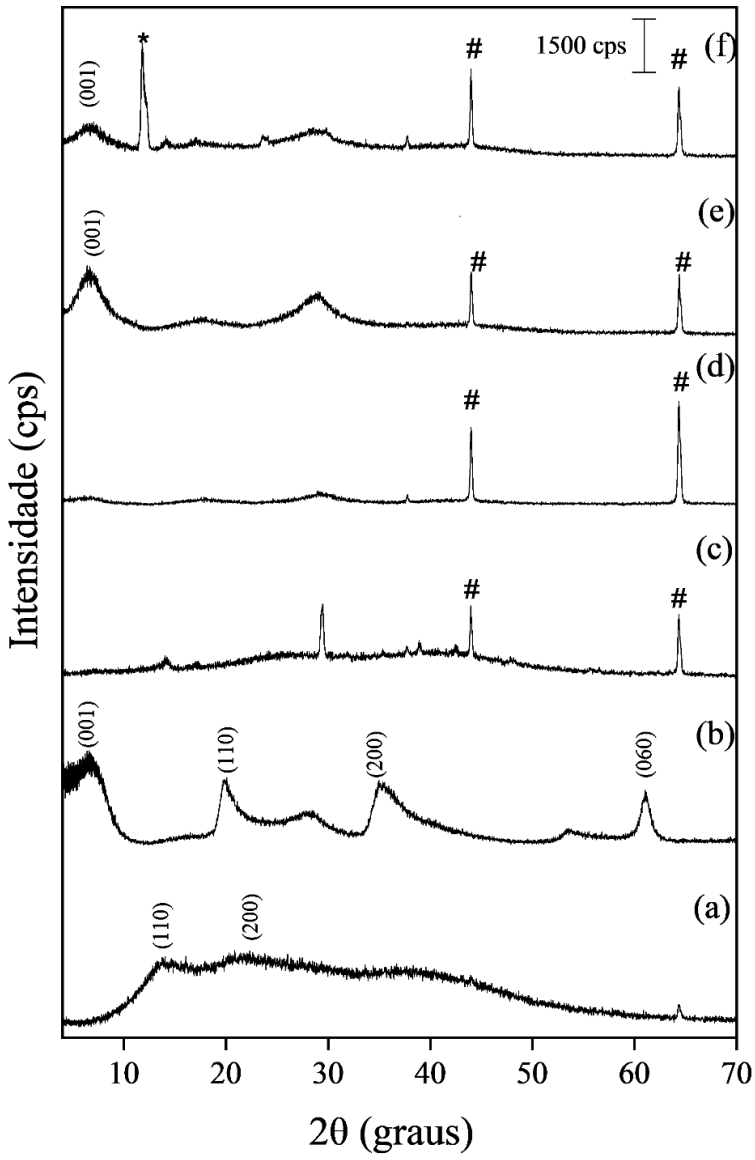


Figura 4. Difratogramas do (a) ALG, (b) HEC, (c) filme de ALG (d) filme de ALG-HEC, (e) filme de ALG-HEC-ALC e (f) filme de ALG-HEC-ALC-LVE. * Pico de difração do corante vermelho. # Pico de difração do alumínio presente no porta-amostra. Fonte: O autor.

As interações entre os compostos orgânicos e inorgânicos do ALG, HEC, ALC, filme de ALG, filme de ALG-HEC, filme de ALG-HEC-ALC e filme de ALG-HEC-ALC-LVE foram determinados pela técnica FTIR-ATR (Figura 5) (Tabela 2). As bandas do espectro relacionada com a vibração de alongamento dos grupos C-O-C (1025 cm^{-1}) foram identificadas no alginato de sódio. As bandas presentes em 1600 e 1406 cm^{-1} estão relacionadas com o estiramento simétrico e assimétrico do grupo ácido carboxílico (COO^-), respectivamente,

presente na estrutura do polímero. Além disso, a banda observada em 3250 cm^{-1} corresponde ao modo vibracional da ligação O-H (Figura 5a)

Os espectros FTIR-ATR da hectorita sintética evidenciaram bandas (3407 cm^{-1}) relacionadas com o estiramento estrutural da hidroxila (Mg-OH) com molécula de água adsorvida. As bandas de vibração de flexão do grupo hidroxila e estiramento do Si-O-Si foram 1635 e 950-1020 cm^{-1}, respectivamente. Na banda de 643 cm^{-1} está relacionada com a vibração de flexão do Mg-O-Mg e Si-OH (Figura 5b).

As bandas de vibrações características do atrativo foram observadas em 3336 e 1392 cm^{-1} que representa o estiramento do grupo hidroxila, e em 2980 cm^{-1} o movimento dos grupos funcionais CH. Outras características do atrativo podem ser encontradas nas bandas de 883, 1600, 1047 e 1087 cm^{-1}, que correspondem, respectivamente, a vibração de alongamento do grupo hidroxila, vibração de flexão do grupo CH, estiramento simétrico e estiramento assimétrico de CO (Figura 5c).

De acordo com o espectro infravermelho, a banda de estiramento simétrico do grupo COO- em torno de 1406 cm^{-1} exibiu deslocamento para 1410 e diminui a intensidade no filme de alginato após a reticulação com nitrato de cálcio (Figura 5d). O mesmo foi observado na banda correspondente ao modo vibracional do grupo OH que exibiu deslocamento de 3250 cm^{-1} para 3365 cm^{-1}.

Ao adicionar a hectorita sintética na matriz do filme de alginato, foi observado a banda de estiramento do Si-O-Si e de flexão do Si-OH no filme. No entanto, apenas a banda de estiramento do Si-O-Si exibiu deslocamento para 987 cm^{-1} (Figura 5e). Quando adicionou o atrativo foi observado apenas a presença da banda de 1392 cm-^{1} na matriz do filme de ALG-HEC. No entanto, ao adicionar o corante na matriz do filme de ALG-HEC-ALC, não foram observadas as bandas do espectro infravermelho devido a baixa concentração destes compostos no material (Figura 5f).

Tabela 2. Bandas do espectro de infravermelho (FTIR-ATR) e grupo funcional do alginato de sódio, hectorita sintética e atrativo.

Alginato de sódio		Hectorita sintética		Atrativo	
Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional	Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional	Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional
1025	vibração de alongamento de C-O-C	643	vibração de flexão do Mg-O-Mg e Si-OH	883	vibração de alongamento de OH
1406	Estiramento assimétrico de COO^-	950-1020	estiramento do Si-O-Si	1047	Estiramento simétrico de CO
1600	Estiramento simétrico de COO^-	1635	vibração de flexão do grupo hidroxila	1087	Estiramento assimétrico de CO
3250	Modo vibracional da O-H	3407	estiramento estrutural da hidroxila (Mg-OH)	1600	vibração de flexão do grupo CH

Fonte: O autor.

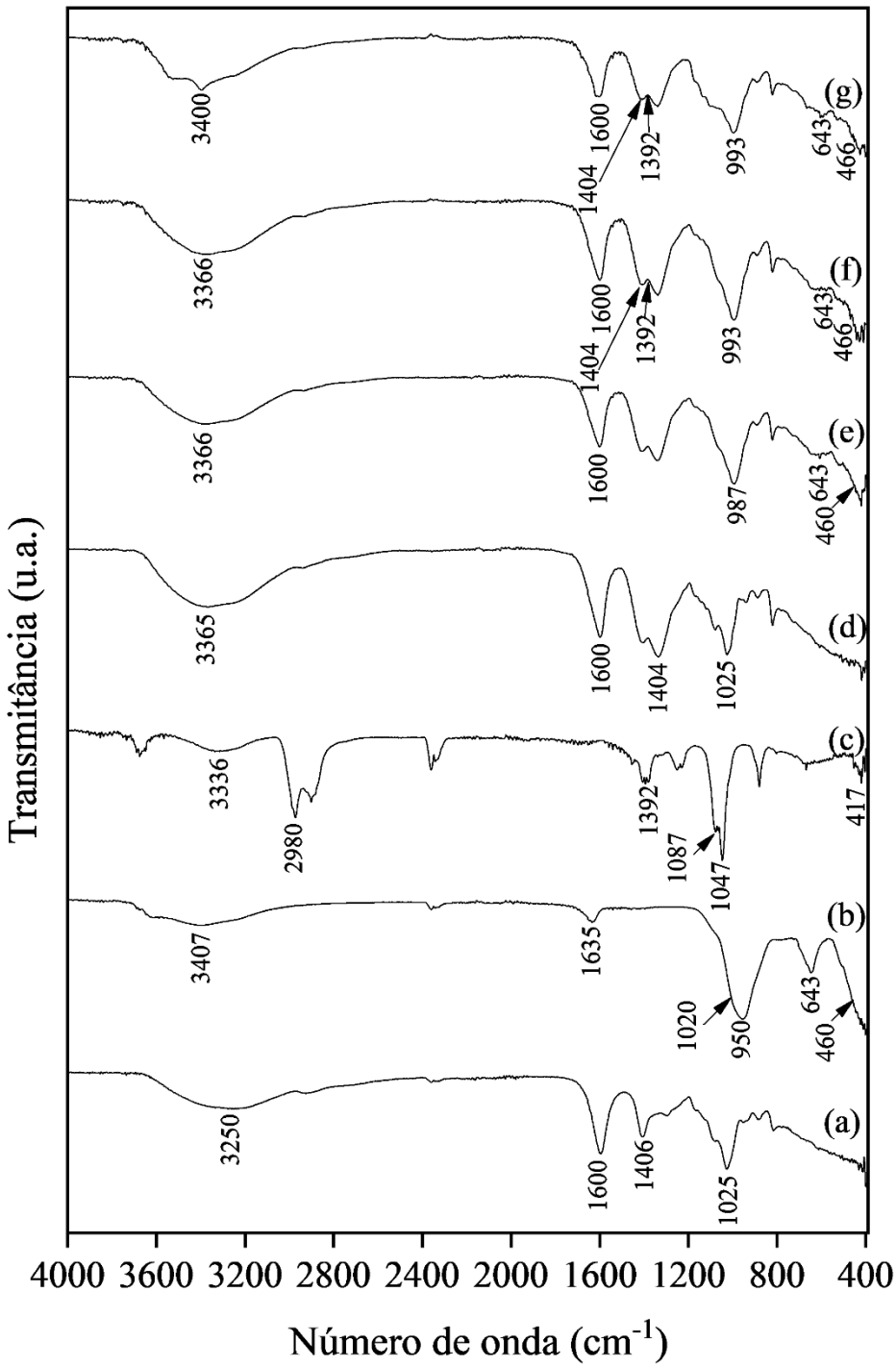


Figura 5. Espectros de infravermelho do (a) ALG, (b) HEC, (c) ALC, (d) filme de ALG, (e) filme de ALG+HEC (f) filme de ALG+HEC+ALC e (g) filme de ALG+HEC+ALC+LVE.

Fonte: O autor.

Curvas de análise termogravimétrica e termogravimetria diferencial são apresentadas na Figura 6. É possível perceber a presença de várias etapas de decomposição térmica do material orgânico-inorgânico, dentre os quais destacam-se as três principais (Figura 6). A primeira etapa, ocorreu a partir da temperatura ambiente (23 ºC) até 200 ºC onde houve perda de água de hidratação e intercalação. No final deste evento, foram observadas perdas de massa em 18% para filme de alginato (Figura 6), enquanto a massa de filme de alginato-hectorita, filme de alginato-hectorita-álcool e filme de alginato-hectorita-álcool-corante reduziram 18%, 16%, 16% e 15%, respectivamente (Figuras 6b, c, d). Nesta etapa, foi observada decomposição endotérmica pela análise de DSC para todas as amostras (Figuras 7a, b, c, d).

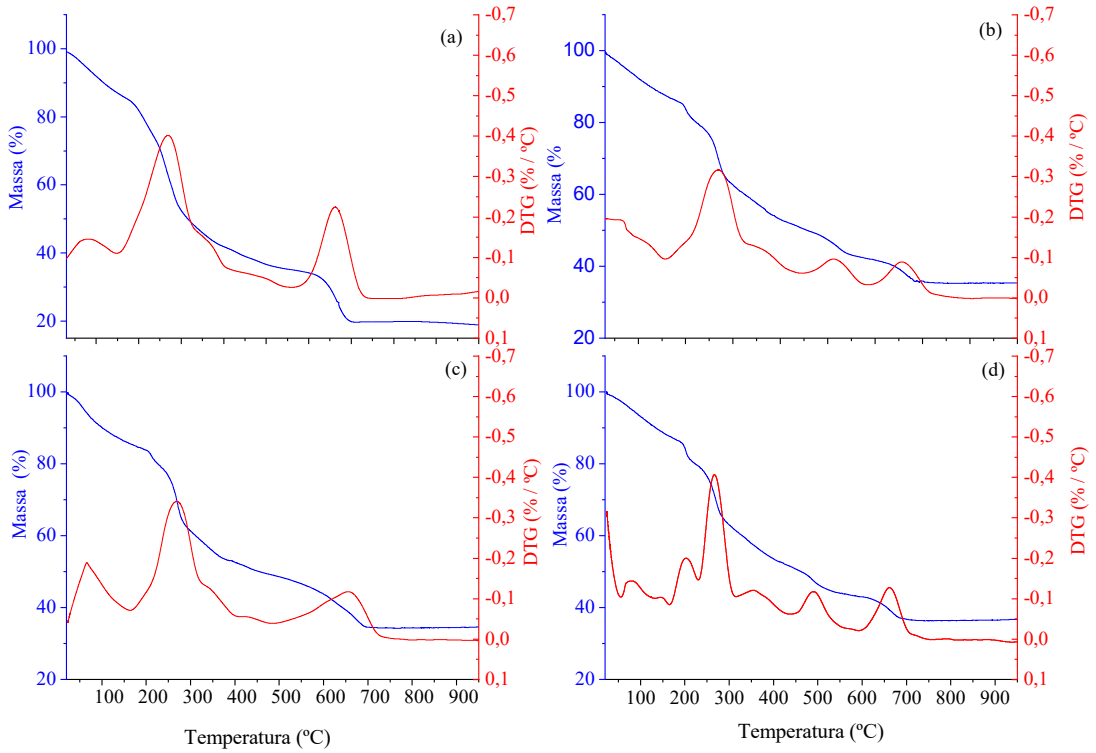


Figura 6. Curvas de análise termogravimétrica e termogravimetria diferencial para os filmes de (a) ALG, (b) filme de ALG+HEC, (c) filme de ALG+HEC+ALC e (d) filme de ALG+HEC+ALG+LVE. Fonte: O autor.

A segunda etapa de decomposição térmica ocorreu entre 200 °C − 550 °C com a desidroxilação das lamelas da hectorita sintética e formação de óxi-hidróxidos mistos, além da decomposição térmica do composto orgânico proveniente da carbonização das cadeias polimérica do alginato. Nesta etapa foi observado a decomposição exotérmica a partir da temperatura 200 ºC para todas as amostras (Figuras 6a, b, c, d). A terceira e última etapa, ocorreu entre 550 °C − 1000 °C com a formação de óxidos. Nesta etapa de decomposição térmica, os resíduos em porcentagem de massa do filme de alginato, filme de alginato-hectorita, filme de alginato-hectorita-álcool e filme de alginato-hectorita-álcool-corante foram 19%, 35%, 35% e 37%, respectivamente (Figura 6).

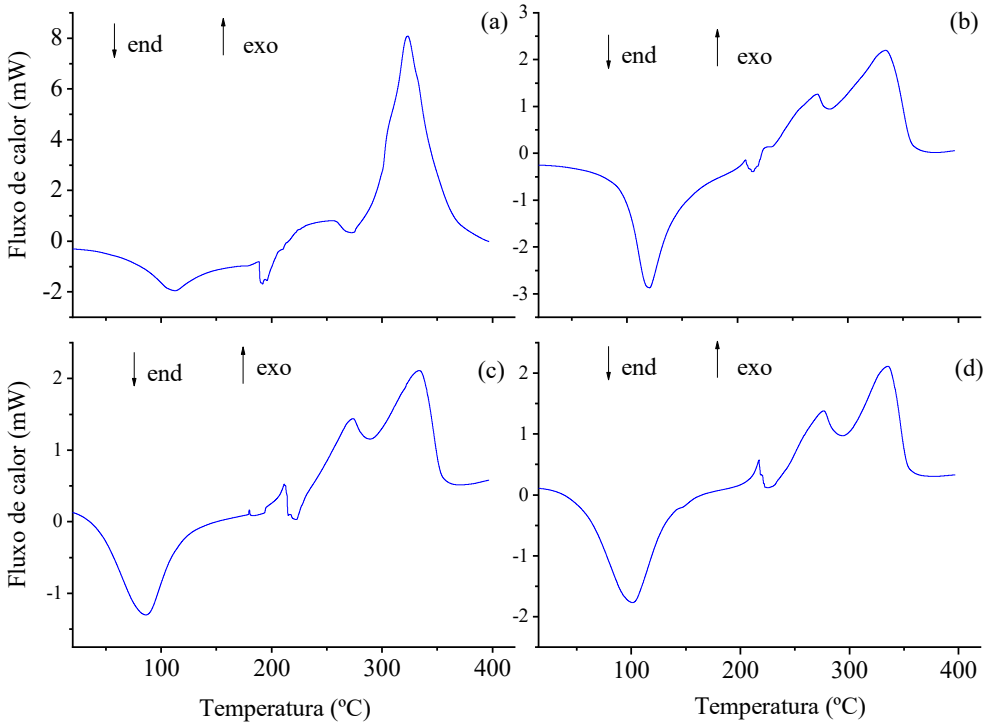


Figura 7. Curvas de calorimetria exploratória diferencial para o (a) filme de alginato; (b) filme de ALG+HEC; (c) filme de ALG+HEC+ALC e; (d) filme de ALG+HEC+ALC+LVE. Fonte: O autor.

As morfologias do alginato de sódio, hectorita sintética, filme de alginato, filme de alginato-hectorita, filme de alginato-hectorita-atrativo e filme de alginato-hectorita-atrativo-corante foram analisadas por MEV (Figura 8). O alginato de sódio e a hectorita apresentaram partículas agregadas não cristalinas (Figura 8a,b). Ao adicionar a hectorita na matriz do filme de alginato, a morfologia do filme de alginato-hectorita apresentou mais homogeneidade do

que o filme de alginato (Figura 8c,d). As imagens obtidas para o filme de alginato-hectorita-atrativo e filme de alginato-hectorita-atrativo-corante demonstraram uma superfície rugosa (Figura 8 e,f). Além disso, a superfície do filme de ALG-HEC-ALC-LVE apresentou um orifício na matriz (Figura 8f).

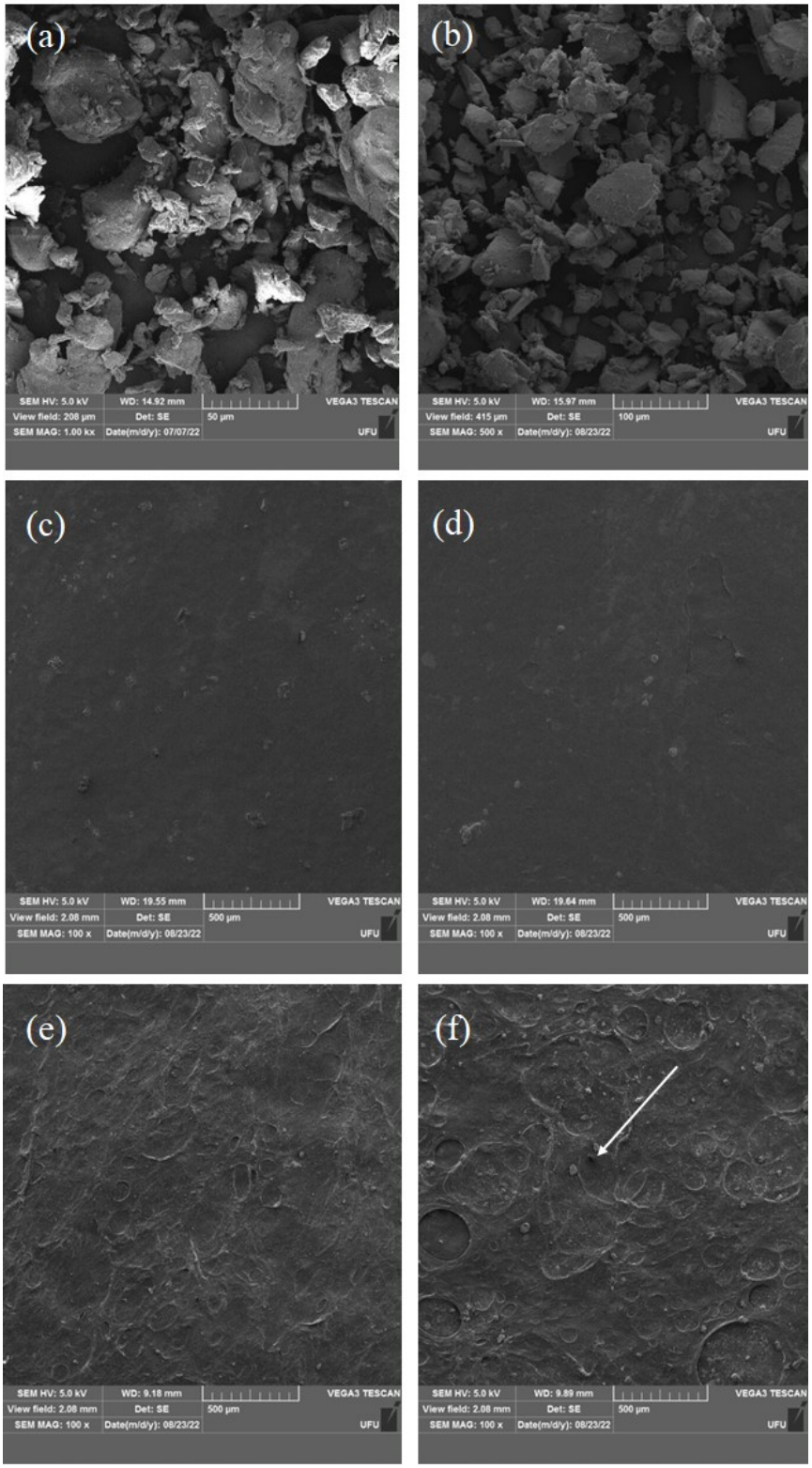


Figura 8. Imagens representativas obtidas por microscopia eletrônica de varredura para: (a) alginato de sódio; (b) hectorita sintética; (c) filme de ALG; (d) filme de ALG-HEC; (e) filme de ALG-HEC-ALC e (f) filme de ALG-HEC-ALC-LVE. A presença de seta indica a presença de orifício na superfície do filme. Fonte: O autor.

5.2 Quantificação e liberação "*in vitro*" do atrativo pela armadilha biodegradável

A curva analítica foi usada para determinar a quantidade do atrativo incorporado em filme de alginato-hectorita. Esta concentração obtida em 1,0 grama de filme foi de 2,4 mg de atrativo (Figura 9).

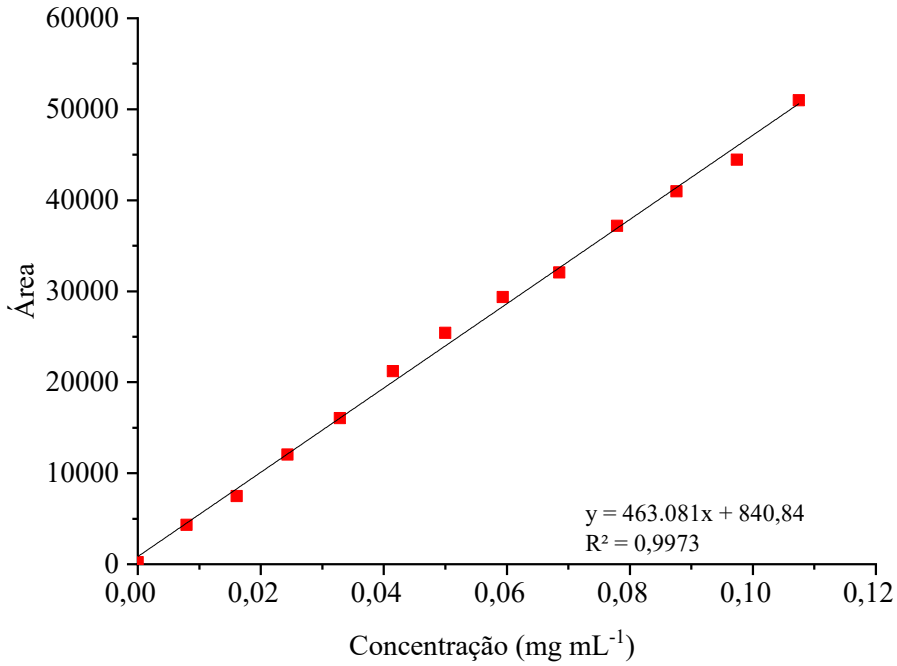


Figura 9. Curva analítica padrão para determinação do atrativo em acetonitrila. Fonte: O autor.

As concentrações de atrativo liberado pelas armadilhas aumentaram até 18 dias após o início do estudo (Figura 10). Logo após, foi observado que as concentrações de atrativo liberados não mudaram até 30 dias. Isto indica que as armadilhas sem hectorita (ALG + ALC), sem (ALG + HEC + ALC) e com corante (ALG + HEC + ALC + COR) liberaram em até 82% (1,9 ± 0,0 mg g^{-1}), 54% (1,3 ± 0,1 mg g^{-1}) e 54%% (1,3± 0,0 mg g^{-1}) das concentrações de atrativo em comparação a concentração inicial (2,4 mg g^{-1}), respectivamente (Figura 10).

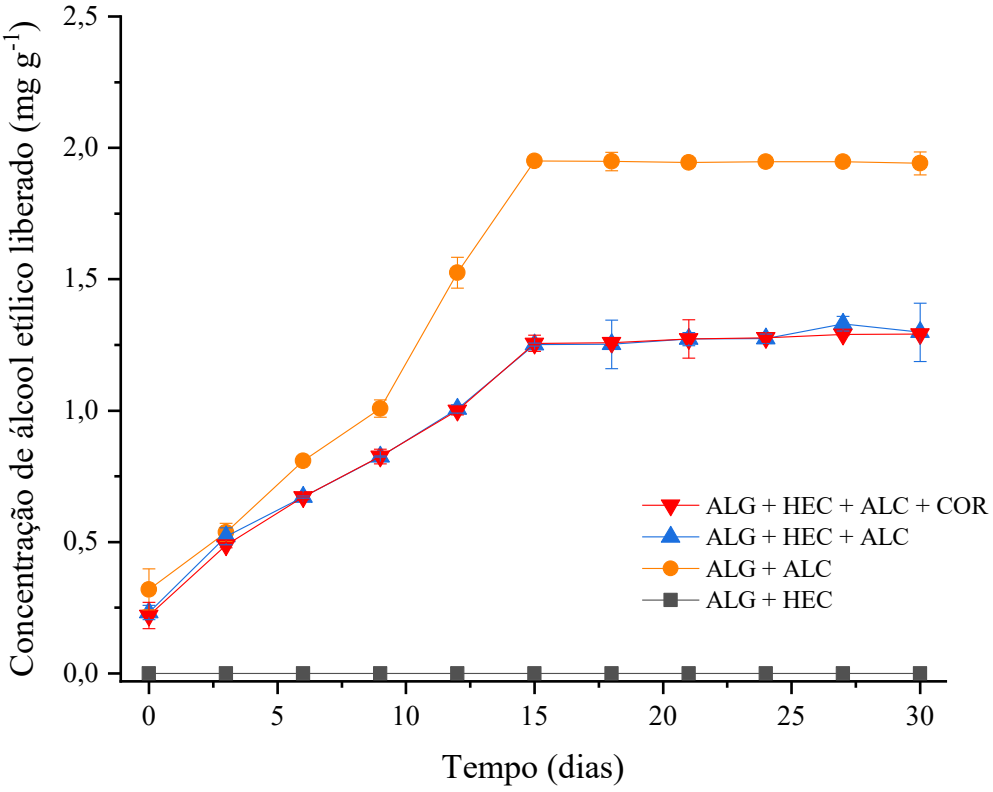


Figura 10. Concentração cumulativa de atrativo liberada pela armadilha biodegradável durante os 30 dias. ALG= alginato, HEC= hectorita sintética, ALC = atrativo, COR = corante vermelho. Fonte: O autor.

O modelo de Higuchi indicou que a concentração de atrativo liberada a partir de matrizes poliméricas ocorreu lentamente por difusão (Tabela 3). Na armadilha sem a hectorita sintética, sem e com corante, a concentração de atrativo liberada ocorreu numa taxa de 0,6, 0,5 e 0,5 mg g^{-1} dia^{-1}, respectivamente (Tabela 3).

Tabela 3**.** Modelo de liberação de atrativo pela armadilha biodegradável.

Tratamento	**Modelo**	**Coeficiente de determinação (R^2)**	**Equação**
ALG + ALC	Higuchi	0,97	y = 0,6x + 0,1
ALG + HECT + ALC	Higuchi	0,99	y = 0,5x + 0,1
ALG + HECT + ALC + COR	Higuchi	0,99	y = 0,5x + 0,1

Tratamento: ALG + ALC = Alginato + atrativo; ALG + HEC + ALC = Alginato + hectorita + atrativo; ALG + HEC + ALC + COR = Alginato + hectorita + atrativo + corante. Fonte: O autor.

5.3 Concentração de atrativo liberado pela armadilha comercial

A concentração de atrativo liberado na armadilha comercial aumentou até 18 dias após o início do estudo (Figura 11), posteriormente foi observado 100,00% de liberação de atrativo. Isto indica que a armadilha comercial ficou menos tempo no campo capturando a broca-do-café do que a armadilha biodegradável (Figuras 10 e 11).

O modelo de Higuchi indicou que a concentração de atrativo liberado pelo difusor da armadilha comercial foi por difusão. Esta concentração foi numa taxa de 118,5 mg mL^{-1} dia^{-1} (R^2 = 0,92; Equação = y = 118,5x – 62,7).

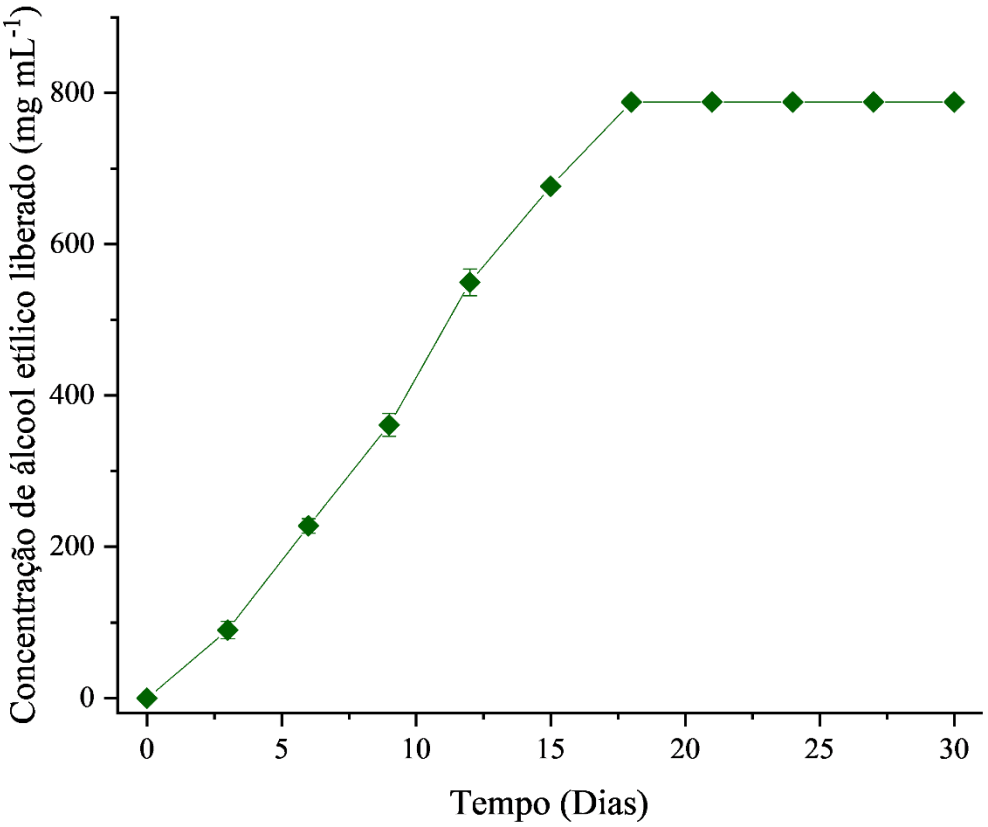


Figura 11. Concentração cumulativa de atrativo liberado pela armadilha comercial durante os 30 dias. Fonte: O autor.

5.4 Distribuição de frutos remanescentes da colheita na parte aérea

Os frutos remanescentes estavam presentes em todos os ramos plagiotrópicos das plantas de café, com ênfase no terço médio, na safra 2019-2020, entressafra e safra 2020-2021 (Figura 12). Na safra 2019/2020 foram encontradas 7,0 ± 3,0 a 10,0 ± 6,0% dos frutos secos no terço superior, enquanto no terço médio e inferior as distribuições oscilaram de 60,0 ± 10,0 a 67,0 ± 12,0% e 23,0 ± 3,0 a 30,0 ± 10,0%, respectivamente (Figura 12).

A quantidade destes frutos oscilou no decorrer dos estádios fenológicos do café nas duas safras avaliadas. Na parte aérea foram encontrados de 8,0 ± 4,0 a 23,0 ± 7,0% dos frutos no terço superior enquanto os frutos localizados no terço médio e inferior as distribuições variam de 45,0 ± 3,0 a 77,0 ± 2,0% e 15,0 ± 3,0 a 35,0 ± 3,0%, respectivamente (safra 2020/2021) (Figura 12).

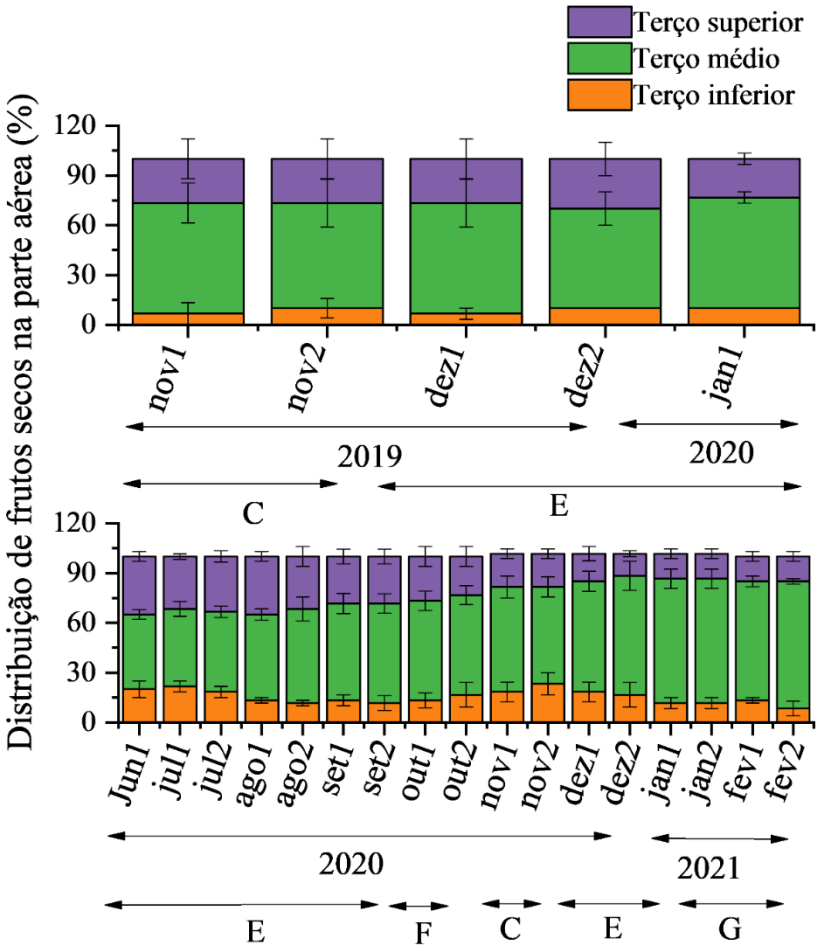


Figura 12. Porcentagem média (± erro padrão) de distribuição de frutos secos no terço inferior, médio e superior da parte aérea (Rio Paranaíba, MG. 2019/2020 e 2020/2021). F = Florescimento; C = Chumbinho; E = Expansão; G = Granação. Safra 2019/2020 – Datas: No1 = 05-nov; No2 = 19-nov; De1 = 07-dez; De2 = 18-dez; Ja1 = 09-jan. Safra 2020/2021 – Datas: Ju = 23-jun; Ju1= 10-jul; Ju2= 25-jul; Ag1=12-ago; Ag2=27-ago; Se1 = 11-set; Se2 = 28-set; Ot1 = 13-out; Ot2 = 28-out; No1 = 11-nov; No2 = 25-nov; De1 = 10-dez; De2 = 21-dez; Ja1 = 08-jan; Ja2 = 22-jan; Fe1 = 09-fev; Fe2 = 23-fev. Fonte: O autor.

5.5 Frutos secos broqueados e com galerias abandonadas pela broca

Os valores médios percentuais de broqueamento total de frutos secos (galeria com e sem broca) foram significativos entre a safra 2019/2020 (sem armadilha), entressafra e safra 2020/2021, independente do estádio fenológico, na parte aérea ($H = 16,02$; $P < 0,001$) e no solo ($H = 8,29$; $P < 0,001$), das plantas próximas do local sem e com armadilha comercial (Figura 13). Na armadilha biodegradável estas diferenças significativas também foram observadas na parte aérea ($H = 12,96$; $P = 0,002$) e no solo ($H = 10,05$; $P = 0,007$). Em todas as avaliações foram encontradas a presença da broca-do-café em galerias construídas no endosperma do grão e galerias abandonadas (sem broca) nos frutos remanescentes, na parte aérea e no solo (Figura 11). Independente da safra, foram observados maiores valores médios percentuais de frutos com galerias abandonadas (sem broca) do que galerias com a broca (Figura 13).

No total foram coletados 2.820 frutos secos na parte aérea e no solo, independente do estádio fenológico da cultura. Dessa forma, 51,0 ± 16,5% destes frutos foram broqueados (galeria com e sem broca) por *H. hampei* na parte aérea de plantas e 47,0 ± 16,0% no solo (2019/2020) (Figura 13). Na entressafra, 8,0 ± 2,3% e 2,0 ± 0,5% dos frutos estavam broqueados pela broca-do-café, na parte aérea e solo, respectivamente, das plantas próximas do local onde estava a armadilha comercial. Na armadilha biodegradável, 4,0 ± 1,9% e 9,0 ± 3,7% dos frutos estavam broqueados, na parte aérea e solo, respectivamente. Isto equivale uma redução de 84,0 e 97,0% de frutos secos broqueados pela broca em comparação a primeira safra, na parte aérea e solo, respectivamente, das plantas próximas do local onde estava a armadilha comercial. Na armadilha biodegradável estas reduções foram 91,0 e 80,0% de frutos na parte aérea e solo, respectivamente. Além disso, foi observado 2 vezes menos frutos secos broqueados na parte aérea em plantas próximas do local onde estava armadilha biodegradável do que a comercial.

Nas avaliações de frutos remanescentes da safra 2020/2021, observaram-se reduções de frutos remanescentes broqueados em 71,0 e 97,0%, na parte aérea e solo, respectivamente, em plantas próximas da armadilha comercial. Na biodegradável, estas reduções foram 70,0 e 72,0%, na parte aérea e solo, respectivamente, em comparação a primeira safra.

.

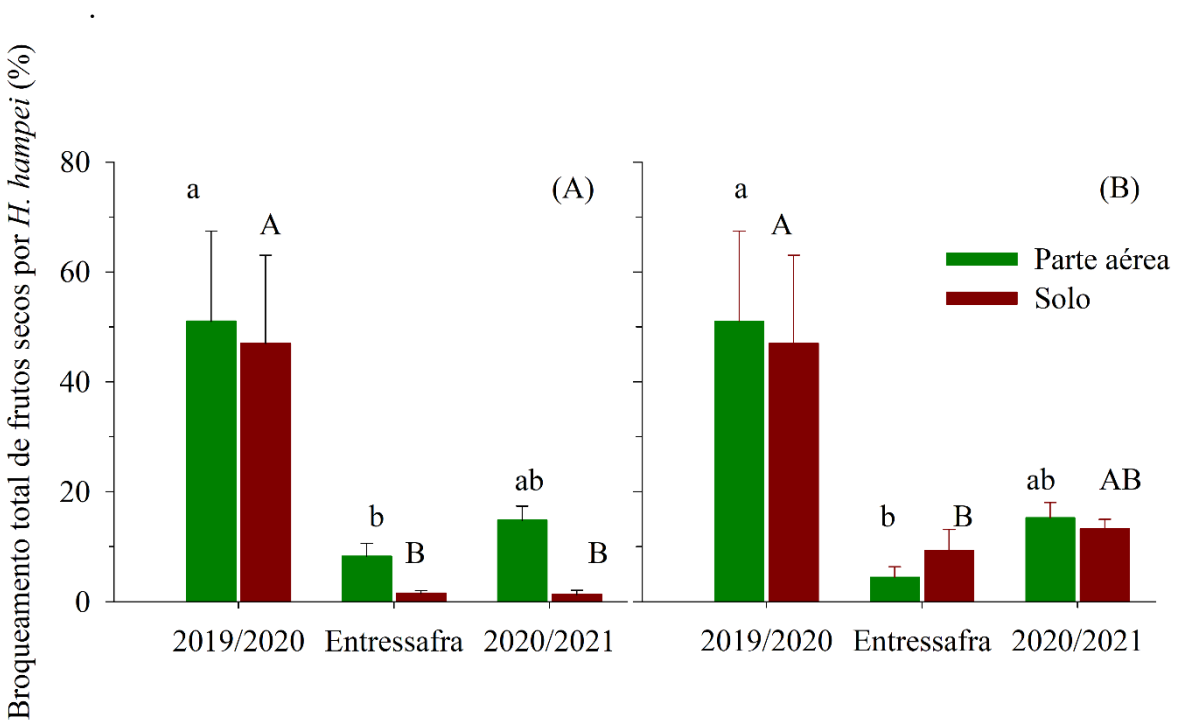


Figura 13. Porcentagem média (± erro padrão) de broqueamento total de frutos secos (galeria com e sem broca) na safra 2019/2020 (Sem armadilha), entressafra e safra 2020/2021. (A) Armadilha comercial. (B) Armadilha biodegradável. *Médias seguidas pelas mesmas letras minúscula (parte aérea) e maiúscula (solo) não diferem entre si pelo teste de Kruskall-Wallis a 5% de significância. Fonte: O autor.

O nível de infestação da broca-do-café no fruto seco, com este inseto na galeria, oscilou no decorrer dos estádios fenológicos na parte aérea (23,0 ± 8,7% a 24,0 ± 7,6%) e no solo (0 a 11,0 ± 4,6%) (2019/2020). Esta variação também foi observada na parte aérea e no solo na entressafra e a segunda safra. Estes frutos secos estavam em plantas próximas do local onde estavam as armadilhas comercial (Parte aérea: 0,5 ± 0,5% a 7,0 ± 2,7%; Solo: 0,5 ± 0,5% a 6,0 ± 2,4%) e biodegradável (Parte aérea: 0,2 ± 0,2% a 4,0 ± 0,7%; Solo: 0,2 ± 0,2% a 9,0 ± 4,7%) quando foi observado esse nível de infestação. Além disso, os maiores valores percentuais de frutos secos com a broca-do-café dentro das galerias foram encontrados mais na parte aérea do

que no solo, na entressafra (Comercial: 6,4 ± 2,5%; Biodegradável: 1,0 ± 0,8%) e na fase expansão (Comercial: 7,0 ± 2,7%; Biodegradável: 4,0 ± 0,7%) da safra 2020/2021. Na primeira safra os maiores valores médios percentuais de frutos broqueados foram superiores na parte aérea comparados ao do solo, no período de expansão (24,0 ± 7,6%) (Figura 14).

Os valores médios percentuais de frutos com galerias abandonadas variaram de acordo com o estádio fenológico, na parte aérea (Comercial: 4,0 ± 1,7% a 24,0 ± 2,3%; Biodegradável: 0,2 ± 0,2% a 4,0 ± 0,7%) e no solo (Comercial: 0,5 ± 0,5% a 22,0 ± 11,5%; Biodegradável: 0 a 2,1 ± 2,1%), na entressafra e a segunda safra. O mesmo foi observado na safra 2019/2020 (Parte aérea: 5,0 ± 2,6% a 69,0 ± 4,2%; Solo: 0 a 85,0 ± 6,3%). Assim, nesta safra os valores médios percentuais de frutos com galerias abandonadas foram maiores no solo do que na parte aérea, na fase chumbinho (Parte aérea: 69,0 ± 4,2%; Solo: 85,0 ± 6,3%) (Figura 14).

Os maiores valores médios percentuais de frutos com galerias abandonadas foram encontradas na entressafra, fase chumbinho e expansão dos frutos na safra 2020/2021. Na armadilha comercial, estes valores foram superiores na parte aérea (15,0 ± 5,6%) em relação ao solo (6,0 ± 3,4%), na entressafra. Na fase chumbinho, os valores médios percentuais de frutos da parte aérea (15,0 ± 6,6%,) e no solo (20,0 ± 3,0%) foram inferiores em comparação a fase expansão dos frutos, na parte aérea (24,0 ± 2,3%) e no solo (21,0 ± 11,5%). Semelhante resultado foi encontrado nas plantas próximas do local onde estava a armadilha biodegradável (Figura 14).

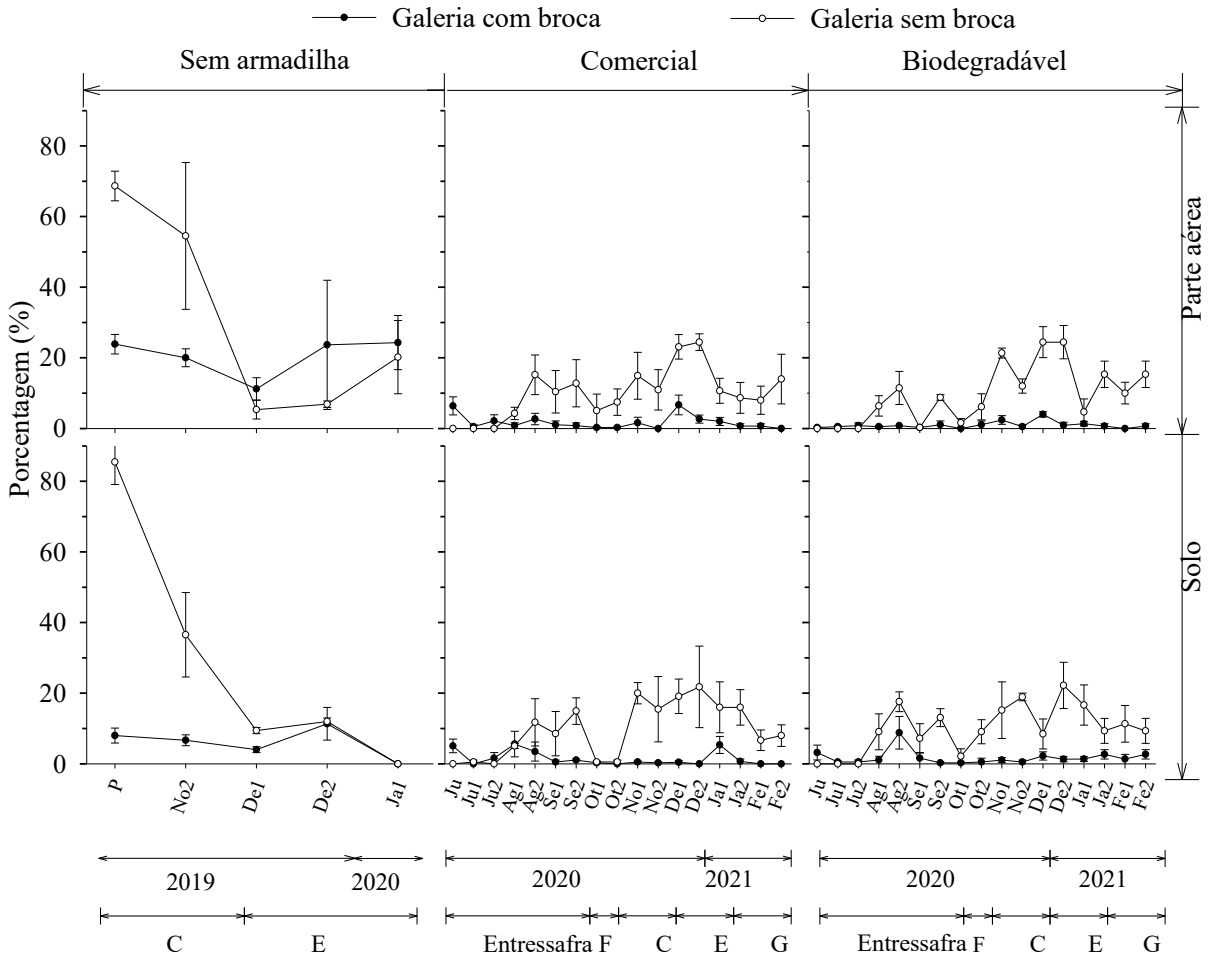


Figura 14. Porcentagem média (± erro padrão) de fruto seco broqueado por *Hypothenemus hampei*, agrupados em galeria abandonada (sem broca) e com broca, na parte aérea e no solo, nos diferentes estádios fenológicos do cafeeiro, a cada 15 dias (Rio Paranaíba, MG. 2019/2020 e 2020/2021). F = Florescimento; C = Chumbinho; E = Expansão; G = Granação. Safra 2019/2020 – Datas: No1 = 05-nov; No2 = 19-nov; De1 = 07-dez; De2 = 18-dez; Ja1 = 09-jan. Safra 2020/2021 – Datas: Ju = 23-jun; Ju1= 10-jul; Ju2= 25-jul; Ag1=12-ago; Ag2=27-ago; Se1 = 11-set; Se2 = 28-set; Ot1 = 13-out; Ot2 = 28-out; No1 = 11-nov; No2 = 25-nov; De1 = 10-dez; De2 = 21-dez; Ja1 = 08-jan; Ja2 = 22-jan; Fe1 = 09-fev; Fe2 = 23-fev. N = 50 frutos secos por planta. Fonte: O autor.

Os números de indivíduos por 25 frutos secos oscilaram de acordo com o estádio fenológico da cultura na safra 2019/2020, entressafra e safra 2020/2021, na parte aérea e no solo (Figura 15). Na primeira safra foram observadas as maiores densidades da broca na parte aérea (Ovo: 0,5 ± 0,1; Larva: 1,0 ± 0,2; Pupa: 1,2 ± 0,2; Macho: 0,7 ± 0,1; Fêmea: 10,0 ± 1,0)

em comparação as densidades da broca no solo (Ovo: 0,2 ± 0,2; Larva: 0,4 ± 0,1; Pupa: 1,4 ± 0,1; Macho: 0,4 ± 0,1; Fêmea: 5,3 ± 2,0), na fase chumbinho. Na entressafra, as maiores densidades da broca foram observadas em frutos do solo em comparação na parte aérea, em plantas próximas do local onde estavam as armadilhas comercial e biodegradável. Isto não ocorreu na safra 2020/2021, sendo observada em plantas próximas do local onde estava a armadilha comercial uma redução de ovo (100,0%), larva (100,0%), pupa (5,0%), macho (100,0%) e fêmea (91,0%) em frutos do solo na safra 2020/2021 em comparação a entressafra. O mesmo foi observado em plantas próximas do local onde estava a armadilha biodegradável, com a exceção do número de ovos que aumentou em 100,0%. Assim, foi observado uma redução de larva (100,0%), pupa (39,0%), macho (100,0%) e fêmea (62,0%) nos frutos do solo na safra 2020/2021 em comparação a entressafra.

Na entressafra, as maiores densidades da broca foram observadas em plantas próximas do local onde estava a armadilha comercial, no solo (Ovo: 0,06 ± 0,06; Larva: 1,00 ± 0,13; Pupa: 0,56 ± 0,06; Macho: 0,67 ± 0,13; Fêmea: 6,26± 1,18 na parte aérea de plantas (Larva: 0,67 ± 0,17; Pupa: 0,47 ± 0,37; Macho: 0,57 ± 0,13; Fêmea: 4,20 ± 0,20) e na fase vegetativa. Na armadilha biodegradável, foram observadas maiores densidades da broca no solo (Larva: 0,33 ± 0,13; Pupa: 0,33 ± 0,13; Macho: 0,26 ± 0,16; Fêmea: 7,87 ± 0,09) do que na parte aérea (Pupa: 0,06 ± 0,06; Macho: 0,20 ± 0,10; Fêmea: 1,46 ± 1,20).

Na safra 2020/2021, foram observadas as maiores densidades da broca na fase expansão, em plantas próximas do local onde estava a armadilha comercial (Figura 15). Na parte aérea observou-se as fases ovo (0,3 ± 0,1), larva (1,8 ± 0,3), pupa (0,9± 0,9) e fêmea (1,6 ± 0,7) nos frutos secos de café. No solo, foram observadas apenas as fêmeas adultas da broca (1,2 ±0,2) na fase chumbinho e expansão dos frutos. Na armadilha biodegradável as maiores densidades da broca foram observadas nas fases expansão e granação dos frutos. Neste período foram observadas as fases ovo (0,2 ± 0,13), larva (0,6 ± 0,0), pupa (0,3 ± 0,1), macho (0,3 ± 0,0) e fêmea (2,0 ± 0,0), nos frutos secos da parte aérea. No solo foram observadas as fases ovo (0,5 ± 0,1), pupa (0,2 ± 0,1) e fêmea (1,6 ± 0,8).

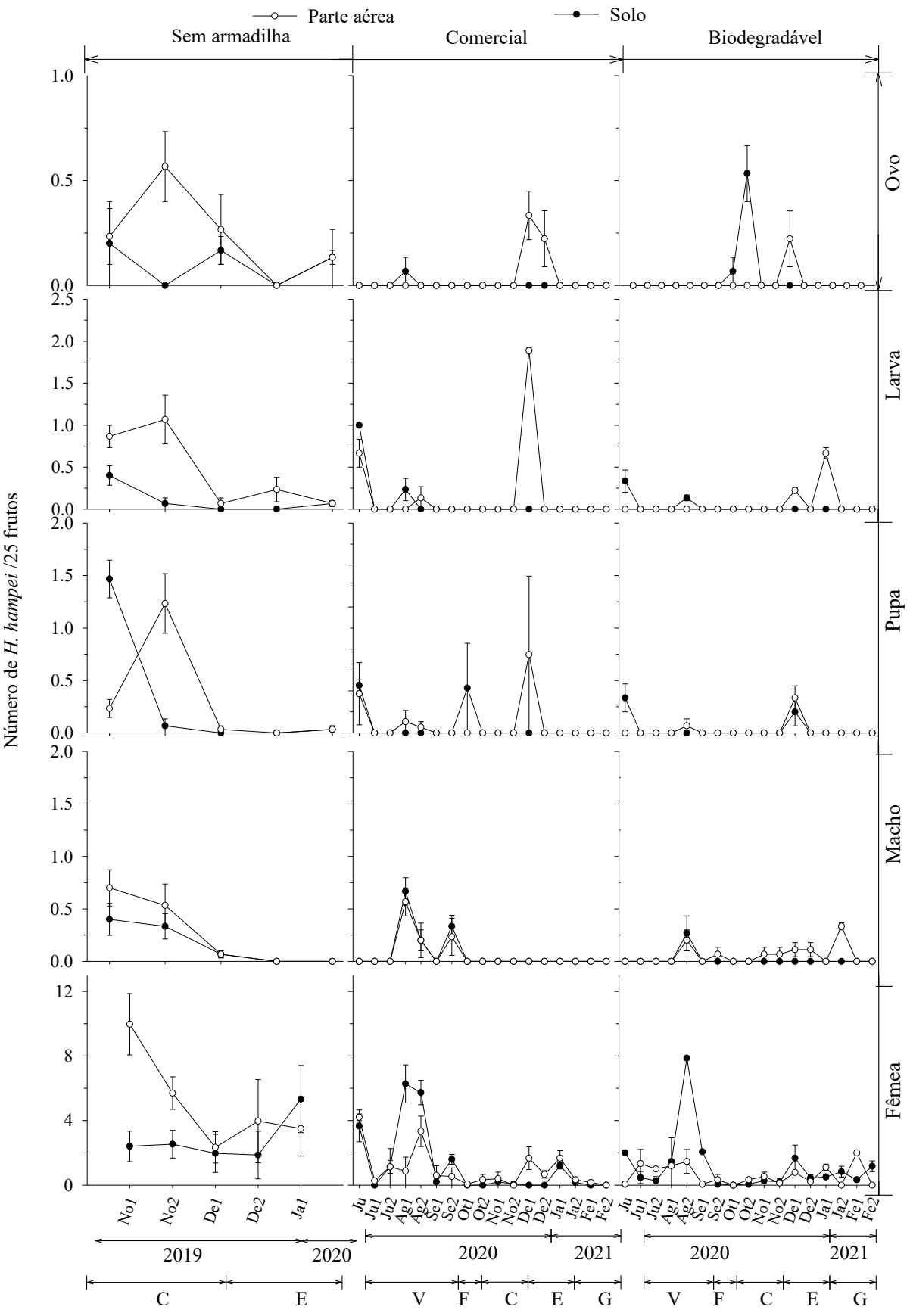

Parte aérea
Solo
Sem armadilha
Comercial
Biodegradável
Ovo
Larva
Pupa
Macho
Fêmea
Número de H. hampei /25 frutos
No1 No2 De1 De2 Ja1
Ju Jul Ju2 Ag1 Ag2 Se1 Se2 Ou1 Ou2 No1 No2 De1 De2 Ja1 Ja2 Fe1 Fe2
2019
2020
2021
C E
V F C E G

Figura 15. Média (± erro padrão) de ovo, larva, pupa, macho e fêmea de *Hypothenemus hampei*, no solo e na parte aérea, em diferentes estádios fenológicos do café arábica com e sem armadilha a cada 15 dias (Biodegradável e Comercial) (Rio Paranaíba, MG. 2019/2020 e 2020/2021). V = Vegetivo; F = Florescimento; C = Chumbinho; E = Expansão; G = Granação. Safra 2019/2020 – Datas: No1 = 05-nov; No2 = 19-nov; De1 = 07-dez; De2 = 18-dez; Ja1 = 09-jan. Safra 2020/2021 – Datas: Ju = 23-jun; Ju1= 10-jul; Ju2= 25-jul; Ag1=12-ago; Ag2=27-ago; Se1 = 11-set; Se2 = 28-set; Ot1 = 13-out; Ot2 = 28-out; No1 = 11-nov; No2 = 25-nov; De1 = 10-dez; De2 = 21-dez; Ja1 = 08-jan; Ja2 = 22-jan; Fe1 = 09-fev; Fe2 = 23-fev. N = 50 frutos secos por planta. Fonte: O autor.

5.6 Número de broca-do-café por hectare

Neste estudo foi estimado o número de broca-do-café em lavoura de café arábica na primeira safra (2019/2020), entressafra e na segunda safra (2020/2021) (Figura 16). Foi observado que 63,0% da broca-do-café estavam infestando os frutos no solo e 37,0% estavam em frutos na parte aérea, em plantas próximas do local onde estava a armadilha comercial. Na armadilha biodegradável foi encontrado 66,0% da broca-do-café em frutos no solo e 34,0% na parte aérea. Na primeira safra, 24,0% da broca-do-café estavam em frutos no solo e 76,0% estava na parte aérea. Em todas as avaliações foram estimados em torno de 414 mil brocas por hectare em frutos da parte aérea de plantas e 133 mil brocas por hectare em frutos do solo, na safra 2019/2020. Na segunda safra, foram observados o número da broca-do-café por hectare na armadilha comercial (parte aérea: 10,3 mil brocas por hectare, solo: 2,5 mil brocas por hectare) e na biodegradável (parte aérea: 9 mil brocas por hectare, solo: 20 mil brocas por hectare) (Figura 16). Na entressafra, o mesmo foi observado na armadilha comercial (parte aérea: 200 mil brocas por hectare, solo: 400 mil brocas por hectare) e biodegradável (parte aérea: 187 mil brocas por hectare, solo: 350 mil brocas por hectare).

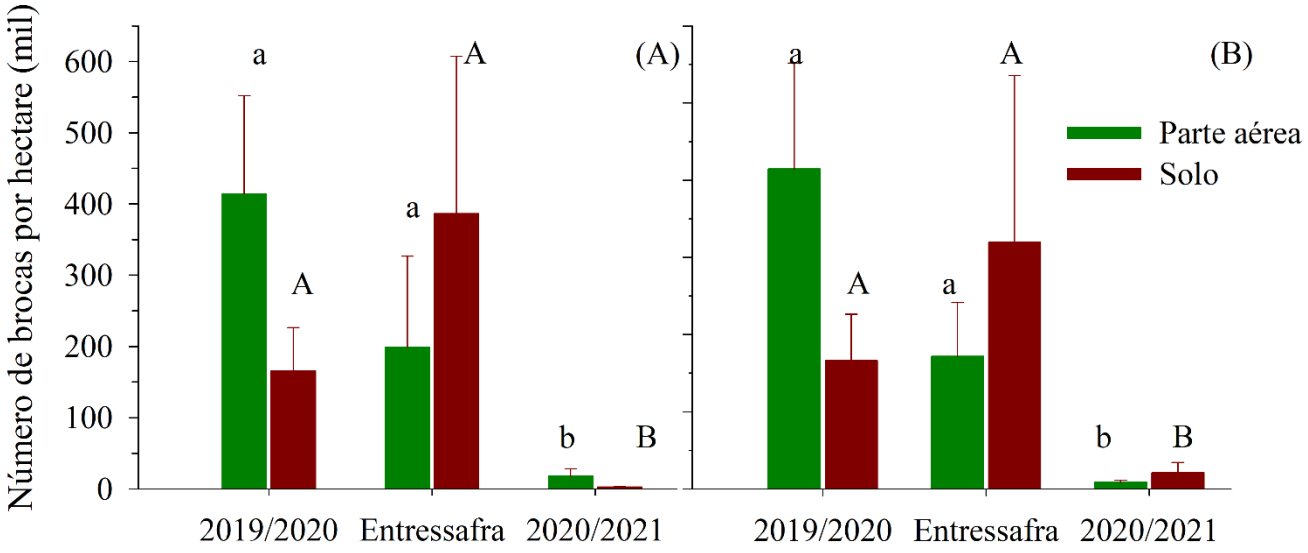


Figura 16. Média (± erro padrão) de *Hypothenemus hampei* por hectare, na parte aérea e solo, na safra 2019/2020, entressafra e safra 2020/2021. (A) Armadilha comercial. (B) Armadilha biodegradável. *Médias seguidas pelas mesmas letras minúscula (parte aérea) e maiúscula (solo) não diferem entre si pelo teste de Kruskall-Wallis a 5,00% de significância. Fonte: O autor.

5.7 Número de broca por armadilha biodegradável de cor vermelha e comercial

A broca-do-café foi capturada na armadilha biodegradável e no comercial nas duas safras (Figura 17). Os resultados demostraram uma diferença significativa entre a armadilha biodegradável e a comercial na captura da broca-do-café na safra 2019/2020 ($t = 7,79$; $p < 0,001$) e na safra 2020/2021 ($t = -14,49$; $p < 0,001$) (Figura 17). Foi observado o número médio de 19,00 ± 2,27 e 26,00 ± 1,68 de fêmeas adultas da broca-do-café capturadas na armadilha biodegradável, e 1,0 ± 0,8 e 1,0 ± 0,3 de fêmeas adultas no comercial, na safra 2019/2020 e 2020/2021, respectivamente (Figuras 18a e b). Isto equivale a 95,0 e 96,0% de efetividade da armadilha biodegradável na captura da broca-do-café em comparação com a armadilha comercial, na safra 2019/2020 e 2020/2021, respectivamente.

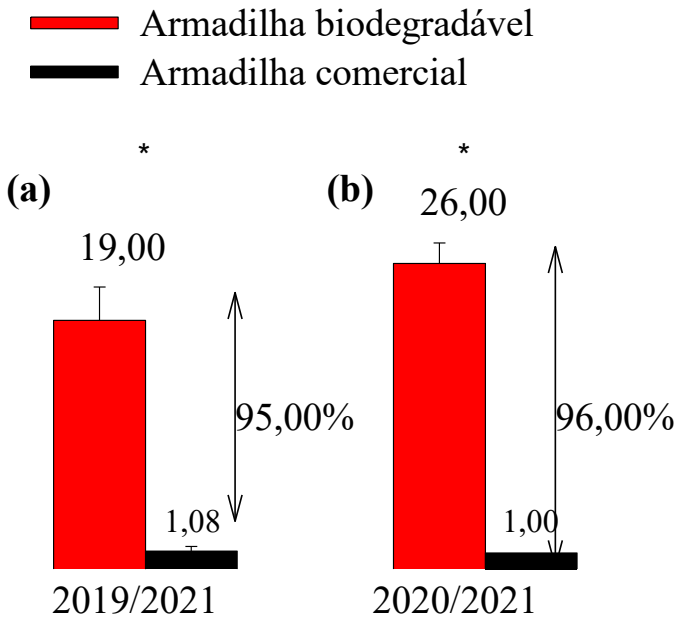


Figura 17. Média (± erro padrão) de adultos capturados em armadilha biodegradável e comercial na safra 2019/2020 (a) e safra 2020/2021 (b). * Médias diferem entre si (comparação entre armadilhas) pelo teste de *t* de student ($p < 0,001$) a 5% de significância. Fonte: O autor.

As densidades de fêmeas adultas da broca capturadas por armadilhas a cada 15 dias oscilaram de acordo com o estádio fenológico da cultura (Figura 17). Foi observado maior captura da broca por armadilha biodegradável na safra 2020/2021 em comparação com a safra anterior, diferente da armadilha comercial que manteve o número de captura de adulto similar nas duas safras avaliadas (Figuras 17, 18 e 19). No total, foram capturadas 311,0 ± 2,33 brocas pela armadilha biodegradável na safra 2020/2021 em comparação a safra 2019/2020, pela qual a mesma armadilha capturou 211,00 ± 2,33 fêmeas adultas da broca-do-café. Isto foi 57,0% a mais na captura da broca na armadilha biodegradável na safra 2020/2021 em comparação a safra 2019/2020 (Figura 16). Na armadilha comercial foram capturados no total de 16,0 ±0,33 e 13,0 ± 0,0 adultos da broca-do-café na safra 2019/2020 e 2020/2021, respectivamente (Figura 17).

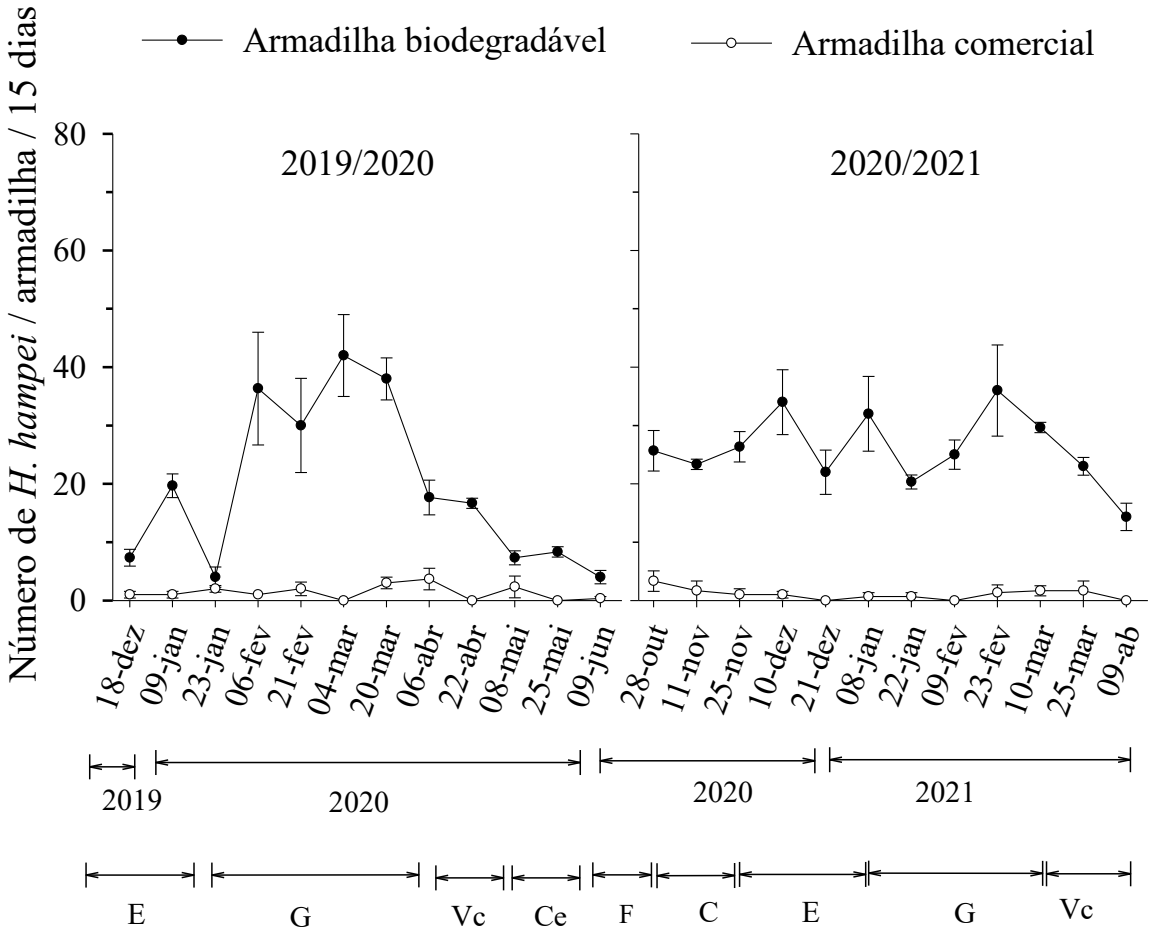


Figura 18. Média (± erro padrão) de *Hypothenemus hampei* por armadilha biodegradável e armadilha comercial a cada 15 dias nos diferentes estádios fenológicos dos frutos de café arábica na safra 2019/2020 e 2020/2021. F = Florescimento; C = Chumbinho; E = Expansão; G = Granação; VC = Verde-cana; Ce = Cereja. Fonte: O autor

As densidades de adultos por armadilhas, a cada 15 dias, aumentaram no decorrer da data de monitoramento, com ênfase na fase expansão e granação (Figuras 17 e 18). A partir de 60 dias após a floração foi observado o aumento exponencial das densidades de fêmeas adultas da broca-do-café capturadas na armadilha biodegradável nas safras 2020/2021 e 2019/2020, respectivamente (Figuras 17 e 18). Isto ocorreu até o início da maturação dos frutos, equivalente a 210 e 180 dias após a floração na safra 2019/2020 e 2020/2021, respectivamente (Figura 18). Na armadilha comercial, pouca variação de captura dos adultos foi observada no estudo (Figuras 17, 18 e 19). No entanto, foi observado que no período de maturação dos frutos

(VC/Ce) houve uma redução de captura da broca pela armadilha biodegradável nas duas safras (Figura 18). Neste contexto, as maiores densidades da broca por armadilha biodegradável observadas neste estudo foram entre os meses de janeiro e março na safra 2019/2020, na segunda safra as maiores densidades foram entre os meses de dezembro e março.

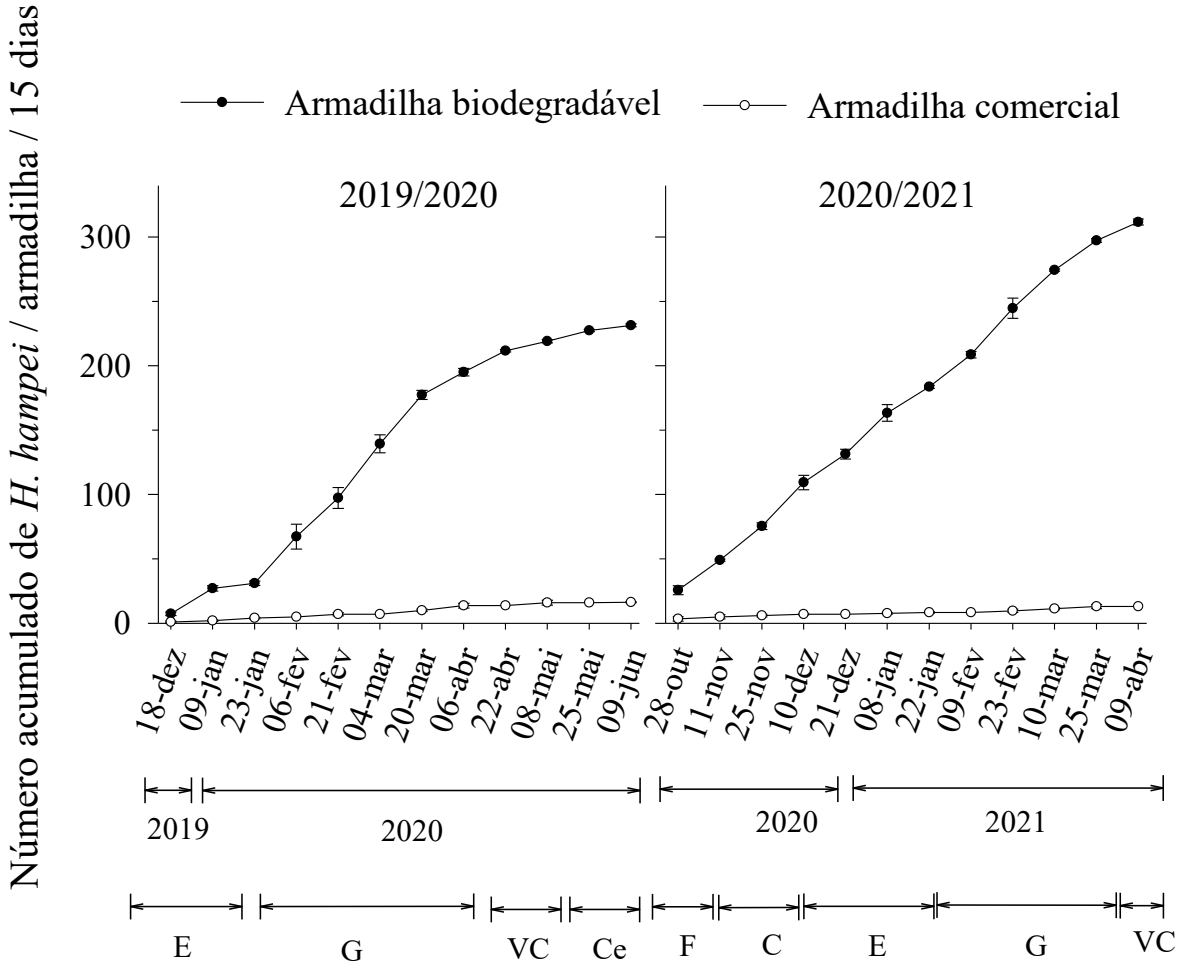


Figura 19. Média acumulada (± erro padrão) de *Hypothenemus hampei* capturado por armadilha biodegradável e comercial a cada 15 dias durante as diferentes fases fenológicas dos frutos de café arábica na safra 2019/2020 e 2020/2021. F = Florescimento; C = Chumbinho; E = Expansão; G = Granação; VC = Verde-cana; Ce = Cereja. Fonte: O autor.

5.8 Número de broca por armadilha biodegradável de cor vermelha, amarela e transparente

Foi observado uma diferença significativa no número médio de brocas capturadas por armadilha entre as cores da armadilha biodegradável e com o comercial durante o estádio de granação na safra 2020/2021 ($H = 44{,}99$, $P < 0{,}001$). Neste estudo, a armadilha de cor vermelha, amarela e a transparente

resultaram em maiores densidades das brocas por armadilha em comparação com armadilha comercial e o controle (Figura 19). Além disso, a armadilha de cor vermelha foi mais atrativa e capturou 23,0 ± 2,9 adultos da broca comparado aquelas de cores amarela e transparente com os valores médios de 7,0 ± 1,6 e 13,0 ± 1,8 adultos, respectivamente (Figura 19). Esta densidade observada na armadilha de cor transparente não difere do número de brocas capturadas na armadilha de cor amarela (Figura 20).

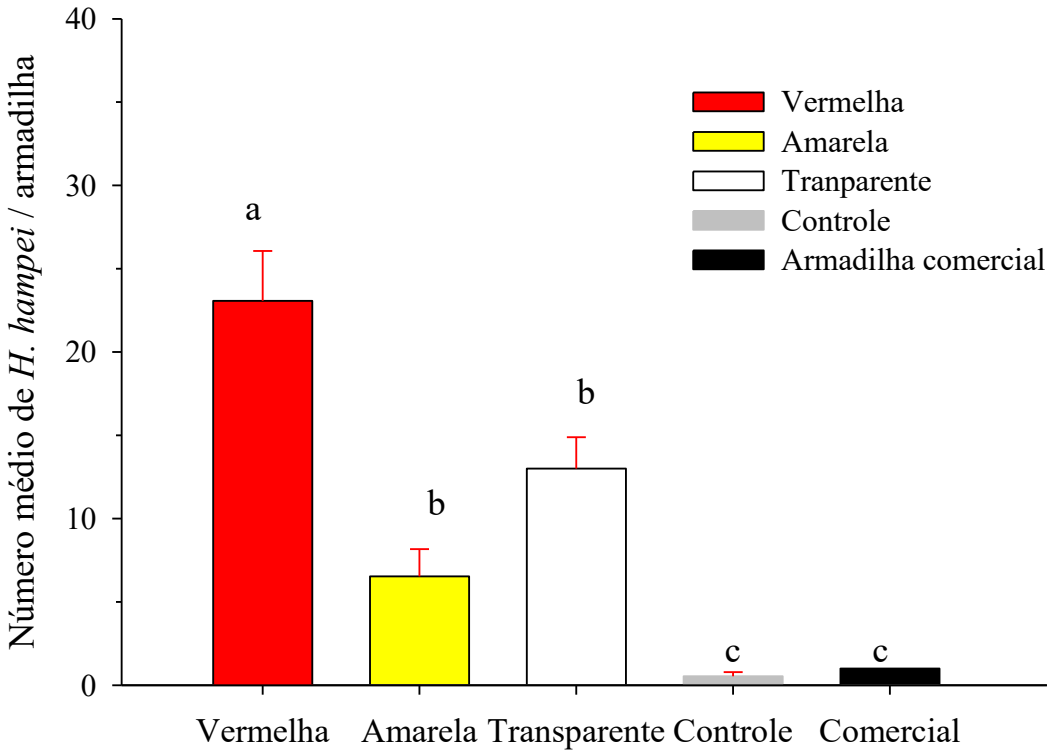


Figura 20. Média (± erro padrão) de *Hypothenemus hampei* por armadilha biodegradável de diferentes cores, comercial e controle (sem corante, sem atrativo e sem hectorita). Médias seguidas pelas mesmas letras minúscula (parte aérea) e maiúscula (solo) não diferem entre si pelo teste de Kruskall-Wallis a 5% de significância. Fonte: O autor

O número de brocas capturada nas armadilhas comercial e controle não difere entre si (1,0 ± 0,0 e 0,5 ± 0,3 adultos, respectivamente) (Figura 20). Esses valores médios foram inferiores em comparação ao número da broca capturada na armadilha biodegradável de cor vermelha (46 e 23 vezes, respectivo a armadilha controle e comercial), amarela (14 e 7 vezes,

respectivo a armadilha controle e comercial) e transparente (26 e 13 vezes, respectivo a armadilha controle e comercial).

5.9 Infestação de broca em frutos de diferentes idades

A infestação de *H. hampei* nos frutos de café oscilou de acordo com o estádio fenológico dos frutos de café (Figura 21). O aumento da infestação de broca-do-café na planta iniciou-se quando os frutos tinham a partir de 80 dias de idade nas duas safras avaliadas. Neste período foi observada a presença das fêmeas adultas na posição AB – frutos furados. Esta posição refere-se ao início da penetração do inseto e a formação do canal de penetração nos frutos (Figura 21). A partir de 120 dias após a grande florada, foi observada a presença da broca dentro das galerias construídas no interior do endosperma (posição CD – frutos broqueados) nas duas safras (Figura 21). Neste período foi observado os estádios imaturos do inseto (Figuras 22 e 23).

Em todos os estádios fenológicos verificou-se maiores porcentagens de frutos furados e broqueados nas plantas próximas da armadilha comercial do que na biodegradável nas duas safras (Figura 21). Na safra 2019/2020, uma redução de 71,0 e 77,0% de frutos furados e broqueados, respectivamente, foram observados em plantas próximas da armadilha biodegradável. Na safra 2020/2021, estas reduções foram de 62,0 e 89,0% (Figura 21).

Os valores médios de infestação de broca nos frutos furados foram maiores no período de expansão e granação nas duas safras (Figura 21). O nível de infestação oscilou de 0,60% ± 0,3 a 1,7% ± 0,1 na primeira safra, e na segunda o nível de infestação foi de 0,6% ± 0,6 a 1,5% ± 0,3 de frutos furados. Nos frutos broqueados, foi observado maior infestação de broca no final do período de granação e no período de maturação dos frutos (VC/Ce) na safra 2019/2020 e 2020/2021 (Figura 21). No campo, o nível de infestação oscilou de 0,6% ± 0 ,6 a 2,4% ± 0,9 de frutos broqueados na safra 2019/2020. Na safra 2020/2021, o nível de infestação oscilou de 1,3% ± 0,7 a 18,4% ± 2,3 de frutos broqueados.

Em todos os frutos avaliados, foi observada a presença de todas as fases de desenvolvimento da broca-do-café (Figuras 22 e 23). Os frutos mais infestados continham pelo menos uma fêmea adulta dentro do canal de penetração ou galeria formada no endosperma nas duas safras (Figura 22). Na safra 2020/2021 foi encontrado 2,0 ± 1,0 brocas por planta no final do período de granação das plantas próximas da armadilha comercial (Figura 23). No mesmo

período e nas plantas próximas da mesma armadilha, a densidade da broca por planta foi de 1,0 ± 0,7 na safra 2019/2020 l (Figura 22).

As densidades de ovos e pupas por planta foram baixas nas duas safras avaliadas (Figuras 22 e 23). Foi encontrada pelo menos uma larva da broca-do-café por planta próxima da armadilha comercial na safra 2019/2020. Na armadilha biodegradável, foi observado o número médio de 0,2 ± 0,1 brocas por planta na safra 2019/2020, e 0,80 ± 0,40 brocas por planta na safra 2020/2020 no período de granação. Isto equivale uma redução de 74,0 e 60,0% no número de brocas por planta em comparação com a armadilha comercial na safra 2019/2020 e 2020/2021, respectivamente (Figuras 22 e 23). Embora o número de fêmeas adultas de broca-do-café por planta próxima da armadilha biodegradável seja menor, a densidade de ovos e larvas foi 13,00 e 85,00% superior, respectivamente, em comparação a armadilha comercial, na safra 2020/2021.

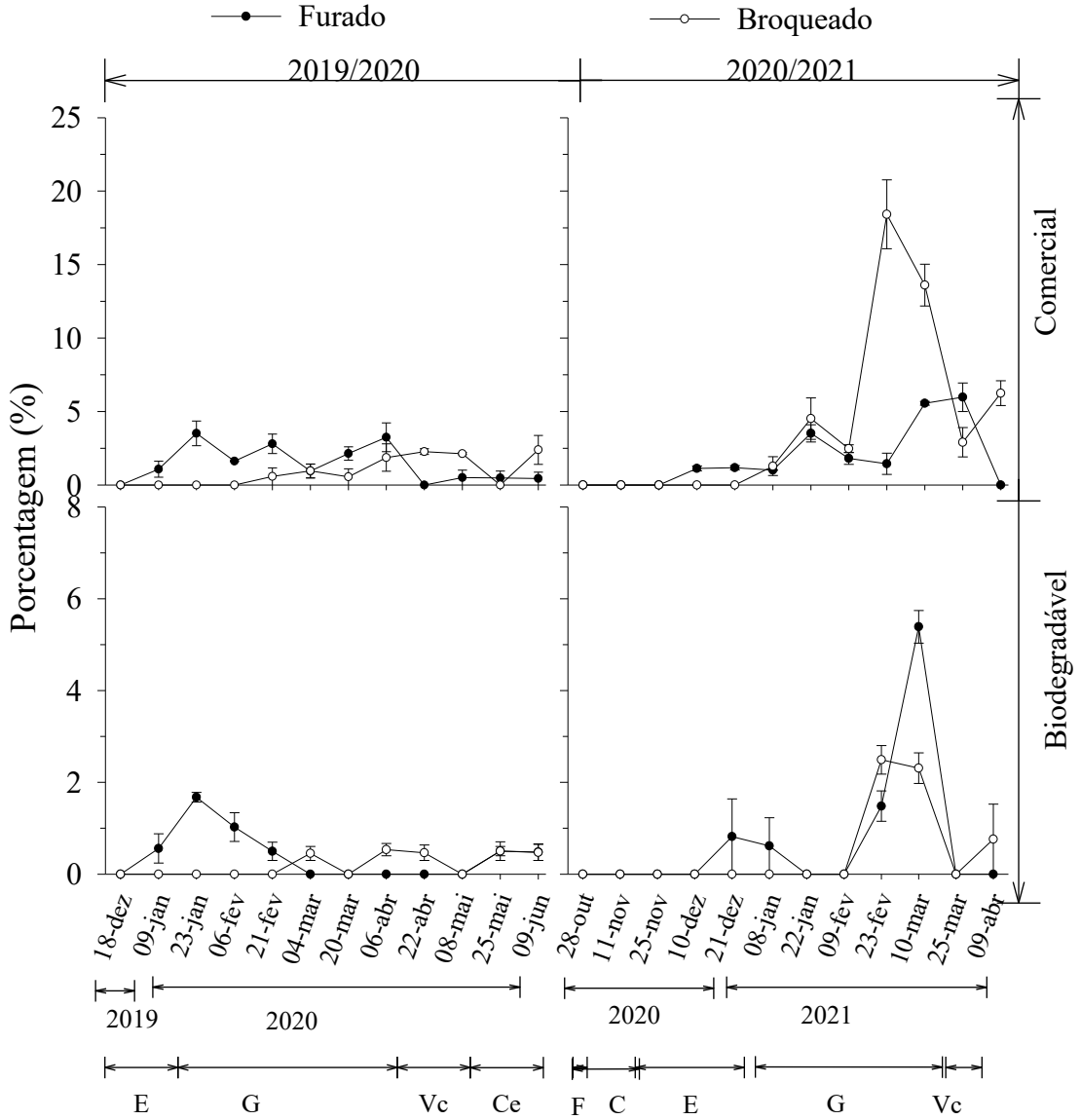


Figura 21. Porcentagem média (±erro padrão) de frutos furados e broqueados a cada 15 dias nos diferentes estádios fenológicos dos frutos de café arábica na safra 2019/2020 e 2020/2021. F = Florescimento; C = Chumbinho; E = Expansão; G = Granação; VC = Verde-cana; Ce = Cereja. Fonte: O autor.

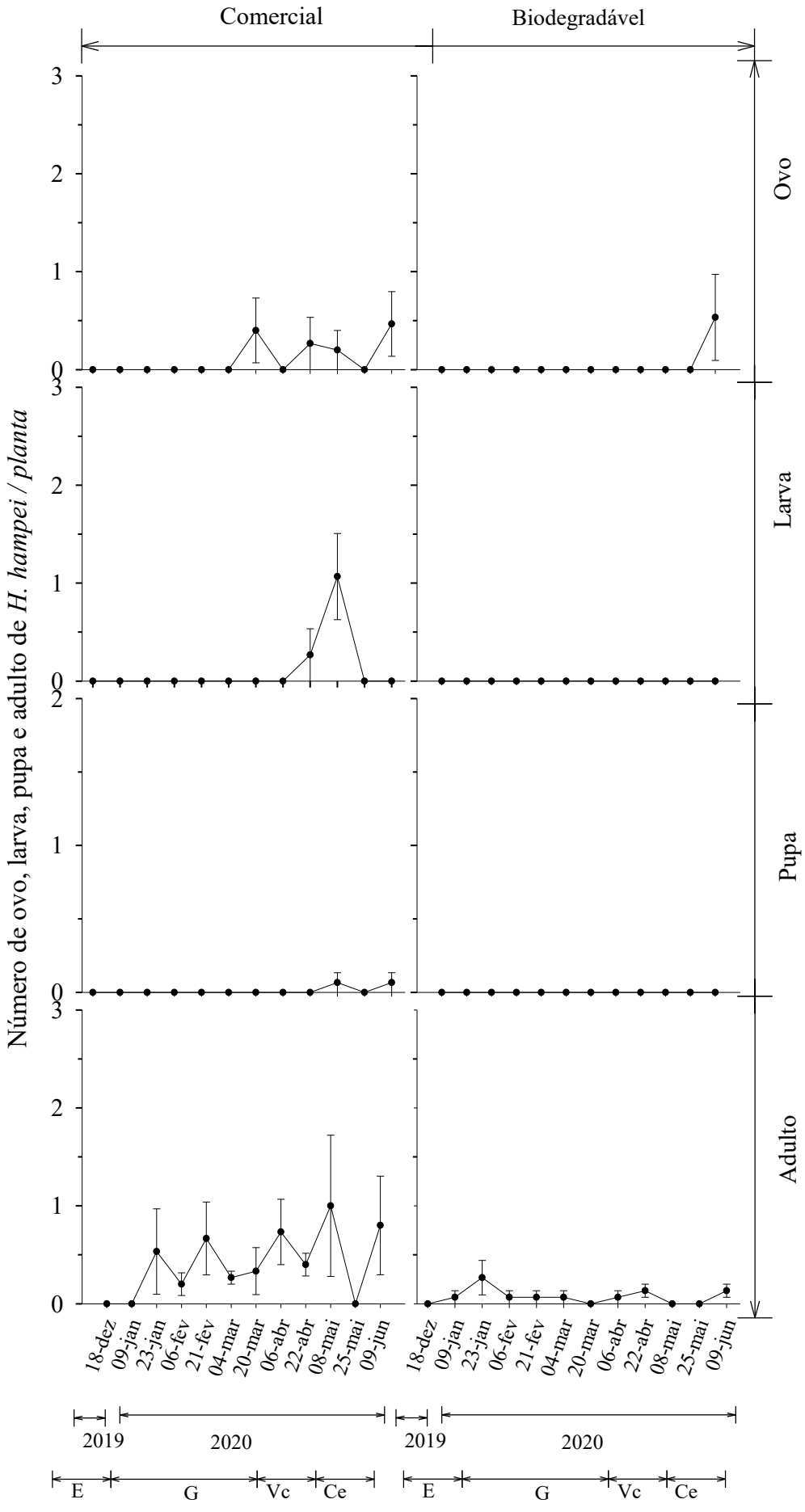

Comercial
Biodegradável
Ovo
Larva
Pupa
Adulto
Número de ovo, larva, pupa e adulto de H. hampei / planta
18-dez
09-jan
23-jan
06-fev
21-fev
04-mar
20-mar
06-abr
22-abr
08-mai
25-mai
09-jun
2019
2020
E
G
Vc
Ce

Figura 22. Média (± erro padrão) de ovo, larva, pupa e adulto da broca em frutos de café arábica, a cada 15 dias, próximos das armadilhas (Comercial e biodegradável) na safra 2019/2020. E = Expansão; G = Granação; VC = Verde-cana; Ce = Cereja. Fonte: O autor.

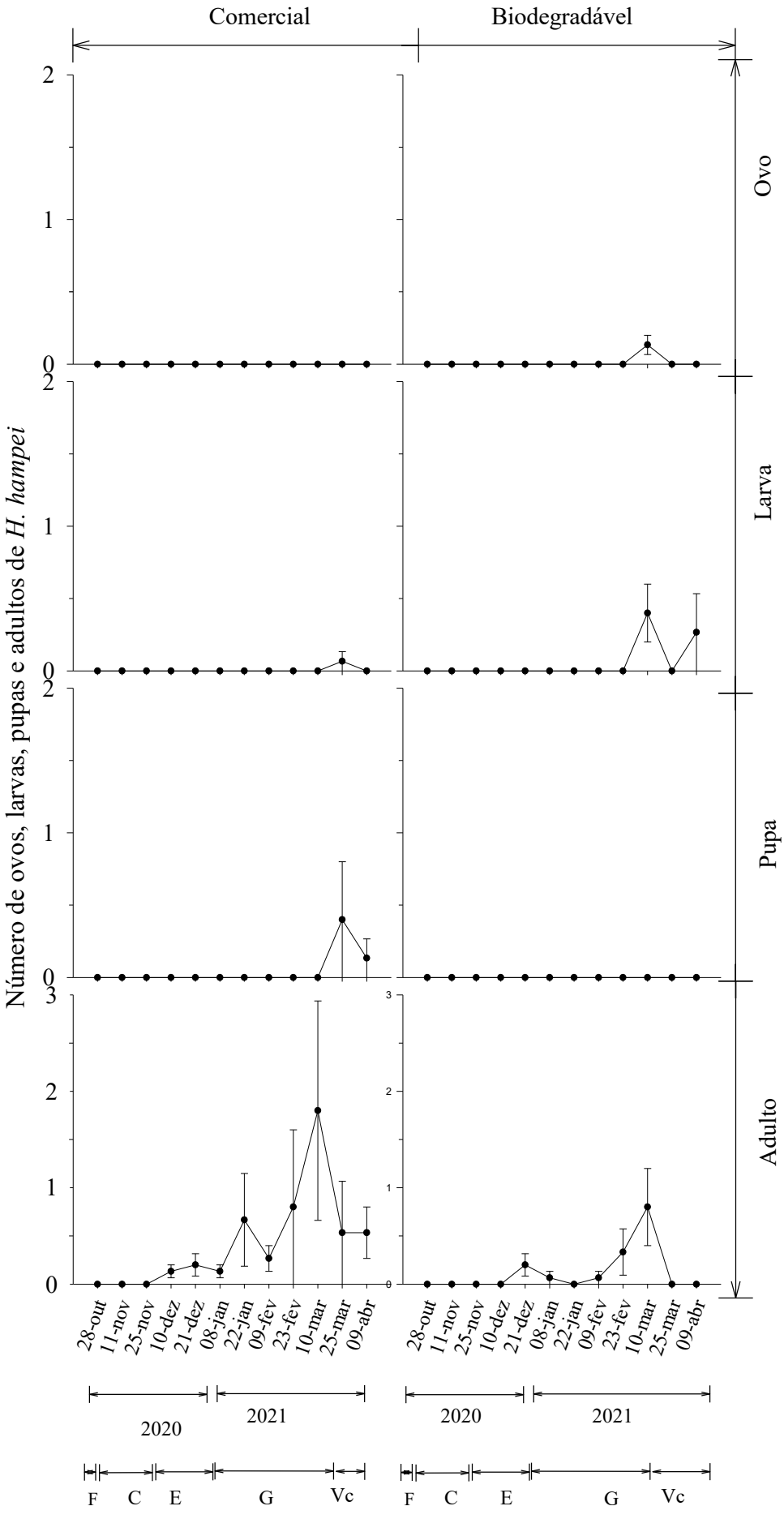

Comercial
Biodegradável
Ovo
Larva
Pupa
Adulto
Número de ovos, larvas, pupas e adultos de H. hampei
28-out
11-nov
25-nov
10-dez
21-dez
08-jan
22-jan
09-fev
23-fev
10-mar
25-mar
09-abr
2020
2021
F
C
E
G
Vc

Figura 23. Média (± erro padrão) de ovo, larva, pupa e adulto da broca em frutos de café arábica, a cada 15 dias, próximos das armadilhas (Comercial e biodegradável) na safra 2020/2021. E = Expansão; G = Granação; VC = Verde-cana; Ce = Cereja. Fonte: O autor.

5.10 Efeito do clima na captura da broca por armadilha

As densidades da broca por armadilhas e os elementos climáticos oscilaram no decorrer do estádio fenológico do café (Figura 24). As maiores densidades da broca por armadilha biodegradável ocorreram no período de maior radiação solar, temperatura média e máxima e umidade relativa do ar, e menor precipitação nas duas safras avaliadas. Neste contexto foi observado em plantas de café com frutos em granação as densidades de 42,0 brocas por armadilha biodegradável e 2 brocas por armadilha comercial no período em que a broca estava exposta a radiação solar de 2.069,0 kj / m², 81,0% de umidade relativa do ar e temperatura média e máxima, respectivamente, no valor de 23,0 e 28,0 ºC (Safra 2019-2020). Na segunda safra foi encontrado 36,0 brocas por armadilha biodegradável e 2 brocas por armadilha comercial quando a broca estava exposta a radiação solar de 2.078,0 kj / m², 75,0% de umidade relativa do ar e temperatura média e máxima, respectivamente, no valor de 22,0 e 29,0 ºC. Estas densidades foram observadas quando os frutos estavam na fase granação (Figura 24).

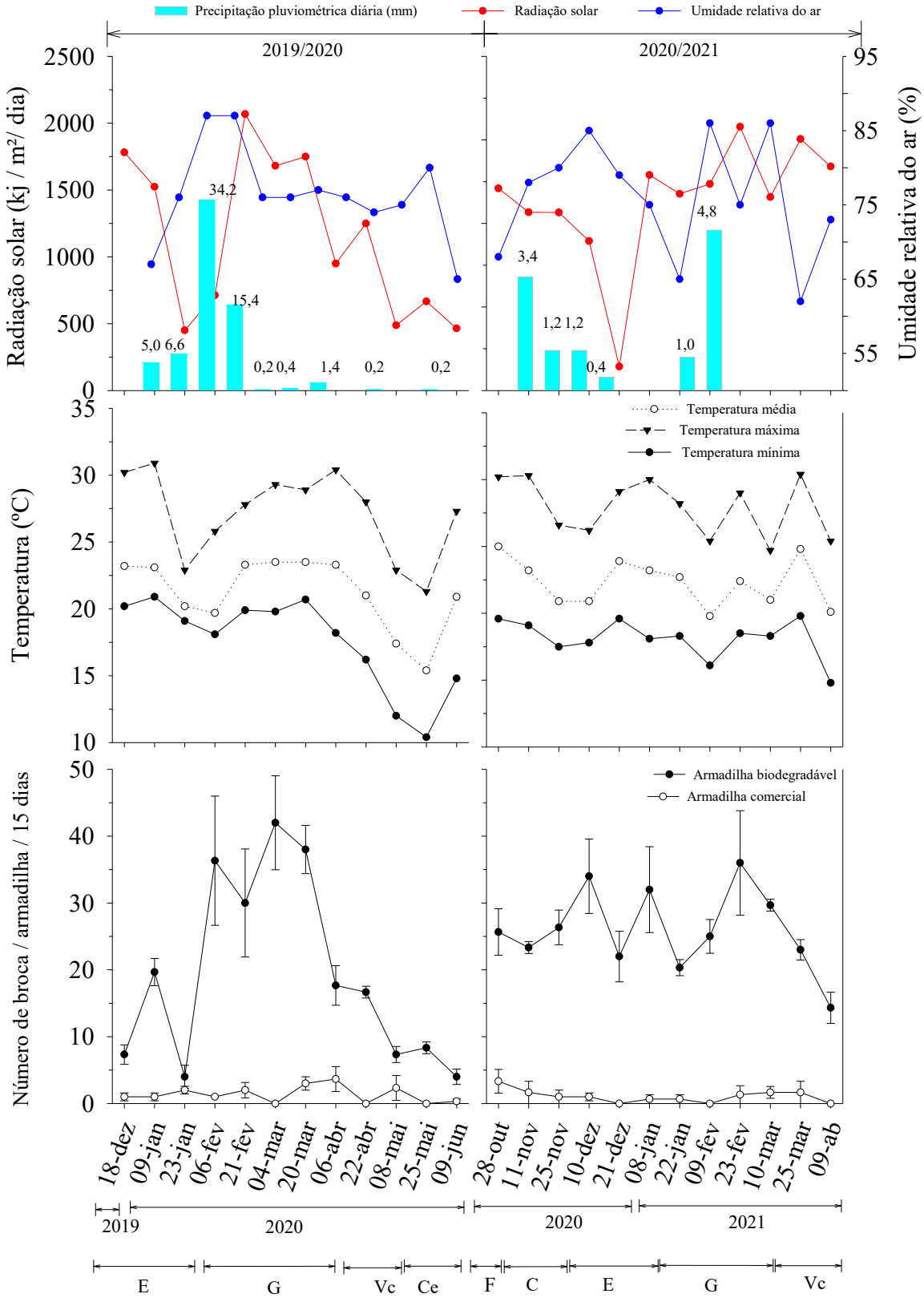


Figura 24. Influência climática na captura das fêmeas colonizadoras da broca por armadilhas comercial e biodegradável na safra 2019/2020 e 2020/2021. Fonte: O autor.

6 DISCUSSÃO

O perfil de difração do alginato de sódio observado neste estudo é característico de polímeros que possuem baixa cristalinidade, ou seja, baixa organização estrutural (CASTRO et al., 2020). Semelhante resultado foi observado em estudo anterior que demonstrou os principais picos de difração do alginato de sódio (2θ = 14,05º e 22,59º) usando a técnica de DRX (YANG; SHI; XIA, 2018). Após a reticulação, foi observado a redução do pico de difração do filme de alginato, o que indica que houve o efeito de diluição da matriz polimérica (DE LAIA; COSTA JÚNIOR; COSTA, 2014).

Neste estudo, os picos de difração observados referentes a hectorita sintética corroboram com as pesquisas anteriores (VALENCIA et al., 2016). Ao adicionar a nanoargila na matriz do alginato não foi observado a presença dos picos de difração do filme de alginato-hectorita. Isto ocorreu, provavelmente, devido a interação interfacial polar e iônica entre a matriz polimérica e a nanoargila esfoliada (CAMARGO; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2009). O aumento do espaçamento interplanar (d_{001}) foi observado nos filmes de alginato-hectorita ao adicionar o atrativo e o corante vermelho, o que indica que ocorreu a intercalação do polímero entre as camadas da hectorita e esfoliação das lamelas (ZHANG et al., 2019).

Os grupos funcionais presentes na estrutura do ALG, HEC, ALC, filme de ALG, filme de ALG-HEC, filme de ALG-HEC-ALC e filme de ALG-HEC-ALC-LVE foram determinadas pela técnica FTIR-ATR. Cada grupo funcional presentes nos materiais tem sua própria frequência de absorção no espectro de infravermelho e esta frequência pode variar entre 400 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} (BERNA, 2016). As bandas do espectro de infravermelho entre 1025 cm^{-1} e 3600 cm^{-1} são característicos do alginato de sódio (ZHANG et al., 2020a). Além disso, as vibrações de estiramento dos grupos Si-O-Si (941 cm^{-1}) e Si-OH (634 cm^{-1}) estão associadas a hectorita sintética (OLIVEIRA, 2013). Neste contexto, foi observado a presença do alginato e hectorita sintética na matriz de todas as amostras. Ao adicionar o atrativo na matriz do filme ALG-HEC foi observado a presença da banda 1392 cm^{-1}, que é característico deste composto (CASAGRANDE; REPETTE, 2018).

A interação entre o alginato sódio, hectorita sintética, atrativo e o corante resultaram em maior estabilidade térmica dos filmes de ALG-HEC-ALC-COR em todas as fases de decomposição. Em geral, a decomposição térmica pode envolver dessorção de água adsorvida, desidratação, despolimerização e formação de estruturas polinucleares de carbono aromático e grafítico (PARIKH; MADAMWAR, 2006). O perfil das curvas termogravimétricas para o filme de ALG, filme de ALG-HEC, filme de ALG-HEC-ALC e filme de ALG-HEC-ALC-LVE

foram semelhantes, ambos os materiais apresentaram as três principais etapas de decomposição térmica (TRONTO et al., 2007). A primeira etapa corresponde a desidratação do material e dessorção de água adsorvida entre as camadas da hectorita (JAIN; DATTA, 2016; ZHANG et al., 2020a). Na segunda e terceira etapa, pode ser observado a decomposição do polímero e a desidroxilação das lamelas da nanoargila (ZHANG et al., 2020b). Acima de 600 ºC os cátions trocáveis migram para a camada do silicato e a estrutura da argila colapsa. Assim, nestes materiais analisados foram observados o aumento da estabilidade térmica devido a incorporação do material inorgânico na matriz polimérica (TRONTO et al., 2007).

A mistura de alginato e hectorita sintética resultou na superfície mais homogênea no filme de alginato-hectorita do que no filme de alginato, nas análises realizadas por MEV. Semelhante resultado foi encontrado no estudo anterior que observou um superfície lisa do filme de amido de mandioca com a hectorita sintética na proporção da mistura 90:10. Os autores deste estudo, concluiram que a interação entre o amido e a hectorita esfoliada resultou na homogeneidade da superfície (TRONTO et al., 2007). No entanto, a superfície do filme de alginato-hectorita-atrativo e do filme de alginato-hectorita-atrativo-corante apresentaram rugosidade. Semelhante resultado foi encontrado em pesquisa anterior que observou rugosidade na superfície do filme de nanofibra de celulose-hectorita (SILVA, 2018).

A quantidade de atrativo presente nos materiais sintetizados foi 2,4 mg g^{-1}. A taxa de liberação cumulativa de atrativo da matriz de alginato-hectorita foi lentamente em comparação ao atrativo liberado da formulação convencional. Estes resultados corroboram com a pesquisa anterior que observou a liberação sustentada de cinamaldeído a partir da matriz de alginato-nanotubos. Após 9 dias de estudo, os autores observaram que a liberação deste composto volátil estabilizou em 60%, e até o final do estudo não foi observado a liberação total de cinamaldeído (CUI et al., 2021a). Neste contexto, a interação entre a hectorita e o alginato resultou no prolongamento da liberação de atrativo, o que possibilita aumentar o tempo de captura da broca-do-café na armadilha biodegradável.

Frutos secos broqueados e com galerias abandonadas pela broca

Os resultados confirmam que os frutos secos são abrigos para a broca-do-café na entressafra e durante a safra de café. A maioria dos frutos secos estavam presentes em todos os ramos plagiotrópicos, com ênfase no terço médio. Isto ocorreu, provavelmente, devido a ineficiência da colheita dos frutos-de-café (ARISTIZÁBAL; BUSTILLO; ARTHURS, 2016).

A colheita pode ser ineficaz quando o número de frutos remanescentes for superior a 10 frutos por plantas de café (ARISTIZÁBAL; BUSTILLO; ARTHURS, 2016; ARISTIZBAL et al., 2011; BUSTILLO et al., 1998). Os frutos maduros e secos podem cair no solo após a colheita. Neste contexto, os frutos que permanecerem na parte aérea do café ou caírem no solo, podem ser uma fonte de alimentação, reprodução ou refúgio até que novos frutos estejam disponíveis na safra seguinte (BUSTILLO et al., 1998). Além disso, a broca, especialmente, as fêmeas colonizadoras podem abandonar os frutos remanescentes e dispersar para colonizar novos frutos de café (CONSTANTINO et al., 2021; JOHNSON et al., 2019).

Neste estudo foi observada a presença de frutos com galerias abandonadas pelas fêmeas colonizadoras na entressafra, e nas duas safras. Os resultados demonstraram valores médios percentuais superiores de frutos com galerias abandonadas comparados com os de galerias com a broca. A maioria das fêmeas adultas iniciavam a construção dessas galerias, mas abandonava os frutos secos e, geralmente, deixavam os frutos sem realizar posturas. Estes maiores índices de fêmeas colonizadoras que abandonam os frutos secos foram observados em pesquisas anteriores (FERREIRA et al., 2000; MATHIEU; BRUN; FRÉROT, 1997).

Somente as fêmeas colonizadoras exibem o comportamento de abandonar os frutos remanescentes. Este comportamento ocorre quando as fêmeas recém-acasaladas, fototróficas positivas, com cutículas melanizadas e musculatura alar desenvolvidas são capazes de voar e colonizar os frutos de café (SILVA; COSTA; BENTO, 2014). Entretanto, as fêmeas virgens (fototropismo negativo) não possuem o comportamento de abandonar estes frutos e são incapazes de voarem (MATHIEU et al., 2001). Além disso, as fêmeas recém-acasaladas, quando realizam oviposição, perdem o comportamento de abandono, não sendo considerada como fêmea colonizadora, uma vez que a musculatura da asa degenera após a oviposição, impedindo que as fêmeas adultas colonizem os frutos de café (MATHIEU et al., 2001; SILVA; COSTA; BENTO, 2014). Assim, estas fêmeas e sua progênie podem permanecer nos frutos remanescentes da parte aérea ou no solo por várias gerações, tornando os frutos como reservatório para a broca-do-café durante a entressafra e safra de café (CONSTANTINO et al., 2021).

A disponibilidade de alimento ou abrigo para as fêmeas adultas da broca pode tornar-se escassa devido a decomposição dos frutos remanescentes no solo ou na parte aérea (CONSTANTINO et al., 2021). Geralmente, uma fêmea colonizadora infesta um fruto de café, entretanto, mais de uma fêmea pode furar o fruto seco e, assim, múltiplas infestações podem ser comuns em frutos remanescentes (KIRAN; VENKATESHA, 2020). Assim, um único fruto pode abrigar até 150 adultos da broca e a reprodução pode ser contínua até o esgotamento dos

recursos (CONSTANTINO et al., 2021; KIRAN; VENKATESHA, 2020; VEGA; INFANTE; JOHNSON, 2015). Além disso, a disponibilidade de recursos para alimentação e sobrevivência desses indivíduos podem ser diferentes em frutos no solo e na parte aérea (MARIÑO et al., 2017)..

No solo, o endosperma do fruto remanescente pode ser decomposto mais rápido em comparação a parte aérea, reduzindo a capacidade de sustentação e alimentação para a broca-do-café antes do surgimento dos frutos da nova safra (JOHNSON et al., 2019). Dessa forma, os frutos que permanecerem na planta podem ser um reservatório da broca mais importante para sobrevivência e reprodução deste inseto (CONSTANTINO et al., 2021). Neste estudo, o nível de infestação dos frutos pela broca foi maior na parte aérea (51%) do que no solo (49%) na safra 2019/2020. Semelhante resultado foi encontrado em pesquisas anteriores (JOHNSON et al., 2019; MARIÑO et al., 2017; PEREIRA et al., 2021).

De forma geral, depois de remover as armadilhas após a colheita, foi observado a redução de frutos secos broqueados (galeria com e sem broca) na parte aérea ou solo em comparação a primeira safra. Isto ocorreu, provavelmente, devido a menor infestação dos frutos causados pela redução da população da broca por meio do uso de armadilhas, durante a safra de café (PEREIRA et al., 2012). Além disso, foram realizadas práticas de colheita mecanizada, com repasse e a remoção de frutos secos que caíram ao solo que serviram como medidas de controle cultural para reduzir a população da broca-do-café (ARISTIZÁBAL; BUSTILLO; ARTHURS, 2016). Consequentemente, podem restar baixa população do inseto para infestar frutos remanescentes. Neste contexto, foi observada uma redução de 50% de frutos broqueados pela broca-do-café na parte aérea de plantas próximas do local onde estava a armadilha biodegradável em comparação a armadilha comercial, na entressafra.

Na safra 2020/2021, foi observado aumento de frutos broqueados (galeria com e sem a broca) em comparação a entressafra, em plantas próximas das armadilhas comercial e biodegradável, com ênfase no solo do que na parte aérea. Isto ocorreu, provavelmente, devido ao período de maior precipitação e umidade relativa do ar que dificulta o voo das fêmeas colonizadoras, que possibilita selecionar frutos como refúgio até encontrar frutos adequados para infestação (JOHNSON; MANOUKIS, 2021). Neste contexto, foi observado 63,00% dos indivíduos da broca infestando os frutos no solo e 37,0% na parte aérea, em plantas próximas da armadilha comercial. Isto indica que as plantas com alto nível de infestação da broca-do-café podem abortar frutos infestados (TEIXEIRA; SOUZA; COSTA, 2006). Estes frutos no solo permitiram que a broca-do-café os colonizassem e sobrevivessem como refúgio para começar uma nova geração. Os frutos secos no solo podem ser previamente infestados em

relação aqueles nas plantas, mas chuvas fortes podem acelerar a sua decomposição (CONSTANTINO et al., 2021; RUIZ-CÁRDENAS; BAKER, 2010).

Na armadilha biodegradável, 15,00% dos frutos estavam broqueados (galeria com e sem broca) pela broca-do-café na parte aérea e 13,00% no solo, na safra 2020/2021. Semelhante resultado foi encontrado por Johnson et al. (2019) que também observaram maior infestação da broca em frutos localizados na parte aérea (47,30%) em comparação ao solo (3,20%). O mesmo foi observado por Mariño et al. (2017). Isto pode ser resultado da proximidade desses frutos com o grande número da broca-do-café presentes nos frutos secos situados na mesma planta. No solo, as fêmeas colonizadoras podem voar para copas de árvores em busca de frutos adequados para oviposição (BUSTILLO et al., 1999). Frutos no solo são decompostos por fungos, bactérias e nematoides que podem resultar em mortalidade ou migração das fêmeas colonizadoras da broca-do-café (DAMON, 2000; MENDESIL; JEMBERE; SEYOUM, 2004). Além disso, as fêmeas colonizadoras podem ter dificuldade de encontrar frutos secos cobertos por folhas secas ou solo (JARAMILLO et al., 2009). Assim, o nível de infestação dos frutos secos pela broca pode ser maior em plantas do que no solo (CONSTANTINO et al., 2021).

As maiores porcentagens de frutos com a broca presente nas galerias foram na parte aérea de planta (24,30%) comparada ao solo (11,30%), na fase expansão dos frutos de café (safra 2019/2020). Essas infestações foram maiores do que relatados em outro continente como, por exemplo, na África, em que as maiores infestações dos frutos pela broca relatado foram 15,00% (JARAMILLO et al., 2013). No México (SOTO-PINTO; PERFECTO; CABALLERO-NIETO, 2002) e no Sul da Colômbia (BOSSELMANN et al., 2009) as infestações foram 19,00% e menor que 1,00%, respectivamente. Na segunda safra, o nível de infestação dos frutos secos com a broca presente na galeria foi menor que 10,00% no solo e na parte aérea de plantas próximas das armadilhas.

A redução dos valores percentuais de frutos com a broca na galeria indica a redução da população da broca-do-café devido ao uso de armadilha e controle cultural realizado pelo produtor (ARISTIZÁBAL; BUSTILLO; ARTHURS, 2016; ARISTIZBAL et al., 2011; PEREIRA et al., 2012). No Brasil, a colheita ocorre, geralmente, entre os meses de junho a setembro, período em que as fêmeas colonizadoras da broca estão movimentando no campo (PEREIRA et al., 2012). Após a colheita dos frutos maduros na safra 2019/2020, foi observado o aumento dos frutos broqueados (galeria com broca) na entressafra (23 de junho e 12 de agosto de 2020) e quando as plantas tinham frutos na fase em expansão (08 de janeiro de 2021) na segunda safra. Isto indica que logo após a colheita as fêmeas começaram a localizar frutos secos para iniciar um novo ciclo após a oviposição (PEREIRA et al., 2012). Os frutos são refúgio e

fonte de alimento para as fêmeas colonizadoras (PEREIRA et al., 2012; RUIZ-CÁRDENAS; BAKER, 2010).

Um mês após a colheita foi realizado o repasse pelo agricultor para remover os frutos remanescentes da parte aérea, e depois de três meses foi realizado a remoção dos frutos no solo. Essa diferença do tempo de execução das práticas culturais, provavelmente, induziram as fêmeas colonizadoras a selecionarem preferencialmente os frutos secos no solo do que na parte aérea no início da entressafra, já que o número de frutos remanescentes após o repasse torna-se maior no solo do que na parte aérea. Neste contexto, foram observados os frutos com a broca presente nas galerias, em plantas próximas do local onde estavam as armadilhas comercial e biodegradável. Durante a entressafra, a sobrevivência da broca depende da capacidade de localizar mais rápido os frutos adequados para alimentação e abrigo (MATHIEU; BRUN; FRÉROT, 1997). Por isso, os frutos remanescentes do solo podem ser previamente infestados pelas fêmeas colonizadoras neste período e se abrigaram nestes frutos para oviposição (CONSTANTINO et al., 2021; RUIZ-CÁRDENAS; BAKER, 2010). Assim, neste estudo, foi observado as fases de ovo, larva, pupa e adultos da broca nos frutos remanescentes no solo, próximo do local onde estava a armadilha comercial na entressafra.

Na armadilha biodegradável foi observado que as fêmeas colonizadoras selecionaram preferencialmente os frutos secos mais na parte aérea do que no solo, com exceção do final da entressafra. As fêmeas da broca-do-café tendem voar em altitudes mais elevadas, o que ajuda a encontrar frutos nas árvores de café do que no solo (CONSTANTINO et al., 2021). Johnson et al. (2019) também relataram baixo número de fêmeas da broca-do-café dentro dos frutos no solo. No entanto, a decomposição interna do endosperma ou as condições ambientais podem estimular as fêmeas colonizadoras abandonarem os frutos secos no solo e migrarem para outros frutos da parte aérea (DAMON, 2000; MARI; BAYMAN; SABAT, 2021).

Os resultados deste estudo demonstraram os maiores valores percentuais de frutos com galerias abandonadas superiores a 60,00%. Os frutos de café estavam na fase chumbinho quando foi observado esse valor percentual (2019/2020). Esse valor citado anteriormente foi semelhante ao encontrado em pesquisa anterior (MATHIEU; BRUN; FRÉROT, 1997). Na entressafra, os valores percentuais de galerias abandonadas foram superiores a 15,00% em plantas próximas do local onde estavam as armadilhas comercial e biodegradável. Na segunda safra foi observado o aumento de frutos com galerias abandonadas a partir de novembro, quando os frutos estavam na fase expansão e granação, em plantas próximas das armadilhas. Isto indica o aumento da emergência das fêmeas colonizadoras para infestar os frutos da nova safra (CONSTANTINO et al., 2021). Este resultado corrobora com a pesquisa realizada por

Ferreira et al. (2000) que observou 38,00% de frutos com galerias abandonadas no mês de janeiro que coincide com período de maior precipitação.

Neste estudo, foi demonstrado que os frutos com galerias abandonadas pela broca foram superiores no solo do que na parte aérea de plantas próximas da armadilha comercial, na fase de chumbinho e expansão (2020/2021). O mesmo foi observado na safra 2019/2020 sem armadilha. Geralmente, o maior número de fêmeas colonizadoras emergem preferencialmente dos frutos remanescentes do solo do que na planta.(CONSTANTINO et al., 2021; PEREIRA et al., 2021). As baixas porcentagens de frutos secos com galerias abandonadas pela broca na parte aérea em comparação ao solo pode ser por causa da exposição do exocarpo a elevadas temperaturas no período de tarde, e estes frutos não apresentaram umidade suficiente para estimular a emergência das fêmeas colonizadoras (PEREIRA et al., 2021).

Os frutos remanescentes no solo podem acumular mais umidade relativa após a precipitação, estimulando a migração das fêmeas colonizadoras para outros frutos remanescentes, devido a decomposição destes frutos no solo, ou emergências das fêmeas colonizadoras para infestar frutos da nova safra (BAKER; BARRERA; RIVAS, 1992). Na armadilha biodegradável, as maiores porcentagens de frutos com galerias abandonadas encontradas foram na parte aérea do que no solo, quando os frutos de café estavam na fase chumbinho e expansão. Isso ocorreu, provavelmente, devido a exposição dos frutos no solo ao excesso de umidade, que possibilita o aumento da sobrevivência de bactérias, nematoides e o fungo *Beuveria bassiana*, acelerando a decomposição destes frutos, e aumentando a mortalidade da broca (PEREIRA et al., 2021). No entanto, estas condições climáticas podem favorecer ou limitar a biologia, reprodução, desenvolvimento e a emergência da broca-do-café nos frutos secos (CONSTANTINO et al., 2021; GIRALDO-JARAMILLO; GARCIA; PARRA, 2018; HAMILTON et al., 2019; JOHNSON et al., 2019).

Neste estudo foi observado que as fêmeas colonizadoras selecionaram preferencialmente frutos remanescentes da planta do que no solo na safra 2019/2020. Este resultado corrobora com pesquisa anterior que observou maior número de fêmeas nos frutos na planta (MARIÑO et al., 2017). Após a colheita e durante a safra 202020/2021, houve um aumento do número de fêmeas colonizadoras localizados no solo, mesmo em condições adversas de temperatura e umidade. Nestes frutos foram encontradas todas as fases de desenvolvimento da broca, com ênfase na fase ovo, pupa, macho e fêmea. As fêmeas colonizadoras foram encontradas em maior número nos frutos secos, na entressafra, e começaram a diminuir a partir de novembro, período em que os frutos de café estavam na fase chumbinho. Além disso, as fases imaturas da broca (ovo, larva e pupa), no solo e na planta, aumentaram a partir de novembro. Este período está

associado a maior ocorrência de precipitação e temperatura que favorece a oviposição e a fase imatura da broca-do-café (MENDESIL; JEMBERE; SEYOUM, 2004). Neste contexto, frutos secos no solo podem ser importantes para reprodução da broca e estes frutos podem sustentar a população deste inseto mesmo na ausência de frutos nas plantas de café (MENDESIL; JEMBERE; SEYOUM, 2004). Assim, uma única fêmea acasalada pode ovipositar de 1 a 3 ovos por dia durante os 20 dias e, depois do repouso, estas fêmeas repetem o processo de oviposição. Além disso, os indivíduos da fase imatura da broca podem ser descendente de mais de uma fêmea adulta da broca no mesmo fruto, por isso, pode ocorrer sobreposição de geração, onde coexistem diferentes fases da broca no mesmo fruto de café (KIRAN; VENKATESHA, 2020). Dessa forma, pode-se observar que na entressafra foram encontras as fases ovo, larva, pupa, macho e fêmea da broca nos frutos remanescentes no solo do que na planta, e a partir deste período foi observado algumas gerações da broca-do-café nos frutos secos, na planta e no solo, próximos das duas armadilhas na safra 2020/2021, e na primeira safra sem armadilha.

Durante a estação seca (entressafra) e chuvosa (safra 2020/2021) foi observado até três gerações da broca-do-café. Na safra 2019/2020 foi observado até cinco gerações. Este número pode variar de cinco a dez gerações dependendo das condições climáticas (GIRALDO-JARAMILLO; GARCIA; PARRA, 2018; RUIZ-CÁRDENAS; BAKER, 2010).

6.1 Número de broca por armadilha e infestação de frutos

As maiores densidades da broca por armadilha foram observadas na armadilha biodegradável do que na comercial, nas duas safras. Isto ocorreu devido a armadilha conter os atrativos visuais e olfativas para capturar a broca-do-café. Estes atrativos como, por exemplo, o formato retangular, a cor vermelha, e a liberação sustentada de atrativo, podem ter resultados em maiores densidades da broca por armadilha biodegradável em comparação ao comercial (SOUZA et al., 2020; VEGA; INFANTE; JOHNSON, 2015). Isto indica, provavelmente, que uma armadilha com maior área de superfície de contato (300 cm^2), contendo e liberando odores atrativos, pode exercer maior efetividade na captura da broca-do-café do que a comercial que contém um pequeno orifício no dispersor de atrativo. Além disso, a variação do diâmetro desse dispersor pode ser encontrado nas armadilhas comerciais, resultando na variação da taxa de liberação do atraente (DA SILVA; VENTURA; MORALES, 2006; MORA, 1991; PEREIRA et al., 2012). Assim, o maior número de brocas capturadas na armadilha biodegradável pode indicar maior efetividade para detectar o momento em que as fêmeas colonizadoras abandonam

os frutos secos para colonizar os frutos novos, principalmente, os frutos da fase expansão e granação (JOHNSON et al., 2019).

Neste estudo, os resultados indicaram 95,00 e 96,00% de efetividade da armadilha biodegradável na captura da broca-do-café em comparação ao comercial, na safra 2019/2020 e 2020/2021, respectivamente, sendo obtidos maiores densidades de adultos por armadilha biodegradável na segunda safra. Esta efetividade na captura da broca por esta armadilha indicou, provavelmente, maior tempo de captura da broca em comparação ao comercial. O maior tempo de captura da broca pela armadilha foi causada, principalmente, pela liberação sustentada de álcool etílico como atrativo. Esse atrativo tem sido usado no manejo das fêmeas colonizadoras da broca-do-café (SOUZA et al., 2020).

A explicação para a importância do atrativo na armadilha pode ser pela semelhança deste com os componentes voláteis emitidos pelos frutos de café. Estes componentes voláteis são constituídos, principalmente, por álcoois, cetonas e aldeídos (ARISTIZÁBAL et al., 2015a). Além disso, os insetos se orientam para uma massa escura (cor vermelha) e para uma fonte de odor atraente (MATHIEU et al., 1997). Assim, a capacidade das fêmeas colonizadoras reconhecer o seu hospedeiro depende da resposta aos estímulos olfativos e visuais, principalmente a emissão do odor atrativo. Neste contexto, as armadilhas contendo o álcool etílico como odor atrativo podem ser promissores para o manejo da broca-do-café (TRONTO; SOARES; FERNANDES, 2021).

A concentração do atrativo da armadilha biodegradável de cor vermelha reduziu ao longo do tempo. Foi liberado 60,00% do atrativo até 30 dias após a instalação das armadilhas no ramo da planta. No entanto, foi liberado 100,00% do atrativo na armadilha comercial até 18 dias após a instalação, o que indica que o atrativo desta armadilha deve ser reposto a cada 15 dias para manter o nível de captura da broca-do-café. Além disso, a variação de temperatura, umidade e sombreamento, resultante da formação de microclima entre as fileiras das plantas de café, afeta a volatilização do atrativo, principalmente, das armadilhas comerciais (MATOS et al., 2019). Assim, o tempo e a eficácia de captura da broca pela armadilha comercial pode ser reduzida (DA SILVA; VENTURA; MORALES, 2006).

Os resultados deste estudo indicaram uma taxa de liberação de 119,00 mg do etanol por dia na armadilha comercial. Este valor foi similiar ao encontrado nas pesquisas anteriores (DA SILVA; VENTURA; MORALES, 2006; MORA, 1991; PEREIRA et al., 2012). No entanto, a eficácia de captura das fêmeas colonizadoras pela armadilha comercial pode ser reduzida pelo aumento da taxa de difusão do atrativo no campo (PEREIRA et al., 2012). Neste contexto, o olfato da broca pode ser afetado por um efeito de saturação do atrativo nos receptores olfativos

da antena, que pode ser acentuado pelo aumento da difusão do atrativo causada pelo aumento da temperatura. Além disso, o cultivo de café em pleno sol provoca um aumento da exposição de plantas a irradiação, o que gera em casos extremos, temperaturas superiores a 35º C (DAMATTA; COCHICHO RAMALHO, 2006). Assim, a volatilização do atrativo pode ser aumentada, reduzindo a eficácia de captura da broca por armadilha.

Na armadilha biodegradável, a taxa de liberação do atrativo foi de 0,5 mg por dia. Embora essa taxa de liberação seja inferior da armadilha comercial, foi relatado que a densidade da broca por armadilha pode ser melhorada em dose de atrativo mais baixo, ou seja, taxa de liberação de atrativo até 60,0 mg por dia (MORA, 1991). Assim, uma baixa difusão do atrativo pode ser uma vantagem para capturar a broca-do-café, porque menos atrativo será usado na armadilha biodegradável em comparação a comercial, podendo reduzir o custo ao produtor (PEREIRA et al., 2012). Neste contexto, as maiores densidades da broca por armadilha biodegradável em comparação ao comercial foram observadas neste estudo ao longo do monitoramento. Estas variações nas densidades da broca por armadilha decorrem principalmente da variação sazonal dos frutos na planta, características reprodutivas da broca e das condições climáticas (RUIZ-DIAZ; RODRIGUES, 2021).

No Brasil, as primeiras chuvas da primavera ocorrem entre os meses de setembro-dezembro (PEREIRA et al., 2012). Eesse período, que coincide com o florescimento das plantas, estimula as fêmeas colonizadoras a abandonarem os frutos remanescentes para procurar os frutos novos. Isso ocorre devido ao aumento da temperatura e a umidade relativa próxima de 90%, logo após as primeiras chuvas (ARISTIZÁBAL et al., 2015b; JOHNSON et al., 2019). Neste estudo, a baixa densidade da broca por armadilha no florescimento (2020/2021) pode ser explicada pela falta de frutos para oviposição, fase que marca o início da revoada das fêmeas colonizadoras (MATHIEU et al., 1997). Assim, as maiores densidades da broca por armadilha biodegradável podem ser observadas entre os meses de dezembro e março, quando os frutos apresentaram a partir de 60 e 120 dias de idade, nas duas safras (ARISTIZÁBAL et al., 2015b).

Durante a maturação dos frutos de café e o início da colheita, observaram-se reduções das densidades de brocas por armadilhas biodegradável e comercial. Estes resultados corroboram com as pesquisas anteriores onde foram observadas baixas densidades neste período (ARISTIZÁBAL et al., 2017; PEREIRA et al., 2012). Assim, as oscilações do número de brocas por armadilhas observadas neste estudo podem ser devido aos fatores bioecológicos do inseto, condições climáticas e a fenologia reprodutiva da cultura (FERNANDES et al., 2014). Quanto aos fatores bioecológicos da broca, a fase de maior quantidade de frutos remanescentes com galerias abandonadas coincide com as maiores densidades de brocas por

armadilhas, o que indica que as fêmeas colonizadoras estão abandonando estes frutos e voando para infestar frutos da nova safra (DAMON, 2000; FERNANDES et al., 2014; MATHIEU; BRUN; FRÉROT, 1997). Neste contexto, as oscilações das densidades de adultos e o broqueamento dos frutos no decorrer dos estádios fenológicos decorrem, principalmente, pela variação sazonal dos frutos na planta e características reprodutivas da broca (DAMON, 2000; FERNANDES et al., 2014). No entanto, alguns fatores como, por exemplo, as cores das armadilhas, podem afetar a eficácia e as densidades de brocas por armadilhas no decorrer dos estádios fenológicos da cultura (GIORDANENG; BRUN; FREROT, 1993).

A armadilha biodegradável de cor vermelha foi mais eficaz na captura da broca-do-café do que aquelas de cores amarelas e transparentes, enquanto a armadilha comercial foi ineficaz na captura da broca em comparação com as armadilhas das cores vermelha, amarela e transparente. Estes resultados corroboram com as pesquisas realizadas por Leiva et al.(2019) que observaram 96,0% de eficácia da armadilha de cor vermelha na captura da broca-do-café em comparação a armadilha de cor transparente, usando como odor atrativo a mistura de metanol e etanol na proporção 1:1. No entanto, a armadilha da cor vermelha foi ineficaz na captura da broca-do-café em comparação a armadilha de cor transparente e verde transparente quando a taxa de liberação foi a partir de 540 mg dia^{-1}, com o número médio de 3,92 brocas por armadilha (SILVA; VENTURA; MORALES, 2006). A eficácia da armadilha biodegradável da cor vermelha foi observada no presente estudo quando a taxa de liberação do atrativo foi 0,5 mg dia^{-1} em comparação a armadilha comercial. Assim, as menores taxas de liberação do atrativo podem ser mais eficientes na captura das fêmeas colonizadoras (MATHIEU et al., 1997). Neste contexto, a combinação de estímulos visuais e químicos podem ser fundamentais para desenvolvimento de armadilhas, assim como o inseto localizar o seu hospedeiro (DE SOUZA et al., 2020b).

O surgimento dos frutos broqueados pela broca na lavoura depende da capacidade do inseto localizar o hospedeiro por meio dos estímulos visuais e químicos emitidos pelos frutos de café (ARISTIZÁBAL; BUSTILLO; ARTHURS, 2016; DE SOUZA et al., 2020b). Neste estudo, as maiores densidades de brocas por armadilhas coincidiram com o período de maior infestação de frutos de café, nas duas safras. Nesse contexto, o conhecimento dos níveis de infestações dos frutos pela broca, a localização e o grau de penetração do inseto no fruto são fundamentais para estabelecer as medidas de controle químico ou biológico (ARISTIZÁBAL et al., 2018).

No presente estudo foi observado a presença da broca no canal de penetração (Posição AB) nos frutos a partir de 80 dias após a grande florada, na fase expansão e granação.

Semelhante resultado foi observado por Hollingsworth et al. (2020), que observaram o nível de infestação a partir de 60 dias após a grande florada. Neste período, a broca-do-café está mais exposta aos agentes de controle químico e biológico.

Os grãos de café atingem 20% de matéria seca a partir de 120 dias após a grande florada (ARISTIZÁBAL; BUSTILLO; ARTHURS, 2016). Neste período, as fêmeas adultas estavam presentes dentro das galerias iniciando a oviposição (Posição – CD). Posteriormente, foi observado o número de ovos, larvas, pupas e adultos em frutos de café na fase granação, verde-cana e cereja nas galerias. Nestas fases, a broca-do-café é menos suscetível aos agentes de controle químico ou biológico porque o inseto está protegido no interior do fruto. Isso explica a baixa eficácia de controle químico ou biológico quando a broca está na posição CD (ARISTIZÁBAL et al., 2018). Neste contexto, torna-se importante o uso de armadilhas para reduzir a população da broca-do-café e o nível de infestação dos frutos na lavoura (FERNANDES et al., 2014).

A armadilha biodegradável reduziu 71% e 62% de frutos furados e 77% e 89% de frutos broqueados na safra 2019/2020 e 2020/2021, respectivamente, em comparação a armadilha comercial. Este resultado obtido foi satisfatoriamente superior, quando comparado a redução de 57% de frutos broqueados, utilizando armadilha garrafa pet da cor vermelha (FERNANDES et al., 2014).

6.2 Efeito das condições climáticas na densidade de broca por armadilha

As variações nas densidades de brocas por armadilhas biodegradáveis entre as safras 2019/2020 e 2020/2021 foram, provavelmente, devidas as variações das condições climáticas sob a atividade de voo das fêmeas colonizadoras. No entanto, as condições climáticas demonstraram pouco efeito nas densidades de brocas por armadilha comercial. As maiores densidades de brocas por armadilha biodegradável coincidiram com o período de maior temperatura média e máxima, nas duas safras. O desenvolvimento, atividade de acasalamento, alimentação e a dispersão da broca são influenciadas principalmente pela temperatura (GAYLORD et al., 2008; GIRALDO-JARAMILLO; GARCIA; PARRA, 2018). Geralmente, as maiores densidades de broca por armadilhas ocorrem quando as temperaturas médias ótimas estão entre 20 ºC e 26 ºC, e a temperatura máxima até 32 ºC. Abaixo de 20 ºC ocorre a baixa emergência das fêmeas colonizadoras dos frutos remanescentes e, consequentemente, menores densidades de brocas por armadilhas (CONSTANTINO et al., 2021; JOHNSON; MANOUKIS, 2021).

A temperatura e a radiação solar podem influenciar a atividade de voo das fêmeas colonizadoras. Estas são fototróficas positivas e dependem do nível de radiação solar diária para emergir dos frutos remanescentes da colheita e infestar os frutos da nova safra (SILVA; COSTA; BENTO, 2014). Isto explica a alta correlação positiva entre a radiação solar e atividade de voo das fêmeas adultas da broca no estudo anterior (JOHNSON; MANOUKIS, 2021). Além disso, baixas densidades de broca por armadilhas podem ser observadas quando a umidade relativa do ar for superior a 94%. No presente estudo, a umidade relativa do ar não ultrapassou o limite citado anteriormente, por isso, as maiores densidades de brocas por armadilhas coincidiram com o período de maior umidade relativa entre 81% e 75%, respectivamente, na primeira e segunda safra. Estes valores corroboram com os resultados encontrados em pesquisa anterior, onde foi observado umidade relativa do ar entre 80% e 90% (JOHNSON; MANOUKIS, 2021).

As chuvas podem ser um fator importante para redução das densidades de brocas por armadilhas (BOTELHO et al., 2021). No período de alta precipitação, as fêmeas colonizadoras podem se abrigar nos frutos remanescentes da colheita e simultaneamente pode ser observado alta umidade relativa do ar. Com umidade relativa muito alta, pode ocorrer maior mortalidade da broca devido a proliferação do fungo *B. bassiana* (JOHNSON; MANOUKIS, 2021). Além disso, chuvas intensas e alta umidade relativa do ar podem aumentar a exigência de frequência de batida da asa, acelerando o metabolismo do inseto (KROGH; ZEUTHEN, 1941).

7 CONCLUSÕES

O método de síntese foi eficaz para a produção da armadilha biodegradável baseada em filme de alginato-hectorita com liberação sustentada de atrativo. Assim, esta armadilha pode ser uma alternativa sustentável para o monitoramento da broca-do-café.

O difratograma e o espectro de infravermelho confirmaram a presença do atrativo na matriz do filme de alginato-hectorita.

Os termogramas evidenciaram três eventos principais, dos quais destacam-se a desidroxilação das lamelas da hectorita sintética com formação de óxido-hidróxidos mistos e decomposição térmica do alginato a qual ocorreu em temperaturas acima de 200 ºC. Neste estudo foi demonstrado que o filme de ALG-HECT-ALC-LVE teve maior estabilidade térmica do que o filme de ALG, filme de ALG-HEC e filme de ALG-HEC-ALC.

O estudo de liberação "*in vitro*" mostrou que a taxa de liberação cumulativa de atrativo foi maior na formulação comercial do que na armadilha biodegradável. No final deste estudo,

o atrativo não foi liberado totalmente da matriz de alginato-hectorita, por isso, a armadilha deve permanecer no ramo da planta capturando a broca-do-café pelo menos 30 dias no campo.

A maioria dos frutos remanescentes da colheita estavam presentes em todos os ramos plagiotrópicos, com ênfase no terço médio. Nesse sentido, conclui-se que a quantidade superior de frutos remanescentes presentes no terço médio pode ser o principal abrigo à broca-do-café na parte aérea em comparação ao terço superior e inferior.

Na entressafra, as plantas de café que estavam próximas do local onde estava a armadilha biodegradável apresentaram 50% de redução de frutos secos broqueados na parte aérea, entretanto, estas reduções não são suficientes para reduzir a população da broca-do-café a baixo do nível de dano econômico.

A partir do florescimento inicia-se o aumento da quantidade de frutos secos com galerias abandonadas pela broca, sendo a fase que marca o início da emergência e revoada das fêmeas colonizadoras. Dessa forma, conclui-se que a armadilha biodegradável deve ser instalada no ramo da planta neste período que antecede a infestação nos frutos de café.

A armadilha biodegradável da cor vermelha foi, respectivamente, 95 e 96% eficaz na captura da broca-do-café em comparação a armadilha comercial na primeira e segunda safra. Para isso, deve ser colocada uma armadilha a cada 5 ha.

As medidas de controle químico ou biológico devem ser realizadas no período que coincide as maiores densidades de broca por armadilha com nível de infestação de frutos entre 3% a 5%, sendo 25% da broca na posição AB.

A armadilha biodegradável da cor vermelha foi mais efetiva na captura da broca-do-café.

As condições climáticas da lavoura não afetaram a eficácia da armadilha biodegradável em comparação a armadilha comercial. No entanto, o clima pode influenciar a atividade de voo das fêmeas colonizadoras da broca-do-café, o que possibilita observar variação sazonal na captura de adultos.

8 REFERÊNCIAS

ARISTIZÁBAL, L. F. et al. Monitoring coffee berry borer, *Hypothenemus hampei* (Coleoptera: Curculionidae), populations with alcoholbaited funnel traps in coffee Farms in colombia . **Florida Entomologist**, v. 98, n. 1, p. 381–383, 2015a. DOI: https://doi.org/10.1653/024.098.0165.

ARISTIZÁBAL, L. F. et al. Flight activity and field infestation relationships for coffee berry borer in commercial coffee plantations in kona and kau districts, Hawaii. **Journal of Economic Entomology**, v. 110, n. 6, p. 2421–2427, 2017. DOI: https://doi.org/10.1093/jee/tox215.

ARISTIZÁBAL, L. F. et al. Field sampling strategies for coffee berry borer (Coleoptera: Curculionidae: Scolytinae) infesting berries in coffee farms in Hawaii. **International Journal of Tropical Insect Science**, v. 38, n. 4, p. 418–426, 2018. DOI: https://doi.org/10.1017/S174275841800022X.

ARISTIZÁBAL, L. F.; BUSTILLO, A. E.; ARTHURS, S. P. Integrated pest management of coffee berry borer: Strategies from latin america that could be useful for coffee farmers in Hawaii. **Insects**, v. 7, n. 1, p. 11–14, 2016. DOI: https://doi.org/10.3390/insects7010006.

ARISTIZBAL, L. F. et al. Monitoring cultural practices for coffee berry borer *Hypothenemus hampei* (Coleoptera: Curculionidae: Scolytinae) management in a small coffee farm in Colombia. **Florida Entomologist**, v. 94, n. 3, p. 685–687, 2011. DOI: https://doi.org/10.1653/024.094.0334.

ASSEY, G. E.; MALASI, W. S. Advances in nanomaterials sciences and nanotechnology for sustainable development: A Review. **Tanzania Journal of Science**, v. 47, n. 4, p. 1450–1463, 2021. DOI: https://doi.org/10.4314/tjs.v47i4.11.

BAHADORAN, M.; SHAMLOO, A.; NOKOORANI, Y. D. Development of a polyvinyl alcohol/sodium alginate hydrogel-based scaffold incorporating bFGF-encapsulated microspheres for accelerated wound healing. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 7–9, 2020. DOI: https://doi.org/10.1038/s41598-020-64480-9.

BEIG, B. et al. Nanotechnology-based controlled release of sustainable fertilizers. A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 20, n. 4, p. 2709–2726, 2022. DOI: https://doi.org/10.1007/s10311-022-01409-w.

BERTI FILHO, E.; FLECHTMANN, C. A. H. Amodel of ethanol trap to collect Scolytidae and Platypodidae (Insecta, Coleoptera). **Ipef**, n. 34, p. 53–56, 1986.

BORKAKATI et al. A brief review on food recognition by insects: use of sensory and behavioural mechanisms. **Journal of Entomology and Zoology Studies**, v. 7, n. 3, p. 574–579, 2019.

BOTELHO, J. F. et al. Population dynamics of *Hypothenemus hampei* (Coleoptera: Scolytidae) in agroforestry and monoculture systems of conilon coffee in the southern portion of the state of amazonas, Brazil. **Revista Arvore**, v. 45, n. Mc, p. 1–9, 2021. DOI: https://doi.org/10.1590/1806-908820210000024

BOTTI, J. M. C. et al. Predation of Coffee Berry Borer by a Green Lacewing. **Neotropical Entomology**, p. 0–3, 2021. DOI: https://doi.org/10.1007/s13744-021-00884-0.

BUNACIU, A. A.; UDRIŞTIOIU, E. GABRIELA; ABOUL-ENEIN, H. Y. X-Ray diffraction: instrumentation and applications. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 45, n. 4, p. 289–299, 2015. DOI: https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616

CASTRO, G. F. DE et al. Organic-inorganic hybrid materials: layered double hydroxides and cellulose acetate films as phosphate recovery. **Journal of Agricultural Science and Technology B**, v. 8, n. 6, p. 360–374, 2018. DOI: https://doi.org/10.17265/2161-6264/2018.06.003.

CASTRO, G. F. DE et al. Synthesis, characterization and agronomic use of alginate microspheres containing layered double hydroxides intercalated with borate. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 24, p. 10066–10075, 2020. DOI: https://doi.org/10.1039/C9NJ06042A.

COFELICE; CUOMO; CHIRALT. Alginate Films Encapsulating Lemongrass Essential Oil as Affected by Spray Calcium Application. **Colloids and Interfaces**, v. 3, n. 3, p. 58, 2019. DOI: https://doi.org/10.3390/colloids3030058.

CONSTANTINO, L. M. et al. Coffee Berry Borer (*Hypothenemus hampei*) Emergence from Ground Fruits Across Varying Altitudes and Climate Cycles, and the Effect on Coffee Tree Infestation. **Neotropical Entomology**, v. 50, p. 374–387, 2021. DOI: https://doi.org/10.1007/s13744-021-00863-5.

CUI, R. et al. Development of a sodium alginate-based active package with controlled release of cinnamaldehyde loaded on halloysite nanotubes. **Foods**, v. 10, n. 6, p. 1150, 2021a. DOI: https://doi.org/10.3390/foods10061150.

CUI, Y. et al. Characterization and release kinetics study of potato starch nanocomposite films containing mesoporous nano-silica incorporated with Thyme essential oil. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 184, n. June, p. 566–573, 2021b. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.06.134.

DA SILVA, F. C.; VENTURA, M. U.; MORALES, L. Capture of *Hypothenemus hampei* Ferrari (Coleoptera, Scolytidae) in response to trap characteristics. **Scientia Agricola**, v. 63, n. 6, p. 567–571, 2006. DOI: https://doi.org/10.1590/S0103-90162006000600010.

DAMATTA, F. M.; COCHICHO RAMALHO, J. D. Impacts of drought and temperature stress on coffee physiology and production: A review. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 18, n. 1, p. 55–81, 2006. DOI: https://doi.org/10.1590/S1677-04202006000100006.

DAMON, A. A review of the biology and control of the coffee berry borer, *Hypothenemus hampei* (Coleoptera: Scolytidae). **Bulletin of Entomological Research**, v. 90, n. 6, p. 453–465, 2000. DOI: https://doi.org/10.1017/S0007485300000584

DANIATI, C.; KARINDAH, S.; PUSPITARINI, R. Three species of weeds enhance the population of predator and parasitoid of coffee berry borers. **Biosaintifika: Journal of Biology & Biology Education**, v. 10, n. 1, p. 229–236, 2018. DOI: https://doi.org/10.15294/biosaintifika.v10i1.12076

DE CAMARGO, Â. P.; DE CAMARGO, M. B. P. Definition and outline for the phenological phases of arabic coffee under Brazilian tropical conditions. **Bragantia**, v. 60, n. 1, p. 65–68, 2001. DOI: https://doi.org/10.1590/S0006-87052001000100008

DE SOUZA, M. S. et al. Performance of baited traps for integrated management of *Hypothenemus hampei* Ferrari (Coleoptera: Scolytinae) in a conilon coffee crop in Rondônia

State, Brazil. **EntomoBrasilis**, v. 13, p. e913, 2020a. DOI: https://doi.org/10.12741/ebrasilis.v13.e913.

DE SOUZA, R. A. et al. *Hypothenemus hampei* ferrari (Coleoptera: Curculionidae) answer to visual and olfative stimuli in field. **Coffee Science**, v. 15, n. 1, p. 1–6, 2020b. DOI: https://doi.org/10.25186/.v15i.1656.

ESCOBAR-RAMÍREZ, S. et al. Biological control of the coffee berry borer: Main natural enemies, control success, and landscape influence. **Biological Control**, v. 136, n. May, 2019. DOI: https://doi.org/10.1016/j.biocontrol.2019.05.011.

ETEMADI BALOCH, F.; AFZALI, D.; FATHIRAD, F. Design of acrylic acid/nanoclay grafted polysaccharide hydrogels as superabsorbent for controlled release of chlorpyrifos. **Applied Clay Science**, v. 211, n. June, p. 106194, 2021. DOI: https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106194.

FERNANDES, F. L. et al. Controle massal da broca-do-café com armadilhas de garrafa Pet vermelha em cafeeiro. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, v. 49, n. 8, p. 587–594, 2014. DOI: https://doi.org/10.1590/S0100-204X2014000800002.

FRACETO, L. F. et al. Nanotechnology in agriculture: which innovation potential does it have? **Frontiers in Environmental Science**, v. 4, n. MAR, p. 1–5, 2016. DOI: https://doi.org/10.3389/fenvs.2016.00020.

GAYLORD, M. L. et al. Influence of temperature on spring flight initiation for southwestern ponderosa pine bark beetles (Coleoptera: Curculionidae, Scolytinae). **Environmental Entomology**, v. 37, n. 1, p. 57–69, 2008. DOI: https://doi.org/10.1603/0046-225X(2008)37[57:IOTOSF]2.0.CO;2.

GIORDANENG, P.; BRUN, L.; FREROT, B. Evidence for allelochemical attraction of the coffe berry borer, *Hypothenemus hampei*, BY Coffee berries. **Journal of Chemical Ecology**, v. 19, n. 4, p. 763–769, 1993. DOI: https://doi.org/10.1007/BF00985007.

GIRALDO-JARAMILLO, M.; GARCIA-GONZALEZ, J.; BAJONERO RUGNO, J. Fertility life table of *Leucoptera coffeella* (Guérin-Mèneville) (Lepidoptera: Lyonetiidae) at seven temperatures in coffee. **American Journal of Entomology**, v. 3, n. 4, p. 70, 2019. DOI: https://doi.org/10.11648/j.aje.20190304.12.

GIRALDO-JARAMILLO, M.; GARCIA, A. G.; PARRA, J. R. Biology, thermal requirements, and estimation of the number of generations of *Hypothenemus hampei* (Ferrari, 1867) (Coleoptera: Curculionidae) in the State of São Paulo, Brazil. **Journal of Economic Entomology**, v. 111, n. 5, p. 2192–2200, 2018. DOI: https://doi.org/10.1093/jee/toy162.

HOLLINGSWORTH, R. G. et al. Incorporating *Beauveria bassiana* into an integrated pest management plan for coffee berry borer in Hawaii. **Frontiers in Sustainable Food Systems**, v. 4, n. March, p. 1–10, 2020. DOI: https://doi.org/10.3389/fsufs.2020.00022.

INFANTE, F. Pest Management strategies against the coffee berry borer (Coleoptera: Curculionidae: Scolytinae). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 66, n. 21, p. 5275–5280, 2018. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b04875.

IŞIKLAN, N. Controlled release of insecticide carbaryl from sodium alginate, sodium alginate/gelatin, and sodium alginate/ sodium carboxymetnyl cellulose blend beads crosslinked with glutaraldehyde. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 99, n. 4, p. 1310–1319, 2006. DOI: https://doi.org/10.1002/app.22012.

JOHNSON, M. A. et al. Postharvest population reservoirs of coffee berry borer (Coleoptera: Curculionidae) on Hawai'i Island. **Journal of Economic Entomology**, v. 112, n. 6, p. 2833–2841, 2019. DOI: https://doi.org/10.1093/jee/toz219.

JOHNSON, M. A. et al. Coffee berry borer (*Hypothenemus hampei*), a global pest of coffee: perspectives from historical and recent invasions, and future priorities. **Insects**, v. 11, p. 1–35, 2020. DOI: https://doi.org/10.3390/insects11120882.

JOHNSON, M. A.; MANOUKIS, N. C. Influence of seasonal and climatic variables on coffee berry borer (*Hypothenemus hampei* Ferrari) flight activity in Hawaii. **PLoS ONE**, v. 16, n. 12 December, p. 1–14, 2021. DOI: https://doi.org/10.1371/journal.pone.0257861

JORGE, P. Avaliação in vitro da lioequivalência de formulações farmacêuticas. v. 38, 2002. DOI: https://doi.org/10.1590/S1516-93322002000200003

KROGH, A.; ZEUTHEN, E. The mechanism of flight preparation in some insects. **Journal of Experimental Biology**, v. 18, n. 1, p. 1–10, 1941. DOI: https://doi.org/10.1242/jeb.18.1.1.

LEE, B. B.; BHANDARI, B. R.; HOWES, T. Gelation of an alginate film via spraying of calcium chloride droplets. **Chemical Engineering Science**, v. 183, p. 1–12, 2018. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.02.049.

LEIVA, S. et al. Uso de trampas de colores y atrayentes alcohólicos para la captura de la broca del café (*Hypothenemus hampei*) en plantaciones de café altamente infestadas. **Revista Colombiana de Entomología**, v. 45, n. 2, p. 2–7, 2019.

MARTINS, F. B. et al. Classificação climática de köppen e de thornthwaite para Minas Gerais: cenário atual e projeções futuras. **Revista Brasileira de Climatologia**, v. 1, n. November, 2018. DOI: https://doi.org/10.5380/abclima.v1i0.60896

MATHIEU, F. et al. Trapping of the coffee berry borer *Hypothenemus hampei* Ferr. (Col., Scolytidae) within a mesh-enclosed environment: interaction of olfactory and visual stimuli . **Journal of Applied Entomology**, v. 121, n. 1–5, p. 181–186, 1997. DOI: https://doi.org/10.1111/j.1439-0418.1997.tb01390.x.

METELLUS, D.; SAMPAIO, M. V.; CELOTO, F. J. Activity of insecticides on coffee berry borer, *Hypothenemus hampei* (Coleoptera: Curculionidae, scolytinae). **Bioscience Journal**, v. 36, n. 4, p. 1099–1115, 2020. DOI: https://doi.org/10.14393/BJ-v36n4a2020-46735

MORA, J. R. M. **Resposta da Broca-do-café, *Hypothenemus hampei*, a estimulos visuais e semioquímicos**. [s.l.] Universidade Federal de Viçosa, 1991.

MOREIRA, I. B. L. et al. Association of *Heterorhabditis amazonensis* and *Beauveria bassiana* aiming the control of *Hypothenemus hampei*. **Coffee Science**, v. 15, p. e151779, 2020. DOI: https://doi.org/10.25186/.v15i.1779

NILE, S. H. et al. **Nanotechnologies in Food Science: Applications, Recent Trends, and Future Perspectives**. [s.l.] Springer Singapore, 2020. v. 12. DOI: https://doi.org/10.1007/s40820-020-0383-9.

OLIVEIRA, A. M. D. E. Estudo de desenvolvimento de filmes poliméricos de poli (álcool Vinílico)/ Carboximetilcelulose Sódica / Ibuprofeno Para a Utilização Em Feridas. p. 1–189, 2018.

PATRA, J. BASED DRUG DELIVERY SYSTEMS: R. DEVELOP K. et al. Nano based drug delivery systems: recent developments and future prospects Jayanta. **Journal of**

Nanobiotechnology, v. 16, n. 1, p. 1–33, 2018..

PEREIRA, A. E. et al. Correlation between numbers captured and infestation levels of the coffee berry-borer, *Hypothenemus hampei:* A preliminary basis for an action threshold using baited traps. **International Journal of Pest Management**, v. 58, n. 2, p. 183–190, 2012. DOI: https://doi.org/10.1080/09670874.2012.676219.

PEREIRA, A. E. et al. Emergence and infestation level of *Hypothenemus hampei* (Coleoptera: Curculionidae) on coffee berries on the plant or on the ground during the post-harvest period in Brazil. **Journal of insect science (Online)**, v. 21, n. 2, p. 1–8, 2021. DOI: https://doi.org/10.1093/jisesa/ieab022.

PEREIRA, R.; TOJEIRA, A.; VAZ, D. C.; BÁRTOLO, P. Preparation and characterization of films based on alginate and aloe vera. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, v. 16, n. 7, p. 449–464, 2011. DOI: https://doi.org/10.1080/1023666X.2011.599923.

PORTILLA, M.; GRODOWITZ, M. Abridged life tables for *Cephalonomia stephanoderis* and *Prorops nasuta* (Hymenoptera: Bethylidae) parasitoids of *Hypothenemus hampei* (Coleoptera: Curculionidae: Scolytinae) reared on artificial diet. **Journal of Insect Science**, v. 18, n. 2, p. 14–20, 2018. DOI: https://doi.org/10.1093/jisesa/iey013.

RODRÍGUEZ, D. et al. A coffee agroecosystem model: III. Parasitoids of the coffee berry borer (*Hypothenemus hampei*). **Ecological Modelling**, v. 363, p. 96–110, 2017. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2017.08.008.

ROY, A. et al. Controlled pesticide release from biodegradable polymers. **Central European Journal of Chemistry**, v. 12, n. 4, p. 453–469, 2014. DOI: https://doi.org/10.2478/s11532-013-0405-2.

RUDAKOV, O. B.; RUDAKOVA, L. V.; SELEMENEV, V. F. Acetonitrile as tops solvent for liquid chromatography and extraction. **Journal of Analytical Chromatography and Spectroscopy**, v. 1, n. 2, 2018. DOI: https://doi.org/10.24294/jacs.v1i2.883.

RUIZ-CÁRDENAS, R.; BAKER, P. Life table of *Hypothenemus hampei* (Ferrari) in relation to coffee berry phenology under Colombian field conditions. **Scientia Agricola**, v. 67, n. 6, p. 658–668, 2010. DOI: https://doi.org/10.1590/S0103-90162010000600007.

RUIZ-DIAZ, C. P.; RODRIGUES, J. C. V. Vertical trapping of the coffee berry borer, *Hypothenemus hampei* (Coleoptera: Scolytinae), in coffee. **Insects**, v. 12, n. 7, p. 0–8, 2021. DOI: https://doi.org/10.3390/insects12070607.

SAHA, T.; CHANDRAN, N.; TAMOGHNA SAHA, C. Chemical ecology and pest management: A review. **~ 618 ~ International Journal of Chemical Studies**, v. 5, n. 6, p. 618–621, 2017.

SILVA, F. C. DA; VENTURA, M. U.; MORALES, L. Capture of *Hypothenemus hampei* Ferrari (Coleoptera: Scolytidae) in response to trap characteristics. **Scientia Agricola**, v. 63, n. 6, p. 567–571, 2006. DOI: https://doi.org/10.1590/S0103-90162006000600010.

TRONTO, J.; SOARES, W. S.; FERNANDES, F. L. Armadilha biodegradável como alternativa para controle da broca-do-café. **Revista Extensão e Cultura em Foco**, v. 1, n. 6, p. 21–22, 2021.

VALENCIA, G. A. et al. Physical and morphological properties of nanocomposite films based on gelatin and Laponite. **Applied Clay Science**, v. 124–125, p. 260–266, 2016. DOI:

https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.02.023.

VEGA, F. E. et al. The coffee berry borer, *Hypothenemus hampei* (Ferrari) (Coleoptera: Curculionidae): a short review, with recent findings and future research directions. **Terrestrial Arthropod Reviews**, v. 2, n. 2, p. 129–147, 2009. DOI: https://doi.org/10.1163/187498209X12525675906031.

VEGA, F. E.; INFANTE, F.; JOHNSON, A. J. **The Genus *Hypothenemus*, with Emphasis on *H. hampei*, the Coffee Berry Borer**. [s.l: s.n.].

WIRYADIPUTRA, S.; CILAS, C.; MORIN, J. P. The effectiveness of Brocap trap to control coffee berry borer (*Hypothenemus hampei* Ferr.) in Indonesia. **ASIC Conference**, p. 4, 2008.

CAPÍTULO 2.

MICROESFERA DE ALGINATO-BENTONITA COM TIAMETOXAM: TOXICIDADE À *Planococcus citri* RISSO (HEMIPTERA: PSEUDOCOCCIDAE) E A *Leucoptera coffeella* GUÉRN-MÉNEVILLE (LEPIDOPTERA: LYONETIIDAE) EM *Coffea arábica* L.

RESUMO

O tiametoxam é um dos inseticidas mais usados no controle de insetos sugadores e minadores. No entanto, a eficácia desse inseticida no controle da cochonilha-da-roseta *Planococcus citri* Risso (Hemiptera: Pseudococcidae) e bicho-mineiro *Leucoptera cofeella* Guérin-Mèneville (Lepidoptera: Lyonetiidae) pode ser reduzida devido as perdas ambientais de tiametoxam causada pela lixiviação e fotodegradação. Assim, o desenvolvimento de novas formulações de inseticidas baseadas em microesferas de alginato-bentonita podem ser uma alternativa sustentável para reduzir a população de fêmeas adultas de *P. citri* e *L. coffeella* devido a liberação sustentada de tiametoxam, sem causar impacto ambiental. Neste contexto, objetivou-se sintetizar e caracterizar as microesferas de alginato-bentonita com tiametoxam e verificar a toxicidade destas microesferas às fêmeas adultas da cochonilha-da-roseta, lagartas e pupas de bicho-mineiro. As microesferas de alginato-bentonita com liberação sustentada de tiametoxam foram sintetizadas usando o método co-acervação complexa. As técnicas de caracterização utilizadas foram: difração de raio-x, espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier, análise termogravimétrica e termogravimetria derivada e microscopia eletrônica de varredura. Foram realizadas as análises de quantificação e liberação "*in vitro*" de tiametoxam incorporado nas microesferas de alginato-bentonita e na formulação comercial. Os bioensaios foram conduzidos em delineamento experimental de blocos casualizados com 4 repetições, sendo os tratamentos compostos por microesfera de alginato-bentonita com e sem tiametoxam, tiametoxam® 250 WG, e controle. Os inseticidas foram aplicados no solo numa profundidade de 1,0 cm sob a projeção da copa das mudas de café. Para avaliação de mortalidade de fêmeas adultas de *P. citri*, as amostragens destrutivas foram realizadas depois de 7, 14 e 21 dias após aplicação dos tratamentos, transferindo 20 fêmeas adultas para cada folha por placa. Para avaliação de mortalidade de pupa e lagarta de bicho-mineiro, as amostragens destrutivas foram realizadas depois de 28 e 42 dias após aplicação dos tratamentos, sendo cada muda de café como unidade experimental. A contagem de indivíduos mortos foi em 48 horas após a remoção das folhas e exposição dos insetos aos tratamentos. Os resultados de caracterização dos materiais confirmaram a incorporação do tiametoxam nas microesferas de alginato-bentonita. O estudo de liberação "*in vitro*" mostrou que a taxa de liberação acumulada de tiametoxam foi maior no tiametoxam® 250 WG que nas microesferas sintetizadas. Além disso, o teste de lixiviação realizado demostrou que o perfil de lixiviação de tiametoxam presente nas microesferas foi significativamente menor quando comparado ao tiametoxam® 250 WG. As microesferas de alginato-bentonita com tiametoxam e tiametoxam® 250 WG não foram eficazes para controlar as cochonilhas-da-roseta, com mortalidades abaixo de 60% em todos os tempos de avaliação. No entanto, estas microesferas reduziram a população de pupa e lagarta de bicho-mineiro, com mortalidade acima de 90%, até 44 dias após aplicação de inseticida quando comparado com o tiametoxam® 250 WG. De forma geral, conclui-se que as microesferas de alginato-bentonita com tiametoxam podem ser alternativas sustentáveis para controlar pupas e lagartas do bicho-mineiro e não foram eficientes para controlar as fêmeas adultas de cochonilhas-da-roseta.

Palavras-chave: nanotecnologia; inseticida; neonicotinoide; toxicidade; manejo e residual.

ABSTRACT

Thiamethoxam is one of the most widely used insecticides in the control of sucking and mining insects. However, the efficacy of this insecticide in the control of the mealybug *Planococcus citri* Risso (Hemiptera: Pseudococcidae) and the leaf miner *Leucoptera cofeella* Guérin-Mèneville (Lepidoptera: Lyonetiidae) may be reduced due to environmental losses of thiamethoxam caused by leaching and photodegradation. Thus, the development of new insecticide formulations based on alginate-bentonite microspheres may be a sustainable alternative to reduce the population of adult females of *P. citri* and *L. coffeella* due to sustained release of thiamethoxam without causing environmental impact. In this context, it was aimed to synthesize and characterize alginate-bentonite microspheres with thiamethoxam and to verify the toxicity of these microspheres to adult females of the rosette mealybug, caterpillars and pupae of mealybug. Alginate-bentonite microspheres with sustained release of thiamethoxam were synthesized using the complex co-acervation method. The characterization techniques used were X-ray diffraction, fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric and derivative thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy. Quantification and in vitro release analyses of thiamethoxam incorporated into the alginate-bentonite microspheres and the commercial formulation were performed. The bioassays were conducted in a randomized block design with 4 replicates, and the treatments consisted of alginate-bentonite microspheres with and without thiamethoxam, thiamethoxam® 250 WG, and control. The insecticides were applied to the soil at a depth of 1.0 cm under the projection of the crown of the coffee seedlings. To evaluate mortality of adult females of *P. citri,* destructive sampling was performed after 7, 14 and 21 days after application of the treatments, transferring 20 adult females to each leaf per plate. To evaluate the mortality of pupae and caterpillars of leaf miners, destructive sampling was performed 28 and 42 days after the application of treatments, with each coffee seedling as the experimental unit. Dead individuals were counted within 48 hours after leaf removal and exposure of the insects to the treatments. The characterization results of the materials confirmed the incorporation of thiamethoxam into the alginate-bentonite microspheres. The *in vitro* release study showed that the cumulative release rate of thiamethoxam was higher in the thiamethoxam® 250 WG than in the synthesized microspheres. In addition, the leaching test performed showed that the leaching profile of thiamethoxam present in the microspheres was significantly lower when compared to thiamethoxam® 250 WG. The alginate-bentonite microspheres with thiamethoxam and thiamethoxam® 250 WG were not effective in controlling the thread mealybugs, with mortalities below 60% at all evaluation times. However, these microspheres reduced the pupa and caterpillar population of mealy bugs, with mortality above 90%, up to 44 days after insecticide application when compared to thiamethoxam® 250 WG. Overall, it is concluded that alginate-bentonite microspheres with thiamethoxam can be sustainable alternatives to control pupae and caterpillars of the leaf miner bug and were not efficient to control adult females of mealybugs.

Keywords: nanotechnology; insecticide; neonicotinoide; toxicity; management and residual.

1 INTRODUÇÃO

O tiametoxam é um dos inseticidas mais usado na agricultura. Pode ser aplicado via tratamento de semente, solo, irrigação ou pulverização aérea no controle de inseto sugadores e minadores (BHATT; KARNATAK, 2018; HERRICK; CLOYD; RAUDENBUSH, 2019; LEITE et al., 2022). Esse inseticida pertence ao grupo neonicotinoide que atua nos receptores nicotínicos da acetilcolina. O inseticida é sistêmico e polar e a sua propriedade físico-química, principalmente o coeficiente de partição octanol-água (Log P_{ow} = -0,13) e a constante de dissociação (sem dissociação), permitem a rápida absorção pelo sistema radicular, consequentemente, translocação via xilema para todos os órgãos da planta, tornando-se tóxico para os insetos (BONMATIN et al., 2015; SIMON-DELSO et al., 2015). No entanto, a eficácia de tiametoxam no controle de insetos pode ser reduzida devido as perdas ambientais desse inseticida causadas pela lixiviação e fotodegradação (CASTRO et al., 2008; LI et al., 2018).

A fotodegradação do tiametoxam pode ser causada pela exposição à radiação UVB, que induz a clivagem da ligação N_2 e a remoção do N_2O da molécula de inseticida (LI et al., 2018). Além disso, a molécula de tiametoxam pode apresentar mobilidade no perfil do solo. Este comportamento foi observado em estudo que demonstrou baixo coeficiente de partição de carbono orgânico (Koc < 2,0), que indica alta mobilidade do inseticida em solo com 30,0% de argila (ALISTE et al., 2021). Além destas perdas de inseticida, a sua liberação na formulação convencional é alta no início, vindo depois a cair sua concentração rapidamente abaixo do nível efetivo (ROY et al., 2014). Neste contexto, torna-se necessário desenvolver estratégias modernas para reduzir estas perdas e aumentar a eficácia do tiametoxam no controle de insetos. Estas melhorias podem ocorrer por meio da nanotecnologia.

A nanotecnologia é uma área da ciência que estuda a manipulação da matéria em escala nanométrica (1-100 nm), podendo ser aplicada em diferentes áreas do conhecimento, como a ciência de materiais, engenharia de alimentos, medicina, biologia e agronomia (ASSEY; MALASI, 2021; BEIG et al., 2022; NILE et al., 2020; PATRA et al., 2018). Vários nanomateriais de liberação controlada de composto ativo foram sintetizados usando alginato de sódio e nanoargila, como, por exemplo, microesferas, filmes e hidrogéis (BAHADORAN; SHAMLOO; NOKOORANI, 2020; CASTRO et al., 2020; ROSA et al., 2018).

As microesferas podem ser usadas como novas formulações de inseticida com liberação sustentada de tiametoxam (ZHANG et al., 2020b). A dispersão do ingrediente ativo na matriz do alginato-bentonita pode possibilitar um controle mais efetivo aos insetos-pragas devido a

liberação sustentada de inseticida (ZHANG et al., 2020a). Assim, o alginato de sódio pode ser usado como matriz para produção de material híbrido orgânico inorgânico devido a sua biodegradabilidade, biocompatibilidade, estabilização de emulsão e bioadesividade (PEREIRA et al., 2011). Além disso, a interação entre a matriz do alginato e a bentonita por meio da ligação de hidrogênio e ligação eletrostática podem resultar em barreira física que retarda a liberação do inseticida neonicotinoide, o que possibilita o aumento do efeito residual de tiametoxam com concentrações efetivas para o controle dos insetos, especialmente as fêmeas adultas *de Planococcus citri* Risso (Hemiptera: Pseudococcidae), lagartas e pupas do bicho-mineiro no café, que causa danos econômicos a cultura do café (ZHANG et al., 2020a).

As fêmeas adultas da cochonilha *P. citri* succionam seiva das rosetas, frutos e folhas de café arábica e café conilon, causando queda dos botões florais e frutos novos em desenvolvimento, limitando a produtividade da cultura (PEÑAFLOR et al., 2019). Já as perdas causadas pelas lagartas do bicho-mineiro *Leucoptera coffeella* Guérin-Mèneville (Lepidoptera: Lyonetiidae) estão diretamente ligadas as folhas do café (DANTAS et al., 2021; PEREIRA et al., 2007). As lagartas do bicho-mineiro perfuram a epiderme e se alimentam do parênquima do mesofilo foliar, formando as minas. Estas folhas perdem a área fotossintética, o que resulta em desfolha e redução da produtividade da cultura (DANTAS et al., 2021). Neste contexto, medidas de controle do bicho-mineiro e das fêmeas adultas da cochonilha-da-roseta são necessárias para redução destas perdas econômicas (DANTAS et al., 2021; MANI; SHIVARAJU, 2016).

Os principais métodos de controle da cochonilha-da-roseta e do bicho-mineiro são biológico, cultural e químico (DANTAS et al., 2021; MANI; SHIVARAJU, 2016). O controle químico é o mais utilizado pelos produtores e deve ser utilizado quando nível de infestação das folhas apresentar 3% de lagartas vivas do bicho-mineiro (ZAMPIROLI et al., 2017). Além disso, o uso de inseticida químico isolado ou em mistura com outro princípio ativo são direcionados para fase do bicho-mineiro que causa danos (lagartas) (AGROFIT, 2022). No entanto, já foi observado o efeito de inseticida em ovos (ALVES et al., 2011) e adultos de *L. coffeela* (AMARAL et al., 2022; FIGUEIREDO et al., 2021). Em pupas do bicho-mineiro ainda não foi reportado o efeito de tiametoxam nesta fase do inseto.

A exposição do último instar da lagarta-do-milho *Helicoverpa zea* (Lepidoptera: Noctuidae) ao inseticida imidacloprid na dose de 20 $\mu g\ \mu L^{-1}$ resultou em 100% de mortalidade das pupas (KRISHNAN; JURENKA; BRADBURY, 2021). Esta mortalidade foi causada pela exposição da lagarta ao inseticida neonicotinoide durante a metamorfose, que promoveu alterações cuticulares e que resultou na morte do inseto. Neste contexto, a concentração de

tiametoxam liberada das microesferas de alginato-bentonita poderia interromper a sinalização neuroendócrina da lagarta do bicho-mineiro durante a ecdise, resultando na morte do inseto na fase de pupa (KRISHNAN; JURENKA; BRADBURY, 2021). Assim, a incorporação de tiametoxam na matriz polimérica e nanoargila pode ser um opção sustentável para controlar a cochonilha-da-roseta, lagartas e pupas do bicho-mineiro pela liberação sustentada de inseticida, o que possibilita o efeito residual superior a 14 dias e com concentrações efetivas para o controle destas pragas (ETEMADI BALOCH; AFZALI; FATHIRAD, 2021).

2 OBJETIVO GERAL

Desenvolver uma nova formulação de tiametoxam baseado em microesfera de alginato-bentonita e verificar sua toxicidade para as fêmeas adultas da cochonilha-da-roseta, lagartas e pupas do bicho-mineiro.

3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Sintetizar as microesferas de alginato-bentonita com liberação sustentada de tiametoxam;
2. Caracterizar as microesferas sintetizadas por meio das técnicas difração de raio X no pó (DRXP), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier com acessório de reflectância atenuada (FTIR-ATR), análise termogravimétrica e termogravimetria derivada (TGA-DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC);
3. Realizar a quantificação e estudo de liberação "*in vitro*" do tiametoxam nas microesferas de alginato-bentonita durantes os 7dias;
4. Realizar o estudo de lixiviação de tiametoxam associado a microesfera de alginato-bentonita com tiametoxam durante os 30 dias;
5. Verificar a toxicidade das microesferas de alginato-bentonita com tiametoxam às fêmeas adultas da cochonilha-da-roseta e pupas do bicho-mineiro;
6. Analisar o efeito residual das microesferas de alginato-bentonita com para as lagartas do bicho-mineiro;

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Síntese da microesfera de alginato-bentonita com e sem tiametoxam

A microesfera de alginato-bentonita com tiametoxam foi obtida a partir da mistura de alginato de sódio (Êxodo, 90,8-106%), bentonita sódica® (Crqquímica), tiametoxam® (Sigma-aldrich, 98%) e cloreto de cálcio® (Dinâmica, 99%) no Laboratório de Química da Universidade Federal de Viçosa, *Campus* Rio Paranaíba, Minas Gerais, Brasil. Em todos os procedimentos de síntese foi usado água ultrapura por meio do sistema Millipore MilliQ®.

A síntese da microesfera com e sem tiametoxam foram realizadas pelo método de co-acervação complexa adaptado por Zhang et al. (2014). A solução formadora de microesfera (100,0 mL) contendo alginato de sódio (1,0% m/v) (ALG) foi preparada em água (sem inseticida) e solução padrão de inseticida (4.000 mg L^{-1}) em agitação constante por 1 hora à 25,0 ºC. Logo após, foi adicionado bentonita sódica (5,0% m/v) (BEN) sob agitação por 1 hora, que posteriormente, esta solução foi vertida em uma bureta e gotejada na vazão de 1 gota s^{-1} em 300,0 mL da solução de $CaCl_2$ (5,0% m/v). Subsequentemente, as microesferas sem inseticida e com tiametoxam foram filtradas e secas em estufa a 40,0 ºC por 24 horas. Abaixo, segue uma descrição das quantidades dos reagentes usados durante a produção da microesfera de alginato-bentonita com tiametoxam (Tabela 1).

Tabela 1. Quantidade de alginato de sódio (ALG), bentonita (BEN), tiametoxam (TIA) para produção de microesferas de alginato-bentonita com tiametoxam.

Nome	Abreviação	Quantidade (mg ou g)
Alginato	ALG	1,0
Bentonita	BEN	5,0
Tiametoxam	TIA	400
Cloreto de cálcio	CLO	15,0

Fonte: O autor.

4.2 Determinação da quantidade de tiametoxam

A determinação da quantidade de inseticida foi realizada na Universidade Federal de Viçosa, *Campus* Rio Paranaíba, Minas Gerais, Brasil. Uma análise semi-quantitativa foi determinada para quantificar tiametoxam incorporada na microesfera de alginato-bentonita a partir de uma solução tampão a pH = 5,6 em triplicata. Esta solução foi preparada misturando-se 96,4 mL de KH_2PO_4 a 0,2 mol L^{-1} e 3,6 mL de hidróxido de sódio NaOH a 0,2 mol L^{-1}. O pH da solução teve o seu valor ajustado utilizando o hidróxido de sódio 0,2 mol L^{-1} em agitação constante. O valor deste pH foi medido utilizando um pHmetro da QUIMIS modelo Q400AS.

Inicialmente, foi adicionado 0,30 e 0,02 gramas de microesferas com tiametoxam e tiametoxam® 250 WG, respectivamente, para realizar a extração de inseticida em frasco Erlenmeyer (250 mL) com 100,0 mL da solução tampão, que permaneceu em agitação constante a 110 rpm a 25,0 ºC por 96,0 horas numa incubadora SHAKER refrigerada (SL-223 marca SOLAB). Depois da extração de tiametoxam, uma alíquota de 1,0 mL foi retirada e filtrada usando um microfiltro de seringa (0,4 μm). Logo em seguida, esta foi transferida a um vial de vidro com tampa e septo e quantificada por cromatografia líquida de alta performance - HPLC (Agilent Technologies, modelo 1260 Infinity II), com detector de ultravioleta (Modelo G7117c: 225 nm). Para as análises, estabeleceu-se as seguintes condições cromatográficas: Coluna C-18 (Modelo Luna Phenomenex®, 4,6 mm x 25,0 cm x 5,0 μm), água acidificada com H_3PO_4 a 0,01 mol·L^{-1} e acetonitrila na proporção 70:30 como fase móvel, temperatura de 35,0 ºC, fluxo de 1,0 mL·min^{-1} e volume de injeção de 20,0 μL.

A curva analítica foi preparada a partir de uma solução padrão de tiametoxam (1000 mg L^{-1}). As concentrações de 0,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0; 60,0; 70,0; 80,0; e 90,0 mg L^{-1} foram obtidas para determinar a quantidade de tiametoxam incorporado nas microesferas de alginato-bentonita a partir de um gráfico de regressão linear da curva analítica.

4.3 Estudo de liberação "*in vitro*" de tiametoxam

O estudo de liberação "*in vitro*" de tiametoxam foi realizado no Laboratório de Química da Universidade Federal de Viçosa, *Campus* Rio Paranaíba, Minas Gerais, Brasil. Esse estudo foi obtido a partir de uma solução tampão com pH = 5,60, em triplicata, usando uma incubadora SHAKER refrigerada (Modelo SL-22, SOLAB) a 110 rpm a 25,00 °C por 168,00 h. Esta solução tampão foi preparada seguindo o método descrito na secção 4.2.

Inicialmente, foi adicionado 0,30 e 0,02 gramas de microesferas sem inseticida e com tiametoxam® 250 WG, respectivamente, nos Erlenmyer (250mL) com 100,0 mL da solução tampão. Durante os 7 dias, nos intervalos de tempo pré-determinado (0,00h, 0,25h, 0,50h, 0,75h, 1,00h, 2,00h, 4,00h, 6,00h, 8,00h, 10,00h, 12,00h, 24,00h, 48,00h, 72,00h, 96,00h, 120,00h, 144,00h e 168,00h) foi removida uma alíquota de 1,0 mL da solução contendo microesfera com e sem tiametoxam. Essa foi filtrada usando um microfiltro de seringa (0,45 μm) e transferida a um vial de vidro com tampa e septo. O volume restante da solução tampão foi descartada. Posteriormente, a quantidade de tiametoxam liberada das microesferas foi determinada por HPLC com auxílio da curva analítica. Esta curva e as condições cromatográficas foram usadas seguindo o método descrito na secção 4.2.

4.4 Preparação do estudo de lixiviação

O estudo de lixiviação de tiametoxam foi realizado no laboratório de química da Universidade Federal de Viçosa, *Campus* Rio Paranaíba (UFV-CRP), Minas Gerais, Brasil. Neste estudo foi utilizado o solo da área experimental da UFV-CRP (19º 13' 7,62'' S e 46º 13' 30,55'' O) e suas características físicas são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Análise física do solo coletado na área experimental da UFV *Campus* Rio Paranaíba.

Areia grossa	**Areia fina**	**Areia total**	**Argila**	**Silte**	**Densidade do solo**	**Classificação textural**
g dm^{-3}					g cm^{-3}	
214,0	256,0	470,0	263,0	267,0	1,05	Textura média

Fonte: O autor.

O solo foi classificado como pouco argiloso e Latossolo vermelho amarelo ácrico típico de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SANTOS et al., 2018). Neste estudo, foram determinados a porosidade total do solo e o volume de água necessário para promover a percolação da molécula de inseticida, obtido pela densidade da partícula e do solo pelo método da proveta (TEIXEIRA et al., 2017). Posteriormente, o volume de água obtido (mL) foi convertido em lâmina de água da chuva usando a fórmula abaixo:

$$h = 10.\frac{V}{A}$$

Onde:

h = Lâmina da chuva (mm);

V = Volume de água (mL)

A = Área da seringa (cm²)

O estudo de lixiviação de tiametoxam foi realizado pelo método descrito por Abat (2015). Inicialmente, foi adicionado lã de vidro na base das seringas (coluna) de 60,00 mL (diâmetro 31,0 mm e altura de 17,5 mm) de forma que a solução succionada saísse limpa e sem partículas de solo. Posteriormente, foi colocado 50,0 cm³ de solo previamente peneirado (< 2,0 mm) e seco, 26,0 mL de água que corresponde ao volume de poros do solo (100,0% da capacidade de campo) e equivalente a 35 mm de chuva. Em seguida, foi colocado os tratamentos a 5,0 cm de profundidade, como também colocado lã de vidro sobre o solo para fechar o sistema.

O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado com 5 repetições em esquema de parcela subdividida no tempo (4 x7), sendo inseticida o fator de parcela (microesfera com e sem tiametoxam, tiametoxam® 250 WG e controle) e o tempo como subparcela (1, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 dias após aplicação dos inseticidas). Cada coluna com 50,0 cm³ de solo constituiu-se em uma unidade experimental.

Em cada coluna foi adicionado 0,02 g de inseticida na sua formulação comercial e 0,3 g de microesferas com e sem inseticida. Durante os 30 dias (1, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 dias) foi aplicado um volume de 26,0 mL de água em cada um dos tratamentos. Este volume foi succionado por meio de uma seringa conectada a uma mangueira de látex (25,0 cm), sendo esta previamente fixada na ponta de cada coluna. O volume coletado foi transferido ao tubo Falcon, que posteriormente foi pesado e armazenado na geladeira.

A quantidade de tiametoxam foi determinada por HPLC com auxílio de uma curva analítica. Esta curva foi obtida a partir de uma solução padrão de inseticida (1000,0 mg L^{-1}) preparada em água ultrapura. As concentrações utilizadas para obtenção da curva analítica foram 0,00; 10,00; 20,00; 30,00; 40,00; 50,00; 60,00; 70,00; 80,00 e 90,00 mg mL^{-1}. As condições cromatográficas foram usadas seguindo o método descrito na secção 2.2.

4.5 Difração de raio-x (DRX)

O estudo foi conduzido no Laboratório de Química da Universidade Federal de Viçosa, *Campus* Rio Paranaíba, Minas Gerais, Brasil. As avaliações foram realizadas para obter a caracterização qualitativa pela técnica de DRXP de 5 amostras: 1) Alginato de sódio – ALG; 2) Bentonita - BEN; 3) Tiametoxam® 250 WG – TIA; 4) microesfera de ALG + BEM e; 5) microesfera de ALG + BEN + TIA.

As amostras foram previamente maceradas em um almofariz de ágata e peneiradas para obtenção de partículas de tamanho uniforme. Foi adicionado aproximadamente 0,5 g de amostra e acondicionada na forma de pó em uma porta amostra de alumínio. Todas as análises foram registradas em um equipamento Shimadzu XRD-6000, que utiliza cátodo de cobre e um monocromador de cristal de grafite para selecionar a região de emissão do Cu-kα_1, com comprimento de onda de 1,54 Å. O potencial da fonte foi de 30 kV e corrente de 30 mA. A velocidade de varredura foi feita com um passo de 0,02° a cada segundo. A faixa de varredura (2θ) foi de 4,00 a 70,00°.

A técnica DRXP foi utilizada para identificar a formação de compostos lamelares por meio da presença de picos basais, os quais são identificados pelo empilhamento das lamelas e avaliação dos parâmetros estruturais, como defeitos, deformação e orientação do cristal. A distância entre as lamelas da microesferas podem ser calculadas pela equação de Bragg (BUNACIU; UDRIŞTIOIU; ABOUL-ENEIN, 2015)

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

Onde:

n = ordem de difração (número inteiro)

λ = comprimento de onda de raios X (1,54 Å)

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

θ = valor do pico obtido no difratograma

4.6 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier com acessório de refletância total atenuada (FTIR-ATR)

O estudo foi conduzido no laboratório de Química da Universidade Federal de Viçosa, *Campus* Rio Paranaíba, Minas Gerais, Brasil. As análises de FTIR-ATR foram realizadas para identificar as interações entre as espécies orgânicas e inorgânicas das 5 amostras: 1) Alginato de sódio – ALG; 2) Bentonita - BEN; 3) Tiametoxam® 250 WG – TIA; 4) microesfera de ALG + BEM e; 5) microesfera de ALG + BEN + TIA. As análises de FTIR-ATR foram conduzidas em um aparelho Jasco 4100 usando-se um acessório de refletância total atenuada (ATR). Os espectros foram obtidos com 256 varreduras, com resolução de 4,0 cm^{-1} em uma faixa de comprimento de onda de 4000,0 a 400,0 cm^{-1}.

4.7 Análise termogravimétrica e termogravimetria derivada (TGA-DTG)

O estudo foi conduzido no Laboratório de Química da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Minas Gerais, Brasil. As análises de TGA-DTG foram usadas para determinar a quantidade de água e a estabilidade térmica de 3 amostras: 1) microesfera de ALG; 2) microesfera de ALG + BEM e; 3) microesfera de ALG + BENT + TIA. Esta técnica fornece como resposta termogramas que mostram curvas de ganho ou perda de massa (%) em função da temperatura (°C). A DTG é utilizada para verificar a presença de eventos de desidratação/oxidação. A resposta obtida é uma curva da primeira derivada da massa em função da temperatura (SON, 2017).

As análises TGA-DTG foram realizadas em um equipamento TGA, marca Shimadzu, modelo DTG-60H. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 ºC·min^{-1} com fluxo de O_2 de 50 cm^3 min^{-1}, a faixa de aquecimento foi da temperatura ambiente até 1000 ºC. A quantidade de amostra utilizada oscilou de 2 a 6 mg de acordo com a massa do filme utilizada

4.8 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As propriedades térmicas das microesferas foram determinadas usando o calorímetro DSC Q10, modelo Standard Cell. As análises de DSC foram usadas para determinar a entalpia das microesferas por meio de uma variação controlada de temperatura em 3 amostras: 1) microesfera de ALG; 2) microesfera de ALG + BENT e; 3) microesfera de ALG+BENT+TIA

As amostras entre 2 e 6 mg foram acondicionadas em cápsulas de DSC. Estas foram aquecidas a uma taxa de aquecimento de 10 ºC.min^{-1} na faixa de temperatura ambiente (25 ºC) a 400 °C. Utilizou-se atmosférica dinâmica de O_2 com vazão de 50 mL.min^{-1}.

5 Bioensaio com bicho-mineiro e fêmeas adultas da cochonilha-da-roseta

5.1 Criação de bicho-mineiro

A criação de *L. coffeella* foi realizada em gaiolas de oviposição constituída de madeira (4,0 x 1,0 m) e revestidas com tecido de algodão (voil) (GONRING et al., 2019). As folhas contendo lagartas e pupas de *L. coffeella* foram removidas das plantas de café em uma lavoura situada na Universidade Federal de Viçosa, *Campus* Rio Paranaíba, Minas Gerais, Brasil. Esta lavoura foi selecionada devido altos níveis de infestações de *L. coffeella*. As folhas foram colocadas em gaiolas de criação anti-afídeos (Lab Creation®, 50,0 x 50,0 x 50,0 cm) forradas com flanelas umedecidas para evitar a dessecação das pupas e facilitar a emergência dos adultos. Após a emergência, os adultos de *L. coffeella* foram transferidos para as gaiolas de oviposição contendo mudas de café arábica da linhagem IAC 144 da variedade Catuaí em vasos de 8,0 litros (GONRING et al., 2019).

5.2 Criação de cochonilha *Planococcus citri*

As fêmeas adultas das cochonilhas-da-roseta foram coletadas das mudas de café da linhagem IAC 144 da variedade Catuaí presentes em gaiolas de criação do bicho-mineiro. Estas fêmeas adultas foram transferidas para as gaiolas de oviposição contendo mudas de café em vasos de 8,0 L para iniciar a criação destas cochonilhas em plantas de café arábica.

5.3 Preparo das mudas de café arábica

As mudas de café arábica da linhagem IAC 144 da variedade Catuaí vermelho, com três pares de folhas e sem presença de minas de *L. coffeella*, foram obtidas do Viveiro de Mudas Pereira situada no município de Rio Paranaíba, Minas Gerais, Brasil. As mudas foram transplantadas em vasos de 8 litros com orifícios na parte inferior para permitir aeração e evitar excesso de água no sistema radicular das mudas (MARTINS et al., 2011). O solo usado para compor o substrato de enchimento dos vasos foi coletado na área experimental da UFV- CRP (19º 13’ 7,62’’ S e 46º 13’ 30,55’’ O), na profundidade de 0-20 cm, e suas características químicas são apresentadas na Tabela 3 (MARTINS et al., 2011).

Tabela 3. Análise química do solo coletado na área experimental da UFV, *Campus* Rio Paranaíba.

pH	P (Melh)	K	Ca	Mg	Al	H + Al	T	SB	B	Cu	Fe	Mn	Zn	M.O
Água	mg dm^{-3}	$cmol_c$ dm^{-3}							mg dm^{-3}					g dm^{-3}
5,6	11,1	0,1	3,1	0,5	0,0	2,2	5,9	3,7	0,1	1,2	19,0	1,0	5,6	16,0

Fonte: O autor.

As mudas de café foram fertilizadas com base na recomendação da cultura plantada em vaso (NOVAIS; NEVES; BARROS, 1991). Além disso, o controle de plantas daninhas foi realizado manualmente e as doenças, como por exemplo, cercosporiose, foma e ferrugem, foram controladas quando necessário usando os fungicidas Comet® (Piraclostrobina, 0,6 L ha^{-1}), Cantus® (Boscalida, 150,0 g ha^{-1}), Orkestra® (Fluxapiroxade + Piraclostrobina, 0,5 L ha^{-1}) e Tutor® (Hidróxido de cobre, 2 kg ha^{-1}) (MARTINS et al., 2011; SABINO et al., 2018).

5.4 Toxicidade das microesferas de alginato-bentonita com tiametoxam às fêmeas adultas da cochonilha-da-roseta.

O experimento foi conduzido na casa de vegetação da Universidade Federal de Viçosa (UFV), *Campus* Rio Paranaíba, Minas Gerais, Brasil (19º 13’ 7,62’’ S e 46º 13’ 30,55’’ O), com altitude de 1.100 m. O solo da área foi caracterizado como Latossolo vermelho amarelo ácrico típico e o clima Aw de acordo com a classificação de Köppen (MARTINS et al., 2018; SANTOS et al., 2018).

As mudas de café arábica com 10 meses de idade (19 folhas) foram usadas no experimento de toxicidade de tiametoxam com ou sem incorporação em microesfera de alginato-bentonita para as fêmeas adultas da cochonilha-da-roseta conduzido em condições de temperatura ambiente (19,6 - 25,4 ºC) e umidade relativa (55,0 – 71,7%). O delineamento experimental foi em blocos casualizados com 4 repetições, sendo os tratamentos compostos por microesfera de alginato-bentonita com e sem tiametoxam, tiametoxam® 250 WG, e controle. Cada vaso com uma muda de café arábica foi considerado como parcela experimental

A irrigação foi realizada no horário mais fresco do dia, com umidade do solo próximo a capacidade de campo para proporcionar a máxima absorção de inseticida por muda de café durante a execução do experimento e evitar perdas por lixiviação (SABINO et al., 2018). Logo

após, as microesferas de alginato-bentonita com tiametoxam (4.048,00 g ha^{-1}) e tiametoxam® 250 WG (1.400,0 g ha^{-1}), com a mesma concentração de ingrediente ativo (5,4 mg de tiametoxam $muda^{-1}$) e microesfera sem inseticida (4.048,0 g ha^{-1}) foram aplicados no solo numa profundidade de 1,0 cm sob a projeção da copa das mudas de café (GONRING et al., 2019). Estas doses de inseticidas foram aplicadas seguindo as especificações para o plantio das mudas de café da linhagem IAC 144 da variedade Catuaí e para o controle do bicho-mineiro (8.000 plantas ha^{-1} e volume de cova de 64,0 dm^3) (MARTINS et al., 2011).

Depois de 7, 14 e 21 dias após aplicação dos tratamentos, foram realizadas as amostragens destrutivas das folhas selecionadas aleatoriamente do terço médio e colocadas em uma placa de Petri com algodão umedecido, sendo uma folha por placa (HERRICK; CLOYD; RAUDENBUSH, 2019; MORANDI FILHO et al., 2009). As folhas estavam livres de pragas e doenças quando foram retiradas do terço médio das mudas de café (PEÑAFLOR et al., 2019). Estas folhas foram infestadas com fêmeas adultas da cochonilha-da-roseta, com 3 dias de idade, no lado adaxial das folhas de café usando um pincel fino nº 0. Neste contexto, cada unidade experimental foi composta por 20 fêmeas adultas por placa para cada tratamento.

As placas de Petri foram seladas com filme de policloreto de vinila (PVC) para evitar o escape das cochonilhas (PEÑAFLOR et al., 2019). A contagem de indivíduos mortos foi em 48 horas após a exposição das cochonilhas aos tratamentos. Considerou-se as fêmeas adultas da cochonilha mortas aquelas que não responderam aos estímulos com uso de pincel fino nº 0 (HERRICK; CLOYD, 2017; HERRICK; CLOYD; RAUDENBUSH, 2019). Além disso, as avaliações de mortalidade das cochonilhas causadas pelos inseticidas foram realizadas até 21 dias após aplicação dos tratamentos. Este período equivale a presença da concentração de tiametoxam na solução do solo confirmado pelo estudo de liberação e lixiviação de inseticida. Assim, a porcentagem de mortalidade das fêmeas adultas da cochonilha obtida foi corrigida em relação à mortalidade causada pela microesfera sem tiametoxam ou controle utilizando a fórmula de Abbott (ABBOTT, 1925).

Os dados obtidos foram submetidos aos pressupostos estatísticos e posteriormente a análise de variância e as médias comparadas pelo teste de Tukey ($P < 0,05$) usando o software R versão 3.5.2 (TEAM, 2018).

5.5 Toxicidade de microesfera de alginato-bentonita com tiametoxam às pupas do bicho-mineiro.

O experimento foi conduzido na casa de vegetação da Universidade Federal de Viçosa (UFV), *Campus* Rio Paranaíba, Minas Gerais, Brasil (19º 13’ 7,62’’ S e 46º 13’ 30,55’’ O), com altitude de 1.100 m. O solo da área foi caracterizado como Latossolo vermelho amarelo ácrico típico e o clima Aw de acordo com a classificação de Köppen (MARTINS et al., 2018; SANTOS et al., 2018).

As mudas de café arábica com 10 meses de idade (19 folhas) foram usadas no experimento de toxicidade de tiametoxam com ou sem incorporação em microesfera de alginato-bentonita em pupas de *L. coffeella* conduzido em condições de temperatura ambiente (19,6 - 25,4 ºC) e umidade relativa (55,0 – 71,7%). O delineamento experimental foi em blocos casualizados com 4 repetições, sendo os tratamentos compostos por microesfera de alginato-bentonita com e sem tiametoxam, tiametoxam® 250 WG e controle. Cada vaso com mudas de café constituiu-se em uma unidade experimental.

A irrigação foi realizada no horário mais fresco do dia, com umidade do solo próximo a capacidade de campo para proporcionar a máxima absorção de inseticida por muda de café durante a execução do experimento e evitar perdas por lixiviação (SABINO et al., 2018). Logo após, as microesferas de alginato-bentonita com tiametoxam (4.048,0 g ha^{-1}) e tiametoxam® 250 WG (1.400,0 g ha^{-1}), com a mesma concentração de ingrediente ativo (5,4 mg de tiametoxam $muda^{-1}$) e microesfera sem inseticida (4.048,0 g ha^{-1}) foram aplicados no solo numa profundidade de 1,0 cm sob a projeção da copa das mudas de café (GONRING et al., 2019). Estas doses de inseticidas foram aplicadas seguindo as especificações para o plantio de mudas das plantas da linhagem IAC 144 da variedade Catuaí (8.000 plantas ha^{-1} e volume de cova de 64,00 dm^3) (MARTINS et al., 2011).

Após 24 horas da aplicação dos tratamentos, os adultos de *L. coffeella* com 3 dias de idade foram acondicionados sobre as folhas de café contendo os tratamentos por 24 horas de oviposição, sendo 70 adultos por unidade experimental (GONRING et al., 2019). Depois de 7 dias após aplicação dos tratamentos observou-se a eclosão dos ovos para iniciar os experimentos com número médio de 131 ovos por mudas (GONRING et al., 2019). Em seguida, amostragem destrutiva foi realizada removendo as folhas de café em 28 dias após aplicação de inseticidas e colocadas em uma placa de Petri com algodão umedecido (HERRICK; CLOYD, 2017). Este tempo foi estabelecido devido o número de dias da fase de lagartas e pupas relatados entre 9 a 40 dias e 5 a 26 dias, respectivamente, dependendo das condições climáticas (COSTA et al., 2012).

A contagem de indivíduos mortos foi em 48 horas após a remoção das folhas. As pupas foram consideradas mortas quando os adultos de *L. coffeela* não emergiram (PEREIRA et al.,

2007). A porcentagem de mortalidade foi corrigida em relação à mortalidade causada pela microesfera sem tiametoxam ou controle utilizando a fórmula de Abbott (ABBOTT, 1925).

Os dados obtidos foram submetidos aos pressupostos estatísticos e posteriormente a análise de variância e as médias comparadas pelo teste de Tukey ($P < 0,05$) usando o software R versão 3.5.2 (TEAM, 2018).

5.6 Efeito residual da microesfera de alginato-bentonita com tiametoxam às lagartas do bicho-mineiro (*L. coffeella*)

O experimento foi conduzido na casa de vegetação da Universidade Federal de Viçosa (UFV), *Campus* Rio Paranaíba, Minas Gerais, Brasil (19º 13' 7,62'' S e 46º 13' 30,55'' O), com altitude de 1.100 m. O solo da área foi caracterizado como Latossolo vermelho amarelo ácrico típico e o clima Aw de acordo com a classificação de Köppen (MARTINS et al., 2018; SANTOS et al., 2018).

As mudas de café arábica com 10 meses de idade (19 folhas) foram usadas no experimento de efeito residual de tiametoxam com ou sem incorporação em microesfera de alginato-bentonita em lagartas de *L. coffeella* conduzido em condições de temperatura ambiente (19,6 - 25,4 ºC) e umidade relativa (55 – 71,7%). O delineamento experimental foi em blocos casualizados com 4 repetições, sendo os tratamentos compostos por microesfera de alginato-bentonita com e sem tiametoxam, tiametoxam® 250 WG e controle. Cada vaso com mudas de café constituiu-se em uma unidade experimental.

A irrigação foi realizada no horário mais fresco do dia, com umidade do solo próximo a capacidade de campo para proporcionar a máxima absorção de inseticida por muda de café durante a execução do experimento e evitar perdas por lixiviação (SABINO et al., 2018). Logo após, as microesferas de alginato-bentonita com tiametoxam (4.048,0 g ha^{-1}) e tiametoxam® 250 WG (1.400,0 g ha^{-1}), com a mesma concentração de ingrediente ativo (5,4 mg de tiametoxam $muda^{-1}$) e microesfera sem inseticida (4.048,0 g ha^{-1}) foram aplicados no solo numa profundidade de 1,0 cm sob a projeção da copa das mudas de café (GONRING et al., 2019). Estas doses de inseticidas foram aplicadas seguindo as especificações para o plantio de mudas das plantas da linhagem IAC 144 da variedade Catuaí (8.000 plantas ha^{-1} e volume de cova de 64,00 dm^3) (MARTINS et al., 2011).

Os adultos de *L. coffeella* com 3 dias de idade foram acondicionados, depois de 28 dias após aplicação dos inseticidas, sobre as folhas de café contendo os tratamentos por 24 horas de oviposição, sendo 70 adultos por unidade experimental (GONRING et al., 2019). Depois de 7

dias após o condicionamento dos adultos às mudas de café, observou-se a eclosão dos ovos para iniciar os experimentos com número médio de 140 ovos por mudas (GONRING et al., 2019). Em seguida, amostragem destrutiva foi realizada removendo as folhas de café em 42 dias após aplicação de inseticidas e colocadas em uma placa de petri com algodão umedecido (HERRICK; CLOYD, 2017).

A contagem de indivíduos mortos foi em 48 horas após a remoção das folhas usando estereoscópio óptico (60x) no laboratório de entomologia da UFV. Considerou-se lagartas mortas aquelas que não responderam aos estímulos com uso de pincel fino nº 0 (GONRING et al., 2019; HERRICK; CLOYD, 2017; SABINO et al., 2018). A porcentagem de mortalidade foi corrigida em relação à mortalidade causada pela microesfera sem tiametoxam ou controle utilizando a fórmula de Abbott (ABBOTT, 1925).

Os dados obtidos foram submetidos aos pressupostos estatísticos e posteriormente a análise de variância e as médias comparadas pelo teste de Tukey ($P < 0,05$) usando o software R versão 3.5.2 (TEAM, 2018).

6 RESULTADOS

As características estruturais do alginato de sódio, bentonita sódica, tiametoxam® 250WG, microesfera de alginato, microesfera com e sem tiametoxam foram determinadas pela técnica DRXP (Figura 1). O alginato de sódio exibiu um padrão de difração de menor intensidade em $2\theta = 14,06°$ (d_{110}) associado ao ácido D-gulurônico, enquanto a de maior intensidade em $2\theta = 20,14$ (d_{200}) foi atribuído ao ácido M-manurônico (Figura 1a). Neste difratograma, o polímero apresentou característica de material amorfo.

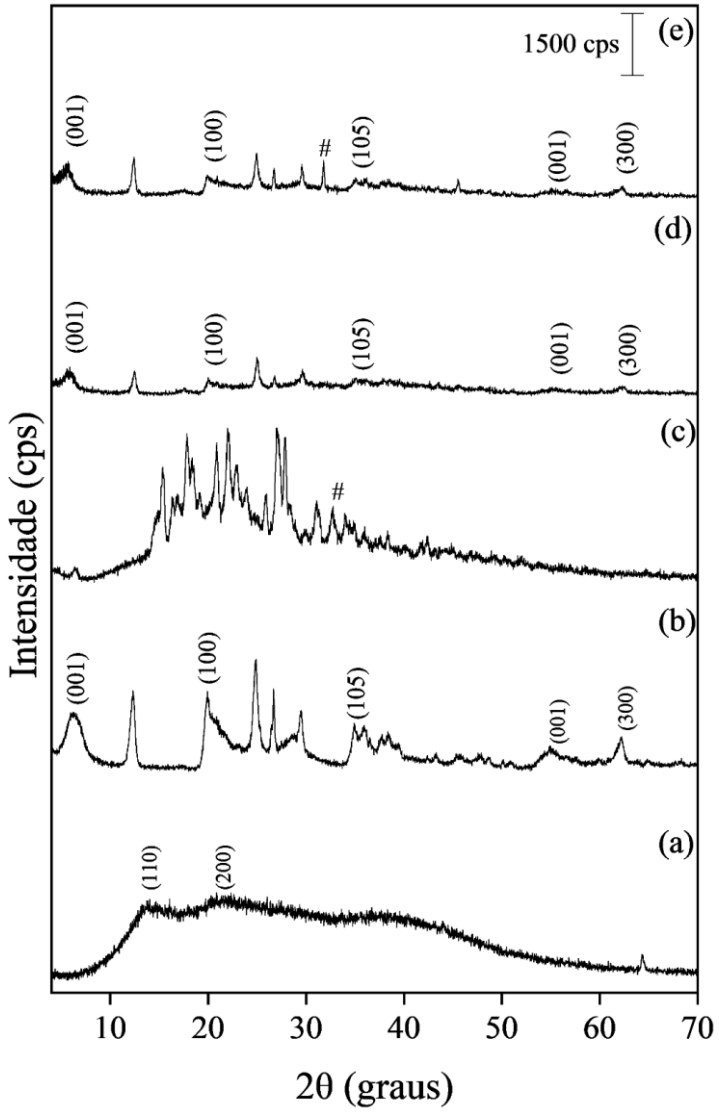


Figura 1. Difratogramas do (a) ALG, (b) BEN, (c) TIA, (d) microesfera de ALG-BEN (e), microesfera de ALG-BEN-TIA. Fonte: O autor.

Os picos de difração da bentonita sódica observados neste estudo referem-se a montmorilonita como o seu principal constituinte (FIGURA 1b). Neste espectro, as difrações foram em 2θ = 6,3º (d_{001} = 14,08 Å), 19,9º (d_{100} = 4,52 Å), 34,9° (d_{105} = 2,69 Å), 54,9 (d_{001} = 1,88 Å) e 62,2º (d_{300} = 1,74 Å). Os demais picos de difração podem estar relacionados com a impureza do material, provavelmente quartzo e feldspato (Figura 1b).

O inseticida tiametoxam® 250 WG possui característica de material semicristalino. Este não apresenta estrutura anatômica organizada, o que pode ser notado pela baixa intensidade dos

picos de difração em comparação a bentonita sódica (Figura 1c). Além disso, foi observado que ao adicionar a nanoargila e o inseticida na matriz do alginato houve redução da intensidade dos picos de difração, no espectro da microesfera com tiametoxam foi observado o pico de difração do inseticida em 2θ = 35,0º, o que confirma a incorporação do inseticida na microesfera de alginato-bentonita (Figuras 1d, e).

As interações entre os compostos orgânicos e inorgânicos do alginato de sódio, bentonita sódica, tiametoxam® 250 WG, microesfera de alginato-bentonita (controle) e microesfera de alginato-bentonita com tiametoxam foram determinados pela técnica FTIR-ATR. A banda do espectro relacionada com a vibração de alongamento do grupo C-O-C (1025,0 cm^{-1}) foi identificada no alginato de sódio. As bandas presentes em 1600,0 e 1406,0 cm^{-1} estão relacionadas com o estiramento simétrico e assimétrico do grupo ácido carboxílico (COO^-) presente na estrutura do polímero. Além disso, a banda observada em 3250,0 cm^{-1} corresponde ao modo vibracional da ligação O-H (Figura 2a).

O espectro de FTIR-ATR da bentonita sódica evidenciou a presença de banda relacionada com estiramento do grupo O-H na região 3630,00 cm^{-1} (Figura 2b). Nas bandas correspondentes as vibrações de flexão do grupo H-O-H, estiramento do grupo Si-O, vibração da camada octaédrica de Al da nanoargila, vibração de flexão do grupo Si-O-Al, Si-O e Si-O-Si foram observadas em 1631, 1117, 903, 793, 518 e 460 cm^{-1}, respectivamente.

A características químicas do inseticida tiametoxam foram demonstradas pela técnica FTIR-ATR (Figura 2c). Notam-se em 3649,0 e 3288,0 cm^{-1} as bandas de deformação axial do grupo O-H e deformação axial dos átomos de hidrogênio ligados a C=O. As bandas de 1650, 1594, 1386 e 1520 cm^{-1} referem-se ao estiramento do grupo C=C, deformação angular simétrica no plano do NH_2, estiramento simétrico e assimétrico do NO_2, respectivamente. A deformação axial assimétrica e angular de C−N pode ser observada na banda presente na região de 1313 e 1041 cm^{-1}. Em 769 e 692 cm^{-1} notam-se as vibrações de deformação axial do haleto de alquila (C−Cl) e deformação axial do C−S (Figura 2c).

Após a reticulação do alginato de sódio, evidenciaram-se reduções das intensidades das bandas em microesfera de alginato. Estas bandas referem-se às deformações axiais da hidroxila, simétrica e assimétrico do grupo ácido carboxílico e deformação axial do grupo C-O-C (Figura 2d). Ao adicionar a bentonita sódica na matriz da microesfera de alginato, foram observadas as presenças das bandas de deformações das camadas octaédrica de alumínio e angular dos grupos Si-O-Al, Si-O e Si-O-Si (Figura 2e). Na microesfera com tiametoxam, foram evidenciadas as bandas de deformações axiais do grupo O-H, haleto de alquila e C-S (Figura 2f). Assim, segue

abaixo as descrições dos números de bandas do espectro de infravermelho e os grupos funcionais presentes nos materiais (Tabela 4).

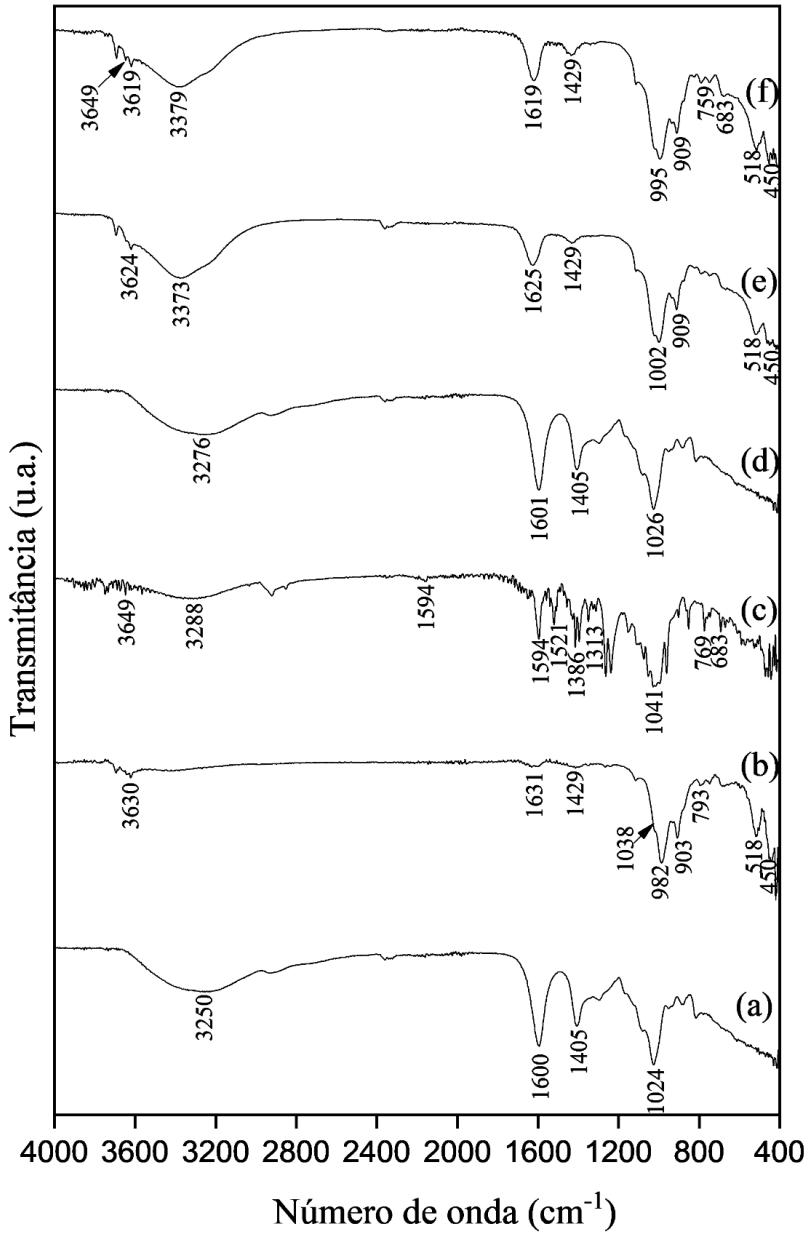


Figura 2. Espectros de infravermelho do (a) ALG, (b) BEN, (c) TIA, (d) microesfera de ALG, (e) microesfera de ALG-BEM e (f) microesfera de ALG-BEN-TIA. Fonte: O autor.

Tabela 4. Bandas do espectro de infravermelho (FTIR-ATR) do alginato de sódio, bentonita sódica e tiametoxam.

Alginato de sódio		Bentonita sódica		Tiametoxam	
Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional	Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional	Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional
-	-	460	vibração de flexão do grupo Si-O-Si	1041-1313	Deformação axial assimétrica e angular de C−N
-	-	518	vibração de flexão do grupo Si-O	1520	Estiramento simétrico e assimétrico do NO_2
-	-	793	vibração de flexão do grupo Si-O-Al	1386	Deformação angular simétrica no plano do NH_2
1025	vibração de alongamento de C-O-C	903	Vibração da camada octaédrica de Al	1564	vibração de alongamento de OH
1406	Estiramento assimétrico de COO^-	1017	Estiramento de Si-O-Si	1650	Estiramento do grupo C=C
1600	Estiramento simétrico de COO^-	1631	vibração de flexão de H-O-H	3288	deformação axial do grupo C=O
3250	Modo vibracional da O-H	3630	Estiramento de O-H (Mg-OH)	3649	Deformação axial do grupo O-H

Fonte: O autor.

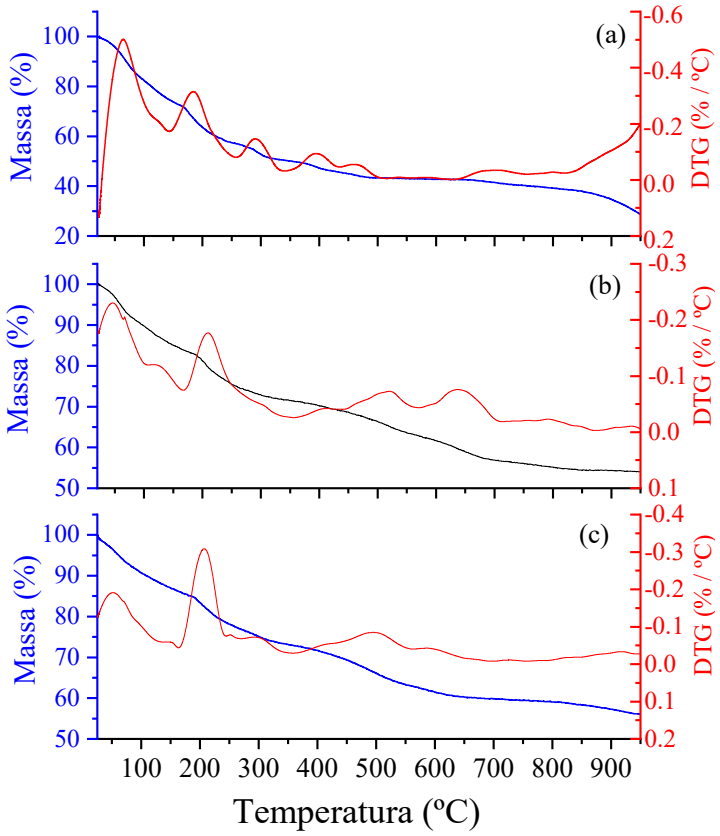


Figura 3. Curvas de análise termogravimétrica e termogravimetria diferencial para as (a) microesferas de ALG, (b) microesfera de ALG-BEM e (c) microesfera de ALG-BEN-TIA. Fonte: O autor.

É possível perceber a presença de várias etapas de decomposição térmica das microesferas, dentre os quais destacam-se as três principais (Figura 3). A primeira etapa ocorreu a partir da temperatura ambiente (28 ºC) até 200 ºC onde houve perda de água de hidratação e intercalação. No final deste evento foram observadas perdas de massa em 36,0% para a microesfera de alginato (Figura 3a), enquanto a massa de microesfera de alginato-bentonita e microesfera de alginato-bentonita com tiametoxam reduziram 19,0 e 17,0%, respectivamente (Figuras 3b e c). Nesta etapa, foi observada decomposição endotérmica pela análise de DSC para a microesfera de alginato, microesfera de alginato-bentonita e microesfera de alginato-bentonita com tiametoxam (Figura 4).

A segunda etapa de decomposição térmica ocorreu entre 200 °C − 550 °C com a desidroxilação das lamelas da bentonita e formação de óxi-hidróxidos mistos, além da decomposição térmica do composto orgânico proveniente da carbonização das cadeias polimérica do alginato. A terceira e última etapa, ocorreu entre 550 °C − 1000 °C com a formação de óxidos. Nesta etapa de decomposição térmica os resíduos em porcentagem de massa das microesferas de alginato, microesfera de alginato-bentonita e das microesferas com tiametoxam, foram 20,4, 54,0 e 55,3%, respectivamente (Figura 3).

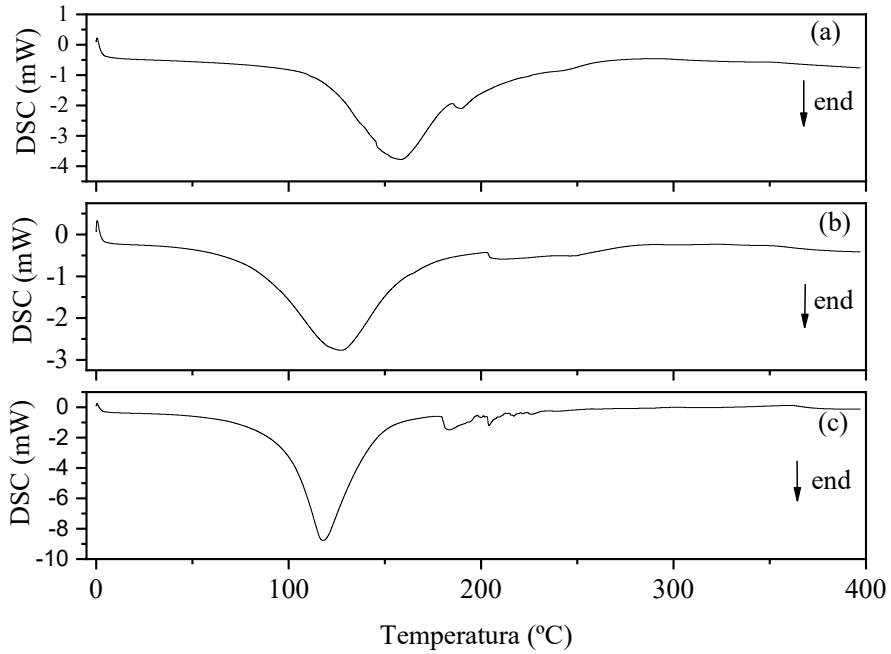


Figura 4. Curvas de calorimetria exploratória diferencial para a microesfera de alginato (a), microesfera de alginato-bentonita (b) e microesfera de alginato-bentonita com tiametoxam (c).
Fonte: O autor.

As morfologias do alginato de sódio, bentonita sódica, microesfera de alginato, microesfera de alginato-bentonita e microesfera de alginato-bentonita com tiametoxam foram analisadas por MEV (Figura 5). O alginato de sódio e a bentonita apresentaram partículas agregadas não cristalinas (Figura 5a,b). As imagens de MEV obtidas para microesfera de alginato apresentaram esferas achatadas com diâmetro de 3500 μm (Figura 5c,d). Além disso, as microesferas de alginato-bentonita (Figura 5d,e) e microesferas de alginato-bentonita (Figura

5f,g) com tiametoxam apresentaram esferas de diâmetro 3250 µm. Estes resultados confirmaram a presença do alginato e bentonita nas microesferas (Figura 5).

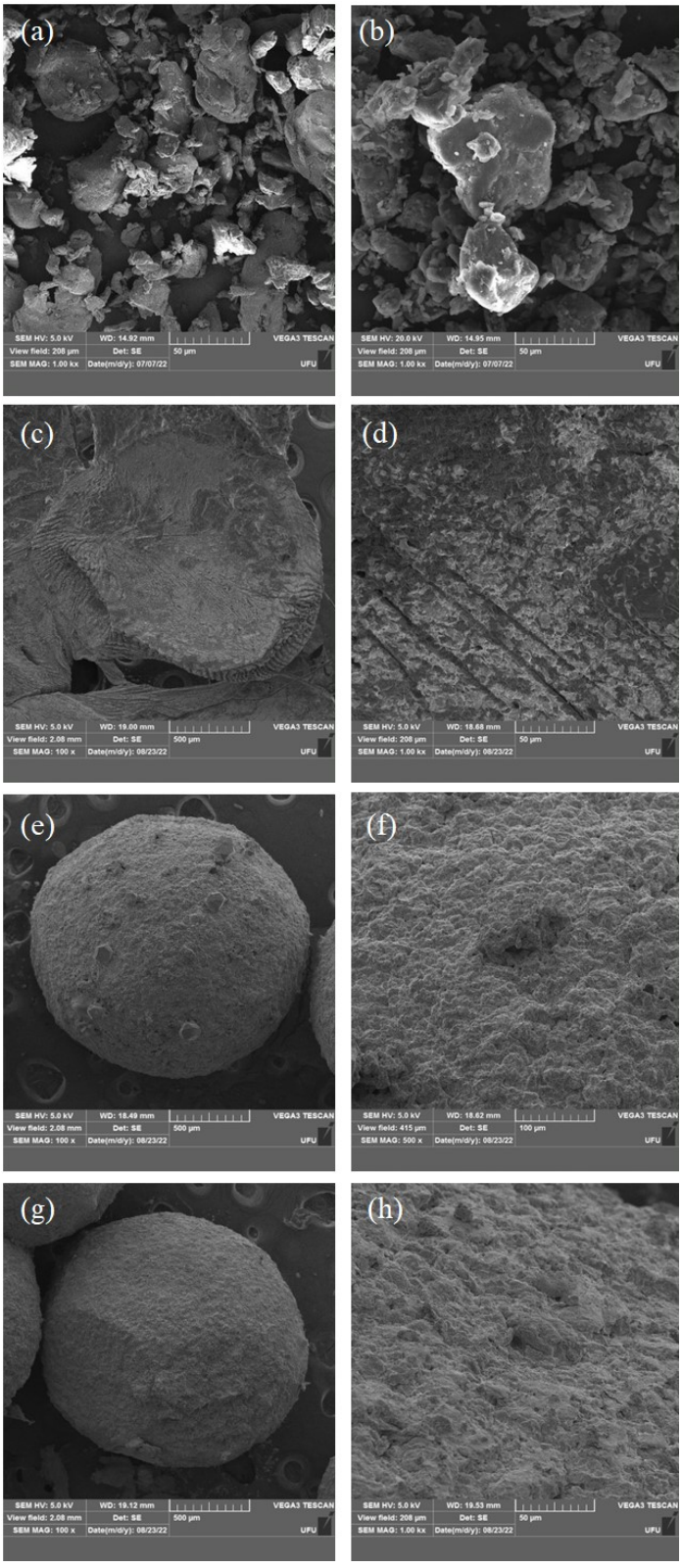


Figura 5. Imagens representativas obtidas por MEV para: (a) ALG, (b) BEN, (c) e (d) microesferas de ALG, (e) e (f) microesfera de ALG-BEN e, (g) e (h) microesfera de ALG-BEN-TIA. Fonte: O autor.

6.1 Quantificação e liberação "*in vitro*" de tiametoxam

A curva analítica foi usada para determinar a quantidade de tiametoxam associado a microesfera de alginato-bentonita. Esta concentração obtida em 1,0 grama de microesfera foi de 16,63 mg de tiametoxam (Figura 6).

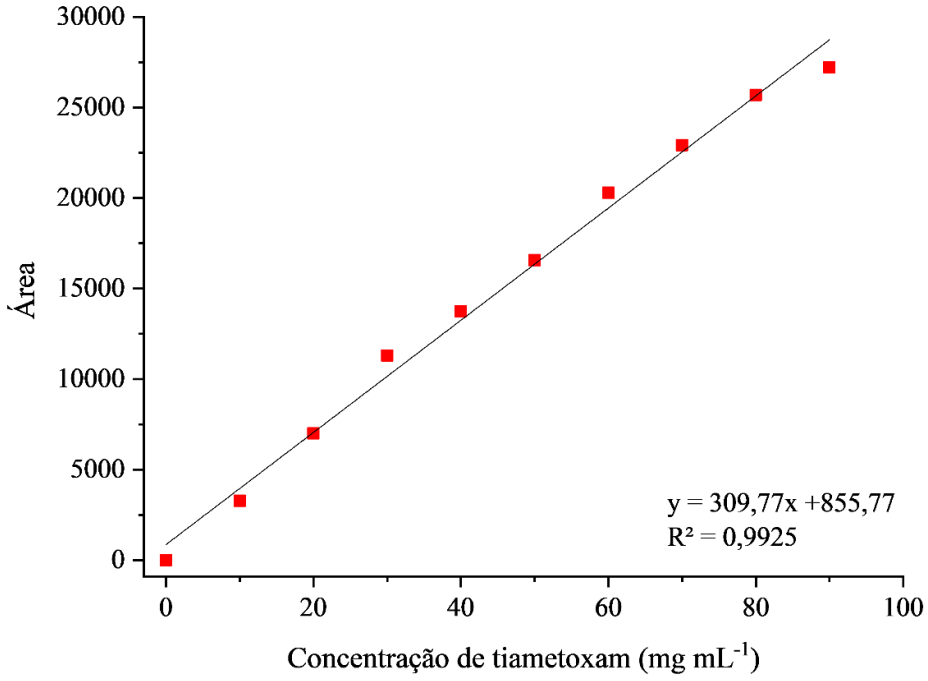


Figura 6. Curva analítica padrão para determinação de tiametoxam em solução tampão pH = 5,60. Fonte: O autor.

A liberação de tiametoxam® 250WG e tiametoxam associado a microesfera de alginato-bentonita por 7 dias foi determinada em solução tampão pH 5,60 (Figura 7). Nos primeiros 15 minutos, 97,0 ± 1,5% de tiametoxam foi liberado do inseticida comercial e 98,0 ± 1,7% após 45 minutos. Depois de 5 horas foi observado 100,0 ± 2,2% de liberação de tiametoxam® 250 WG (Figura 7). Entretanto, a liberação de tiametoxam associado a microesfera de alginato-bentonita foi inferior em todos os tempos avaliados em comparação ao inseticida comercial. Além disso, a maior quantidade liberada de tiametoxam das microesferas foi 80,0 ± 1,6% até

168 horas. Sendo assim, até o final do estudo não foi observado a liberação total deste inseticida associado a microesfera (Figura 7).

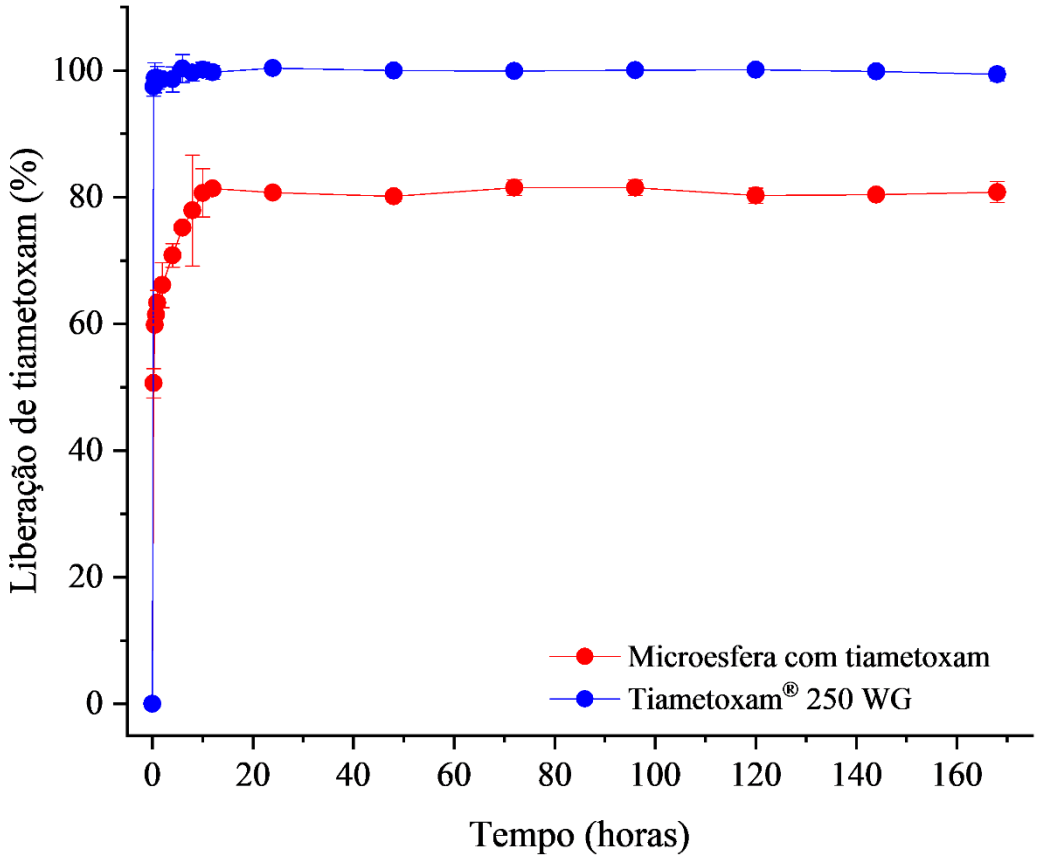


Figura 7. Porcentagem de liberação (± erro padrão) de tiametoxam associado a microesfera de alginato-bentonita e tiametoxam® 250 WG em solução tampão pH = 5,60. Fonte: O autor

6.2 Lixiviação de tiametoxam® 250 WG e tiametoxam associado a microesfera

O inseticida tiametoxam associado a microesfera e tiametoxam® 250 WG foi lixiviado em água ultrapura (Figura 8). Neste contexto, foram observadas diferenças significativas para inseticida tiametoxam (F = 55,08; df 3,16; P < 0,001) e o tempo de incubação (F = 74,58; df = 6,96; P < 0,001), além de interação significativa entre este inseticida e o tempo (F = 25,08; df = 18,96; P < 0,001).

A quantidade de tiametoxam® 250 WG lixiviado foi significativamente maior do que as microesferas em todos os tempos de incubação (solo + inseticida) (Figura 7). Após 1 dia de incubação, 22,0 ± 1,74% de tiametoxam do inseticida comercial foi lixiviado para a solução do

solo e 4,0 ± 0,4% deste inseticida associado a microesfera. Aos 10 dias foram observados 40,0 ± 7,5% e 62,0 ± 2,0% de lixiviação de tiametoxam associado a microesfera e tiametoxam® 250 WG, respectivamente. No final do estudo, aos 30 dias de incubação, a lixiviação de tiametoxam do inseticida comercial foi de 100,00 ± 0,14%, enquanto apenas 84,00 ± 1,82% foi lixiviado por meio das microesferas. De forma geral, uma taxa de 2,8 e 3,1% de tiametoxam associado a microesfera e tiametoxam® 250 WG, respectivamente, foi lixiviado por dia.

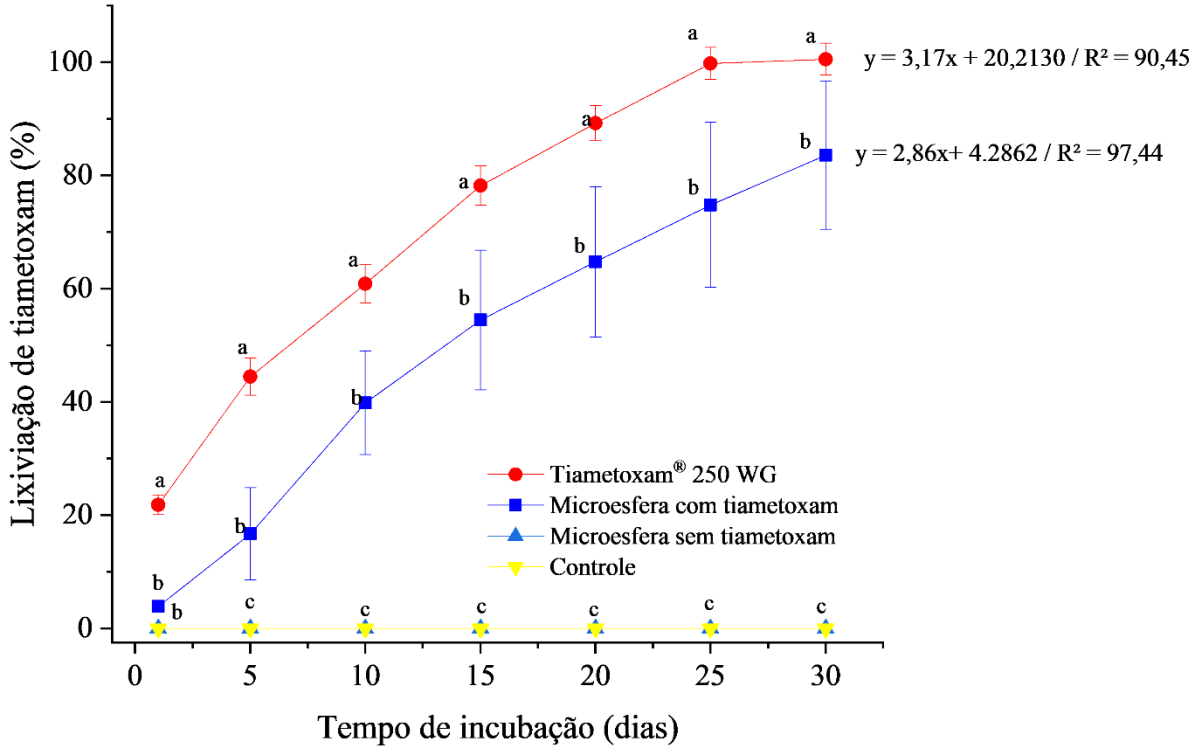


FIGURA 8. Porcentagem de lixiviação cumulativa de tiametoxam (± erro padrão) das microesferas com e sem tiametoxam, tiametoxam® 250 WG e controle. *Médias seguidas pelas mesmas letras minúsculas (comparação entre inseticida) diferem entre si pelo teste de Skott-knott a 0,05 de significância. Fonte: O autor.

6.3 Toxicidade de microesferas de alginato-bentonita com tiametoxam às fêmeas adultas da cochonilha e pupas de bicho-mineiro

Foram observadas diferenças significativas para a mortalidade das fêmeas adultas de *P. citri* no tempo de 7 (*F* = 12,29; df = 3,9; P = 0,0015), 14 (F = 18,91; df = 3,9; P <0,001) e 21 dias (F = 23,61; df = 3,6; P < 0,001) após aplicação dos inseticidas. A mortalidade das fêmeas

adultas de *P. citri* foram observadas nos tratamentos de microesfera de alginato-bentonita com tiametoxam e tiametoxam® 250 WG. No entanto, estas mortalidades foram inferiores em comparação a mortalidade requerida (80%) pelo MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento) em todos os tempos de avaliação e diferenciaram-se com o tratamento de microesfera sem tiametoxam e controle (Figura 9).

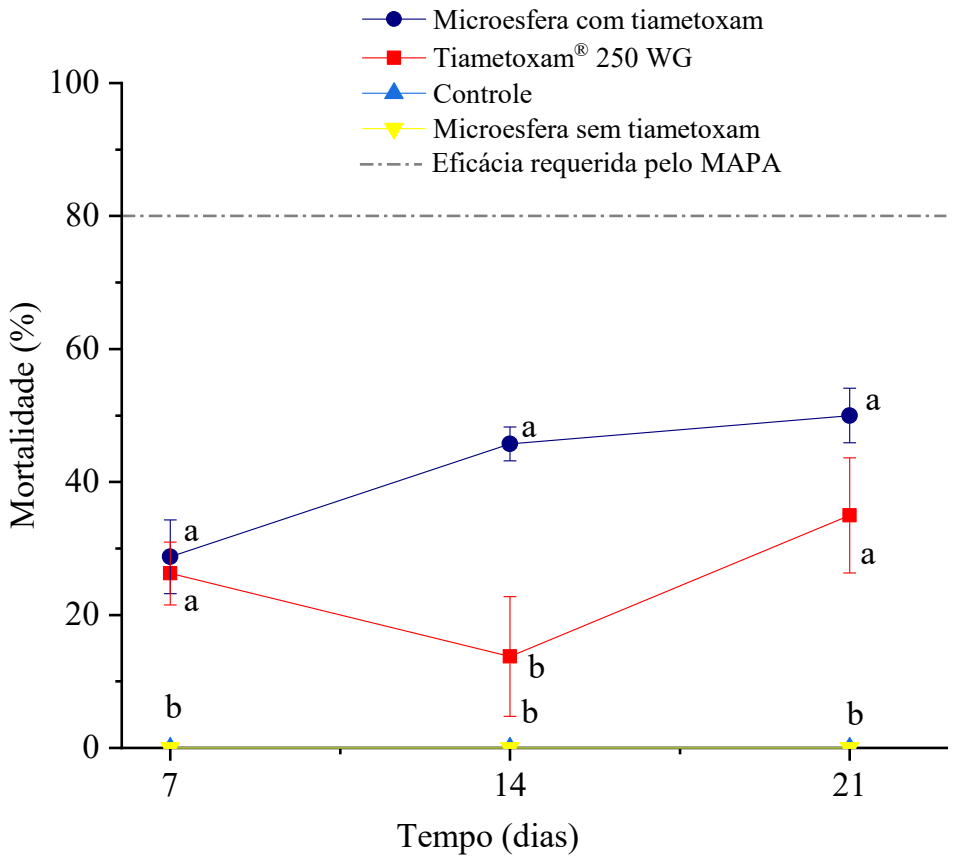


Figura 9. Porcentagem média (± erro padrão) de mortalidade corrigida de *P. citri* depois de 7, 14 e 21 dias após aplicação dos inseticidas em mudas de café arábica. *Média seguida por letra minúscula (comparação entre inseticida) diferem entre si pelo teste de Tukey a 0,05 de significância. Fonte: O autor.

Depois de 14 dias após aplicação dos inseticidas foram observados 46,0 ± 2,5% e 14,0 ± 9,0% de mortalidade das fêmeas adultas da cochonilha nos tratamentos de microesfera de alginato-bentonita com tiametoxam e tiametoxam® 250 WG, respectivamente. Estas mortalidades das fêmeas adultas foram superiores àquelas encontradas no tratamento de microesfera sem tiametoxam e controle. No tempo de 7 e 21 dias, as mortalidades das fêmeas adultas de *P. citri* não se diferiram entre os tratamentos de tiametoxam associados a microesfera e tiametoxam® 250 WG.

Houve diferença significativa para mortalidade de pupa do *L. coffeella* aos 28 dias após aplicação dos inseticidas (F = 29,44; df 3,9; P < 0,001). Nesse tempo, a mortalidade de pupa no tratamento de microesfera de alginato-bentonita com tiametoxam foi maior em comparação ao tratamento de tiametoxam® 250 WG, microesfera sem inseticida e controle (Tabela 5).

TABELA 5. Mortalidade (± erro padrão) de pupa do *L. coffeella* aos 28 dias (D) após aplicação dos inseticidas e lagartas de *L. coffeella* aos 42 dias (D) após aplicação dos inseticidas.

Tratamentos	28 D	42 D
	Mortalidade de pupas (%)[1]	Mortalidade de lagartas (%)
Tiametoxam® 250 WG	16,7 ± 5,8 b	30,5 ± 6,8 b
Microesfera com tiametoxam	80,6 ± 12,0 a	90,00 ± 4,6a
Microesfera sem tiametoxam	0,0 + 0,0b	0,0 ± 0,0 b
Controle	0,0 + 0,0 b	0,0 ± 0,0 b

[1]Médias seguida por letra minúscula na coluna diferem entre si pelo teste de tukey a 0,05 de significância. Fonte: O autor.

Aos 42 dias foi observado diferença significativa para mortalidade de lagartas do *L. coffeella* (F = 89,41; df 3,9; P < 0,001). Neste contexto, 90,0% das lagartas estavam mortas no tratamento de microesfera com tiametoxam e 30,5% no tiametoxam® 250 WG. Assim, refere-se que a mortalidade de lagarta pelo inseticida comercial foi inferior em comparação ao tratamento da microesfera (Tabela 5).

7 DISCUSSÃO

O perfil de difração do alginato de sódio observado neste estudo é característico de polímeros que possuem baixa cristalinidade, ou seja, baixa organização estrutural (CASTRO et al., 2020). Semelhante resultado foi observado em estudo anterior que demonstrou os principais picos de difração do alginato de sódio (2θ = 13,48º e 22,59º) usando a técnica de DRX (MUTLU; FARHAN; KUCUK, 2019).

A montmorilonita é o principal constituinte da argila bentonita sódica (TAGIEV et al., 2022). Neste estudo, os picos de difração observados referente a montmorilonita corroboram com as pesquisas anteriores (AICHOUR; ZAGHOUANE-BOUDIAF, 2020; ZHANG et al., 2020a). Ao adicionar a bentonita na solução com alginato, foi observado o efeito da diluição da matriz polimérica e a redução do pico de difração da nanoargila em comparação ao alginato de sódio e bentonita sódica. Esta interação entre as camadas da bentonita e o alginato pode ser observada por meio da intercalação entre o polímero e a camada da nanoargila, o que resulta no aumento do espaçamento interplanar (d_{001}) da bentonita (ZHAO; CAO, 2022).

O padrão de difração do inseticida tiametoxam foi semelhante a difração do inseticida imidacloprid associado ao material orgânico inorgânico (ZHANG et al., 2020a). Assim, estes resultados indicaram a dispersão do tiametoxam na matriz do alginato-bentonita e a interação entre o polímero e a nanoargila por meio da técnica de DRX.

Os grupos funcionais presentes na estrutura do alginato, bentonita, tiametoxam e microesfera com e sem tiametoxam foram determinadas pela técnica FTIR-ATR. Cada grupo funcional presente nos materiais tem sua própria frequência de absorção no espectro de infravermelho e esta frequência pode variar entre 400 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} (BERNA, 2016). As bandas do espectro de infravermelho entre 1025 cm^{-1} e 3600 cm^{-1} são característicos do alginato de sódio (ZHANG et al., 2020a). Além disso, as vibrações de estiramento dos grupos Si-O-Si e SiO estão associadas a bentonita sódica (OUSSALAH; BOUKERROUI, 2020). Neste contexto, a presença dos silicatos (Si-O-Si e SiO), ácido carboxílico (COO-) e hidroxila (OH) confirmam a presença da bentonita e alginato nas microesferas.

A redução da intensidade das bandas do espectro em 3630 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} nas microesferas de alginato-bentonita e microesfera de alginato-bentonita-tiametoxam podem indicar uma interação entre a hidroxíla do alginato e silicato da bentonita, e carboxílico do alginato e hidroxila da bentonita, respectivamente, nas microesferas (BATISTA et al., 2017; ZHANG et al., 2020b; ZHAO; CAO, 2022) Além disso, as bandas do espectro entre 1500 cm^{-}

^{1} e 1600 cm^{-1} podem ser atribuídas ao NO_2 da molécula de tiametoxam presentes nas microesferas de alginato-bentonita (DE FREITAS et al., 2022).

A interação entre o alginato, bentonita e tiametoxam resultou em maior estabilidade térmica das microesferas em todas as fases de decomposição. Em geral, a decomposição térmica pode envolver dessorção de água adsorvida, desidratação, despolimerização e formação de estruturas polinucleares de carbono aromático e grafítico (PARIKH; MADAMWAR, 2006). A primeira etapa de decomposição das microesfera de alginato, microesfera de alginato-bentonita e microesfera de alginato-bentonita-tiametoxam foi atribuída desidratação do material e dessorção de água adsorvida entre as camadas da bentonita (JAIN; DATTA, 2016; ZHANG et al., 2020a). Na segunda e terceira etapa, pode ser observado a decomposição do polímero e da nanoargila (ZHANG et al., 2020b).

A estabilidade térmica das microesferas foi obtida ao adicionar a bentonita na matriz polimérica (FITARONI et al., 2014). Em todas as fases de decomposição, foi observado menores perdas de massas e maiores valores percentuais de resíduos das microesferas de alginato-bentonita-tiametoxam em comparação a microesfera de alginato e microesfera de alginato-bentonita.

As imagens obtidas por MEV não demonstram a presença do tiametoxam na matriz de alginato-bentonita, provavelmente, devido a total solubilização durante o processo de síntese de microesferas. As imagens das microesferas indicam uma possível proteção física obtida por meio da matriz polimérica, o que pode produzir uma barreira para a difusão de água, diminuindo a liberação do inseticida. Esta barreira física promovida pelo alginato foi demonstrado pelo estudo do efeito das microesferas de alginato e HDL (Hidróxido duplo lamelar) na liberação de boro (CASTRO et al., 2020).

A quantidade de tiametoxam presente na microesfera de alginato-bentonita foi maior do que relatado em pesquisa anterior. O autor observou a concentração de tiametoxam (15,40 x 10^{-4} mg g^{-1}) em hidrogel de alginato como isca formicida para a formiga argentina *Linepithema humile* (Mayr) (Hymenoptera: Formicidae) (TAY et al., 2017).

A taxa de liberação cumulativa de tiametoxam das microesferas de alginato-bentonita foi lentamente em comparação ao inseticida da formulação convencional. Estes resultados corroboram com pesquisa anterior que observou a liberação sustentada de clorpirifós obtida a partir da interação entre o polímero e a nanoargila. Os hidrogéis de amido-montmorilonita continham 0,5 mol L^{-1} de inseticida na sua matriz. Após o contato com a água, os hidrogéis liberaram 16% de clorpirifós após 14 dias, em comparação com a concentração inicial

(ETEMADI BALOCH; AFZALI; FATHIRAD, 2021). Neste contexto, a adição da bentonita na matriz do alginato pode resultar em liberação sustentada de tiametoxam

Depois de 5 horas, 100% de tiametoxam® 250 WG foi liberado da formulação comercial, enquanto 80% de tiametoxam foi liberado das microesferas de alginato-bentonita. No final do estudo não foi observado a liberação total deste inseticida associado a microesfera. Semelhante resultado foi obtido usando as microesferas de alginato-zeólita com tiametoxam (ZHANG et al., 2020c). Neste contexto, a liberação de tiametoxam provavelmente foi por difusão devido as diferenças de concentrações de tiametoxam entre a matriz polimérica-nanoargila e a solução tampão pH 5,6 (ZHANG et al., 2017). No entanto, a quantidade de tiametoxam liberado da formulação convencional pode ser lixiviado no perfil do solo devido à alta solubilidade e baixo coeficiente de partição octanol-água (Kow 0,74) (SIMON-DELSO et al., 2015).

A molécula de tiametoxam não se dissocia na solução do solo e pode apresentar baixa adsorção na superfície de colóide orgânico e inorgânico ($Log_{koc} < 2$) e, consequentemente, o inseticida pode lixiviar no perfil do solo, principalmente em solos com baixo teor de argila (ALISTE et al., 2021). Além disso, chuvas intensas (71 mm) podem causar 79% de lixiviação do inseticida tiametoxam (GUPTA; GAJBHIYE; GUPTA, 2008).

Neste estudo, observou-se redução de lixiviação do tiametoxam nas microesferas em comparação ao tiametoxam® 250 WG. Isto ocorreu devido a um padrão de liberação lenta e sustentada de inseticida presente nas microesferas. Este baixo potencial de lixiviação pode contribuir para um efeito residual de inseticida superior a 14 dias para o controle das fêmeas adultas de cochonilha-da-roseta e bicho-mineiro no café (ZHANG et al., 2020c).

7.1 Toxicidade de tiametoxam às cochonilhas e bicho-mineiro

A mortalidade das cochonilhas causadas pelas microesferas de alginato-bentonita com tiametoxam foram superiores aquelas causadas pelo inseticida comercial a partir de 14 dias após aplicação dos tratamentos. Embora os resultados tenham demonstrados a efetividade das microesferas em relação ao inseticida comercial neste período, estas mortalidades das cochonilhas estão abaixo do que é exigido pelo MAPA. Semelhante resultado foi encontrado em pesquisa anterior que objetivou-se avaliar a toxicidade das microesferas de alginato-quitosana-zeólita com tiametoxam às cigarrinhas do arroz *Nilaparvata lugens* (Stål) (Hemiptera: Delphacidae). Depois de 14 dias foi observado neste estudo, aproximadamente, 65% de mortalidade desta cigarrinha, pois é necessário pelo menos 80% de mortalidade para

evitar danos às plantas e reduzir o número de gerações de insetos subsequente (ZHANG et al., 2020c).

Os resultados do presente estudo demonstram pela primeira vez que o inseticida tiametoxam® 250 WG e as microesferas de alginato-bentonita com tiametoxam aplicados via solo não foram eficazes no controle das cochonilhas-da-roseta em mudas de café arábica em todos os tempos de avaliação. Em casa de vegetação, a aplicação de tiametoxam via solo é normalmente usada no cultivo de *Solenostemon scutellarioides*, *Gerbera jamesonii*, *Semperflorens cultorum* e *Salvia splendens* para o controle da cochonilha *P. citri*. De forma geral, a mortalidade desta cochonilha foi menor que 50% (HERRICK; CLOYD; RAUDENBUSH, 2018).

A mortalidade das fêmeas do 3º instar de *P. citri* foi menor que 50% após as folhas de tangerina *Citrus reticulata* serem imersas em calda de inseticida imidaclopride na concentração de 4 ppm (ARSHAD et al., 2015). Assim, a baixa eficácia do tiametoxam à cochonilha-da roseta pode ser devido ao comportamento alimentar do inseto. Provavelmente, a cochonilha seja menos suscetível a inseticida sistêmico em comparação a mosca-branca e pulgões devido a redução do número e o tempo de punções intracelulares, intervalo entre os primeiros períodos de ingestão do floema e motilidade do estilete durante o processo de busca do floema. Consequentemente, este comportamento pode afetar a capacidade de inseticida sistêmico de controlar a cochonilha-da-roseta (CALATAYUD et al., 1994). No entanto, o inseticida tiametoxam demonstrou ser eficaz no controle do bicho-mineiro (LEITE et al., 2022).

As microesferas de alginato-bentonita com tiametoxam apresentaram potencial para reduzir pupas e lagartas de *L. coffeella* devido a propriedade de liberação sustentada de inseticida. Esta liberação foi lenta o suficiente para evitar perdas de inseticida por lixiviação, o que possibilita manter concentrações efetivas para controlar o bicho-mineiro até 42 dias após aplicação dos tratamentos. Isto ocorreu, provavelmente, devido a liberação de tiametoxam depender do pH da solução tampão, que é equivalente ao pH do solo (pH = 5,6). Em uma solução ácida, os íons COO^- da estrutura do alginato se ligam aos íons H^+ para neutralizar a repulsão eletrostática. Essa ligação faz que a matriz do polímero-nanoargila se contraia, o que resulta no prolongamento da liberação de inseticida (OBARA; YAMAUCHI; TSUBOKAWA, 2010).

A concentração de tiametoxam liberada da microesfera de alginato-bentonita foi efetiva no controle de pupas de *L. coffeella* em comparação ao inseticida liberado da formulação comercial. Aos 25 dias, aproximadamente, 100% de tiametoxam foi lixiviado no perfil do solo, o que explica a baixa efetividade no controle de pupas do bicho-mineiro pelo tiametoxam® 250

WG. No tratamento de microesfera com tiametoxam, as concentrações deste inseticida provavelmente interromperam a sinalização neuroendócrina da lagarta do bicho-mineiro durante a ecdise, resultando na morte do inseto na fase de pupa e baixa emergência de adultos de bicho-mineiro (KRISHNAN; JURENKA; BRADBURY, 2021). Semelhante resultado foi obtido em pesquisa anterior que observou redução nas taxas de pupação de *Apis mellifera* (Hymenoptera: Aculeata) em 39 e 32%, respectivamente, após exposição das pré-pupas aos inseticidas imidacloprid e tiametoxam No entanto, foi observado que apenas 10% dos adultos emergiram das pupas após a exposição do inseto a estes inseticidas (HENEBERG et al., 2020).

8 CONCLUSÕES

O método de síntese usado para produção de microesferas de alginato-bentonita com tiametoxam foi eficiente e pode ser uma alternativa sustentável para controle de pragas do café arábica.

O difratograma e o espectro de infravermelho confirmaram que o tiametoxam estava presente na matriz das microesferas de alginato-bentonita. Na análise de MEV, foi confirmado a presença das estruturas de alginato e bentonita na superfície das miscroesferas.

Os termogramas evidenciaram três eventos principais, dos quais destacam-se a desidroxilação das lamelas da bentonita com formação de óxido-hidróxidos mistos e decomposição térmica do alginato a qual ocorreu em temperaturas acima de 200 ºC. Neste estudo foi demonstrado que as microesferas de alginato-bentonita com tiametoxam tiveram maior estabilidade térmica do que as microesferas de alginato e microesferas de alginato-bentonita.

O estudo de liberação "*in vitro*" mostrou que a taxa de liberação cumulativa de tiametoxam foi maior no tratamento de tiametoxam® 250 WG do que nas microesferas. Além disso, o tiametoxam da formulação comercial apresentou maior perfil de lixiviação do que nas microesferas, evidenciando que estas apresentaram um padrão de liberação lenta e sustentada de inseticida neonicotinoide.

O inseticida tiametoxam não foi eficaz no controle das cochonilhas-da-roseta.

As microesferas de alginato-bentonita com tiametoxam foram eficazes no controle do bicho-mineiro até 42 dias após aplicação dos inseticidas, tornando-se uma alternativa sustentável para o controle destas pragas, com menores perdas ambientais de inseticida.

9 REFERÊNCIAS

ABBOTT, W. S. The Value of the Dry Substitutes for liquid lime. **Journal of Economic Entomology**, v. 18, p. 265–267, 1925. DOI: https://doi.org/10.1093/jee/18.2.265a

AGROFIT. **Inseticidas**. Disponível em: <https://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: 17 ago. 2022.

AICHOUR, A.; ZAGHOUANE-BOUDIAF, H. Synthesis and characterization of hybrid activated bentonite/alginate composite to improve its effective elimination of dyes stuff from wastewater. **Applied Water Science**, v. 10, n. 6, p. 1–13, 2020. DOI: https://doi.org/10.1007/s13201-020-01232-0.

ALISTE, M. et al. Mobility of insecticide residues and main intermediates in a clay-loam soil, and impact of leachate components on their photocatalytic degradation. **Chemosphere**, v. 274, 2021. DOI: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129965.

ALVES, D. et al. Plant extracts as an alternative to control *Leucoptera coffeella* (Guérin Mèneville) (Lepidoptera: Lyonetidae). **Neotropical Entomology**, v. 40, n. 2006, p. 440–444, 2011. DOI: https://doi.org/10.1590/S1519-566X2011000100019.

AMARAL, A. et al. Ecotoxicology and environmental safety fitness cost and reversion of resistance *Leucoptera coffeella* (Lepidoptera : Lyonetiidae) to chlorpyrifos. v. 242, n. July, 2022. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.113831.

ARSHAD, M. et al. Laboratory evaluation of some insecticides against citrus mealybug *Planococcus citri*, (Homoptera: Pseudococcidae). **Journal of Entomology and Zoology Studies**, v. 3, n. 6, p. 20–23, 2015.

ASSEY, G. E.; MALASI, W. S. Advances in nanomaterials sciences and nanotechnology for sustainable development: A Review. **Tanzania Journal of Science**, v. 47, n. 4, p. 1450–1463, 2021. DOI: https://doi.org/10.4314/tjs.v47i4.11.

BAHADORAN, M.; SHAMLOO, A.; NOKOORANI, Y. D. Development of a polyvinyl alcohol/sodium alginate hydrogel-based scaffold incorporating bFGF-encapsulated microspheres for accelerated wound healing. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 7–9, 2020. DOI: https://doi.org/10.1038/s41598-020-64480-9

BATISTA, D. P. C. et al. Encapsulation and release of: *Beauveria bassiana* from alginate-bentonite nanocomposite. **RSC Advances**, v. 7, n. 42, p. 26468–26477, 2017. DOI: https://doi.org/10.1039/C7RA02185B.

BEIG, B. et al. Nanotechnology-based controlled release of sustainable fertilizers. A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 20, n. 4, p. 2709–2726, 2022. DOI: https://doi.org/10.1007/s10311-022-01409-w.

BERNA, F. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). **Encyclopedia of Earth Sciences Series**, n. 1931, p. 285–286, 2016. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-4409-0_15.

BHATT, B.; KARNATAK, A. K. Bioefficacy of insecticides against aphids , whitefly and their predators on okra agroecosystem. **Advances in Agriculture and Natural Sciences for Sustainable Agriculture**, v. 5, p. 40–45, 2018. DOI: https://doi.org/10.1038/s41598-020-64480-9.

BONMATIN, J. M. et al. Environmental fate and exposure; neonicotinoids and fipronil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 1, p. 35–67, 2015. DOI: https://doi.org/10.1007/s11356-014-3332-7.

BUNACIU, A. A.; UDRIŞTIOIU, E. GABRIELA; ABOUL-ENEIN, H. Y. X-Ray diffraction: instrumentation and applications. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 45, n. 4, p. 289–299, 2015. DOI: https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616.

CASTRO, G. F. DE et al. Synthesis, characterization and agronomic use of alginate microspheres containing layered double hydroxides intercalated with borate. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 24, p. 10066–10075, 2020. DOI: https://doi.org/10.1039/C9NJ06042A.

CASTRO, N. R. A. et al. Lixiviação do inseticida tiametoxam em macrolisímetros de duas classes de solo. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 32, n. 6, p. 1818–1823, 2008. DOI: https://doi.org/10.1590/S1413-70542008000600021.

DANTAS, J. et al. A comprehensive review of the coffee leaf miner *Leucoptera coffeella* (Lepidoptera: Lyonetiidae)—a major pest for the coffee crop in brazil and others neotropical countries. **Insects**, v. 12, n. 12, p. 1–21, 2021. DOI: https://doi.org/10.3390/insects12121130.

DE SOUZA, A. L. V. et al. Host preference and biology of two cryptic species, *Planococcus citri* (Risso) and *Planococcus minor* (Maskell) (Hemiptera: Pseudococcidae). **Scientia Agraria**, v. 19, n. 2, p. 71–77, 2018.

ETEMADI BALOCH, F.; AFZALI, D.; FATHIRAD, F. Design of acrylic acid/nanoclay grafted polysaccharide hydrogels as superabsorbent for controlled release of chlorpyrifos. **Applied Clay Science**, v. 211, n. June, p. 106194, 2021. DOI: https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106194.

FIGUEIREDO, G. P. et al. Releases of *Chrysoperla externa* (Neuroptera: Chrysopidae) Eggs for the Control of the Coffee Leaf Miner, *Leucoptera coffeella* (Lepidoptera: Lyonetiidae), 2020 . **Arthropod Management Tests**, v. 46, n. 1, p. 1–2, 2021. DOI: https://doi.org/10.1093/amt/tsab148.

FITARONI, L. B. et al. Thermal stability of polypropylene-montmorillonite clay nanocomposites: Limitation of the thermogravimetric analysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 14, p. 3910, 2014. DOI:https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.10.016.

GONRING, A. H. R. et al. Comparative bioassay methods to determine diamide susceptibility for two coffee pests. **Crop Protection**, v. 121, n. March, p. 34–38, 2019. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cropro.2019.03.010.

GUPTA, S.; GAJBHIYE, V. T.; GUPTA, R. K. Soil dissipation and leaching behavior of a neonicotinoid insecticide thiamethoxam. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 80, n. 5, p. 431–437, 2008. DOI: https://doi.org/10.1007/s00128-008-9420-y.

HENEBERG, P. et al. Neonicotinoid insecticides hinder the pupation and metamorphosis into adults in a crabronid wasp. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 1–10, 2020. DOI: https://doi.org/10.1038/s41598-020-63958-w.

HERRICK, N. J.; CLOYD, R. A. Effect of systemic insecticides on the citrus mealybug (Hemiptera: Pseudococcidae) feeding on coleus. **Journal of Entomological Science**, v. 52, n. 2, p. 104–118, 2017. DOI: https://doi.org/10.18474/JES16-39.1.

HERRICK, N. J.; CLOYD, R. A.; RAUDENBUSH, A. L. Systemic insecticide applications: effects on citrus mealybug (Hemiptera: Pseudococcidae) populations under greenhouse conditions. **Journal of Economic Entomology**, v. 112, n. 1, p. 266–276, 2018. DOI: https://doi.org/10.1093/jee/toy352.

HERRICK, N. J.; CLOYD, R. A.; RAUDENBUSH, A. L. Systemic insecticide applications: effects on citrus mealybug (Hemiptera: Pseudococcidae) populations under greenhouse Conditions. **Journal of Economic Entomology**, v. 112, n. 1, p. 266–276, 2019. DOI: https://doi.org/10.1093/jee/toy352.

JAIN, S.; DATTA, M. Montmorillonite-alginate microspheres as a delivery vehicle for oral extended release of venlafaxine hydrochloride. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 33, p. 149–156, 2016. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jddst.2016.04.002.
J
KRISHNAN, N.; JURENKA, R. A.; BRADBURY, S. P. Neonicotinoids can cause arrested pupal ecdysis in Lepidoptera. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 1–13, 2021. DOI: https://doi.org/10.1038/s41598-021-95284-0.

KROGH, A.; ZEUTHEN, E. The mechanism of flight preparation in some insects. **Journal of Experimental Biology**, v. 18, n. 1, p. 1–10, 1941. DOI: https://doi.org/10.1242/jeb.18.1.1

LEITE, S. A. et al. The effects of thiamethoxam on coffee seedling morphophysiology and Neotropical leaf miner (*Leucoptera coffeella*) infestations. **Pest Management Science**, v. 78, n. 6, p. 2581–2587, 2022. DOI: https://doi.org/10.1002/ps.6889. DOI: https://doi.org/10.1002/ps.6889

LI, Y. et al. Photodegradation of clothianidin and thiamethoxam in agricultural soils. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 31318–31325, 2018. DOI: ttps://doi.org/10.1007/s11356-018-3121-9.

MANI, M.; SHIVARAJU, C. Mealybugs and their management in agricultural and horticultural crops. **Mealybugs and their Management in Agricultural and Horticultural Crops**, n. February, p. 1–655, 2016. DOI: https://doi.org/10.1007/978-81-322-2677-2_1.

MARTINS, F. B. et al. Classificação climática de köppen e de Thornthwaite para Minas Gerais: cenário atual e projeções futuras. **Revista Brasileira de Climatologia**, v. 1, n. November, 2018. DOI: https://doi.org/10.5380/abclima.v1i0.60896.

MARTINS, L. D. et al. Influência da aplicação de ciproconazol + tiametoxam no crescimento de mudas de Coffea canephora Pierre ex A. Froehner. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 34, n. 1, p. 220–228, 2011. DOI:

MUTLU, B.; FARHAN, M.; KUCUK, I. T-shaped microfluidic junction processing of porous alginate-based films and their characteristics. **Polymers**, v. 11, n. 9, 2019. DOI: https://doi.org/10.3390/polym11091386.

NILE, S. H. et al. **Nanotechnologies in food science: applications, recent trends, and future perspectives**. [s.l.] Springer Singapore, 2020. v. 12. DOI: https://doi.org/10.1007/s40820-020-0383-9.

NOVAIS, R. .; NEVES, J. C. .; BARROS, N. . Ensaio em ambiente controlado. In: **Métodos de pesquisa em fertilidade do solo**. Brasília: Embrapa - SAE, 1991. p. 189–254.

OBARA, S.; YAMAUCHI, T.; TSUBOKAWA, N. Evaluation of the stimulus response of hydroxyapatite/ calcium alginate composite gels. **Polymer Journal**, v. 42, n. 2, p. 161–166, 2010. DOI: https://doi.org/10.1038/pj.2009.310.

OH, S. T. et al. The effect of bentonite concentration on the drug delivery efficacy of a pH-sensitive alginate/bentonite hydrogel. **Fibers and Polymers**, v. 10, n. 1, p. 21–26, 2009. DOI: https://doi.org/10.1007/s12221-009-0021-0.

OUSSALAH, A.; BOUKERROUI, A. Alginate-bentonite beads for efficient adsorption of methylene blue dye. **Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration**, v. 5, n. 2, 2020. DOI: https://doi.org/10.1007/s41207-020-00165-z

PATRA, J. BASED DRUG DELIVERY SYSTEMS: R. DEVELOP K. et al. Nano based drug delivery systems: recent developments and future prospects Jayanta. **Journal of Nanobiotechnology**, v. 16, n. 1, p. 1–33, 2018.

PEÑAFLOR, M. F. G. V. et al. Interactions between white mealybugs and red spider mites sequentially colonizing coffee plants. **Journal of Applied Entomology**, v. 143, n. 9, p. 957–963, 2019. DOI: https://doi.org/10.1111/jen.12683.

PEREIRA, E. J. G. et al. Seasonal mortality factors of the coffee leafminer, *Leucoptera coffeella*. **Bulletin of Entomological Research**, v. 97, n. 4, p. 421–432, 2007. DOI: https://doi.org/10.1017/S0007485307005202.

PEREIRA, R. et al. Preparation and characterization of films based on alginate and aloe vera. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, v. 16, n. 7, p. 449–464, 2011. DOI: https://doi.org/10.1080/1023666X.2011.599923.

ROSA, J. M. et al. Antimicrobial wound dressing films containing essential oils and oleoresins of pepper encapsulated in sodium alginate films. **Ciência Rural**, v. 48, n. 3, p. 1–5, 2018. DOI: https://doi.org/10.1590/0103-8478cr20170740.

ROY, A. et al. Controlled pesticide release from biodegradable polymers. **Central European Journal of Chemistry**, v. 12, n. 4, p. 453–469, 2014. DOI: https://doi.org/10.2478/s11532-013-0405-2.

SABINO, P. H. DE S. et al. Nitrogen fertilizers and occurrence of *Leucoptera coffeell*a (Guérin-Mèneville & Perrottet) in transplanted coffee seelings. **Coffee Science**, v. 13, n. 3, p. 410–414, 2018. DOI: https://doi.org/10.25186/cs.v13i3.1458

SANTOS, H. . et al. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 5ª edição ed. Brasília - DF: [s.n.].

TAGIEV, D. B. et al. Comparative study of the physical and chemical properties of natural bentonite clay of the dash-salakhli deposit and synthetic montmorillonite. **Glass Physics and Chemistry**, v. 48, n. 2, p. 140–150, 2022. DOI: https://doi.org/10.1134/S1087659622020109.

TAY, J.-W. et al. Development of an alginate hydrogel to deliver aqueous bait for pest ant management. **Pest Management Science**, v. 73, n. 10, p. 2028–2038, 2017. DOI: https://doi.org/10.1002/ps.4616.

TEAM, R. C. **R: A language and environment for statistical computing**. Disponível em: <https://www.r-project.org/>. Acesso em: 29 maio. 2021.

TEIXEIRA, P. C. et al. Densidade do solo e da partícula. In: EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (Ed.). . **Manual de métodos de análise de solo -**. 3. ed ed. Brasília - DF: [s.n.]. p. 574.

ZAMPIROLI, R. et al. Application technology for chemically controlling coffee leaf miner in the cerrado of Minas Gerais State. **Revista de Ciências Agrarias - Amazon Journal of Agricultural and Environmental Sciences**, v. 60, n. 3, p. 256–262, 2017. DOI: https://doi.org/10.4322/rca.2583.

ZHANG, H. et al. Preparation and characterization of controlled-release avermectin/castor oil-based polyurethane nanoemulsions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 66, n. 26, p. 6552–6560, 2017. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b01401.

ZHANG, H. et al. Structure regulation of bentonite-alginate nanocomposites for controlled release of imidacloprid. **ACS Omega**, v. 5, p. 10068–10076, 2020a. DOI: https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00610

ZHANG, H. et al. Structure regulation of bentonite-alginate nanocomposites for controlled release of imidacloprid. **ACS Omega**, 2020b. DOI: https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00610.

ZHANG, J. et al. Hectorite: Synthesis, modification, assembly and applications. **Applied Clay Science**, v. 177, n. April, p. 114–138, 2019. DOI: https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.05.001.