



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

DEBORA SERRA FREITAS

**DESENVOLVIMENTO DE BIOINSUMOS PARA O CONTROLE
DE INSETOS EM CULTIVOS DE ARROZ (*O. sativa* L.)**

SÃO LUÍS, MA

2025

DEBORA SERRA FREITAS

**DESENVOLVIMENTO DE BIOINSUMOS PARA O CONTROLE DE
INSETOS EM CULTIVOS DE ARROZ (*O. sativa* L.)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIAS & TECNOLOGIA AMBIENTAL da Universidade Federal do Maranhão como requisito à obtenção do título de MESTRE.

Orientadora: Prof^a Dra. Regina Maria Mendes Oliveira

Coorientador: Ulisses Magalhães Nascimento

Linha de pesquisa: Biotecnologia e Tecnologias aplicadas ao Meio Ambiente

SÃO LUÍS, MA

2025

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Serra Freitas, Debora.

DESENVOLVIMENTO DE BIOINSUMOS PARA O CONTROLE DE
INSETOS EM CULTIVOS DE ARROZ O. sativa L / Debora Serra
Freitas. - 2025.

50 p.

Orientador(a): Regina Maria Mendes de Oliveira.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Ciência e Tecnologia Ambiental/ccet, Universidade Federal
do Maranhão, Paco do Lumiar, 2025.

1. Controle Químico. 2. Seletivo. 3. Inseticida. I.
Mendes de Oliveira, Regina Maria. II. Título.

DEBORA SERRA FREITAS

**DESENVOLVIMENTO DE BIOINSUMOS PARA O CONTROLE DE
INSETOS EM CULTIVOS DE ARROZ (*O. sativa* L.)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIAS & TECNOLOGIA AMBIENTAL da Universidade Federal do Maranhão como requisito à obtenção do título de MESTRE.

Aprovado em ____ / ____ / ____

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Regina Maria Mendes
Universidade Federal do Maranhão - UFMA

Prof. Dr. Diego Lima Medeiros
Universidade Federal do Maranhão - UFMA

Prof. Dr. Cassius Marcellus Costa Carvalho
Universidade Federal do Maranhão - UFMA

SÃO LUÍS MA

2025

AGRADECIMENTOS

Com gratidão, à DEUS por todos os seus benefícios, desde o início o Senhor tem me favorecido com esse sonho obrigada Senhor, como diz na tua palavra: “*Bem sei que tudo podes e nenhum dos teus planos podem ser frustrados*” (Jó 42:2).

À minha orientadora, Prof^a. Dra. Regina Maria Mendes Oliveira, que sempre se dispõe a caminhar junto comigo nessa caminhada não me deixando momento nenhum, mas sempre incentivando e com precisão direcionando para realizamos o nosso objetivo.

Ao meu esposo Adgelson Serra que sempre esteve comigo nessa jornada auxiliando-me nas demandas.

Aos meus pais que foram grandes motivadores para que permanecemos constantes, a toda a minha família.

Aos colegas de classe que sempre nos unirmos com palavras otimistas.

Ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental por nos dar essa oportunidade de aguçar os nossos conhecimentos.

Aos professores e às professoras que nos conduziram aos esclarecimentos e busca mais abrangentes.

À Universidade Federal do Maranhão por todo o amparo necessário.

Portanto, sou muito grata e feliz por cada momento vivenciado nesse processo.

RESUMO

O desenvolvimento de bioinsumos representa uma alternativa estratégica e sustentável para o controle de insetos-praga em cultivos agrícolas. Assim, o objetivo deste trabalho foi desenvolver formulações naturais, incluindo extratos de *Azadirachta indica* (nim), lausona livre (de *Lawsonia inermis*) e complexada a íons magnésio, para o controle de insetos-praga de grãos armazenados. A metodologia foi estruturada em etapas: diagnóstico das principais pragas do arroz; preparo de extratos vegetais in natura e tratados; síntese e caracterização de um composto de coordenação de magnésio com lausona (Mg-bisla); testes de toxicidade preliminar em *Artemia salina*; e bioensaios de atividade inseticida e repelente contra *Tribolium castaneum* e *Sitophilus zeamais*. Os dados analíticos e de caracterização espectroscópica indicam a formação do composto Mg-bisla, apresentando estabilidade térmica superior à lausona livre. Ensaios biológicos revelaram que, embora não tenha sido observada mortalidade significativa por ingestão em *T. castaneum*, o pó de folhas de nim in natura mostrou efeito repelente, enquanto o nim tratado e o Mg-bisla exibiram comportamento atrativo. A lausona livre apresentou repelência relevante contra *T. castaneum*. Em testes de contato, tanto a lausona quanto o Mg-bisla apresentaram baixa eficácia na mortalidade de *S. zeamais* (10%), sendo inferior ao óleo de nim comercial (30%). A toxicidade reduzida do Mg-bisla em *A. salina* sugere potencial de aplicação segura. Em conclusão, os resultados evidenciam o potencial seletivo de bioinsumos na proteção de grãos, reforçando a importância da química de coordenação como ferramenta para modulação de propriedades biológicas.

Palavras-chave: bioinseticidas; bioeconomia; sustentabilidade.

ABSTRACT

The development of bioinputs represents a strategic and sustainable alternative for controlling insect pests in agricultural crops. Thus, the objective of this work was to develop natural formulations, including extracts of *Azadirachta indica* (neem), free lausone (from *Lawsonia inermis*) and complexed with magnesium ions, for the control of insect pests of stored grains. The methodology was structured in stages: diagnosis of the main rice pests; preparation of natural and treated plant extracts; synthesis and characterization of a magnesium-lausone coordination compound (Mg-bisla); preliminary toxicity testing on *Artemia salina*; and bioassays of insecticidal and repellent activity against *Tribolium castaneum* and *Sitophilus zeamais*. Analytical and spectroscopic characterization data indicate the formation of the Mg-bisla compound, which exhibits superior thermal stability to free lausone. Biological assays revealed that, although no significant mortality due to ingestion was observed in *T. castaneum*, fresh neem leaf powder showed a repellent effect, while treated neem and Mg-bisla exhibited attractive behavior. Free lausone showed significant repellency against *T. castaneum*. In contact tests, both lausone and Mg-bisla showed low efficacy in the mortality of *S. zeamais* (10%), being lower than commercial neem oil (30%). The reduced toxicity of Mg-bisla in *A. salina* suggests potential for safe application. In conclusion, the results demonstrate the selective potential of bioinputs in grain protection, reinforcing the importance of coordination chemistry as a tool for modulating biological properties.

Keywords: bioinsecticides; bioeconomy; sustainability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Estruturas das moléculas azadiractina e lausona.....	8
Figura 2.	Etapas metodológicas.....	11
Figura 3.	Imagens de algumas etapas da síntese de Mg-bisla.....	13
Figura 4.	Rota sintética realizada para a formação do [Mg(H ₂ O) ₄ (bisla)(H ₂ O) ₄ Mg](OAc) ₂	13
Figura 5.	Condutímetro marca Meter ÍON, modelo DDS-12DW.....	14
Figura 6.	Analisador térmico (DSC) da marca Shimadzu, modelo DSC-60..	15
Figura 7.	Imagens de etapas de preparação das pastilhas para medição em espectrofotômetro.....	16
Figura 8.	Imagens de etapas de medições no espectrofotômetro (a) com uso das cubetas (b).....	16
Figura 9.	Sistema de criação de insetos <i>Tribolium castaneum</i> no laboratório de Química da UFMA/Campus Balsas.....	17
Figura 10.	Aspecto geral das arenas utilizadas no experimento de toxicidade com <i>Tribolium castaneum</i> por ingestão: (a) soluções de lausona e Mg-bisla e extratos em pó de nim (<i>inatura</i> e tratado) antes da montagem dos experimentos; (b) placas de Petri montadas para o teste de mortalidade.....	18
Figura 11.	(a) Sistema artemilheiro; (b) náuplios após eclosão; (c) Incubação com as amostras.....	17
Figura 12.	Adulto novo (a) e velho (b) de <i>Tibraca limbativentris</i> ; adulto de <i>Glypheapomis dubia</i> sp. nov.....	22
Figura 13.	Ciclo de vida do percevejo-do-colmo.....	22
Figura 14.	Percevejos no colmo da planta de arroz (a); mancha no ponto de sucção da seiva (b); plantas com as folhas centrais mortas (c); panículas brancas, de espiguetas vazias (d).....	23
Figura 15.	<i>Sitophilus oryzae</i> : (a) Ciclo de vida; (b) Fotos.....	25
Figura 16.	<i>Tribolium castaneum</i> : larva (a) e (b), pupa (c) e adulto (d).....	26
Figura 17.	Curvas DSC da lausona (a) e do composto Mg-bisla (b).....	28
Figura 18.	Espectro vibracional na região do infravermelho da lausona (a) e de Mg-bisla, em pastilhas de KBr na proporção 1:100.....	29
Figura 19.	Espectros eletrônicos na região UV-Vis dos compostos lausona e Mg-bisla em DMSO à 25 ± 1°C.....	30
Figura 20.	Índices de preferéncia (IP) para os extratos pós vegetais (folha) de nim <i>inatura</i> e tratado, da lausona natural livre e coordenada (Mg-bisla) sobre adultos de <i>T. castaneum</i>	34

Figura 21. Percentual de sobrevivência para a lausona e o Mg-bisla sobre adultos de <i>Sitophilus zeamais</i> após 72h de contato, comparados ao óleo de nim e o controle.....	35
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estatística descritiva das condutividades molares de eletrólitos, em água.....	27
Tabela 2. Percentual de mortalidade de náuplios de <i>Artemia salina</i> na testemunha e quando expostos aos compostos Lausona e Mg-bisla, em diferentes concentrações.....	31

LISTA DE ABREVIATURAS

Mg-bisla:	composto $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bislau})(\text{H}_2\text{O})_4\text{Mg}](\text{OAc})_2$
OAc:	Acetato
TA:	temperatura ambiente
K_e :	condutividade elétrica
$K_{\text{solução}}$:	condutividade da solução do composto
K_{solvente} :	condutividade do solvente
Λ_m :	condutividade molar
DSC:	Calorimetria Exploratória Diferencial
FTIR:	espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
DMSO:	Dimetilsulfóxido
I.P:	Índice de Preferência
UV-Vis:	ultravioleta-visível
m/v	massa por volume

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	12
2.1 Agronegócio no Brasil e no Maranhão:.....	12
2.2 Cultura do Arroz.....	12
2.3 Pragas agrícolas.....	13
2.4 Bioinseticida.....	14
2.4.1 <i>Azadiractina e Lawsona</i>	15
2.4.2 <i>Compostos de coordenação com produtos naturais</i>	17
3. OBJETIVOS.....	18
3.1 Geral.....	18
3.2 Específicos.....	18
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	19
4.1 Materiais.....	19
4.2 Etapas metodológicas.....	19
4.2.1 <i>Diagnóstico dos principais insetos-praga nos cultivos de arroz e os métodos de controle</i>	20
4.2.2 <i>Preparação dos extratos</i>	20
4.2.3 <i>Síntese do composto de coordenação</i>	21
4.2.4 <i>Caracterização do composto $[Mg(H_2O)_4(bislau)(H_2O)_4Mg](OAc)_2$</i>	22
4.2.5 <i>Avaliação do potencial inseticida</i>	24
4.2.6 <i>Toxicidade</i>	27
4.2.6 <i>Análise de dados</i>	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	29
5.1 Diagnóstico das principais insetos-praga nos cultivos de arroz e os métodos de controle.....	29
5.1.1 <i>Principais pragas do cultivo em campo e métodos de controle</i>	29
5.1.2 <i>Pragas de grãos armazenados e métodos de controle</i>	32
5.2 Caracterização do composto $[Mg(H_2O)_4(bislau)(H_2O)_4Mg](OAc)_2$	35
5.2.1 <i>Condutividade molar</i>	35
5.2.2 <i>Curva DSC</i>	36
5.2.3 <i>Espectros vibracionais na região do infravermelho</i>	37
5.2.4 <i>Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível</i>	38
5.3 Toxicidade.....	39
5.4 Atividade inseticida.....	40
5.4.1 <i>Efeito de toxicidade por ingestão sobre <i>Tribolium castaneum</i></i>	40
5.4.2 <i>Atividade de repelência e atratividade</i>	41
5.4.3 <i>Efeito de toxicidade por contato sobre <i>Sitophilus zeamais</i></i>	43
6. CONCLUSÕES.....	45
7. CONTRIBUIÇÕES ATRELADAS A DISSERTAÇÃO.....	46

7.1 Importância Social.....	46
7.2 Importância Econômica.....	46
7.3 Importância Ambiental.....	46
REFERÊNCIAS.....	47

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de bioinsumos, isto é, compostos biológicos e materiais derivados de recursos renováveis, constitui um vetor estratégico para a competitividade e soberania tecnológica do Brasil, pois viabiliza produtos com maior valor agregado e catalisa a inovação industrial. Segundo Mayrink e Cavalcante (2022), investimentos consistentes em pesquisa, desenvolvimento e inovação geram expressivos ganhos econômicos e contribuem de forma decisiva para o crescimento e o fortalecimento do país.

O agronegócio é um dos setores de grande influência no crescimento econômico do Brasil, representando 48% das exportações e 27% do PIB (Produto Interno Brasileiro) em 2020, o equivalente a R\$ 1,98 trilhão, sendo que 70% desse valor (R\$ 1,38 trilhão) é proveniente do ramo agrícola (CNA, 2021). No entanto, vários fatores podem comprometer o bom desenvolvimento de uma cultura agrícola, dentre os quais o principal é o ataque de insetos-praga no cultivo em campo e durante o processo de armazenamento, sendo que no Brasil os gastos são na ordem de bilhões de dólares por ano para custear controle e perdas de colheitas (Souza, 2019). Segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2018), os cultivos de soja, milho, feijão e arroz são os mais afetados por pragas de importância econômica e de maior risco fitossanitário para as culturas agrícolas no Brasil. No caso de grãos armazenados, o ataque pode levar à redução de peso do grão, do valor nutricional e da germinação das sementes (Loeck, 2002). Além da perda quantitativa, depreciação qualitativa também ocorre a partir da fragmentações observáveis de insetos, deterioração e contaminação fúngica dos grãos (Lorini, 2005).

Uma das principais estratégias para a manutenção da produtividade agrícola em campo e em sistema de armazenamento é o uso de agroquímicos. Porém, o uso inadequado pode impactar a saúde e o meio ambiente (Busato, 2019) e acarretar em bioacumulação a partir da cadeia alimentar (Santos, 2017). Além de levar ao desenvolvimento de espécies mais resistentes, alguns dos efeitos nocivos dos inseticidas sintéticos inclui acúmulo residual nas plantas, solo, ar e água, comprometendo o equilíbrio do agroecossistema, com riscos à saúde humana no que se refere à problemas brônquicos, cancerígenos e neurotóxicos (Al-Zaidi *et al.*, 2011). Por isso, é crescente a busca por alternativas de controle que sejam eficazes

(Nogueira, 2019). As vantagens dos biopesticidas incluem minimização dos efeitos colaterais, do desenvolvimento de espécies resistentes e do risco ambiental, e maximização no custo-efetividade, na biodegradabilidade e na especificidade ao alvo (Patidar e Khan, 2023).

Nesse sentido, busca-se obter um formulado baseado em produtos naturais para o controle de insetos-praga em cultivos de grãos, em especial do arroz, com característica seletiva a insetos alvo. Para isso, primeiramente foi realizado um diagnóstico visando identificar as principais pragas em cultivos de arroz. Também, neste trabalho já foram feitos estudos com pós de extratos de folhas de *Azadirachta indica* (nim) *inatura* e tratada com magnésio, bem como da lausona natural livre e coordenada ao magnésio, frente a adultos de *Tribolium castaneum* e *Sitophilus zeamais*, insetos considerados pragas em grãos armazenados.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Uma das grandes preocupações mundiais é a segurança alimentar, sendo necessário que o setor agrícola se reinvente para suprir todas as demandas impostas, incluindo atendimento às questões relacionadas a proteção ambiental, a sustentabilidade e a segurança (Owasa e Fall, 2024; Frilha, 2021). Quanto às formulações, com predominância em forma de pó, uma das principais lacunas é a falta de inovação para melhorar estabilidade e eficácia (Kumar et al., 2025).

2.1. Agronegócio no Brasil e no Maranhão

O agronegócio corresponde a cerca de 30% de toda riqueza nacional de acordo com o Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada (CEPEA, 2021) da ESALQ/USP. Em 2016 o agronegócio teve participação em 21,26% do PIB brasileiro e foi responsável por 31,93% dos empregos (Montoya, 2016), contribuindo significativamente na economia.

Já no Maranhão, em 2022 o índice de crescimento de 4,6% na safra de grãos do estado colaborou para o resultado positivo no ano, tendo em vista que a colheita de cereais, leguminosas e oleaginosas encerrou o ano com uma estimativa de 5,9 milhões de toneladas, de acordo com a estimativa do levantamento Sistemático da Produção Agrícola do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2022). Segundo o IBGE, em 2022 as produções de grãos que mais se destacaram foram a soja (8,1%), o algodão (9,6%) e o arroz (9,4%). Segundo a Federação das Indústrias do Estado do Maranhão (FIEMA, 2017, p. 21), a cultura do arroz é um dos segmentos do agronegócio promissor na região da Baixada Maranhense.

2.2. Cultura do arroz

O arroz (*Oryza sativa L.*) se destaca como o cereal mais consumido e cultivado no mundo, sendo de grande importância econômica pela produtividade por área

cultivada. O Brasil é considerado um dos principais produtores de arroz, situado em nono lugar mundialmente (EMBRAPA, 2021). Conforme o levantamento da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2023) a safra brasileira 2022/23 indicou produção de arroz em cerca de 10,356 milhões de toneladas, sendo o estado do Rio Grande do Sul o principal produtor no Brasil, seguido de Santa Catarina.

O arroz faz parte da família das poáceas, classificada no grupo de plantas com sistema fotossintético C3 e adaptada ao ambiente aquático, devido à presença de aerênquima no colmo e nas raízes das plantas, que favorece a passagem de oxigênio do ar para a rizosfera. Sua escala de desenvolvimento é dividida por subperíodo em três fases; plântula, vegetativa e reprodutiva com duração de 140 dias (Lopes, 2018).

No Brasil o arroz é plantado em dois principais sistemas de cultivo, terras altas ou sequeiro e várzea ou irrigado. O arroz de terras altas é cultivado em áreas favorecidas pelo regime de chuvas ou, em algumas situações, sob sistema de irrigação por aspersão. No sistema de várzeas, em geral, as condições variadas de drenagem e topografia plana, favorecem o cultivo do arroz. Esse sistema de cultivo caracteriza-se pelo cultivo irrigado por inundação permanente da lavoura, assegurando alta produtividade (Costa, 2014; Santos 2014).

Conforme dados do IBGE (2020) o Maranhão foi o maior produtor de arroz da região Nordeste do Brasil, sendo o grão cultivado em 212, dos 217 municípios maranhenses. O Instituto Maranhense de Estudos Socioeconômicos e Cartográficos (IMESC) e Secretaria de Estado de Programas Estratégicos (SEPE) registrou que em 2020 a produção média de arroz no Maranhão foi de 159 mil toneladas, duas mil a mais do que no ano anterior, sendo as maiores quantidades produzidas nos municípios de São Mateus do Maranhão, Grajaú e Arari.

2.3. Pragas agrícolas

Conforme estudos de Chicuta (2021), cerca de 10% da produção anual de grãos é desperdiçada nas culturas brasileiras, tanto em quantidade quanto em qualidade. Por ser um país tropical o Brasil possui um clima que contribui para propagação de diversas pragas. Acredita-se que cerca de 67.000 espécies afetam culturas de interesse econômico.

Na região do norte do estado do Maranhão, a alta pluviosidade durante os meses de janeiro a maio favorece o cultivo do arroz, mas também favorece o ataque de diversas pragas, um fator limitante ao crescimento e desenvolvimento da cultura na região (EMBRAPA 2021; Costa, 2014).

O ataque de insetos a lavouras causa perdas de bilhões de dólares por ano no Brasil, em que os principais custos estão associados aos gastos com controle de pragas e as consequentes perdas de colheita (Souza, 2019). Mundialmente, cerca de 45% da produção anual de alimentos é perdida devido à infestação de pragas e ao manejo inadequado das mesmas, impulsionando o aumento no uso de pesticidas ao longo dos anos. De acordo com Pignati (2017), o principal meio para combater os insetos pragas dos cultivos são os inseticidas (Santos, 2021). Só nos países em desenvolvimento o uso já atinge 20% dos pesticidas e a tendência é de aumento diário (Patidar e Khan, 2023). Segundo Al-Zaidi *et al.* (2011):

A utilização de pesticidas sintéticos causa efeitos nocivos, como resíduos de pesticidas em plantas, solo, ar e água, o que produz um efeito ameaçador na saúde humana (problemas brônquicos, cancerígenos, neurotóxicos, causa amnésia em seres humanos), causa o reaparecimento de pragas em usos múltiplos, erupção secundária de pragas e resistência a pragas e desequilíbrio do agroecossistema (Al-Zaidi *et al.*, 2011).

O uso persistente de pesticidas sintéticos e as suas propriedades de bioacumulação e toxicidade aos organismos vivos (Sharma, Kumar e Shahzad, 2019) são preocupantes, impulsionando a busca por biopesticidas, isto é, formulações baseados em produtos naturais.

2.4. Bioinseticida

O uso de bioinseticidas, produtos de origem de fontes naturais, é uma alternativa que visa mitigar as desvantagens apresentadas pelos sintéticos. As vantagens dos bioprodutos incluem minimização dos efeitos colaterais e ambientais negativos e do desenvolvimento de insetos persistentes, além de apresentar melhor custo-efetividade, biodegradabilidade e seletividade ao alvo (Patidar e Khan, 2023).

Estudos apontam que bioprodutos derivados de fitoconstituintes são eficazes quando aplicados a produtos alimentícios orgânicos e em sistemas de proteção pós-colheita (Chandler, 2018).

Globalmente, o mercado de biopesticida (constituído por cerca de 1.400 produtos) movimentou cerca de US\$ 7,7 bilhões em 2021 (Ruiu, 2018; Genc *et al.*, 2022; Krestonoshina *et al.*, 2022). É esperado que na Índia a movimentação de US\$ 69,62 milhões no ano de 2022 aumente para US\$ 130,37 milhões até 2029 (Patidar e Khan, 2023). Segundo estes autores, os principais fatores que estão impulsionando o crescimento do mercado são: i) o aumento do uso de herbicidas e ii) a expansão das aplicações de nanoinseticidas.

No entanto, Patidar e Khan (2023) alertam para a necessidade de melhorias nas tecnologias existentes e implementação de novas técnicas de proteção de cultivos contra pragas, visando fornecer produtos seguros, eficientes e econômicos.

Inseticidas botânicos são amplamente utilizados por agricultores de subsistência e de transição em países de baixa renda. Segundo Dougoud *et al.* (2019), dentre os botânicos mais recomendados em diversos países estão: alho (*Allium sativum*), nim (*Azadirachta indica*), pimenta (*Capsicum* spp.), erva-do-Siam (*Chromolaena odorata*), mãe-do-cacau (*Gliricidia sepium*), moringa (*Moringa oleifera*), tabaco (*Nicotiana tabacum*), manjeriço-cravo (*Ocimum gratissimum*) e calêndula (*Tithonia diversifolia*). Tais botânicos contêm ingredientes ativos com propriedades inseticidas e/ou antialimentares e/ou repelentes, porém a eficácia na mortalidade de insetos geralmente é variável e menor do que as dos pesticidas sintéticos, o que pode estar associado à variações no conteúdo e concentração dos princípios ativos presentes no material vegetal e à variações nos métodos de preparação (Dougoud *et al.*, 2019).

2.4.1. Azadiractina e Lausona

Dentre os ingredientes ativos com propriedade inseticida presentes na planta de nim, destaca-se a azadiractina, um tetranortriterpenóide da família Meliaceae, ativo no controle de diversas pragas, sendo resistente ao ataque de muitos insetos. A Azadiractina causa diversos efeitos sobre insetos, agindo como inibidora de alimentação, reguladora de crescimento e esterilizante (Bernardi, 2012; Silva, 2003).

Contudo, armazenagem prolongada sob condições úmidas e quentes pode estragar os grãos devido a disseminação de fungos transmitidos pela semente de nim (matéria-prima usada na extração a frio do óleo) da espécie *Aspergillus* (Pereira e Wohlgemuth, 1982). Por isso, é importante o desenvolvimento de tecnologias que melhore a eficácia do nim em períodos prolongados de estocagem.

Da *Lawsonia inermis* (Lythraceae), popularmente chamada de hena, é extraído das folhas o corante lausona, uma naftoquinona que possui propriedades antibacterianas (Jordão *et al.*, 2015; Mastanaiah *et al.*, 2011) e antifúngicas (Adedeji, Ogunsanwo e Elufioye, 2017). A lausona (2-hidroxi-1,4-naftoquinona) também é bastante utilizada em produtos para cabelo e pele (Heo *et al.*, 2011). Com base em estudos realizados com pós de extratos de folhas de *Lawsonia inermis*, contra o inseto *Tribolium castaneum*, Onoja (2015) recomenda o seu uso para o controle pós-colheita em amendoim armazenado para plantio. A Figura 1 apresenta as estruturas da azadiractina (a) e da lausona (b).

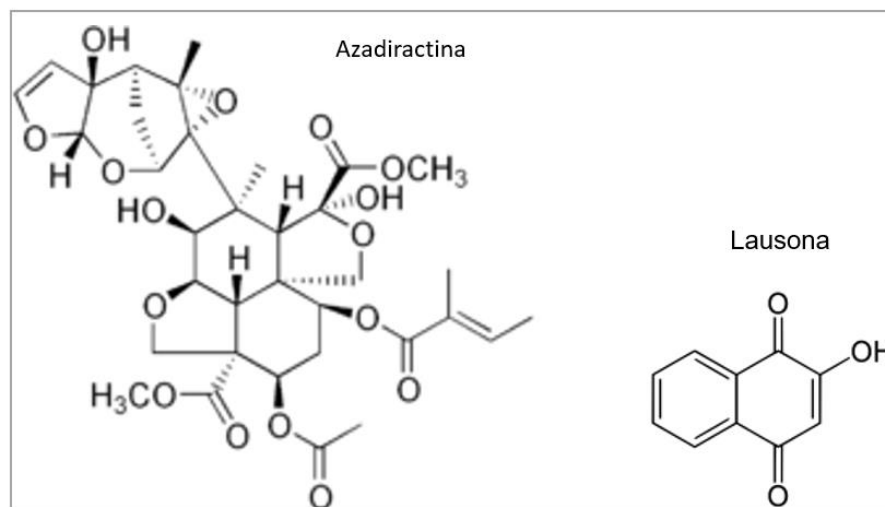


Figura 1. Estruturas das moléculas azadiractina e lausona.

As plantas têm aptidão para produzir várias substâncias bioativas e metabólitos secundários como alcaloides, glicosídeos, terpenoides, taninos, fenóis e flavonoides (Hassam, 2022; Najaf, 2021), os quais têm potencial para integrar métodos de controle de insetos-praga.

2.4.2. Compostos de coordenação com produtos naturais

Vários compostos orgânicos utilizados em sistemas biológicos requerem íons metálicos para a ativação ou a biotransformação a fim de alcançar o seu modo de ação, como as metaloproteínas, por exemplo.

Pesquisas têm mostrado que a quelação de produtos naturais a metais, em geral, melhora a biodisponibilidade e as várias atividades biológicas antes apresentadas pelos produtos naturais livres (Souza e Giovani, 2004). Um exemplo é a complexação de antocianinas ao íon magnésio, Mg(II), produzido no metabolismo das plantas, cujo complexo é fundamentalmente importante para a proteção das plantas contra organismos patogênicos e predadores (Sharvelle, 1961), sendo que na sua forma livre a antocianina é pouco eficiente.

A quelação (isto é, a ligação coordenada) de compostos bioativos com metais pode potencializar a eficácia, aumentando a estabilidade e biodisponibilidade. Quinonas como a lausona, por exemplo, que podem se ligar potencialmente à íons metálicos possuem propriedades redox que são de considerável interesse na Química Bioinorgânica (Pierpont e Lange, 1994). Composto de coordenação à base de quinonas com diferentes estados de oxidação reflete em diferenças em suas propriedades estruturais, físico-químicas, tendo grande importância em sistemas biológicos (Pierpont, 2001).

Nesse contexto, além de levar em consideração as propriedades inerentes ao próprio centro metálico, também é interessante agregar moléculas bioativas, via ligações coordenadas, a fim de melhorar a estabilidade, lipofilicidade e/ou biodisponibilidade e, conseqüentemente, a atividade. Assim, a utilização de um bioinseticida à base de produtos naturais, como extratos botânicos associados ao Mg(II) surge como uma perspectiva de estudo em busca de uma solução promissora para o manejo de pragas no cultivo de arroz, contribuindo para a sustentabilidade da produção e a segurança alimentar, em conformidade com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) de números 2 e 9 da agenda 2030 das Organizações das Nações Unidas.

3. OBJETIVOS

3.1 Geral

Desenvolver bioinsumo para uso na agricultura no cultivo do arroz (*O. sativa* L.)

3.2 Específicos

- a) Investigar as principais pragas de cultivos de arroz, em campo e em armazenamento;
- b) Elaborar formulações baseadas em extrato de *Azadirachta indica* e lausona de *Lawsonia inermis*, livre e complexada a metais;
- c) Caracterizar os bioinseticidas por técnicas analíticas espectroscópicas e térmicas;
- d) Investigar a atividade inseticida dos produtos realizando ensaios *in vivo* com os insetos-praga de armazenamento;
- e) Avaliar a ecotoxicidade dos bioinseticidas frente à espécie aquática *Artemia salina*.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Materiais

O acetato de magnésio, $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, e o solvente álcool etílico foram utilizados no pré-tratamento de pó de folha de *Azadirachta indica*. O ligante natural lausona, de *Lawsonia inermis*, também foi utilizado juntamente com $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ na síntese de um novo composto de coordenação (Mg-bisla). Todos os produtos químicos e reagentes usados são de grau analítico. Dimetilsulfóxido (DMSO) foi usado na preparação de soluções para medições espectroscópicas e água destilada, obtida com o uso do destilador do laboratório de química da UFMA/Campus Balsas, foi usada nas diluições para os ensaios biológicos.

4.2. Etapas Metodológicas

Os procedimentos realizados neste trabalho foram divididos em seis etapas principais, conforme apresentado no fluxograma (Figura 2).



Figura 2. Etapas metodológicas.

Conforme ilustrado na Figura 2, as etapas metodológicas são: ETAPA 1 (diagnóstico de insetos-praga em arroz e métodos e controle), ETAPA 2 (preparação dos extratos de material vegetal), ETAPA 3 (síntese de composto de coordenação), ETAPA 4 (caracterização do composto de coordenação), ETAPA 5 (avaliação da atividade inseticida e repelente), ETAPA 6 (avaliação da toxicidade a organismos não-alvo).

4.2.1. Diagnóstico dos principais insetos-praga nos cultivos de arroz e os métodos de controle

Os dados foram obtidos a partir de pesquisa bibliográfica, cujo acervo utilizado é constituído por livros, artigos científicos e notas técnicas. As principais fontes foram as bases de dados do Periódicos Capes via cafe (Comunidade Acadêmica Federada), repositórios institucionais e sites especializados. Segundo Oliveira (2007), a pesquisa bibliográfica é o tipo de estudo em que a coleta de dados tem como fonte documentos científicos de domínio público.

4.2.2. Preparação dos extratos

As folhas de *Azadirachta indica* (nim) foram coletadas na zona rural do município de Arari-MA (3° 27' 24.73" S, 44° 46' 37.12" W) com o uso de tesoura de poda, colocadas em sacos de polietileno e transportadas para o laboratório de Química da Universidade Federal do Maranhão, Campus Balsas. As folhas sadias foram selecionadas, lavadas com água destilada, secas em estufa a 45 °C por 48 horas e, posteriormente, trituradas em um liquidificador industrial de alta velocidade (25000 rotações/min, rpm) e passadas em peneira com abertura de 254 µm. Em seguida, uma parcela das amostras em pó (nim *in natura*) foram armazenadas em sacos de polietileno a 4 °C até ser usadas, conforme o método de Gasmalla *et.al.* (2014).

A outra parcela da amostra em pó foi tratada com uma solução etanólica de acetato de magnésio (0,25 mol/L) na proporção de 50g de pó para 25 mL de solução. O sistema permaneceu sob agitação constante, à temperatura ambiente, por uma hora. Depois o solvente foi evaporado e o extrato (nim tratado) foi seco em estufa à 45°C.

4.2.3. Síntese do composto de coordenação

Para a síntese do composto $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bisla})](\text{H}_2\text{O})_4\text{Mg}(\text{OAc})_2$, Mg-bisla, em um balão de fundo redondo de duas bocas e capacidade de 50 mL, contendo 25 mL de etanol, adicionou-se 0,107 g (0,5 mmol) de $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Após completa solubilização, adicionou-se 0,087 g (1,0 mmol) de lausona com 5% de excesso. O sistema reacional permaneceu por uma hora à temperatura ambiente e agitação com o auxílio de um agitador magnético da EVEN. O precipitado foi recolhido em um funil de vidro sinterizado, lavado com 10 mL de etanol gelado (5 vezes de 2 mL), seco sob vácuo usando-se a bomba SL60, e armazenado em dessecador. A Figura 3 apresenta imagens de algumas etapas do processo sintético e a Figura 4 mostra a rota sintética realizada.



Figura 3. Imagens de algumas etapas da síntese de Mg-bisla.

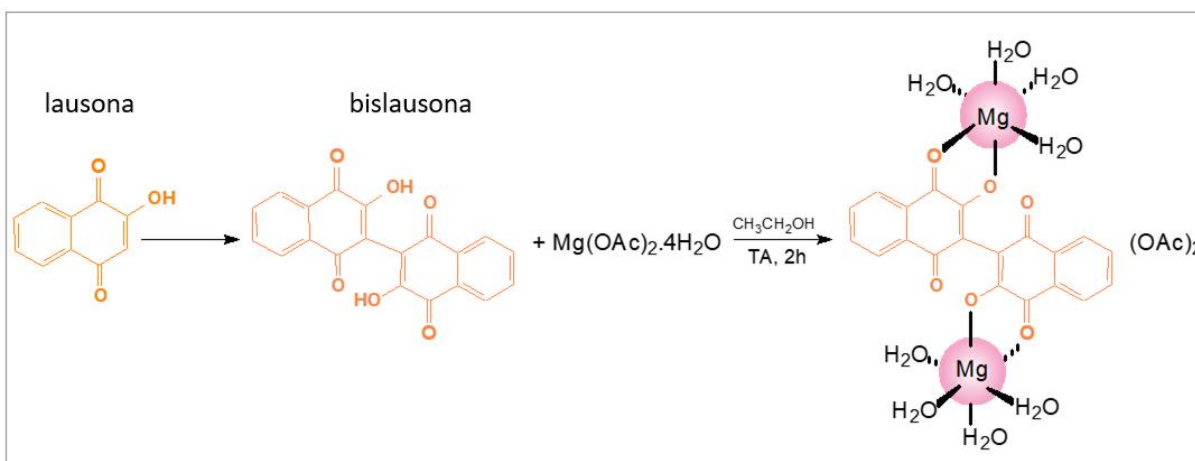


Figura 4. Rota sintética realizada para a formação do $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bisla})](\text{H}_2\text{O})_4\text{Mg}(\text{OAc})_2$.

Para o cálculo do Rendimento Percentual do composto, pesou-se a amostra em uma balança analítica, calculou-se a massa teórica a partir da estequiometria da reação e aplicou-se a Equação (1):

$$\text{Rendimento (\%)} = (\text{massa pr\u00e1tica} / \text{massa te\u00f3rica}) \times 100 \quad (1)$$

4.2.4. Caracteriza\u00e7\u00e3o do composto $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bislau})(\text{H}_2\text{O})_4\text{Mg}](\text{OAc})_2$

4.2.4.1. Condutividade molar

As medidas de condutividade do composto em concentra\u00e7\u00e3o de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em \u00e1gua foram realizadas em triplicata no condut\u00edmetro Meter \u00cdON, modelo DDS-12DW (Figura 5), equipado com uma cela de platina com constante igual a $0,089 \text{ cm}^{-1}$.



Figura 5. Condut\u00edmetro marca Meter \u00cdON, modelo DDS-12DW.

Os valores da condutividade el\u00e9trica (K_e) foram determinados \u00e0 partir da Equa\u00e7\u00e3o (2) (em que $K_{\text{solu\u00e7\u00e3o}}$ e K_{solvente} correspondem \u00e0s condutividades da solu\u00e7\u00e3o do composto teste e da \u00e1gua, respectivamente, ambas em $\mu\text{S cm}^{-1}$); j\u00e1 a condutividade molar (Δ_m) foi determinada usando a Equa\u00e7\u00e3o (3) (onde K_e \u00e9 a condutividade el\u00e9trica em S cm^{-1} e C \u00e9 a concentra\u00e7\u00e3o do composto em mol cm^{-3}).

$$K_e = K_{\text{solu\u00e7\u00e3o}} - K_{\text{solvente}} \quad (2)$$

$$\Delta_m = K_e (\text{S cm}^{-1}) / C (\text{mol cm}^{-3}) \quad (3)$$

4.2.4.2. An\u00e1lise T\u00e9rmica

A partir da t\u00e9cnica Calorimetria Explor\u00e1t\u00f3ria Diferencial (DSC) as medidas termoanal\u00edticas permitem identificar mudan\u00e7as que envolvem varia\u00e7\u00f5es de entropia, podendo ser acompanhadas as altera\u00e7\u00f5es f\u00edsicas e/ou qu\u00edmicas da amostra com base nas transi\u00e7\u00f5es/transforma\u00e7\u00f5es de fase, processo de desidrata\u00e7\u00e3o, dissocia\u00e7\u00e3o, decomposi\u00e7\u00e3o, \u00f3xido-redu\u00e7\u00e3o, etc. (Giolito, 2004). Assim, a an\u00e1lise DSC permite

quantificar a diferença de energia fornecida à amostra em relação a um material de referência, em função da variação de temperatura sob um programa de aquecimento controlado (Haines, 2012). Para a realização das medidas de DSC utilizou-se um analisador térmico da Shimadzu Instruments, modelo DTA-60 (Figura 6), do laboratório de Materiais de UFMA/Campus Bom Jesus, utilizando 2,00 mg da amostra em cadinho de platina, e como referência um cadinho vazio de mesma composição. A análise foi realizada em atmosfera de gás nitrogênio com vazão de 100 mL/min e razão de aquecimento de 10 °C/min e temperatura de 27 a 400 °C.

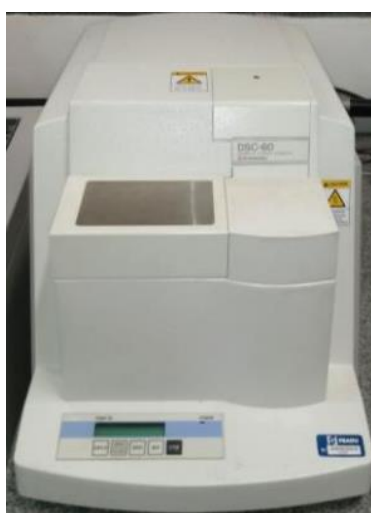


Figura 6. Analisador térmico (DSC) da marca Shimadzu, modelo DSC-60.

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

Os espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras no estado sólido, diluídas em KBr (previamente mantido em estufa a 120 °C) na proporção 1:100, foram obtidos com o uso do espectrofotômetro FT-IR Vertex 70V da Bruker na região compreendida entre 4000 e 200 cm^{-1} , no laboratório de Materiais da UFMA/Campus Bom Jesus. Para obtenção das pastilhas, misturas foram realizadas em um almofariz de ágata a fim de torná-las homogêneas e depois transferidas para um pastilhador e, utilizando uma prensa hidráulica, foram compactadas a uma pressão de 10 Kgf/cm^2 durante 3 minutos, para posterior leitura no espectrofotômetro FT-IR. A Figura 7 mostra alguns registros de imagens durante a preparação das pastilhas para medição espectrofotométrica no infravermelho.

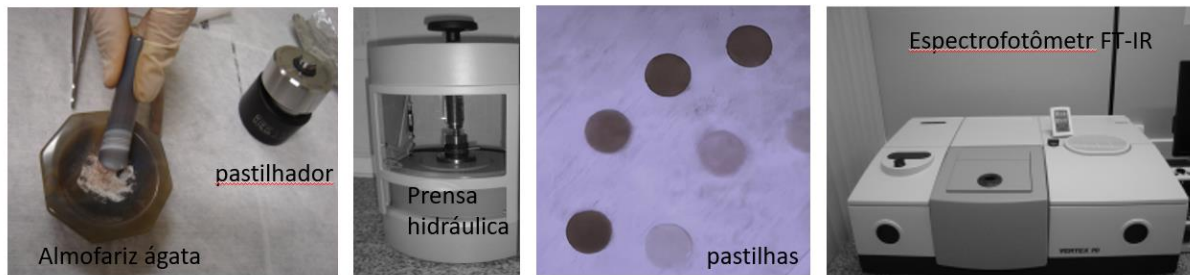


Figura 7. Imagens de etapas de preparação das pastilhas para medição em espectrofotômetro.

4.2.4.4. Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

Os espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível, faixa de 300 a 800, foram obtidos em um espectrofotômetro UV-5100S do Laboratório de Química da UFMA (Figura 8(a)), Campus Balsas. Para as leituras de absorção, as amostras previamente dissolvidas em dimetilsulfóxido, foram colocadas em cubetas de vidro de caminho ótico de 1 cm e 4,0 mL de capacidade (Figura 8(b)).

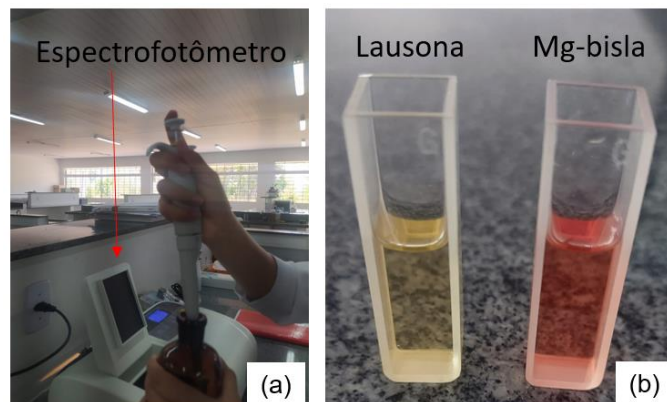


Figura 8. Imagens de etapas de medições no espectrofotômetro (a) com uso das cubetas (b).

4.2.5. Avaliação do potencial inseticida

Primeiramente, insetos da espécie *Tribolium castaneum* foi coletado em sacos de tecido de algodão em um armazém de arroz na zona rural de Loreto-MA e transportados para o laboratório de Química de UFMA/Campus Balsas, em Balsas-MA, onde foram mantidos em espaço de criação (Figura 9). Para os bioensaios, foi feita a coleta dos insetos *Tribolium castaneum* adultos emergidos de grãos de arroz. Já o gorgulho-de-milho (*Sitophilus zeamais*) foi coletado no Laboratório de Produtos Naturais (LQPN) da UFMA/Campus Dom Delgado, São Luís-MA.



Figura 9. Sistema de criação de insetos *Tribolium castaneum* no laboratório de Química do CCBL/UFMA.

4.2.5.1. Bioensaio de toxicidade por ingestão sobre *Sitophilus oryzae*

Primeiramente, em placas Petri de tamanho de 90x15 mm foi colocado 1 grama de arroz triturado em cada. Em seguida, para os ensaios com as amostras aquosas (lausona, Mg-bisla e acetato de magnésio em concentrações de 0,01% m/v), foi adicionado 500 μ L de cada uma delas em placas individualizadas, sendo misturados por agitação manual durante dois minutos seguida de secagem ao ar livre. Assim, o teor resultante destas amostras no arroz foi de 0,01%. No caso das amostras sólidas (pó de folhas de nim *inata* e tratada com acetato de magnésio), a 1 grama de arroz triturado foi adicionado 0,05 gramas do pó (5% m/m) e misturados como descrito acima. Depois, em cada placa foram adicionados 10 adultos de *Tribolium castaneum*, não-sexados, com 10 a 20 dias de idade. Água destilada pura foi usada como controle negativo (testemunha) e cada ensaio foi realizado em triplicata, de modo que as placas de Petri foram tampadas e mantidas em temperatura ambiente ($27\pm 2^\circ\text{C}$) no laboratório (Figura 10).

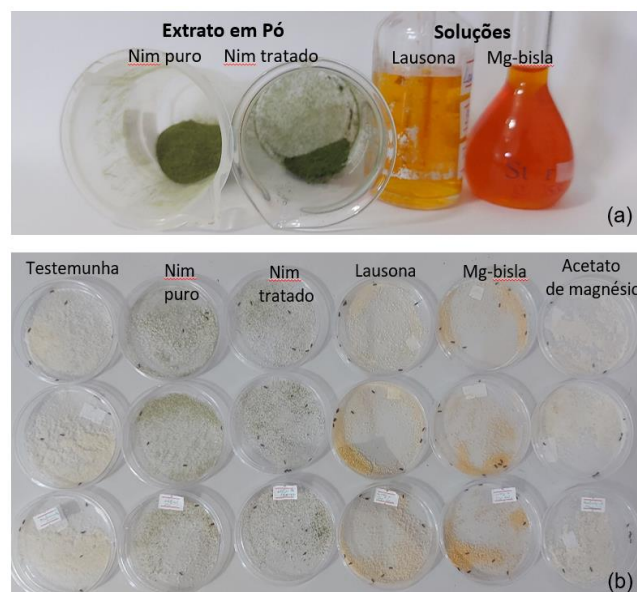


Figura 10. Aspecto geral das arenas utilizadas no experimento de toxicidade com *Tribolium castaneum* por ingestão: (a) soluções de lausona e Mg-bisla e extratos em pó de nim (*inata* e tratado) antes da montagem dos experimentos; (b) placas de Petri montadas para o teste de mortalidade.

A contagem dos insetos mortos (os indivíduos que apresentaram ausência total de movimentos) foi realizada em 24 após o tratamento. A porcentagem de mortalidade foi calculada a partir da Equação (4):

$$\text{Porcentagem de mortalidade} = (\text{n}^\circ \text{ de insetos mortos} / \text{n}^\circ \text{ de insetos introduzidos}) \times 100 \quad (4)$$

4.2.5.2. Bioensaio de repelência e atratividade

A avaliação da repelência e atratividade das amostras em relação aos insetos adultos de *Tribolium castaneum* foi conduzida em delineamento inteiramente casualizado (DIC) com 3 repetições, utilizando uma arena contendo três espaços A, B e C, sendo o espaço A central e interligado aos espaços B e C. Nos recipientes B (testemunhas) adicionou-se apenas o substrato alimentar, 1,0 g de arroz, já no recipiente C foi adicionado 1,0 g de arroz misturados com 0,05g da amostra de extrato (pó vegetal de nim *inatura* ou nim tratado, a 5% de teor em m/m). No caso das amostras líquidas, utilizou-se soluções aquosas em concentração de 0,01% de lausona e Mg-bisla (0,5mL/g de arroz), que foram misturadas por agitação manual durante dois minutos seguida de secagem ao ar livre. Assim, o teor resultante destas amostras no arroz foi de 0,01% (m/m). Depois, no recipiente A foram liberados 10 adultos não sexuais com 10 a 20 dias e, após 24 h foi contabilizado o número de insetos presentes nos recipientes B e C para cada caso. Para fins de comparativos da ação dos diversos tratamentos, utilizou-se o Índice de Preferência (I.P.), a partir do qual uma amostra pode ser classificada como repelente (valores entre -1,00 a -0,10), neutra (entre -0,10 a +0,10) e atraente (+0,10 a +1,00). O cálculo de IP foi realizado com o uso da Equação (5), conforme proposto por Procópio *et al.* (2003):

$$IP = \frac{\%IRC - \%ITB}{\%IRC + \%ITB} \quad (5)$$

em que: I.P. = Índice de preferência; %IRC = % de insetos no recipiente C; %ITB = % de insetos na testemunha recipiente B.

4.2.5.3. Bioensaio de toxicidade por contato sobre *Sitophilus zeamais*

O ensaio de Contato em Superfície contaminada prosseguiu a metodologia proposta por Huang *et al.* (1997), Huang e Ho (1998) com modificações de Tavares e

Vendramim (2005). As amostras utilizadas foram a lausona e o Mg-bisla em concentrações de 5% (massa por volume, m/v) e óleo de nim comercial como inseticida orgânico de referência, também na mesma concentração de 5% (volume por volume, v/v). Foram utilizadas placas de Petri (90 mm de diâmetro × 10 mm de altura) forradas com papel filtro com 90 mm de diâmetro. Com auxílio de uma pipeta automática, foi aplicado sobre os discos de papel filtro 2,0 mL das amostras em cada placa. Para cada amostra foi feita três repetições. Já no grupo controle (testemunha) foram utilizados apenas o solvente das soluções testes. As placas ficaram expostas a temperatura ambiente até a secagem dos solventes que foram utilizados nos tratamentos e aplicados no papel-filtro. Após este período, foi realizada a transferência de 10 insetos de *S. zeamais* adultos não-sexados com 10 a 20 dias para cada placa de Petri utilizada no bioensaio. Posteriormente, as placas foram identificadas e tampadas, para evitar a fuga dos insetos. Após 72 horas da montagem do bioensaio, os indivíduos que apresentaram ausência total de movimentos foram considerados mortos e descartados e os vivos foram contabilizados.

Para a análise da eficácia dos extratos e do pó sobre os insetos utilizou-se a Equação (6) de Abbot (*Prates et al.*, 2019):

$$\text{Eficácia (\%)} = \text{mortalidade no tratamento (\%)} - \text{mortalidade na testemunha (\%)} \quad (6)$$

4.2.6 Toxicidade

A toxicidade das amostras foi analisada com o uso de cistos do crustáceo *Artemia salina*, adquiridos comercialmente na forma de kit, juntamente com os sais, cloro e fermento biológico para o preparo da solução salina e eclosão dos náuplios. Os ensaios foram baseados nos métodos descritos por Meyer *et al.*, (1982) e OECD (2004), com modificações. Primeiramente, preparou-se a solução salina com os reagentes do kit solubilizados em água destilada e depois de 12 horas adicionou uma pequena quantidade cistos para eclodir (Figuras 11(a) e 11(b)). Assim, após 24 horas da adição dos cistos na solução salina, foram transferidos 10 náuplios para cada tubo de ensaio e o volume de 4 mL foi completado com a solução salina e, em seguida foi adicionado 10 µL da amostra solubilizada em DMSO, em diferentes concentrações finais (0, 4, 20, 40 e 80 µg/mL) e o sistema foi homogeneizado (Figura 11(c)). No ensaio testemunha foi utilizada apenas a solução salina e 10 µL de DMSO para

incubação dos náuplios. O tempo de exposição foi de 24 horas, sendo que a contagem dos náuplios imóveis (considerados mortos) foi realizada a cada 6 horas utilizando iluminação e anotando os dados.

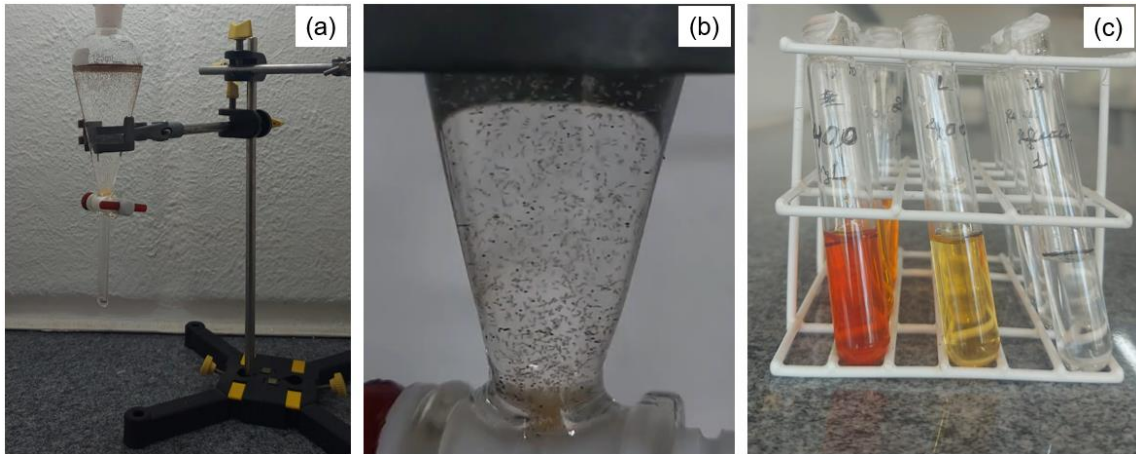


Figura 11. (a) Sistema artemilheiro; (b) náuplios após eclosão; (c) Incubação com as amostras.

4.2.7. Análise de dados

Utilizou-se o programa Oring Pro para análises dos dados, sendo esses expressos como média \pm desvio-padrão e considerou-se $p < 0,05$ como significativo. Os testes foram realizados uma única vez em triplicata.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Diagnóstico dos principais insetos-praga nos cultivos de arroz e os métodos de controle

Para este diagnóstico, foi feita uma pesquisa bibliográfica em que foram analisadas notas técnicas da EMBRAPA e artigos em plataformas de bases de dados científicas, utilizando diferentes combinações das palavras-chave “Arroz”, “Pragas”, “Inseticidas”, “Cultivo”, “Grãos armazenados”, “Repelentes” e “Insetos”.

5.1.1. Principais pragas do cultivo em campo e métodos de controle

Segundo a EMPRAPA (2021), a cultura do arroz abriga diversos insetos, com mais de 800 espécies vivendo em interação direta, das quais apenas 20 são responsáveis pela perda de até 30% da produtividade da safra. As pragas são classificadas de acordo com a parte da planta que atacam. Pragas do solo como larvas e insetos adultos afetam as raízes e a parte basal das plantas. Dentre estas estão a broca do pé de milho (*Elasmopalpus lignosellus*), besouro preto (*Eutheola humilis*), pulgão da raiz do arroz (*Rhopalosiphum rufiabdominale*) e gorgulho-da-água (*Oryzophagus oryzae*).

Insetos aéreas como raspador, mastigadores e sugadores afetam folhas, panículas, sementes e caule (Martins *et al.*, 2009) e são representados por lagarta-do-cartucho (*Spodoptera frugiperda*), lagarta-caso (*Nymphula depunctalis*), percevejo pequeno do arroz (*Oebalus poecilus*) e percevejo-do-colmo (*Tibraca limbativentris*).

Segundo Ferreira *et al.* (1997), o percevejo-do-colmo, Figuras 12(a) e 12(b), é a principal espécie que ataca o colmo do arroz, e são predominantes nas baixadas inundáveis do Maranhão. No Estado, no ano de 2016, foi identificada uma outra espécie, a *Glypheapomis dubia* (Figura 12(c)), que também se alimenta do colmo (Bianchi *et al.*, 2016).

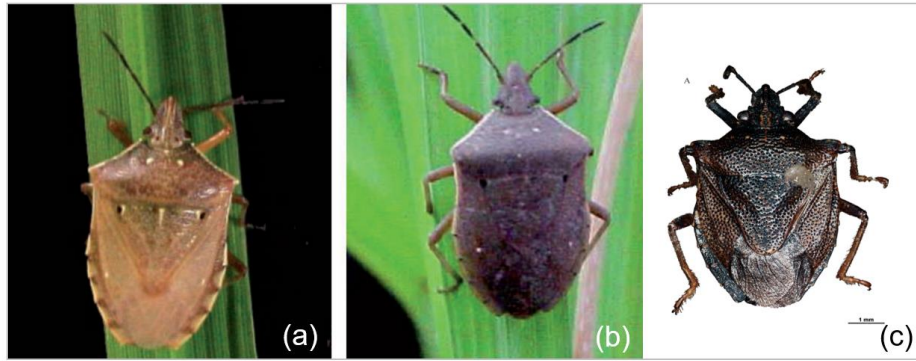


Figura 12. Adulto novo (a) e velho (b) de *Tibraca limbativentris*. Fonte: Hickel, Prando e Eberhardt (2016); adulto de *Glyphepomis dubia* sp. nov. Fonte: Bianchi et al. (2016).

Segundo Hickel, Prando e Eberhardt (2016), o ciclo biológico, no período primaveril, dura em torno de 71 dias, sendo 64 dias de período ninfal (constituído por 5 fases) e 7 dias de incubação dos ovos (Figura 13), em que a quantidade depositada varia de 270 a 930 ovos por fêmea adulta durante a sua vida.

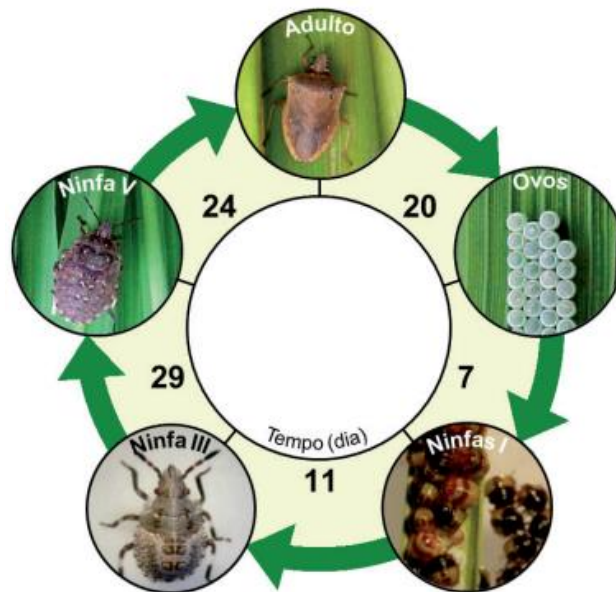


Figura 13. Ciclo de vida do percevejo-do-colmo. Fonte: Hickel, Prando e Eberhardt (2016)

O colmo do arroz é atacado tanto por adultos com por ninfas de *Tibraca limbativentris*, Figura 14(a), em que os danos observáveis incluem: pontos de coloração marrom onde sugaram a seiva (Figura 14(b)), que internamente coincidem com o estrangulamento do colmo e, conseqüentemente, comprometimento do fluxo de seiva; morte de tecido vegetal, principalmente das folhas centrais (Figura 14(c)); desenvolvimento de panículas brancas com espiguetas vazias, Figura 14(d) (Hickel, Prando e Eberhardt, 2016).

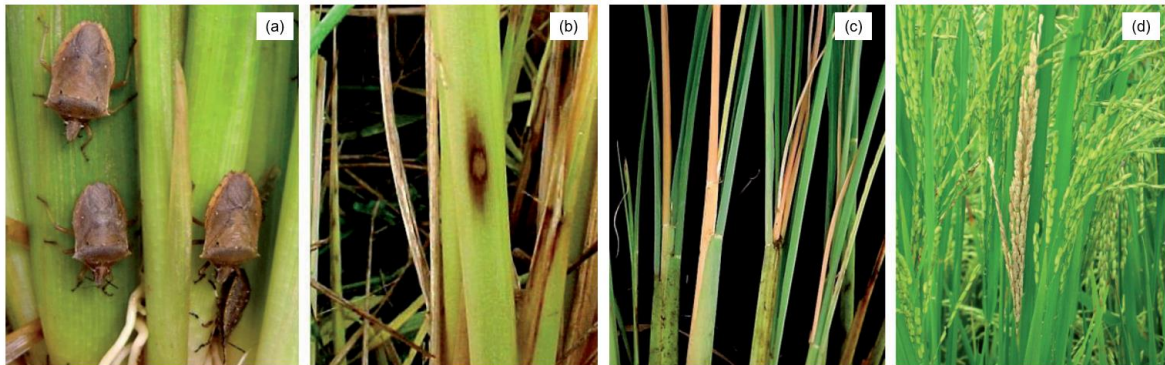


Figura 14. Percevejos no colmo da planta de arroz (a); mancha no ponto de sucção da seiva (b); plantas com as folhas centrais mortas (c); panículas brancas, de espiguetas vazias (d). Hickel, Prando e Eberhardt (2016).

Segundo Hickel, Prando e Eberhardt (2016), no caso do arroz irrigado, em terras altas, o percevejo-do-colmo torna-se praga devido à práticas tradicionais nos cultivos como drenagem no período de perfilhamento do arroz e o uso indiscriminado de inseticidas não seletivos que elimina os parasitoides de ovos, como a mosca peluda *Cylindromyia brasiliiana*, de modo a favorecer a reprodução dos percevejos. No entanto, no cultivo em várzeas, como comumente acontece na Baixada Maranhense, o surgimento é mais recorrente.

Conforme o boletim técnico n° 173 da empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina, dos autores Hickel, Prando e Eberhardt (2016), para um manejo integrado de percevejos-do-colmo e minimizar os danos nas plantações de arroz, algumas alternativas inclui:

- manter a lavoura a uma certa altura de lâmina de água durante o perfilhamento;
- realizar vistorias periodicamente quando as plantas atingirem altura de aproximadamente 30 cm;
- introduzir de 5 a 8 marrecos-de-pequim por hectare, com idade entre 18 a 25 dias, na área infestada, sendo que as aves devem ser mantidas em abrigo próximo à lavoura para se acostumarem a buscar alimento no arrozal;
- realizar controle com moscas que se alimentam dos ovos do percevejo-do-colmo, como as da espécie *Cylindromyia brasiliiana* (Townsend) e vespas das espécies *Telenomus podisi* (Ashmead) e *Trissolcus urichi* (Crawford) (Riffel, Prando e Boff, 2010);
- em caso de realizar controle com uso de inseticidas, geralmente, as aplicações com produtos registrados no Ministério da Agricultura, Pecuária e

Abastecimento podem ocorrer em caso de ser verificada a presença de pelo menos dois ou mais percevejos/m² de lavoura. No entanto, para arroz de sequeiro as proporções são de 0,5 percevejo/m² e 1 percevejo/m² de lavoura nas fases de perfilhamento e emborrachamento pleno, respectivamente. Para melhores resultados de controle, a aplicação do inseticida deve ser por pulverização a uma altura entre 40 a 50cm a partir das plantas, feitas preferencialmente depois das 16h.

Segundo Dallegrave (2017), existem quatro classes de agrotóxicos mais utilizadas como inseticidas para o controle de insetos-praga do arroz, sendo que os mais utilizados são os piretróides. Este grupo químico possui modo de ação neurotóxico, cujo mecanismo é baseado na interferência da geração e propagação dos impulsos elétricos, o que altera o funcionamento dos canais de sódio e levam à paralisia do inseto.

No entanto, a Lei n. 7.802/1989 (Brasil, 1989) e o Decreto n. 4.074/2002 (Brasil, 2002) determinam que é competência do Ministério da Saúde determinar os Limites Máximos de Resíduos de agrotóxicos nos alimentos, e cabe à Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), contribuir de forma colaborativa e fiscalizadora quanto o cumprimento dessa Resolução.

5.1.2. Pragas de grãos armazenados e métodos de controle

O processo de armazenamento é uma etapa importante para preservar a qualidade dos grãos e garantir melhores oportunidades comerciais.

Segundo dados de Lorini *et al.* (2015), publicados pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, diversas pragas atacam grãos armazenados, dentre as quais destacam-se as espécies: *Rhyzopertha dominica*, *Sitophilus oryzae*, *Sitophilus zeamais*, *Tribolium castaneum*, *Lasioderma serricorne*, *Oryzaephilus surinamensis*, *Cryptolestes ferrugineus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Sitotroga cerealella*, *Plodia interpunctella* e *Ephestia kuehniella*. Estas Pragas são classificadas em dois tipos: primárias e secundárias.

As pragas primárias da subclasse interna perfuram e penetram os grãos e as sementes sadias para continuarem seus ciclos, como é o caso da *Rhyzopertha dominica*, *Sitophilus oryzae* e *Sitophilus zeamais* (Lorini *et al.*, 2015). Já as pragas

primárias externas são aquelas em que o desenvolvimento não depende de deposição de ovos na cavidade interna dos grãos, por isso os destroem em seu exterior para se alimentarem.

Segundo Lorini e Schneider (1994), os gorgulhos (*Sitophilus zeamais* e *Sitophilus oryzae*) possuem alta capacidade de multiplicação em diversos hospedeiros, incluindo arroz, milho e trigo. Ambas as espécies são bastante semelhantes e podem estar presentes concomitantemente em um mesmo lote de grãos. No caso das fêmeas de *S. zeamais*, o período de oviposição é de 104 dias, o mesmo da sua longevidade, com 282 ovos/fêmea em média, de modo que o período de incubação é de 3 a 6 dias, com ciclo de 34 dias para emergência do adulto. Na fase adulta possuem comprimentos de 2 a 3,5 milímetros, coloração castanho-escura e cabeça projetada à frente na forma de tromba, com a qual as fêmeas abrem cavidades nos grãos para depositar seus ovos e desenvolver as larvas. Com capacidade de propagação e infestação na massa de grãos armazenados a mais de um metro de profundidade, conforme estes autores, a depreciação da quantidade e qualidade dos grãos se dá tanto pela ação das larvas como dos insetos adultos, levando à redução de peso e má qualidade do produto. A Figura 15 ilustra o ciclo de vida de *Sitophilus oryzae*, em que o embrião se desenvolve sequencialmente em larva e pupa, concluindo a metamorfose após três dias, tornando-se adulto (Parisot *et al.*, 2021).

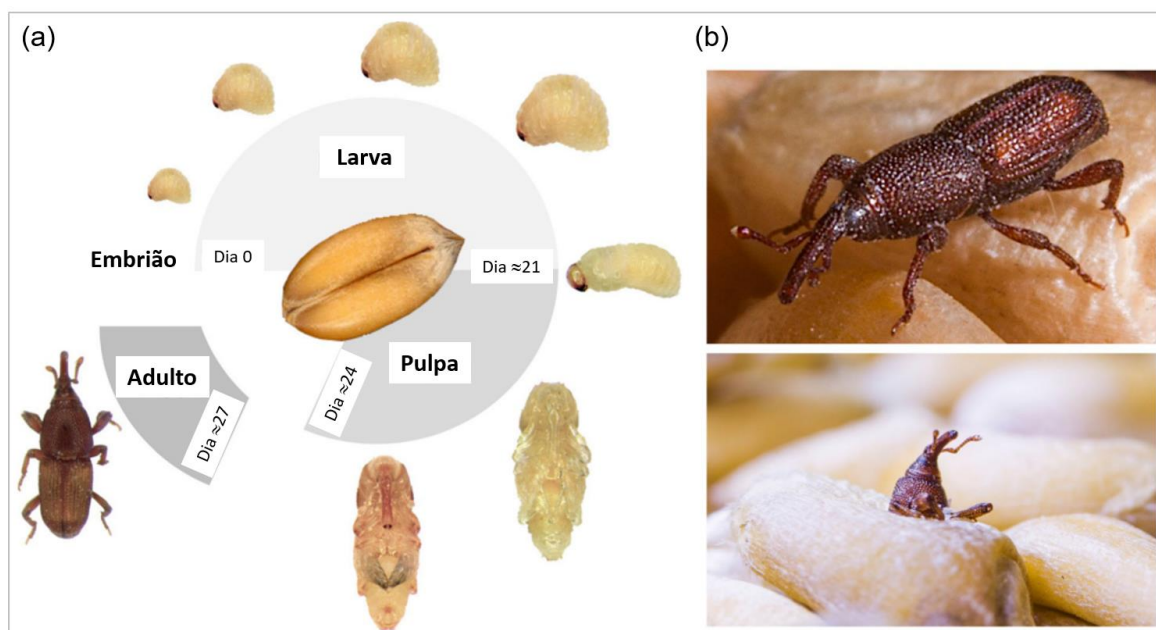


Figura 15. *Sitophilus oryzae*: (a) Ciclo de vida; (b) Fotos. Fonte: Parisot *et al.* (2021).

Em geral, o controle de *Sitophilus zeamais* em sistemas de armazenamento de grãos é feito com o uso de inseticidas sintéticos, como piretróides e organofosforados (PEREIRA *et al.*, 2003), fosfina (CASELLA *et al.*, 1998), e terra de diatomácea (Marsaro Junior *et al.*, 2007). A fosfina, por exemplo, é um gás altamente tóxico capaz de matar os insetos em qualquer fase (ovo, larva, pupa e adulto). Segundo estudos de Duong *et al.* (2016), o uso indiscriminado de inseticidas em unidades armazenadoras aumenta o risco de resistência, como detectado em *Sitophilus oryzae* pelos autores.

Com relação às pragas secundárias de grãos armazenados, estas se alimentam de grãos avariados ou descascados e se multiplicam rapidamente. Um exemplo é a espécie *Tribolium castaneum*, a qual pode ser encontrada em locais de armazenamento de arroz, de milho, de trigo, farinha, especiarias, etc. (Liang *et al.*, 2020), com potencial de causar prejuízos em torno de 30% da produção (Lohar, 2001). A Figura 16 mostra imagens de *Tribolium castaneum* nas fases larval, pupa e adulto.

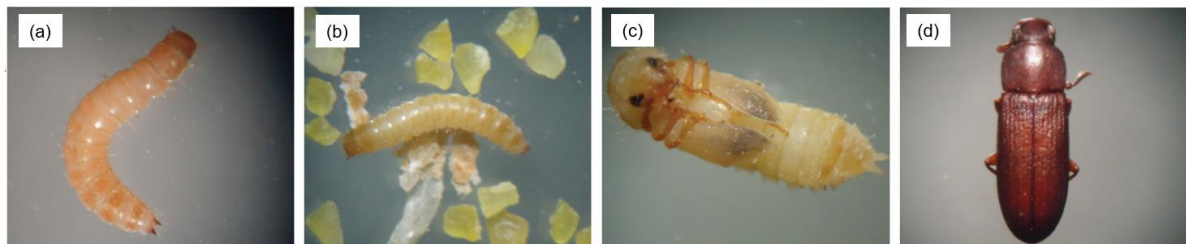


Figura 16. *Tribolium castaneum*: larva (a) e (b), pupa (c) e adulto (d). Fonte: Parisot *et al.* (2021).

Segundo Lorini *et al.* (2015), “o uso de inseticidas sintéticos ainda é um dos métodos de controle de pragas de grãos e sementes armazenadas mais empregados na atualidade”. Para o controle de *T. castaneum*, inseticidas sintéticos organofosforados e carbamatos têm sido bastante utilizados, mas estudos realizados por Zettler e Cuperus (1990) indicam que o uso generalizado leva ao desenvolvimento de insetos resistentes a múltiplas drogas, além de contaminação ambiental e danos à saúde humana.

Dentre as recomendações da Embrapa (2021) para o manejo de pragas em grãos armazenados estão:

- manter o local sempre higienizado e organizado, com exclusividade para um único tipo de grão;

- monitorar constantemente a temperatura e a humidade do local, de modo a mantê-los em condições adequadas;
- eliminar os grãos contaminados ou danificados antes de serem depositados no local;
- monitorar periodicamente a incidência de pragas e doenças, de modo a realizar o manejo sempre que necessário.

5.2. Caracterização do composto $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bislau})(\text{H}_2\text{O})_4\text{Mg}](\text{OAc})_2$, Mg-bisla

O composto $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bislau})(\text{H}_2\text{O})_4\text{Mg}](\text{OAc})_2$, Mg-bisla, com rendimento de 65 %, foi obtido como pó amorfo de coloração avermelhada e foi caracterizado por condutividade molar, ponto de fusão e espectroscopia no infravermelho e no ultravioleta-visível.

5.2.1. Condutividade molar

Com relação às medidas de condutividade molar das soluções do composto, realizado em triplicata na concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em água, o valor médio obtido foi de $229 \mu\text{S/cm}$ a $26,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ e sugere uma condutividade referente a um eletrólito 2:1. Este dado está em coerência com estudos estatísticos realizados por Velho (2006), em que um composto de coordenação eletrolítico nessas proporções iônicas em água apresenta condutividade molar média de $237,37 \pm 38,89 \mu\text{S cm}^{-1}$, conforme a Tabela 1. Tal resultado corrobora com a a formulação proposta para um complexo catiônico $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bislau})(\text{H}_2\text{O})_4\text{Mg}]^{2+}$ neutralizado por dois íons acetato, $(\text{OAc}^-)_2$.

Tabela 1. Estatística descritiva das condutividades molares de eletrólitos, em água.

Tipo de eletrólito	Número de compostos	Média ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Mediana	Desvio-padrão
1:1	34	116,42	110,00	19,70
2:1	65	237,37	238,00	38,89

Fonte: Velho (2006)

5.2.2. Curva DSC

A curva DSC da lausona livre (Figura 17(a)) mostra um evento endotérmico bem definido em torno de 200 °C, indicando fusão e início de decomposição térmica, em concordância com informações previamente documentadas para a 2-hidroxi-1,4-naftoquinona, cujo ponto de fusão é conhecido entre 190–196 °C (Pallipurath *et al.*, 2015; ACS, 2024).

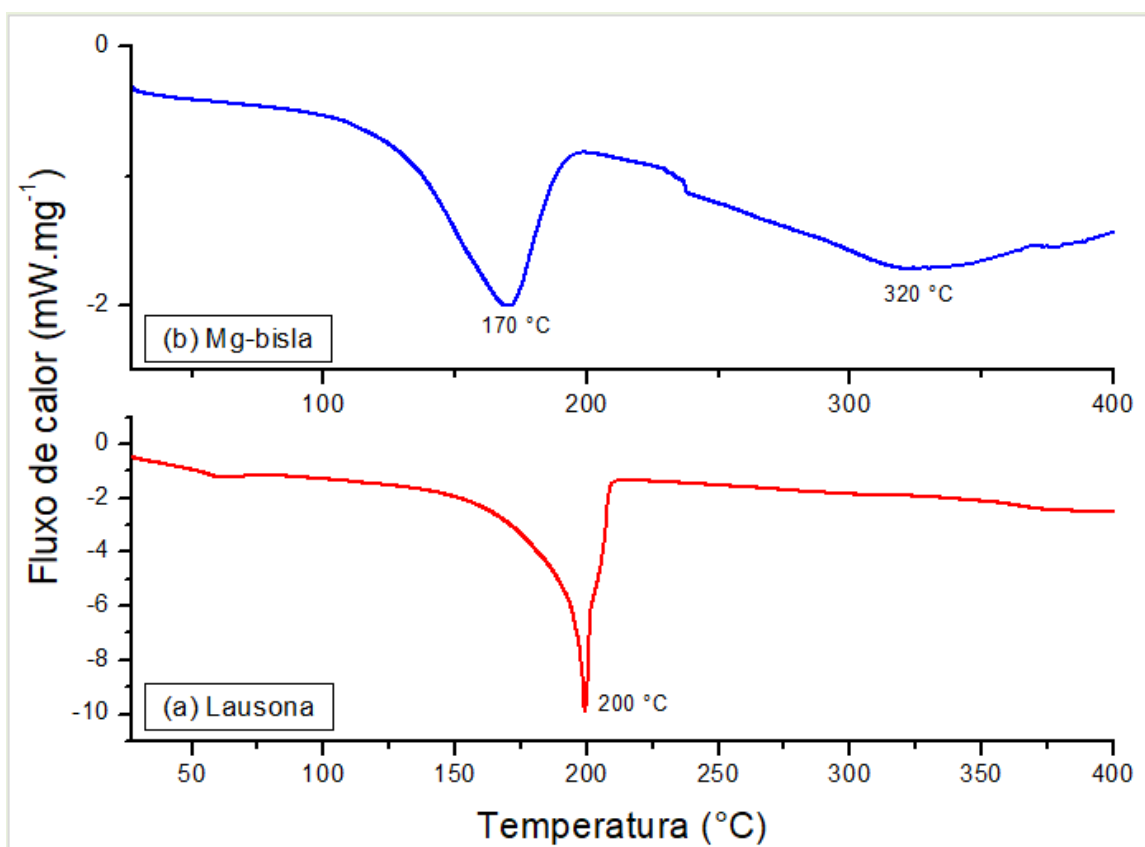


Figura 17. Curvas DSC da lausona (a) e do composto Mg-bisla (b).

Já o composto Mg-bisla (Figura 17(b)) demonstrou um padrão térmico distinto, com um amplo evento endotérmico inicial em 170 °C, relacionado à liberação de moléculas de água ligadas ao íon magnésio. A liberação de moléculas de água ligadas ao íon metálico é comum em complexos de coordenação hidratados, geralmente ocorrendo entre 150–250 °C (Lever, 1984; Nakamoto, 2009). Além disso, foi observada um evento secundário em torno de 237 °C, possivelmente em razão da reorganização estrutural após a desidratação, bem como do início da degradação parcial do ligante ou de grupos residuais, como acetatos provenientes da síntese. A temperaturas mais elevadas, novos eventos térmicos surgiram em cerca de 320 °C e

380 °C, os quais não foram detectados na lausona livre. Esses eventos podem ser associados ao início da decomposição do esqueleto orgânico coordenado, à decomposição/oxidação de ânions acetato e possivelmente à formação de resíduos inorgânicos estáveis, como MgO, um fenômeno documentado para acetatos e complexos de magnésio que se decompõem entre 300–360 °C (Niu *et al.*, 2010; Tzima *et al.*, 2022). Dessa forma, os resultados sugerem que a coordenação com o metal causa alterações significativas na estabilidade térmica da lausona, resultando em um processo de desidratação coordenada antes da decomposição do ligante e deslocando algumas etapas de degradação para temperaturas mais elevadas. Logo, este resultado também é indicativo da formação do produto, uma vez que, conforme a teoria do campo cristalino, ligantes bidentados conferem ligações coordenadas mais fortes ao sistema complexo.

5.2.3. Espectros vibracionais na região do infravermelho

Os espectros do ligante livre lausona e do composto Mg-bisla são apresentados na Figura 18.

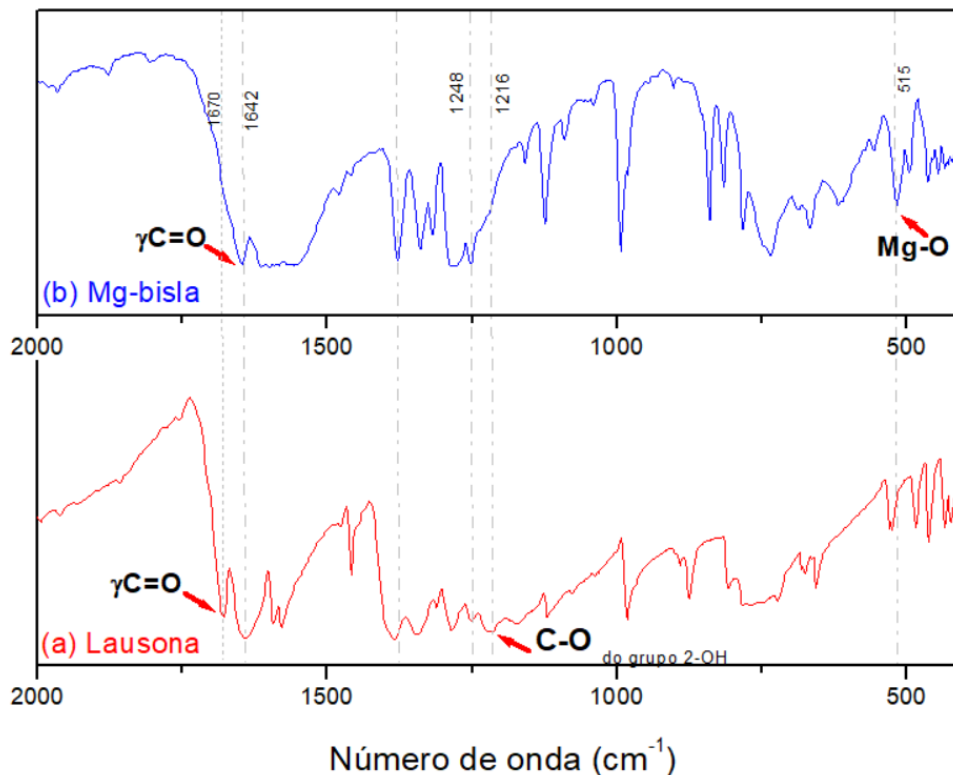


Figura 18. Espectro vibracional na região do infravermelho da lausona (a) e de Mg-bisla, em pastilhas de KBr na proporção 1:100.

A lausona apresenta bandas nas regiões de $1660\text{-}1675\text{ cm}^{-1}$, $1620\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, $1280\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ e $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ referentes aos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}-\text{O})$ fenólico e $\delta(\text{OH})$ (em plano), respectivamente, em conformidade com a literatura (Rostkowska *et al.*, 1998; Pallipurath *et al.*, 2015). No espectro vibracional de Mg-bisla o pico da carbonila, que na lausona livre aparece em 1670 cm^{-1} , foi deslocada para menores frequências, aparecendo em 1642 cm^{-1} . Este deslocamento indica que o grupo $\text{C}=\text{O}$ perde suas características originais ao formar ligação coordenada com o metal (Zeng *et al.*, 2003). Esta observação também é confirmada pela presença de um pico agudo em 515 cm^{-1} , correspondente à frequência de alongamento do quelato Mg-O (Tan *et al.*, 2009). Também, o modo vibracional do estiramento do $\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{aromático}}$ do grupo 2-hidroxila da lausona livre que aparece em 1216 cm^{-1} (Kathawate *et al.*, 2014), foi deslocada para 1240 cm^{-1} em Mg-bisla, cujo aumento no valor da frequência indica que a coordenação ao centro metálico levou a um fortalecimento dessas ligações. Isto confirma a participação do carbono da hidroxila na coordenação.

5.2.4. Espectros eletrônicos no UV-Vis

Os espectros de absorção eletrônica em dimetilsulfóxido (DMSO), a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, do ligante livre lausona e do composto Mg-bisla são apresentados na Figura 19.

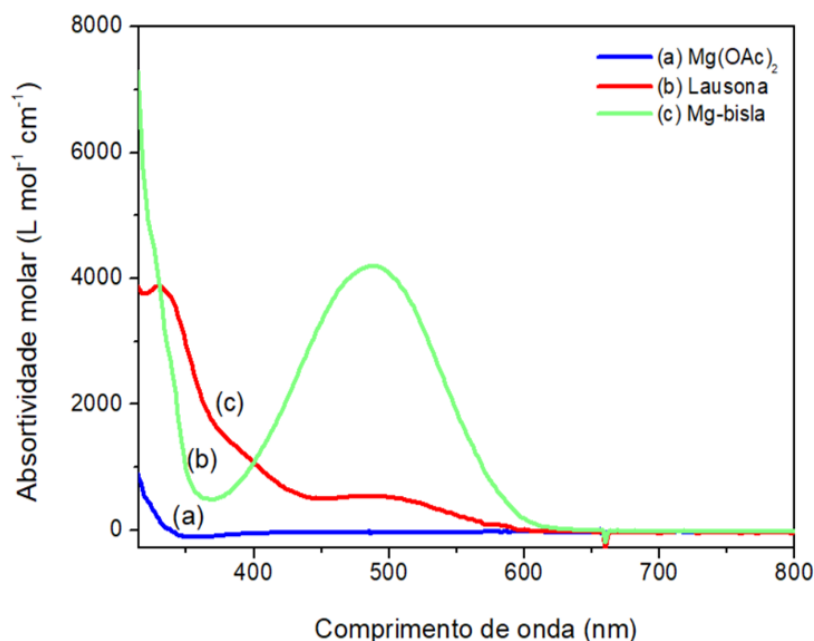


Figura 19. Espectros eletrônicos na região UV-Vis dos compostos lausona e Mg-bisla em DMSO à $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

Nos espectros do ligante lausona é observada uma banda de absorção em 336 nm, atribuída à transição menos permitida $n \rightarrow \pi^*$ (Mahkam *et al.*, 2014). Já no espectro eletrônico de Mg-bisla observa-se uma banda em 487 nm referente às transições do ligante coordenado. Apesar dos baixos valores de absorvidade molar em ambos casos, nota-se no espectro de Mg-bisla que as transições são mais permitidas. O desvio para o vermelho observado no espectro de absorção da lausona pode ser em razão da sua dimerização *in situ* formando a bislausona que, com a adição de $Mg(OAc)_2$ coordenou-se ao centro metálico levando à quebra da ligação de hidrogênio intramolecular em bislausona, permitindo a deslocalização da molécula por isomerização (Kathawate *et al.*, 2014; Ahmed *et al.*, 2000). Tal fenômeno também foi observado por Miroshnikov *et al.* (2018) na reação de lausona com acetato de lítio, corroborando com a formação do complexo $[Mg(H_2O)_4(bisla)(H_2O)_4Mg]^{2+}$.

5.3 Toxicidade

Os percentuais de mortalidade de náuplios de *Artemia salina* na presença dos compostos lausona e Mg-bisla, nas concentrações de 0, 4, 20, 40 e 80 $\mu g/mL$, por um período de 24 h é apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Percentual de mortalidade de náuplios de *Artemia salina* na testemunha e quando expostos aos compostos Lausona e Mg-bisla, em diferentes concentrações.

Amostra	Tempo	Mortalidade				
		Concentrações ($\mu g/mL$)				
		0	4	20	40	80
Lausona	6 horas	0%	0%	0%	0%	0%
	12 horas	0%	0%	0%	0%	0%
	18 horas	0%	0%	0%	10%	30%
	24 horas	0%	0%	10%	40%	50%
Mg-bisla	6 horas	0%	0%	0%	0%	0%
	12 horas	0%	0%	0%	0%	0%
	18 horas	0%	0%	0%	0%	10%
	24 horas	0%	0%	0%	10%	20%

A análise da toxicidade em relação a *Artemia salina* revelou disparidades notáveis entre os produtos examinados. Foi observado que o efeito tóxico da lausona variava conforme a concentração e o período de exposição, alcançando uma taxa de mortalidade de 50% a 80 µg/mL após 24 horas, ao passo que em níveis inferiores (4 e 20 µg/mL), a mortalidade foi praticamente inexistente nas primeiras 12 horas. Esse padrão sugere uma reação demorada e progressiva, em conformidade com a natureza lipofílica da substância e sua interação gradual com sistemas biológicos. A lausona é mencionada na literatura por seu alto potencial biológico, com mecanismos que incluem geração de espécies reativas de oxigênio (ROS) e inibição de topoisomerasas, essenciais para a viabilidade celular (Pereyra *et al.*, 2019; Angulo-Elizari *et al.*, 2024). Essa atividade pode ser um dos fatores que levaram à mortalidade observada em náuplios expostos, especialmente em exposições prolongadas ou concentrações elevadas.

Já o composto de coordenação Mg-bisla exibiu uma toxicidade reduzida, com um máximo de apenas 20% de mortalidade mesmo na concentração mais elevada testada (80 µg/mL). Isso sugere que a formação do complexo entre o magnésio e a lausona diminui consideravelmente sua atividade biológica, provavelmente devido a alterações nas propriedades eletrônicas e estéricas que restringem a interação do ligante com os alvos celulares, respaldando as pesquisas que destacam a complexação de metais como uma estratégia eficaz para modular a toxicidade e a seletividade de compostos bioativos (Tzima *et al.*, 2022). Conseqüentemente, as informações indicam que o Mg-bisla demonstra uma toxicidade reduzida em *A. salina*, talvez devido a ajustes estruturais, o que sugere sua viabilidade para uso em aplicações biotecnológicas com maior segurança.

5.4. Atividade Inseticida

5.4.1. Efeito de toxicidade por ingestão sobre *Tribolium castaneum*

Após 24h de tratamento, os resultados mostraram que na presença dos extratos em pó de nim *inatura* e nim tratado, em teor de 5% (m/m) na dieta alimentar, a taxa de sobrevivência foi de 100% de adultos de *T. castaneum*. Este resultado é coerente com o relatado por Pereira e Wohlgemuth (1982), em que a semente de nim não causou mortalidade a *Tribolium castaneum*, embora tóxica para adultos

de *Sitophilus oryzae*, *Sitophilus zeamais*, *Cryptolestes ferrugineus* e *Rhizopertha dominica*. No entanto, estudos de Singh *et al.* (2022) confirmam que após 15 dias de tratamento o pó de folhas de nim a 1,5 g/100 g de grãos é eficaz contra adultos de *T. castaneum*, levando à mortalidade de 67,22% destes insetos em trigo armazenado. Estudos de Onoja (2015) também apontam que pó de folhas de *Azadirachta indica* (nim) a 8% (20 g/250 g de sementes de amendoim) frente a adultos de *T. castaneum* provoca a mortalidade de 53,33% destes insetos após 28 dias de tratamento.

A lausona e Mg-bisla, em teor de 0,01% (m/m) na dieta alimentar, também tiveram atividade nula por ingestão frente a este inseto, sem causar mortalidade nesse período. No entanto, ao estudar a eficácia de pó de folha de *Lawsonia inermis* (fonte primária de lausona) a 8% (20 g/250 g de sementes) testada contra adultos de *T. castaneum* após 28 dias de aplicação, Onoja (2015) verificou 33,33% de mortalidade, sendo considerado um resultado significativo em comparação ao controle (0% de mortalidade).

Contudo, ressalta-se que, estudos apontam que um mesmo produto pode apresentar eficácia inseticida diferenciada conforme a variação da sua dosagem (Albiero *et al.*, 2020), o que pode estar associado ao modo de ação e aos mecanismos de resistência desenvolvidos pelos insetos. Por isso, ensaios posteriores serão realizados em diferentes dosagens e por períodos mais prolongados para melhor elucidação da atividade inseticida das amostras em estudo.

5.4.2. Atividade de repelência e atratividade

Vários estudos têm sido realizados com uso de pós de origem vegetal para aplicação no controle de pragas de produtos armazenados (Procópio *et al.*, 2003; Albiero *et al.*, 2020; Conceição *et al.*, 2024). Na avaliação da repelência e atratividade em relação ao *T. castaneum*, foram testadas folhas de nim em pó (*inatura* e tratado) em concentração de 5% (0,5g/g de arroz), assim como o produto natural lausona e o seu derivado Mg-bisla, utilizando 0,5 mL das suas soluções aquosas (em concentração inicial de 0,01%) para cada grama de arroz. Na Figura 20 constam os índices de preferéncia (IP) para os extratos em pó de folhas de nim *inatura* e tratado, da lausona natural livre e coordenada (Mg-bisla) sobre *T. castaneum*.

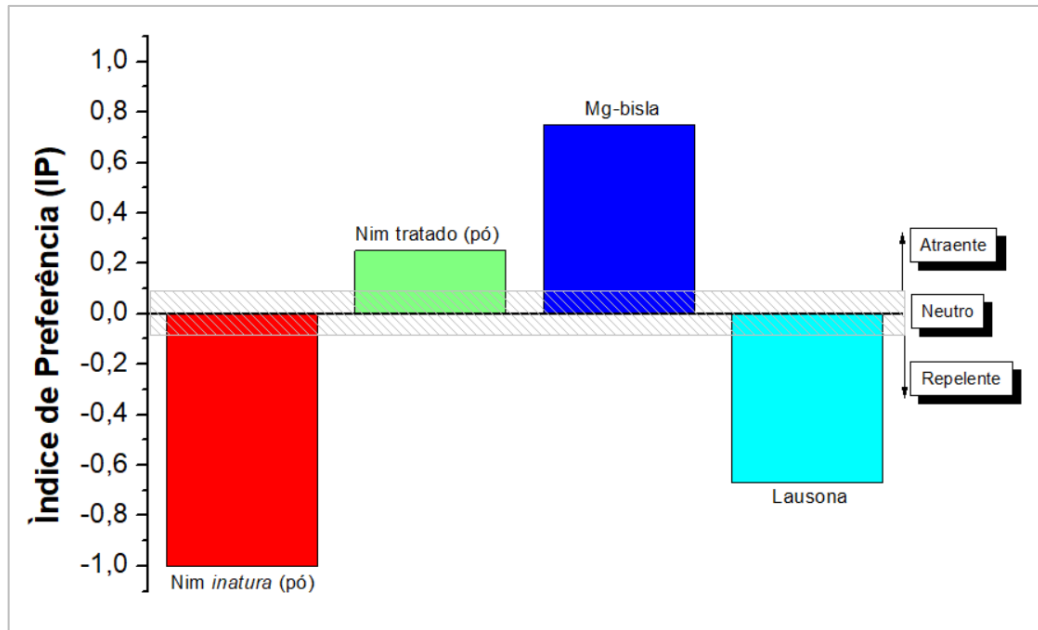


Figura 20. Índices de preferência (IP) para os extratos pós vegetais (folha) de nim *inatura* e tratado, da lausona natural livre e coordenada (Mg-bisla) sobre adultos de *T. castaneum*.

O resultado do extrato das folhas de nim *inatura* a 5% apresentou repelência a 100% dos insetos testados, sendo consistente com os dados obtidos por Albiero *et al.* (2020) ao avaliarem o efeito do pó de sementes *Azadirachta indica* frente a *Sitophilus zeamais*. Já o nim tratado com acetato de magnésio apresentou IP de 0,25, indicando ação atrativa moderada. Com a lausona, o valor de PI (-0,67) revela potencial repelente significativo na concentração estudada (0,01%). Ao contrário, o valor de IP (+0,75) apresentado por Mg-bisla indica seu alto efeito atraente pelos insetos *T. castaneum* em baixas concentrações (0,01%).

Em termos comparativos, a lausona em teor de 0,01% apresentou efeito repelente similar aos extratos das plantas capim-limão (IP = -0,62) e eucalipto-cheiroso (IP = -0,60) frente a adultos de *Zabrotes subfasciatus* (dos Santos *et al.*, 2023).

Em sistemas de desinsetização de pragas de grãos armazenados, a repelência é uma propriedade importante a ser considerada (Coitinho *et al.*, 2006), de modo que quanto maior o potencial repelente menor é a ocorrência de infestação e proliferação dos insetos. No entanto, é possível que um mesmo produto apresente efeito diferenciado (repelente, neutro ou atraente) conforme a dosagem utilizada, como verificado por Albiero *et al.* (2020) ao avaliarem a repelência do extrato bruto e do pó de sementes de *Anethum graveolens* (endro) e *Azadirachta indica* (nim) frente a *Sitophilus zeamais*, apresentando efeitos repelentes em concentrações mais altas e

atrativas concentrações mais baixas. Logo, é importante a realização de bioensaios em uma faixa de concentração mais ampla para os materiais estudados neste trabalho.

5.4.3. Efeito de toxicidade por contato sobre *Sitophilus zeamais*

O contato direto de um inseticida com a cutícula de um inseto pode incapacitá-lo ou matá-lo, dependendo do seu modo de ação e carreadores utilizados. Neste trabalho realizou-se bioensaios de contato com a lausona e o Mg-bisla sobre adultos de *Sitophilus zeamais* após 72h de contato, bem como do óleo de nim comercial e do controle (testemunha), cujos resultados de sobrevivência são apresentados na Figura 21.

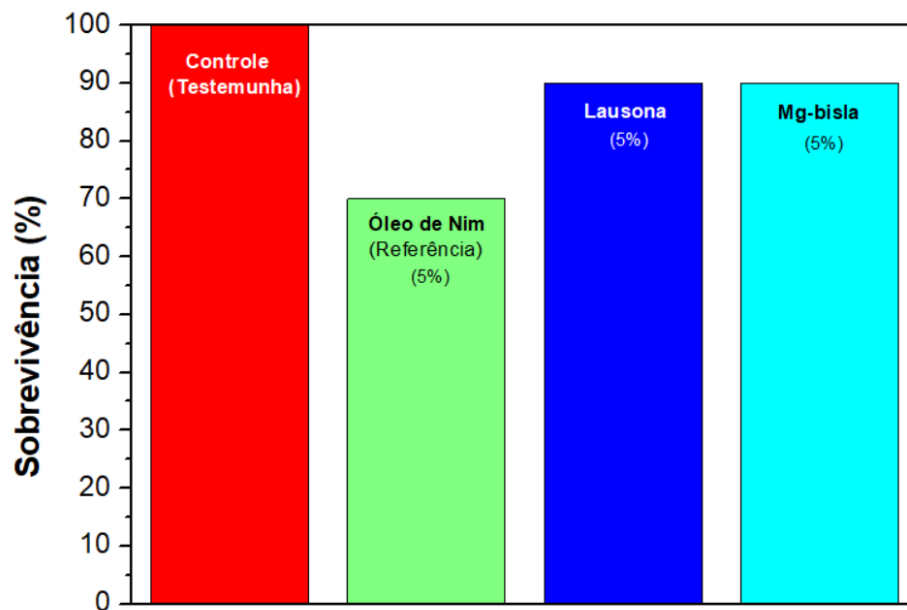


Figura 21. Percentual de sobrevivência para a lausona e o Mg-bisla sobre adultos de *Sitophilus zeamais* após 72h de contato, comparados ao óleo de nim e o controle.

Em geral, a eficácia de um inseticida é entendida como sua capacidade de matar os insetos-praga alvo (Dougoud *et al.*, 2019). Na concentração de 5%, os dados apontam eficácias de 10% para a lausona e o Mg-bisla, após 72h de contato. Já o inseticida orgânico de referência utilizado, o óleo de nim comercial, apresentou valor de 30%.

Na literatura não foram encontrados estudos relacionados à atividade inseticida de lausona frente à espécie *Sitophilus zeamais*. Com relação ao nim, segundo Pereira

e Wohlgemuth (1982), esta protege efetivamente o milho armazenado por um período de três meses contra *Sitophilus zeamais* (gorgulho de milho), mas não contra *Sitophilus oryzae* (gorgulho de arroz).

No caso do óleo de nim, a azadiractina é o principal princípio ativo, cujo modo de ação sobre *Sitophilus zeamais* inclui alteração da atividade neuroendócrina reduzindo os níveis hormonais morfogenéticos, como a ecdisona (Smith e Mitchell, 1988), inibindo o desenvolvimento larval, além de ser fago-inibidora (Lai *et al.*, 2014; Timmins e Reynolds, 1992).

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados deste trabalho, seguem algumas considerações.

- Foi sintetizado e caracterizado um composto de coordenação, cuja fórmula sugerida é $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bislau})(\text{H}_2\text{O})_4\text{Mg}](\text{OAc})_2$, Mg-bisla, com rendimento de 65 %.
- A coordenação com o metal Mg melhora significativamente a estabilidade térmica da lausona.
- O pó de folhas de nim (*inataura* ou tratado) e a lausona (pura e complexada com Mg(II)) não apresentaram atividade inseticida por ingestão frente a *Tribolium castaneum* após 24h de contato nas concentrações testadas. No entanto, é crucial destacar que a eficácia inseticida pode variar conforme a dosagem e o tempo de exposição.
- O pó de folhas de nim *inataura* demonstrou ser um repelente eficaz contra *T. castaneum*, enquanto o pó tratado com acetato de magnésio exibiu um efeito atrativo.
- A lausona apresentou um efeito repelente significativo contra *T. castaneum*, enquanto o composto Mg-bisla exibiu um efeito atrativo. Esse contraste sugere que a complexação com Mg(II) pode influenciar as propriedades biológicas da lausona.
- Tanto a lausona quanto o Mg-bisla demonstraram baixa eficácia inseticida por contato contra *Sitophilus zeamais* (10% de eficácia) em comparação ao óleo de nim comercial (30% de eficácia).
- A toxicidade reduzida apresentada pelo composto Mg-bisla frente à *A. salina* sugere sua viabilidade para uso em aplicações biotecnológicas com maior segurança.

7. CONTRIBUIÇÕES ATRELADAS A DISSERTAÇÃO

7.1 Importância Social

O desenvolvimento de bioinsumos seletivos para o controle de insetos tem impacto social direto ao promover maior segurança alimentar e reduzir riscos à saúde das populações rurais. Ao substituir ou reduzir o uso de agrotóxicos sintéticos com efeitos sistêmicos e persistentes, bioinsumos diminuem a exposição ocupacional de trabalhadores agrícolas e das comunidades próximas, contribuindo para a diminuição de problemas respiratórios, neurológicos e intoxicações agudas. Além disso, a produção e difusão de tecnologias baseadas em recursos locais (extratos vegetais, microrganismos) favorecem a capacitação técnica de pequenos produtores, ampliam a autonomia das comunidades e potencialmente geram novas fontes de renda local, fortalecendo arranjos produtivos locais e práticas de manejo sustentáveis.

7.2 Importância Econômica

Economicamente, bioinsumos seletivos podem agregar valor à cadeia produtiva do arroz por meio da redução de perdas de safra, da diminuição de custos com insumos sintéticos e da abertura de nichos de mercado para produtos com menor resíduo químico. Produtos formulados a partir de matérias-primas renováveis e de baixo custo logístico possibilitam internalizar cadeias de valor e estimular a inovação industrial nacional, gerando emprego qualificado em Pesquisa e Desenvolvimento, produção e formulação.

7.3 Importância Ambiental

A adoção de bioinsumos contribui para a conservação da biodiversidade funcional dos agroecossistemas. A biodegradabilidade e menor persistência de compostos naturais reduz o acúmulo de resíduos em solo e corpos hídricos, mitiga contaminações da cadeia alimentar e minimiza impactos sobre organismos não-alvo, incluindo espécies aquáticas. A utilização de fontes renováveis e a integração com práticas de manejo integrado de pragas favorecem a circularidade de recursos e a redução da pegada ambiental da produção agrícola. Além disso, formulações e estratégias que aumentem a estabilidade e seletividade dos bioinsumos (por exemplo, por química de coordenação ou encapsulação) podem otimizar eficácia sem sacrificar vantagens ecológicas, alinhando proteção de culturas e conservação ambiental.

REFERÊNCIAS

ACS, American Chemical Society. Molecule of the Week – Lawsone. 2024. Disponível em: <https://www.acs.org/molecule-of-the-week/archive/l/lawsone.html>

ADEDEJI, G.A.; OGUNSANWO, O.Y.; ELUFIOYE, T.O. Quantifications of phytochemicals and biocide actions of *Lawsonia inermis* linn. Extracts against wood termites and fungi. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 116, p. 155-162, 2017.

AHMED M.; KHAN Z.H. Electronic absorption spectra of benzoquinone and its hydroxy substituents and effect of solvents on their spectra. *Spectrochim. Acta, Part A.*, v. 56, p. 965-981, 2000.

ALBIERO, B.; FREIBERGER, G.; VANIN, A.B. Atividade inseticida e repelente de extrato e pó de sementes de *Anethum graveolens* e *Azadirachta indica* frente ao *Sitophilus zeamais*. *Scientia Plena*, v.16, n.40, 2020.

AL-ZAIDI, A.A.; ELHAG, E.A.; AL-OTAIBI, S.H.; BAIG, M.B. NEGATIVE Effects of Pesticides on the Environment and the Farmer's Awareness in Saudi Arabia: A Case Study. *J Anim Plant Sci.*, v.21, n.3, p.605-11, 2011.

ANGULO-ELIZARI, E.; HENRIQUEZ-FIGUERO, A.; MORÁN-SERRADILLA, C.; PLANO, D.; SANMARTÍN, C. Unlocking the potential of 1,4-naphthoquinones: A comprehensive review of their anticancer properties. *European Journal of Medicinal Chemistry*, v. 268, 116249, 2024.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Relatório de Atividades da gerência Geral de Toxicologia. 2017. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/ptbr/centraisdeconteudo/publicacoes/agrotoxicos> Acesso em: 03 fev, 2022./publicacoes/relatorio-de-atividades-da-gerencia-geral-de-toxicologia-2017.pdf

BERNARDI, D.; GARCIA, M.S.; BOTTON, M.; CUNHA, U.S. Efeito da azadiractina sobre *Chaetosiphon fragaefolli* (Cockerell, 1901) (Hemiptera: Aphididae) na cultura do morangueiro. *Revista Brasileira de Fruticultura*, v. 34, p. 93-101, 2012.

BIANCHI, F.M.; GONÇALVES, V.R.; SOUZA, J.R.; CAMPOS, L.A. Description of the three new species of *Gliphopomis* Berg. *Zootaxa*, v. 4103, n. 5, p. 443-452, 2016.

BRASIL. Presidência da República. LEI Nº 7.802, de 11/07/1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Disponível em: <https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l7802.htm>. Acesso em 15 de abril de 2023.

BRASIL. Presidência da República. DECRETO Nº 4.074, de 04/01/2002. Regulamenta a Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/d4074.htm>. Acesso em 15 de abril de 2023.

BUSATO, M.A.; AREZI, B. A.; SOUZA, M.A.; TEO, C.R.P. A.; LUTINSKI, J.A.; FERRAZ, L. Uso e Manuseio de Agrotóxicos na Produção de Alimentos na Agricultura Familiar e sua Relação com a Saúde e o Meio Ambiente. *Holos*, v.1, E 5006, 2019.

CASELLA, T.L.C.; FARONI, L.R.D.; BERBERT, P.A.; CECON, P.R. Dióxido de carbono associado à fosfina no controle do gorgulho do milho (*Sitophilus zeamais*). *Revista Brasileira de Engenharia Rural e Ambiental*, v. 2, n. 2, p. 179-185, 1998.

CEPEA - Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada - PIB do Agronegócio Brasileiro. Disponível em: <https://www.cepea.esalq.usp.br/br/pib-do-agronegocio-brasileiro.aspx>. Acesso em 14 Abril 2023.

CHANDLER, D. Application and Management of Biopesticides for Efficacy & Reliability. Warwick Crop Center Amber Project, p.1-6, 2018.

CHICUTA, C.P.L.; BARROS, A.C.A.; LIMA, J.K.A.; TAVARES, C.C.; FRANÇA, K.C.; SANTOS, M.A.; NASCIMENTO, R.R.; GOMES, F.G. Ciências Agrárias: o avanço da ciência no Brasil - Volume 1, Extratos de plantas com potencial inseticida do Bioma Brasileiro: um referencial teórico. 1ª ed. editora. Científica Edital, 2021.

COITINHO, R.L.B. C.; OLIVEIRA, J.V.; GONDIM JUNIOR, M.G.C.; CÂMARA, C.A.G. Atividade inseticida de óleos vegetais sobre *Sitophilus zeamais* Mots. (Coleoptera: Curculionidae) em milho armazenado. *Revista Caatinga*, v. 19, n. 2, p.176-182, 2006.

CONAB. Boletim da Safra de Grãos. 2023. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos/boletim-da-safra-de-graos>. Acesso em: 08 Abril 2023.

CONCEIÇÃO, E.R.S.; DAVID, A.M.S.S.; SILVA, C.D.; ALVARENGA, C.D.; CUSTODIO, D.C.S.; Ribeiro, J.C. *Revista Thema*, v. 32, n. 2, p. 509-520, 2024.

COSTA, E.A. Distribuição Espacial e Preferência Alimentar de *Tibraca limbativentris* Stal (Hemiptera: Pentatomidae) na Cultura do Arroz e em Vegetação Nativa e Espontânea na Região Norte Maranhense. Dissertação (Mestrado) – Curso de Agroecologia, Universidade Estadual do Maranhão, 2014.

DALLEGRAVE, A. Inseticidas piretróides do desenvolvimento analítico ao nível de resíduos em alimentos de origem animal. Tese. Pós Graduação em Química da UFMGS, 2017.

DOS SANTOS, J.D.F.; MAZZONETTO, F.; TOFFANO, L.; DE MELO, V.P. Uso de pós vegetais como alternativa de controle do caruncho do feijão em armazenamento. *Revista VIDA: Exatas e Ciências da Terra*, v.1, n.1, p.15-23, 2023.

DOUGOUD, J.; TOEPFER, S.; BATEMAN, M. *et al.* Efficacy of homemade botanical insecticides based on traditional knowledge. A review. *Agron. Sustain. Dev.*, v.39, n.37, 2019.

DUONG, T.M.; BUI, N.T.T.; COLLINS, P.J. Status of resistance to phosphine in insect pests of stored products in Vietnam. *Indian Journal of Entomology*, v.78, p.45-52, 2016.

EMBRAPA. Manejo de insetos-praga 2021, Disponível em: <https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/cultivos/arroz/producao/sistema-de-cultivo/arroz-irrigado-na-regiao-tropical/manejo-de-pragas/manejo-de-insetos-pragas>. Acesso em: 14 abril, 2023.

EMBRAPA. Importância Econômica e Social. 2021. Disponível em: <https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/cultivos/arroz/pre-producao/socioeconomia/importancia-economica-e-social>. Acesso em: 09 Abril 2023.

FERREIRA, E.; ZIMMERMANN, F.J.P.; SANTOS, A.B.; NEVES, B.P. O percevejo-do-colmo na cultura do arroz. Goiânia: EMBRAPA-CNPAP, 1997, 43p.

FIEMA - Federação das Indústrias do Estado do Maranhão. Maranhão: investimentos e oportunidades regionais. São Luís: FIEMA, 2017, 56p.

FRILHA, O. *et al.* Internet of things for the of smart agriculture. A comprehensive Survey of emerging technologies. EEEE CAA J. Autom. Sinica., v. 8, n.4, p.718-752, 2021.

GASMALLA, M.A.A.; YANG, R.A.; AMADOU, I.; HUA, X. Nutritional composition of *Stevia rebaudiana* bertonii leaf: effect of drying method. *Trop J Pharm Res*, v.13, p.61–65, 2014.

GIOLITO, M.I. Fundamentos da Termogravimetria Análise Térmica Diferencial Calorimetria Exploratória Diferencial. 1 ed., GIZ editorial, 2014.

HAINES, P.J. Thermal methods of analysis: principles, applications and problems. Springer Science & Business Media. 1 ed., 2012

HASSAM, U.A. *et al.* Efficacy of *Citrullus colocynthis* seed extract on *Earias vittella*, Fabricius, (Lepidoptera: Noctuidae): environment sustainable approach. *Brazilian Journal of Biology*, v. 84, 2022.

HEO, J. Y.; CHO, C. H.; JEON, H. S.; CHEONG, B. S.; CHO, H. G. *Spectrochim. Acta, Part A*, v.83, p.425, 2011.

HICKEL, E.R.; PRANDO, H.F.; EBERHARDT, D.S. Percevejos nas lavouras catarinenses de arroz irrigado: ocorrência, monitoramento e manejo integrado. Florianópolis: Epagri, 2016. 54p. (Epagri. Boletim Técnico, 173).

HUANG, Y.; HO, S.H. Toxicity and antifeedant activities of cinnamaldehyde against the grain storage insects, *Tribolium castaneum* (Herbst) and *Sitophilus zeamais* Motsch. *Journal of Stored Products Research*, v.34, p.11-17, 1998.

HUANG, Y.; TAN, J.M.W. L.; KINI, R.M.; HO, S.H. Toxic and Antifeedant Action of Nutmeg Oil Against *Tribolium castaneum* (Herbst) and *Sitophilus zeamais* Motsch. *Journal of Stored Products Research*, v.33, p. 289-298, 1997.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Produção Agropecuária 2021. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/>. Acesso em, 10 Abril 2023.

IMESC - Instituto Maranhense de Estudos Socioeconômicos e Cartográficos Índice de Atividade Agropecuária Econômica Setor Agropecuário, referência ao quarto trimestre de 2022. Disponível em: <https://imesc.ma.gov.br/src/upload/publicacoes/baea649742fe9b145dcb846cb80df33d.pdf>. Acesso em 09 Abril 2023

JORDÃO, A.K.; VARGAS, M.D.; PINTO, A.C.; SILVA, F.C.; FERREIRA, V.F. *RSC Adv.*, v.83, 67909, 2015.

KATHAWATE, L.; SHINDE, Y.; YADAV, R.; KASABE, U.; NIKALJE, M.; SALUNKE-GAWALI, S. *J. Therm. Anal. Calorim.*, p. 2319-2330, 2014.

- KUMAR, R.; KAUR, R.; RANOUT, A. S.; NADDA, G. A Review on Novel Formulations and Delivery Systems of Botanical Insecticides for Enhanced Efficacy. *Neotrop Entomol.*, v.54, n.1, p.81, 2025.
- LAI, D.; JIN, X.; WANG, H.; YUAN, M.; XU, H. Gene expression profile change and growth inhibition in *Drosophila* larvae treated with azadirachtin. *Journal of Biotechnology*, v. 185, p.51-56, 2014.
- LEVER, A.B.P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*. Elsevier, Amsterdam, p. 612-638, 1984.
- LIANG, J. Y.; XU, J., YANG, Y. Y.; SHAO, Y. Z.; ZHOU, F.; WANG, J. L. Toxicity and synergistic effect of *Elsholtzia ciliata* essential oil and its main components against the adult and larval stages of *Tribolium castaneum*. *Foods*, v.9, n.3), p. 345, 2020.
- LOECK, A.E. *Pragas de produtos armazenados*. Pelotas: EGUPEL. 2002. 113 p.
- LOHAR, M.K. *Pest of stored grains and their control*. Textbook of applied entomology. Published by Dr. Kashif Raza under Kashif publication. Hyderabad, p.99-115, 2001.
- LOPES, E. *et al.* Ciclos Biológicos de Insetos-Pragas na Degradação dos Resíduos do Beneficiamento do Arroz. *Anais do Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão*, v.10, 2, 2018.
- LORINI, I.; KRZYZANOWSKI, F.C.; FRANÇA-NETO, J.B.; HENNING, A.A.; HENNING, F.A. *Manejo integrado de pragas de grãos e sementes armazenadas*. Brasília, DF: Embrapa, 2015. 84 p.
- LORINI, I.; SCHNEIDER, S. *Pragas de grãos armazenados: resultados de pesquisa*. Embrapa Trigo-Documents (INFOTECA-E), 1994. 47 p.
- MAHKAM, M.; NABATI, M.; KAFSHBORAN, H.R. Isolation, identification and characterization of lawsone from henna leaves powder with soxhlet technique. *Iran. Chem. Commun.*, v.2, p.34-38, 2014.
- MARTINS, J.F.S. *et al.* Situação do manejo integrado de insetos-praga na cultura do arroz no Brasil. Pelotas, Embrapa Clima Temperado. (Embrapa Clima Temperado. Documentos, 290, 2009, 40p.
- MARSARO JUNIOR, A.L.M.; JUNIOR, M.M.; PAIVA, W.R.S.C.; BARRETO, H.C.S. Eficiência da terra de diatomácea no controle de *Sitophilus zeamais* em milho armazenado. *Revista acadêmica*, v. 5, n. 1, p. 27-32, 2007.
- MASTANAIAH, J.; PRABHAVATHI, N.B.; VARAPRASAD, B. In vitro antibacterial activity of leaf extracts of *Lawsonia inermis*. *Int. J. Pharm. Tech Res.*, v.3, p.1045-1049, 2011.
- MEYER, B.N. *et al.* Brine Shrimp: A conveniente general bioassay for active plant constituents. *Planta Medica*. v.45, n.5, p.31-34, 1982.
- MAYRINK, R. A.; CAVALCANTE, P. L. C. Pesquisa, desenvolvimento e inovação no brasil: trajetória recente e desafios. *REGEN*, v. 3, n. 1, p. 51-7, 2022.
- MIROSHNIKOV, M.; KATO, K.; BABU, G.; DIVYA, K.P.; ARAVA, L.M.R.; AJAYAN, P.M.; JOHN, G. A common tattoo chemical for energy storage: henna plant-derived naphthoquinone dimer as a green and sustainable cathode material for Li-ion batteries. *RSC Adv.*, v.8, p.1576-1582, 2018.

MONTOYA, M.A. *et al.* Consumo de energia, emissões de CO₂ e a geração de renda e emprego no agronegócio brasileiro: uma análise insumo–produto. *Economia Aplicada*, v. 20, n. 4, p. 383-413, 2016.

NAJAF *et al.* Does exports diversification and environmental innovation achieve carbon neutrality target of OECD economies? *Journal of Environmental Management*, v. 291, p. 112648, 2021.

NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, 2009.

NIU, S.-L.; HAN, K.-H.; LU, C.-M.; SUN, R.-Y. Thermogravimetric analysis of the relationship among calcium magnesium acetate, calcium acetate and magnesium acetate. *Applied Energy*, v.87, n.7, p.2237-2242, 2010.

OECD, Test No. 202: *Daphnia* sp. Acute Immobilisation Test, OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 2, Paris: OECD Publishing, 2004.

OLIVEIRA, M. M. *Como fazer Pesquisa Qualitativa*. Petrópolis, RJ: Vozes, 2007.

ONOJA, O.J. Eficácia de extratos vegetais selecionados contra *Tribolium castaneum* Herbst em amendoim armazenado (*Arachis hypogaea* L.). *African Journal of Plant Science*, v.9, n.2, p.90-96, 2015.

OWASA, H.A; FALL, A.F. Food Security in Developing Countries: Factors and Mitigation. *American Journal of Climate Change*, v.13, n.3, 2024.

PALLIPURATH, A.; SKELTON J.M.; DELORI, A.; DUFFY, C.; ERXLEBEN, A.; JONES, W. Crystalline adducts of the Lawsone molecule (2-hydroxy-1,4-naphthaquinone): optical properties and computational modelling. *Cryst. Eng. Comm.*, v.17, p.7684-7692, 2015.

PALLIPURATH, A.; YATHIRAJAN, H. S.; TAN, H. C.; FUN, H.-K. Crystalline adducts of the Lawsone molecule (2-hydroxy-1,4-naphthoquinone). *Cryst. Eng. Comm.*, v.17, p.8511–8520, 2015.

PARISOT, N.; VARGAS-CHÁVEZ, C.; GOUBERT, C.; BAA-PUYOULET, P.; BALMAND, S.; *et al.* The transposable element-rich genome of the cereal pest *Sitophilus oryzae*. *BMC Biology*, v.19, n.1, p.1-29, 2021.

PATIDAR, A.; KHAN, R. Biopesticide: An Approach Towards Pest Management for Maintaining a Healthy Lifestyle. *International Journal of Pharmaceutical and Phytopharmacological Research (eIJPPR)*, v. 13, n. 4, p.20-32, 2023.

PEREIRA, P.R.V.S.; JUNIOR, A.R.P.; FURIATTI, A.R. Eficiência de inseticidas no controle de *Sitophilus oryzae* (L.) (Coleoptera: Curculionidae) e *Rhyzopertha dominica* (fab.) (Coleoptera: Bostrichidae) em cevada armazenada. *Revista Acadêmica: ciências agrárias e ambientais*, v.1, n.3, p. 65-71, 2003.

PEREIRA, J.; WOHLGEMUTH, R. Neem (*Azadirachta indica* A. Juss) of West African origin as a protectant of stored maize, v. 94, p. 208-214, 1982.

PEREYRA, C.E.; DANTAS, R.F.; FERREIRA, S.B.; GOMES, L.P.; SILVA-JR, F.P. The diverse mechanisms and anticancer potential of naphthoquinones. *Cancer Cell Int.*, v.19, n. 207, 2019.

PIERPONT, C.G.; LANGE, C.W. The Chemistry of Transition Metal Complexes ... Catechol and Semiquinone Ligands. *Prog. Inorg. Chem.*, v.41, 331, 1994.

PIERPONT, C.G. Unique properties of transition metal Quinone complexes of the MQ3 series. *Coord. Chem. Rev.*, v.451, p.219-221, 2001.

PIGNATI, W.A. *et al.* Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a Vigilância em Saúde. *Ciência & Saúde Coletiva*, v.22, n.10, 2017.

PRATES, L.H.F.; FARONI, L.R.A.; HELENO, F.F.; QUEIROZ, M.E.L.R.; SOUSA, A.H.; SILVA, M.V.A. Eugenol diffusion coefficient and its potential to control *Sitophilus zeamais* in rice. *Sci Rep.*, v. 9, p. 11161, 2019.

PROCÓPIO, S.D.O.; VENDRAMIM, J.D.; RIBEIRO JÚNIOR, J.I.; SANTOS, J.B.D. Bioatividade de diversos pós de origem vegetal em relação a *Sitophilus zeamais* Mots. (Coleoptera: Curculionidae). *Ciência e Agrotecnologia*, v.27,n.6, p.1231-1236, 2003.

RIFFEL, C.T.; PRANDO, H.F.; BOFF, M.I.C. Primeiro relato de ocorrência de *Telenomus podisi* (Ashmead) e *Trissolcus urichi* (Crawford) (Hymenoptera: Scelionidae) como parasitóides de ovos do percevejo-do-colmo-do-arroz, *Tibraca limbativentris* (Stål) (Hemiptera: Pentatomidae), em Santa Catarina. *Neotropical Entomology*, v.38, n.3, p.447-448, 2010.

ROSTKOWSKA, H.; NOWAK, M.J.; LAPINSKI, L., ADMOWICZ, L. Molecular structure and infrared spectra of 2-hydroxy-1,4- naphthoquinone; Experimental matrix isolation and theoretical Hartree–Fock and post Hartree–Fock study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v.54, n.8, p.1091-1103, 1998.

SANTOS, C.A.A.S; SOUZA, J.B.; BARROS, M.S.; CARVALHO, J.O.; COSTA, I.A.; NASCIMENTO, B.L.M. Conhecimento ambiental de trabalhadores rurais sobre o uso de Agrotóxicos em assentamento do município Açailândia (Maranhão). *Educação Ambiental (Brasil)*, v.2, n,2, 2021.

SANTOS, A.O. Utilização de Equipamentos de Proteção Individual e Agrotóxicos por Agricultores de Município do Recôncavo Baiano. *Revista da Universidade Vale do Rio Verde, Três Corações*. v. 15, n. 1, p.738-754, 2017.

SANTOS, A.B; SANTIAGO C.M. Informações Técnicas para a Cultura do Arroz Irrigado nas Regiões Norte e Nordeste do Brasil. Goiás. 2014. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/handle/doc/996801>

SHARMA, A.; KUMAR, V.; SHAHZAD, B. Worldwide pesticide usage and its impacts on the ecosystem. *SN Appl Sci.*, v.1, 1446, 2019

SILVA, E.L.D.; BLEICHER, E.; ARAÚJO, A.C. Efficiency of Azadirachtin against whitefly in melon crop in greenhouse and field conditions. *Horticultura Brasileira*, v. 21, p. 198-201, 2003.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, J.D. Spectrometric identification of organic compounds. John Wiley & Sons, New York, 2007.

SINGH, K.I.; SEKAR, G.C.; SINGH, T.R.; HALDHAR, S.M.; SINGH, T.R.; DEVI, K.L.; DEVI, O.S.; DEVI, C.S. Eco-friendly organic management of rust red flour beetle, *Tribolium castaneum* (Herbst) under stored conditions. *JOURNAL OF AGRICULTURE AND ECOLOGY*, v. 14, p. 113, 124, 2022.

SMITH, S.L.; MITCHELL, M.J. Effects of azadirachtin on insect cytochrome P-450 dependent ecdysone 20-monooxygenase activity. *Biochem Biophys Res Commun.*, v. 154, n.2, p.559-63, 1988.

SOUZA, C.O. Repelência causada pela ozonização de milho á *Sitophilus zeamais* (Coleoptera: Curculionidae). 2019. Monografia de graduação (Agronomia). Universidade de Brasília/Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, 2019.

SOUZA, R.F.V.; GIOVANI, W.F. Antioxidant properties of complexes of flavonoids with metal ions. *Redox Rep.*, v.9, 97, 2004.

TAN, M.X.; ZHU, J.C.; PAN, Y.M.; CHEN, Z.F.; LIANG, H.; LIU, H.G.; WANG, H.S. Synthesis, Cytotoxic Activity, and DNA Binding Properties of Copper (II) Complexes with Hesperetin, Naringenin, and Apigenin. *Bioinorg. Chem. Appl.*, v.347872, 1, 2009.

TAVARES, M.A.C.G.; VENDRAMIM, J.D. Bioatividade de Erva de Santa maria *Chenopodium ambrosioides* L., sobre *Sitophilus zeamais* Mots. (Coleoptera: Curculionidae). *Neotropical Entomology*, v.34, p.319-323, 2005.

TIMMINS, W.A.; REYNOLDS, S.E. Azadirachtin inhibits secretion of trypsin in midgut of *Manduca sexta* caterpillars: reduced growth due to impaired protein digestion. *Entomologia Experimentalis et Applicata*, v.63, p.47-54, 1992.

TZIMA, C.S.; BANTI, C.N.; HADJIKAKOU, S.K. Assessment of the biological effect of metal ions and their complexes using *Allium cepa* and *Artemia salina* assays: a possible environmental implementation of biological inorganic chemistry. *J Biol Inorg Chem.*, v.27, n.7, p.611-629, 2022.

VELHO, R.G. Medidas de condutividade na caracterização de complexos inorgânicos: um levantamento bibliográfico, São Carlos, Programa de Pós-graduação em Química-UFSCar, 2006. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica), 60p.

ZENG, Y. B.; YANG, N.; LIU, W. S.; TANG, N. Synthesis, characterization and DNA-binding properties of La(III) complex of chrysin. *J. Inorg. Biochem.*, v.97, 258, 2003.

ZETTLER, J.L.; CUPERUS, G.W. Pesticide resistance in *Tribolium castaneum* (Coleoptera: Tenebrionidae) and *Rhyzopertha dominica* (Coleoptera: Bostrichidae) in wheat. *J. Econ. Entomol.*, v.83, p.1677-1681, 1990.