



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Instituto de Ciência e Tecnologia
Câmpus de Sorocaba

RAPHAELLA BEATRIZ BARISON SECCO

**DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS DE HIDROGEL IMPRESSOS EM 3D
PARA CONTROLE SUSTENTÁVEL DE PRAGAS: ÓLEOS ESSENCIAIS
ENCAPSULADOS COMO BIOPESTICIDAS CONTRA *BEMISIA TABACI***

Sorocaba

2025

RAPHAELLA BEATRIZ BARISON SECCO

**DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS DE HIDROGEL IMPRESSOS EM 3D
PARA CONTROLE SUSTENTÁVEL DE PRAGAS: ÓLEOS ESSENCIAIS
ENCAPSULADOS COMO BIOPESTICIDAS CONTRA *BEMISIA TABACI***

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Universidade Estadual Paulista (UNESP),
Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba,
como parte dos requisitos para obtenção do
grau de Bacharela em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Fernandes
Fraceto

Sorocaba

2025

S444d

Secco, Raphaella Beatriz Barison

Desenvolvimento de dispositivos de hidrogel impressos em 3D para controle sustentável de pragas: óleos essenciais encapsulados como biopesticidas contra Bemisia Tabaci / Raphaella Beatriz Barison Secco. -- Sorocaba, 2025

47 p.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia Ambiental) -
Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba
Orientador: Leonardo Fernandes Fraceto

1. Nanotecnologia. 2. Agricultura sustentável. 3. Impressão tridimensional. I. Título.

RAPHAELLA BEATRIZ BARISON SECCO

**DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS DE HIDROGEL IMPRESSOS EM 3D
PARA CONTROLE SUSTENTÁVEL DE PRAGAS: ÓLEOS ESSENCIAIS
ENCAPSULADOS COMO BIOPESTICIDAS CONTRA *BEMISIA TABACI***

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Ciência e Tecnologia de Sorocaba, Universidade Estadual Paulista (UNESP), como parte dos requisitos para obtenção do grau de Bacharel(a) em Engenharia Ambiental.

Data de aprovação: 04/11/2025

Trabalho aprovado por meio de parecer, homologado pelo Conselho de Curso em reunião de 04 de novembro de 2025.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado em parte pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, bolsas, CEPID-CBioClima. #2023/16515-1, #2021/10639-5 e #2017/21004-5), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq - INCT NanoAgro #405924/2022-4) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES – INCT NanoAgro #88887.953443/2024-00).

Além disso, este trabalho contou com o apoio da empresa B.Nano Technological Solutions LTDA, do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Nanotecnologia para Agricultura Sustentável (INCTNanoAgro), Centro de Ciências Naturais e Humanas (CCNH) da Universidade Federal do ABC (UFABC) e do The Connecticut Agricultural Experiment Station (CAES), aos quais expresse minha gratidão pelo suporte oferecido no desenvolvimento dos experimentos e testes realizados, que possibilitaram a obtenção dos resultados alcançados.

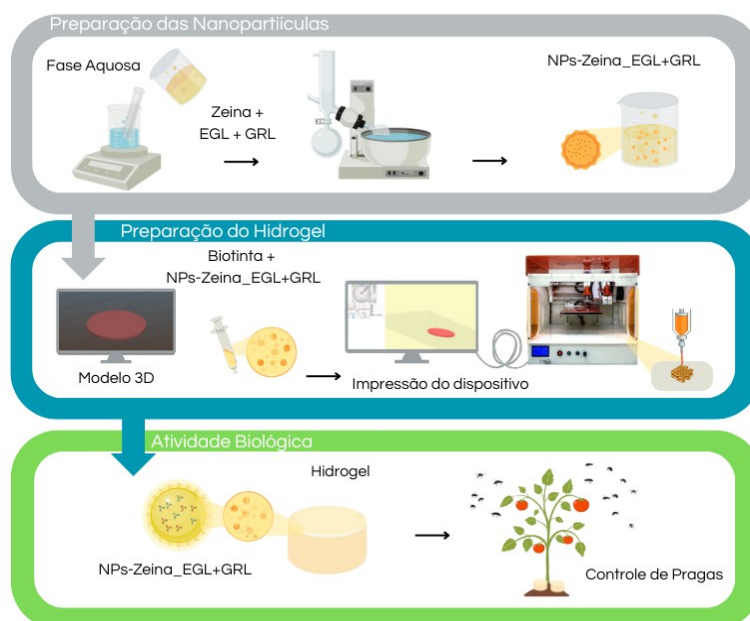
De forma especial, agradeço à doutoranda e amiga Gabriela pelo apoio constante durante esta jornada, ao meu orientador Leonardo pela orientação dedicada e por todo incentivo acadêmico, e à minha família, verdadeiro alicerce da minha formação, que me ofereceu o suporte necessário para que eu pudesse me dedicar plenamente à construção do meu caminho.

RESUMO

O uso excessivo de pesticidas sintéticos tem levantado preocupações significativas devido aos seus efeitos adversos ao meio ambiente e à saúde, promovendo o interesse em alternativas sustentáveis para o manejo de pragas. Óleos essenciais têm se destacado como candidatos atraentes para biopesticidas, por oferecerem soluções ecológicas para o controle de insetos. Neste estudo, desenvolvemos protótipos de hidrogel impressos em 3D que combinam Alginato de Sódio, Pectina e Pluronic F127 com sistemas de liberação lenta de Geraniol e Eugenol encapsulados em nanopartículas de Zeína. As nanopartículas exibiram alta eficiência de encapsulamento ($> 99\%$), com diâmetro médio de 318 ± 28 nm, índice de polidispersão de $0,41 \pm 0,05$ e potencial zeta de 29 ± 2 mV, mantendo a estabilidade por mais de 60 dias. Os dispositivos apresentaram estruturas homogêneas e boa estabilidade mecânica. Ensaio biológicos utilizando *Bemisia tabaci* revelaram um efeito de atração significativo, especialmente em protótipos à base de Pectina, que atingiram taxas de atração superiores a 50%. Essas descobertas demonstram o potencial dos óleos essenciais nanoencapsulados em dispositivos impressos em 3D como atrativos eficientes, contribuindo para o desenvolvimento de ferramentas sustentáveis em programas de manejo integrado de pragas.

Palavras-chave: Hidrogel; óleo essencial; nanotecnologia; controle de pragas; agricultura sustentável.

Resumo gráfico: Esquema de preparação do hidrogel com formulações de nanopartículas.

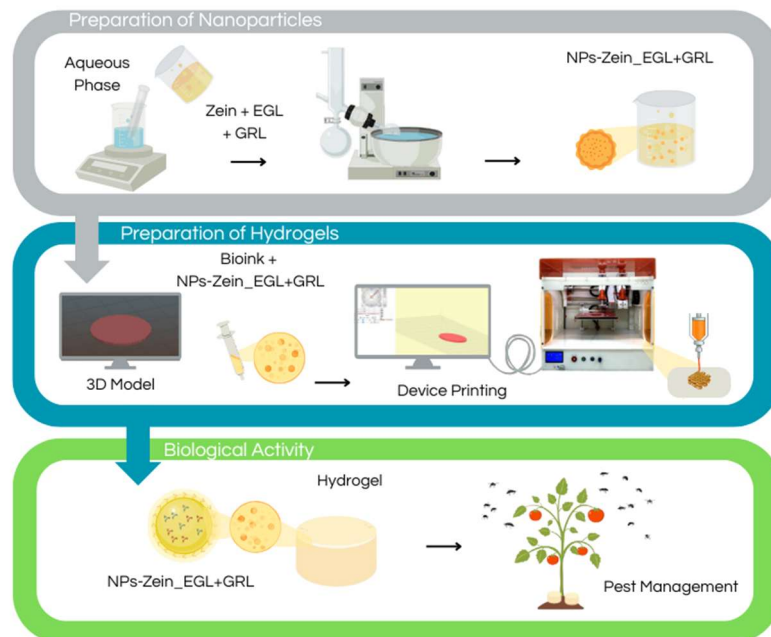


ABSTRACT

The overuse of synthetic pesticides has raised significant concerns due to their adverse environmental and health effects, fostering interest in sustainable alternatives for pest management. Essential oils have emerged as attractive candidates for biopesticides, offering eco-friendly insect control solutions. In this study, we developed 3D-printed hydrogel prototypes that combine sodium alginate, pectin, and Pluronic F127 with slow-release systems of geraniol and eugenol encapsulated in zein nanoparticles. The nanoparticles exhibited high encapsulation efficiency (>99%), with an average diameter of 318 ± 28 nm, a polydispersity index of 0.41 ± 0.05 , and a zeta potential of 29 ± 2 mV, maintaining stability for over 60 days. The printed hydrogel prototypes showed homogeneous structures and good mechanical stability. Biological assays using *Bemisia tabaci* revealed a significant attraction effect, especially in pectin-based prototypes, which reached attraction rates exceeding 50%. These findings demonstrate the potential of nanoencapsulated essential oils in 3D-printed devices as efficient attractants, contributing to the development of sustainable tools in integrated pest management programs.

Keywords: Hydrogel; essential oil; nanotechnology; pest control; sustainable agriculture.

Graphical Abstract. Preparation scheme of hydrogel containing nanoparticle formulations.



LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação esquemática da arena de bioensaio de duas opções	17
Figura 2 – Estabilidade de tamanho, PDI, ZP (mV) e distribuição de tamanho para nanopartículas de controle e com ativo ao longo de 60 dias	21
Figura 3 – Curvas de calibração do Geraniol e Eugenol	23
Figura 4 – Representação esquemática dos sistemas nanocarreadores testadas para avaliação biológica de ASPEC e PFAS	24
Figura 5 – Protótipos impressos em 3D do sistema ASPEC e PFAS, sob diferentes condições experimentais	26
Figure 6 - Gráficos das propriedades reológicas das biotintas ASPEC e PFAS, considerando a ponta utilizada no processo de impressão por extrusão	29
Figura 7 - Comparação da superfície morfologia do hidrogel de ASPEC e PFAS, utilizando técnicas complementares de microscopia	32
Figura 8 - Espectros de FTIR dos componentes individuais das nanopartículas da formulação e das matrizes poliméricas impressas em 3D	33
Figura 9 - Combinações significativas de bioensaios	35
Figura 10 - Proporção média de moscas-brancas que escolheram entre os ambientes em dupla escolha	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Materiais utilizados para impressão 3D para os protótipos	14
Tabela 2 – Parâmetros de impressão 3D para os protótipos	14
Tabela 3 – Valores de tamanho médio, PDI, ZP, pH e EE durante 60 dias de análise	20
Tabela 4 - Dados reológicos das amostras a 25 °C antes e depois do uso da ponta, calculados a partir das equações 1, 2	28

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PEC	Pectina
PF127	Pluronic-F127
AS	Alginato de sódio
GRL	Geraniol
EGL	Eugenol
NPs-Zeína	Nanopartículas de zeína de controle
NPs-Zeína _EGL+GRL	Nanopartículas de zeína com substâncias ativa de geraniol e eugenol
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
AFM	Microscopia eletrônica de força atômica
EE	Eficiência de encapsulamento
PDI	Índice de polidispersão
ZP	Potencial zeta
DLS	Espelhamento de luz dinâmico
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
AFM	Microscopia eletrônica de força atômica
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
ATR	Reflectância Total Atenuada
RMS	Rugosidade média

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	MATERIAIS E MÉTODOS	13
2.1	Preparação de nanopartículas e protótipos de hidrogel	13
2.1.1	Preparação de nanopartículas	13
2.1.2	Preparação dos protótipos	13
2.2	Caracterizações de nanopartículas e protótipos de hidrogel	15
2.2.1	Estabilidade do nanossistema	15
2.2.2	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	15
2.2.3	Propriedades Reológicas	15
2.2.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de força atômica (AFM)	16
2.2.5	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	17
2.3	Atividade biológica	17
2.3.1	Criação de <i>Bemisia tabaci</i> MEAM1	17
2.3.2	Bioensaios de duas opções: preferência do dispositivo ao longo do tempo	17
2.3.3	Bioensaios de duas opções: folha vs. dispositivo	18
2.3.4	Análise estatística	19
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	20
3.1	Estabilidade físico-química das nanopartículas	20
3.2	Estabilidade físico-química de hidrogéis	24
3.3	Propriedades reológicas	28
3.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de força atômica (AFM)	30
3.5	Caracterização por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier	32
3.6	Avaliação da atividade biológica	34
3.6.1	Bioensaios de duas opções: preferência do dispositivo ao longo do tempo	34
3.6.2	Bioensaios de duas escolhas: folha vs. dispositivo	39
3.7	Comparação entre os sistemas obtidos	41
4	CONCLUSÃO	43
	REFERÊNCIAS.....	44

1 INTRODUÇÃO

A agricultura desempenha um papel essencial na sociedade, pois é a principal atividade responsável pela produção de alimentos e a base da economia global. Este setor pode ser subdividido em diferentes tipos e sistemas de manejo, cada um com características específicas relacionadas ao uso de recursos e técnicas aplicadas (Melo *et al.*, 2022).

As pragas agrícolas, especialmente os insetos, representam uma das principais ameaças à produção agrícola, pois podem causar danos econômicos significativos. Essas pragas reduzem a produtividade das culturas, alteram a qualidade da colheita e atuam como vetores de doenças que afetam as plantas. Um exemplo notável é a mosca-branca (*Bemisia tabaci*), uma praga comum em diversas culturas.

Este inseto causa danos diretos, comprometendo o desenvolvimento vegetativo e reprodutivo. Além disso, a mosca-branca é vetor de diversos geminivírus, responsáveis por grandes surtos de doenças virais em culturas, tornando-se uma das pragas agrícolas mais preocupantes do mundo (Villas Bôas, França e Macedo, 2002). O controle dessa praga é tradicionalmente realizado por meio de estratégias como armadilhas, controles biológicos e principalmente, inseticidas químicos (Cosmo e Galeriani, 2020).

Embora o uso de inseticidas sintéticos tenha sido eficaz no controle de pragas, esse método gerou uma série de problemas ao longo do tempo (Paz Neto, 2016). O uso indiscriminado de produtos químicos sintéticos contribui para o desenvolvimento de resistência a insetos, aumenta a contaminação ambiental e os custos de produção, além de resultar na perda de áreas agrícolas produtivas. Tais práticas também acarretam riscos substanciais à saúde humana e animal (Pellegrini e Fernández, 2018).

Em resposta a esses desafios, surgiram métodos alternativos de controle eficazes, ecologicamente corretos e sustentáveis. Nesse contexto, os biopesticidas surgiram como uma alternativa promissora aos inseticidas sintéticos. Eles têm ganhado cada vez mais atenção por serem derivados de fontes naturais e apresentarem menores impactos ambientais e riscos à saúde pública (Alba e Santos, 2016).

Óleos essenciais, amplamente reconhecidos por suas propriedades antifúngicas, bactericidas e virucidas, tornaram-se componentes essenciais em formulações de biopesticidas. Exemplos notáveis são o Eugenol (2-metoxi-4-(2-propenil)-fenol) e o Geraniol (2E-dimetilocta-2,6-dien-1-ol), ambos amplamente encontrados na flora e com compostos que exercem diversas atividades biológicas, incluindo propriedades repelentes e atrativas para

insetos, cujos efeitos dependem da concentração do composto e do tipo de praga (Oliveira et al., 2018).

Os benefícios desses compostos botânicos em comparação com os inseticidas sintéticos incluem sua rápida degradação no ambiente e alta seletividade, o que pode ajudar a retardar o surgimento de resistência em organismos-alvo, tornando-os ideais para uso seguro em diversas aplicações práticas (Tavares *et al.*, 2018).

No entanto, a utilização desses compostos na agricultura é dificultada por sua suscetibilidade à luz, umidade, variações de temperatura e degradação microbiana. Portanto, há a necessidade de criar formulações que aumentem a estabilidade e a eficácia desses compostos naturais em diferentes ambientes (Vancauwenberghe *et al.*, 2019).

É dessa forma que o encapsulamento de óleos essenciais em nanopartículas tem se mostrado uma solução promissora. Este processo permite uma liberação sustentada e gradual dos ingredientes ativos ao longo do tempo, aumentando sua eficácia e estabilidade, reduzindo a quantidade de insumos utilizados para produzir os sistemas de liberação e, conseqüentemente, reduzindo custos (Cui *et al.*, 2020).

Zhong e Jin (2009), sugerem que o uso de zeína, uma proteína extraída do milho, pode ser uma alternativa eficaz para encapsular esses compostos bioativos, oferecendo maior controle sobre sua liberação. Além disso, a incorporação de formulações nanocarreadoras em filmes biopoliméricos demonstrou melhorar a eficiência antimicrobiana e antibacteriana de biopesticidas, como visto no estudo de Santos (2020).

Os biopolímeros utilizados no encapsulamento apresentam vantagens em relação aos polímeros sintéticos, como baixa toxicidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade e origem renovável (Medeiros, 2020). O Alginato de Sódio, por exemplo, é amplamente utilizado em bioimpressão por extrusão, permitindo a incorporação de moléculas bioativas em sua matriz polimérica por interações eletrostáticas, essa característica o torna uma opção ideal para sistemas de liberação sustentada (Oliveira, 2023 e Silva *et al.*, 2010)

Em conjunto, a Pectina, um polissacarídeo de origem vegetal, tem se destacado na criação de sistemas aprimorados para carregamento e liberação de ingredientes ativos. Hidrogéis, materiais poliméricos capazes de absorver e reter água em sua rede tridimensional, como aqueles à base de Pectina, são intensamente estudados na área de biomateriais, apresentando grande potencial em diversas aplicações (Cui *et al.*, 2020 e Markov *et al.*, 2017)

Da mesma forma, o Pluronic-F127, um copolímero em bloco, é amplamente utilizado devido à sua excelente biocompatibilidade e à capacidade de aumentar a estabilidade de

proteínas, funcionando como um reservatório eficiente para a liberação controlada de substâncias ativas (Gao *et al.*, 2016).

Nesse contexto, a impressão 3D emergiu como uma tecnologia inovadora que utiliza biopolímeros, permitindo a criação eficiente e econômica de protótipos de liberação controlada (Villarreal *et al.*, 2023). Especificamente, a bioimpressão por extrusão permite a deposição de biotintas com alta densidade celular e compatibilidade com diversos materiais e viscosidades, oferecendo benefícios em termos de custo, tempo e desempenho (Oliveira, 2023).

Na literatura, observa-se que a nanotecnologia, aliada a pesticidas botânicos, pode ser utilizada em sistemas de armadilhas, mostrando-se promissora para aplicações no controle e manejo de pragas agrícolas, como no caso das nanopartículas de Quitosana contendo Geraniol, em estudo realizado por Oliveira *et al.* (2018), que demonstrou efeito atrativo significativo para as moscas-brancas.

Conforme apresentado, a combinação do encapsulamento de óleos essenciais baseado em nanotecnologia com a impressão 3D de biomateriais oferece uma estratégia ambientalmente viável para o controle de pragas, incluindo a mosca-branca *Bemisia tabaci*, em sistemas agrícolas.

Neste estudo, desenvolvemos protótipos de hidrogel impressos em 3D compostos por biopolímeros naturais (Pectina, Pluronic F-127 e a Alginato de Sódio) carregados com compostos botânicos encapsulados (Eugenol e Geraniol), com objetivo de avaliar a eficácia desses sistemas no manejo sustentável de pragas e identificar protótipos promissores dentre as combinações testadas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados foram Geraniol (GRL, pureza $\geq 98\%$), Eugenol (EGL, pureza $\geq 98\%$), zeína, Pectina (PEC), Pluronic F-68 e Pluronic-F127 (PF127), obtidos da Sigma-Aldrich. O etanol foi adquirido da LabSynth. A acetonitrila (grau CLAE) foi obtida da JT Baker. Filtros de membrana (0,45 μm) e unidades de filtração de celulose regenerada Microcon (30 kDa) foram adquiridos da Millipore. O Alginato de Sódio (AS) e o Cloreto de Cálcio (CaCl_2) foram adquiridos da Dinâmica Química Contemporânea.

2.1 Preparação de nanopartículas e protótipos de hidrogel

2.1.1 Preparação de nanopartículas

O método de precipitação por antissolvente, conforme descrito por Hu e McClements (2014), foi utilizado para preparar misturas de óleos essenciais contendo nanopartículas de zeína (NP-Zeína) com pequenas modificações. Assim, uma fase orgânica de zeína (2% p/v) foi preparada e solubilizada em uma solução hidroetanólica (85% v/v) sob agitação durante a noite. A fase aquosa foi preparada usando Pluronic F-68 (2% p/v, pH 4) com agitação constante até que estivesse totalmente solubilizada. A solução de zeína foi purificada por centrifugação (30 min a 4500 rpm), tratamento térmico (15 min a 75 °C) e filtração através de uma membrana de 0,45 μm (Millipore). As partículas foram preparadas adicionando 600 mg de cada ingrediente ativo, Eugenol e Geraniol (2% p/v), a 10 mL de uma solução de zeína. A solução de zeína foi então rapidamente adicionada à solução de Pluronic F-68 sob agitação magnética por 30 minutos e colocada em um evaporador rotativo para remover o etanol até um volume final de 30 mL. Apenas zeína e surfactantes foram adicionados às formulações de controle, sem os ingredientes ativos.

2.1.2 Preparação dos protótipos

Esses polímeros foram selecionados para os protótipos devido à sua maleabilidade, que permite a preparação de hidrogéis de diversos formatos e tamanhos (Oliveira *et al.*, 2018). A impressora utilizada nesse estudo, foi a GenesisTM (3D Biotechnology Solutions), desenvolvida para aplicação do método de extrusão.

Inicialmente, o projeto 3D foi criado utilizando o software 3D Printer Slicer v5.0.3, e o Gcode foi exportado para o Pronterface v3 para impressão dos dispositivos. Dois modelos de protótipo foram desenvolvidos, conforme listado na Tabela 1.

Tabela 1 - Materiais utilizados para impressão 3D para os protótipos

Protótipo	Matriz Polimérica	Conteção (p/v)
<i>ASPEC</i>	Alginato de sódio (AS)	15%
	Pectina (PEC)	8%
<i>PFAS</i>	Alginato de sódio (AS)	12%
	Pluronic F-127 (PF127)	10%

Fonte: Autoria própria

Os protótipos foram divididos em dois grupos. Os do primeiro grupo foram deixados para secar sem qualquer processo ou tratamento adicional; os do segundo grupo foram reticulados com CaCl_2 (2% m/v) por ± 40 minutos para formar hidrogéis. Essa diferenciação teve como objetivo determinar como as características físicas, químicas e estruturais, influenciadas pelo uso de CaCl_2 , afetam a adesão das nanopartículas e a liberação sustentada dos ingredientes ativos.

Uma série de testes foi realizada com diferentes parâmetros de impressão para cada biotinta para determinar os mais eficazes para alcançar os melhores resultados, conforme mostrado na Tabela 2 com os parâmetros finais de impressão.

Tabela 2 - Parâmetros de impressão 3D para protótipos

Parâmetros	ASPEC	PFAS
<i>Dimensões (x,y,z) (mm)</i>	25 x 25 x 1,2	25 x 25 x 1,2
<i>Camada (mm)</i>	0,3	0,3
<i>Preenchimento (%)</i>	25 Grid	25 Grid
<i>Fluxo (%)</i>	130	110
<i>Velocidade (%)</i>	80	90

Fonte: Autoria própria

2.2 Caracterizações de nanopartículas e protótipos de hidrogel

2.2.1 Estabilidade do nanosistema

A estabilidade físico-química das nanopartículas de zeína controle (NPs-Zeína) e das nanopartículas de zeína com ingredientes de tivo (NPs-Zeína_EGL+GRL) foram avaliadas em termos de tamanho hidrodinâmico, índice de polidispersão (PDI), potencial zeta (ZP) e eficiência de encapsulamento (EE), nos períodos de 0, 7, 15, 30, 45 e 60 dias. As amostras foram analisadas quanto à média e desvio padrão com $n = 3$ a 25 °C, pelo Zetasizer Nano ZS90 (Malvern), em ângulo fixo de 90 °, utilizando espectroscopia de espalhamento dinâmico de luz com comprimento de onda de saída de 532 nm, por meio do software Zetasizer Nano v3.30.

2.2.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

As eficiências do EE foram determinadas colocando 400 µL da formulação ativa em um microtubo com filtro de ultrafiltração de celulose (Millipore) e centrifugando por 10 min a 10.000 rpm. Uma coluna de fase reversa C18 Phenomenex Luna (150 x 4,6 mm, 3 µm) 100A (Allcrom) foi utilizada para quantificação, e o sistema foi mantido a 25 °C. A fase móvel consistiu de uma mistura de água-acetonitrila (1:1, v/v). As análises foram realizadas a uma vazão de 1,0 mL/min, com detecção UV a 240 e 305 nm, usando um volume de injeção de 100 µL. A amostra foi então quantificada por CLAE. A concentração do ativo encapsulado foi calculada subtraindo-se a concentração adicionada (considerando 20.000 µg/mL como 100%) da concentração obtida na leitura do ultrafiltrado.

2.2.3 Propriedades Reológicas

A estabilidade dos hidrogéis foi avaliada pela determinação de suas propriedades reológicas utilizando um reômetro oscilatório Malvern Kinexus (Malvern Instruments, Reino Unido). Cada medição foi realizada utilizando a geometria cone-placa, com uma folga de 0,1 mm entre a placa e a geometria. Além disso, para verificar o efeito da ponta, todas as amostras foram testadas em duplicata, com e sem a ponta. As etapas de avaliação foram as seguintes:

- Análise de G' , G'' e viscosidade em função da temperatura: para analisar o efeito da temperatura na estruturação dos materiais, as amostras foram submetidas a variações de temperatura entre 10 °C e 50 °C, a 1 Hz e pressão de 1 Pa.

- Curva de fluxo: foram testadas a resistência e a estabilidade das amostras, medidas em termos de tensão de tração σ e viscosidade η , variando-se a taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$. A faixa de taxa de cisalhamento é de 0 a 200 s⁻¹, a 25 °C. A seguinte lei de potência foi utilizada para obter os valores de consistência K e índice de espalhabilidade n (Equação 1), segundo Vigato *et al.*, (2022) e Sepulveda *et al.* (2023):

$$\sigma = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (\text{Equação 1})$$

As interações entre os componentes do material foram testadas usando o modelo Cross, conforme descrito na equação 2 de Rothammer *et al.* (2021):

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + (C\dot{\gamma})^m} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde η_0 é a viscosidade de cisalhamento quando $\dot{\gamma} = 0$, η_{∞} é a viscosidade de cisalhamento no infinito, C é a constante de tempo e m é o índice de Cross.

- Análise de G' e G'' em função do cisalhamento (ou amplitude de varredura): a estabilidade dos materiais quando submetidos ao cisalhamento foi estudada variando o cisalhamento entre 0,001% e 200%, a 25 °C.

2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de força atômica (AFM)

Essas microscopias foram utilizadas para caracterizar a estrutura superficial dos protótipos e nanopartículas, bem como sua composição e topologia. Para tanto, utilizou-se o equipamento modelo JEOL JSM-6010, e as amostras foram preparadas utilizando uma metalização Sputter Setpoint de 30 mA com tempo de processo de 60 segundos. As características utilizadas foram um feixe SEI (secundário) com tensão de 11 kV, tamanho de ponto (SS) de 30 e ampliações de 100x, 300x, 500x e 1000x. A análise foi realizada utilizando um microscópio Easyscan 2 (Nanosurf, Suíça) operado no modo sem contato com cantilevers TapAl-G (BudgetSensors, Bulgária) a uma taxa de varredura de 90 Hz.

2.2.5 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização estrutural foi realizada por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) em um espectrômetro Cary 630 da Agilent Technologies no modo Reflectância Total Atenuada (ATR). As varreduras foram realizadas a 128, com resolução nominal de $4,0\text{ cm}^{-1}$, na faixa de $4.000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$.

2.3 Atividade biológica

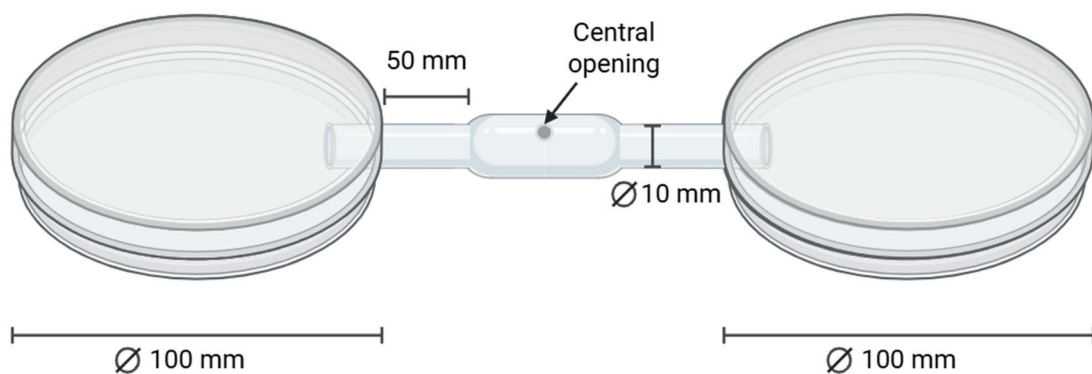
2.3.1 Criação de *Bemisia tabaci* MEAM1

Adultos de *Bemisia tabaci* MEAM1 foram obtidos do Laboratório de Virologia Vegetal, Departamento de Fitopatologia, Universidade de São Paulo (USP/ESALQ), Piracicaba, Brasil. A colônia foi mantida em couve (*Brassica oleracea*) sob condições ambientais controladas: 28°C , 55% de umidade relativa e fotoperíodo claro:escuro de 14:10 h. Moscas-brancas adultas de ambos os sexos, com idades variadas, foram utilizadas em todos os ensaios.

2.3.2 Bioensaios de duas opções: preferência do dispositivo ao longo do tempo

Os bioensaios em arena de dupla escolha foram projetados de acordo com Schlaeger *et al.* (2018), com adaptações (Figura 1).

Figura 1 - Representação esquemática da arena de bioensaio de duas opções



Fonte: Autoria própria

Os experimentos foram realizados em arenas construídas a partir de placas de Petri seladas com plástico Parafilm®, conectadas por um tubo plástico de 10 mm de diâmetro. O tubo apresentava uma abertura central por onde os insetos eram introduzidos e posicionados equidistantemente a 5 cm de cada placa de Petri. Em cada ensaio, 20 moscas-brancas adultas foram liberadas na abertura central e tiveram a oportunidade de escolher entre dois estímulos, colocados individualmente em cada placa.

Os experimentos foram conduzidos em condições ambientais controladas: 24 °C, 60% de umidade relativa e luz contínua. As combinações de estímulos variaram entre os ensaios e incluíram comparações entre os dispositivos de tratamento e de controle, dispositivos de controle e placas vazias, folhas e placas vazias, e configurações vazias e vazias.

Os insetos foram observados em intervalos de 15, 30, 60, 120 e 180 minutos após a liberação. Em cada momento, o número de moscas-brancas que se fixaram em cada estímulo foi registrado. Cada combinação de estímulos foi testada em três réplicas independentes.

2.3.3 Bioensaios de duas opções: folha vs. dispositivo

Um conjunto separado de bioensaios foi conduzido para avaliar a preferência da mosca-branca entre uma folha destacada de tomateiro (*Solanum lycopersicum*) e um dispositivo sintético, seja um tratamento ou com seu controle correspondente.

O delineamento da arena e as condições experimentais foram consistentes com os descritos anteriormente. Cada ensaio consistiu em uma folha posicionada em uma placa e um dispositivo ou estímulo de controle posicionado na placa oposta.

Tratamentos de controle adicionais incluíram folha versus folha (para avaliar a tendência lateral inata ou a simetria do estímulo) e vazio versus folha (para estabelecer a atração basal apenas pela folha). Em todos os experimentos, moscas-brancas adultas foram soltas no centro da arena e tiveram que responder por 180 minutos.

Ao final do período de exposição, o número de insetos que se fixaram em cada estímulo foi registrado. Cada tratamento foi replicado três vezes, utilizando grupos independentes de insetos.

2.3.4 Análise estatística

Para a caracterização das nanopartículas, a análise de dados e a geração de gráficos foram realizadas usando o OriginLab 8, incluindo distribuição de tamanho de partícula, índice de polidispersão (PDI), potencial zeta e eficiência de encapsulamento (EE). Para a caracterização morfológica dos protótipos impressos em 3D, imagens de superfície e morfologia foram processadas e analisadas utilizando o software Gwyddion v2.0. As análises de dados de bioensaios foram conduzidas usando o R versão 2025.05.0 Build 496 (R Core Team, 2025). Nos bioensaios de curso temporal, as comparações estatísticas concentraram-se no ponto de tempo final (180 minutos), onde se esperava que as preferências dos insetos se estabilizassem. Para cada par de tratamentos, o número total de insetos que escolheram cada opção entre as três réplicas (20 insetos por repetição) foi somado e analisado utilizando testes qui-quadrado de Pearson (tabelas de contingência 2x2). As diferenças foram consideradas estatisticamente significativas quando $p < 0,01$ e são indicadas por um asterisco (*) nos painéis de figuras correspondentes. Nos bioensaios folha vs. dispositivo, a proporção de insetos que selecionaram cada opção foi calculada por réplica, expressa como média \pm erro padrão da média, e visualizada por meio de gráficos de barras horizontais empilhadas. A visualização dos dados e a plotagem estatística foram realizadas com o pacote ggplot2 em R. Nenhuma correção para comparações múltiplas foi aplicada, e todos os valores de p foram relatados para facilitar a interpretação.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Estabilidade físico-química das nanopartículas

A caracterização físico-química das nanopartículas controle e ativas considerou os seguintes parâmetros: tamanho médio (nm), PDI, ZP (mV), pH e EE (%) (Tabela 3).

Tabela 3 - Valores de tamanho médio, PDI, ZP, pH e EE durante 60 dias de análise

Formulação	Tamanho médio (nm)	PDI	ZP (mV)	pH	EE (%)
<i>NPs-Zeína</i>	128 ± 22	0,16 ± 0,03	28,94 ± 3,94	3,95 ± 0,12	-
<i>NPs-Zeína_EGL+GRL</i>	318 ± 28	0,43 ± 0,05	30,28 ± 1,47	3,42 ± 0,12	GRL 99,92 ± 0,15 EGL 99,96 ± 0,20

Fonte: Autoria própria

Ao longo da avaliação de 60 dias, as NPs-Zeína exibiram um aumento leve, mas consistente, no tamanho, permanecendo abaixo de 150 nm, e apresentaram um diâmetro hidrodinâmico médio de 128 ± 22 nm, enquanto as NPs-Zeína_EGL+GRL demonstraram uma diminuição gradual no tamanho das partículas de 318 ± 28 nm para aproximadamente 280 nm no 60° dia (Figura 2a). Essa redução no tamanho pode estar associada ao rearranjo ou relaxamento da matriz encapsulada ao longo do tempo. Analogamente, quando comparadas às imagens obtidas por AFM, a análise das nanopartículas revelou um formato arredondado com diâmetro médio variando de 300 a 450 nm, confirmando o tamanho médio aproximado registrado pela espectroscopia de espalhamento de luz dinâmico. Comparado à literatura, o tamanho médio das nanopartículas está dentro da faixa típica para sistemas baseados em zeína (10–500 nm) (Gómez-Gaete, 2014).

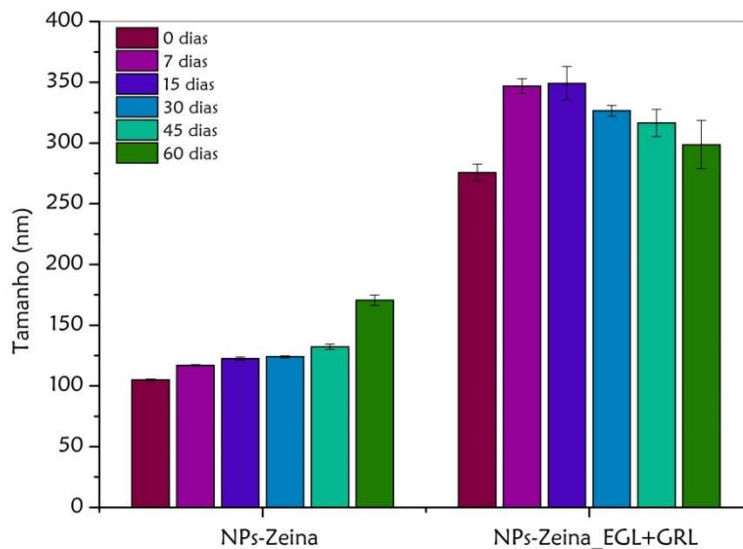
Em relação à polidispersão (Figura 2b), as NPs-Zeína mantiveram um PDI baixo e estável (0,16 ± 0,03), indicando distribuição homogênea de partículas ao longo do armazenamento. Em contraste, as NPs-Zeína_EGL+GRL apresentaram inicialmente um PDI mais alto (0,43 ± 0,05), que diminuiu ligeiramente ao longo do tempo, sugerindo uma redução

na variabilidade do tamanho das partículas e no potencial interação entre os óleos e a matriz polimérica. Em outros estudos publicados, os valores de PDI para NPs-Zeína são consistentes com a faixa esperada para sistemas monodispersos (0,13–0,19) (Hu e McClements, 2014).

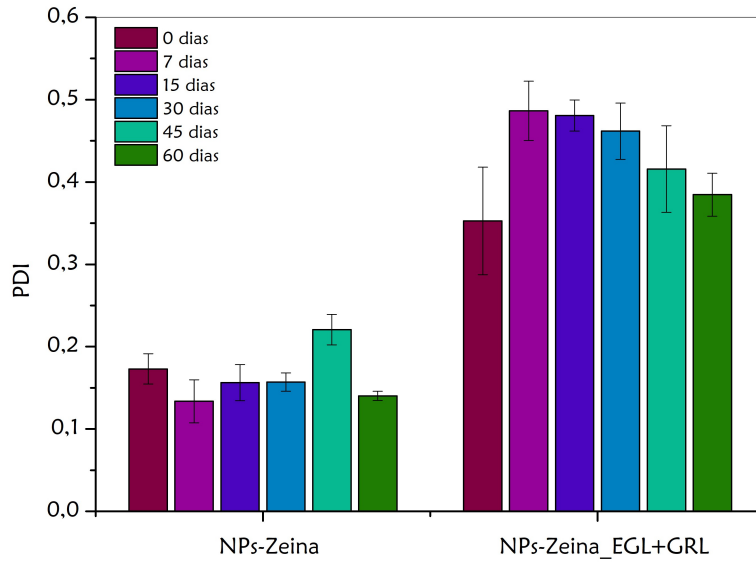
Os valores do potencial zeta (Figura 2c) permaneceram consistentemente acima de 25 mV para ambas as formulações, que é o limite geralmente associado à estabilidade coloidal. NPs-Zeína exibiram um pequeno declínio no potencial zeta ao longo do tempo ($28,9 \pm 3,9$ mV), enquanto NPs-Zeína_EGL+GRL mantiveram ou melhoraram sua carga de superfície ($30,3 \pm 1,5$ mV), reforçando a boa estabilidade coloidal dos sistemas encapsulados durante o armazenamento prolongado, indicando adequada estabilidade coloidal devido à repulsão eletrostática suficiente, sugerindo tendências de agregação reduzidas, visto que valores absolutos mais elevados se correlacionam com estabilidade melhorada (Campos *et al.*, 2015).

Figura 2 – Estabilidade de tamanho, PDI, ZP (mV) e distribuição de tamanho para nanopartículas de controle e com ativo ao longo de 60 dias

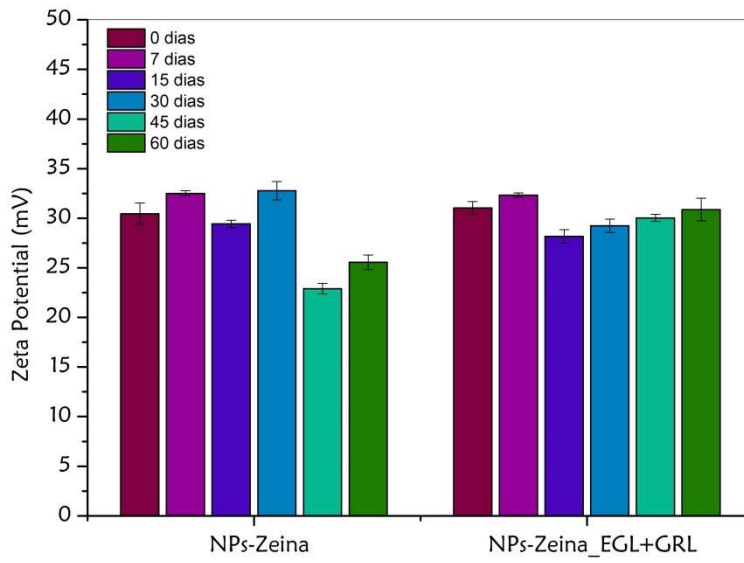
a) Tamanho



b) PDI

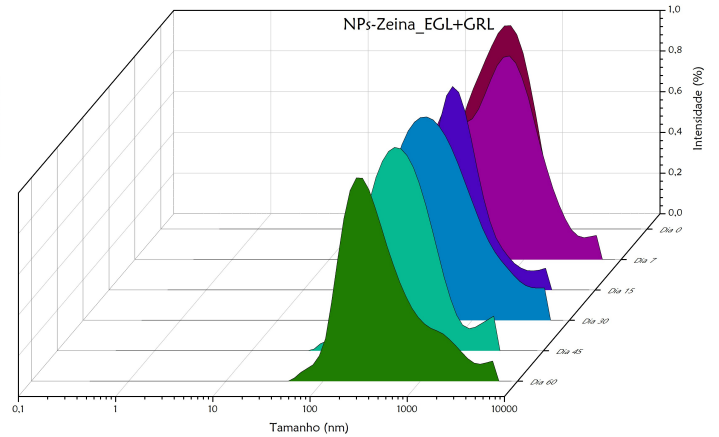
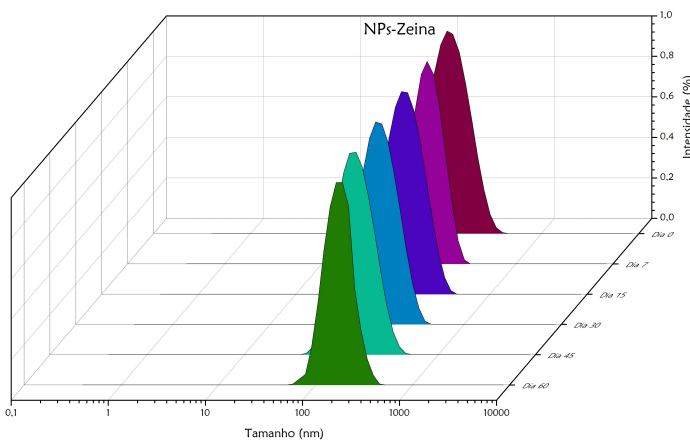


c) ZP



d) Distribuição de tamanho NPs-Zeína

e) Distribuição de tamanho NPs-Zeína_EGL+GRL

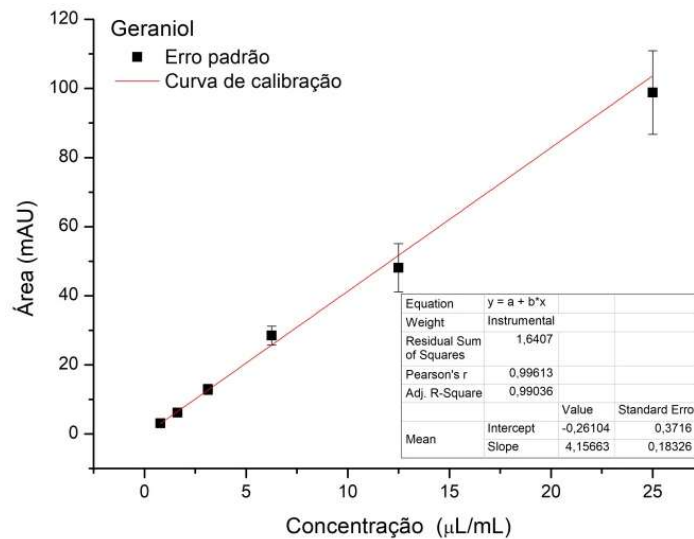


Fonte: Autoria própria

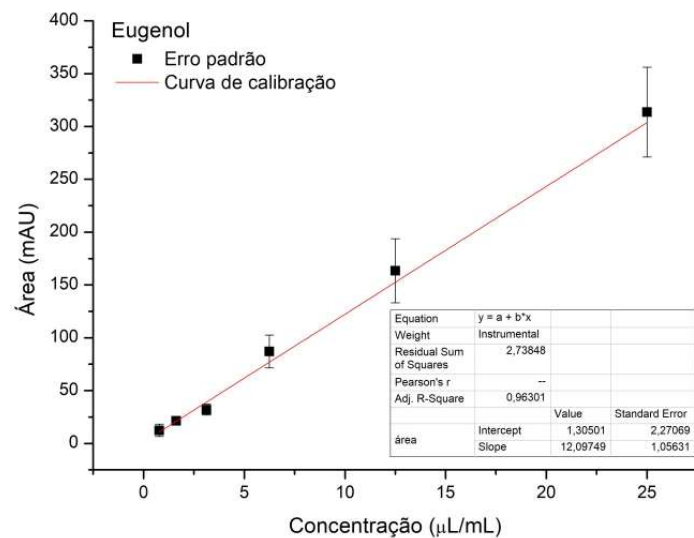
A eficiência de encapsulamento foi superior a 99% para NPs-Zeína_EGL+GRL, demonstrando a eficácia da zeína como matriz nanocarreadora para óleos essenciais. Os cálculos de eficiência foram baseados nas curvas de calibração para ambos os compostos ativos. As equações da curva de calibração obtidas para EGL e GRL foram $y = 7,46x + 0,55$ ($R^2 = 0,97443$) e $y = 4,16x - 0,26$ ($R^2 = 0,99036$), respectivamente, conforme demonstrado nas curvas da Figura 3.

Figura 3 – Curvas de calibração de Geraniol e Eugenol

a) Geraniol



b) Eugenol



Fonte: Autoria própria

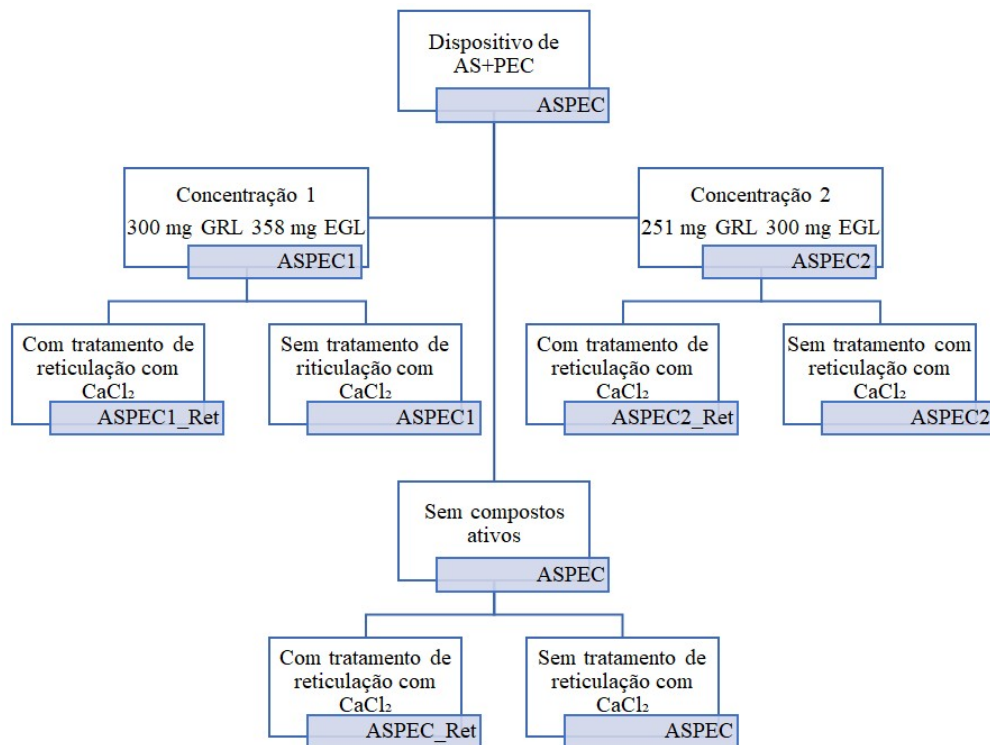
Esses resultados confirmaram a estabilidade físico-química de ambos os sistemas de nanopartículas ao longo de 60 dias, com NPs-Zein_EGL+GRL mostrando uma tendência interessante de redução de tamanho e uma carga de superfície estável, o que pode influenciar positivamente sua aplicação como sistemas de entrega de óleos essenciais.

3.2 Estabilidade físico-química de hidrogéis

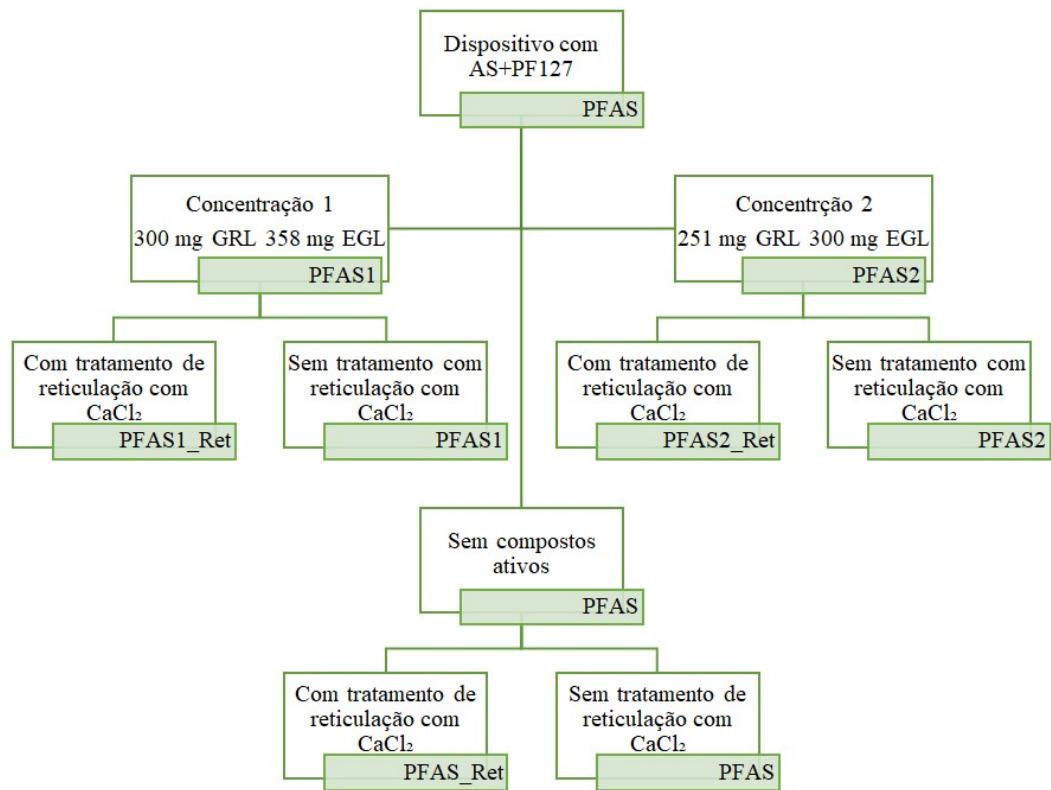
As biotintas foram impressas em 3D com sucesso a partir dos parâmetros definidos na Tabela 2, seguindo o esquema de amostragem ilustrado na Figura 4. Para cada biotinta, foram avaliadas duas concentrações de compostos ativos (300 mg GRL + 358 mg EGL e 251 mg GRL + 300 mg EGL), juntamente com dois formatos de dispositivos: com e sem tratamento de reticulação com CaCl_2 .

Figura 4 - Representação esquemática dos sistemas nanocarreadores testadas para avaliação biológica de ASPEC e PFAS

a) ASPEC



b) PFAS

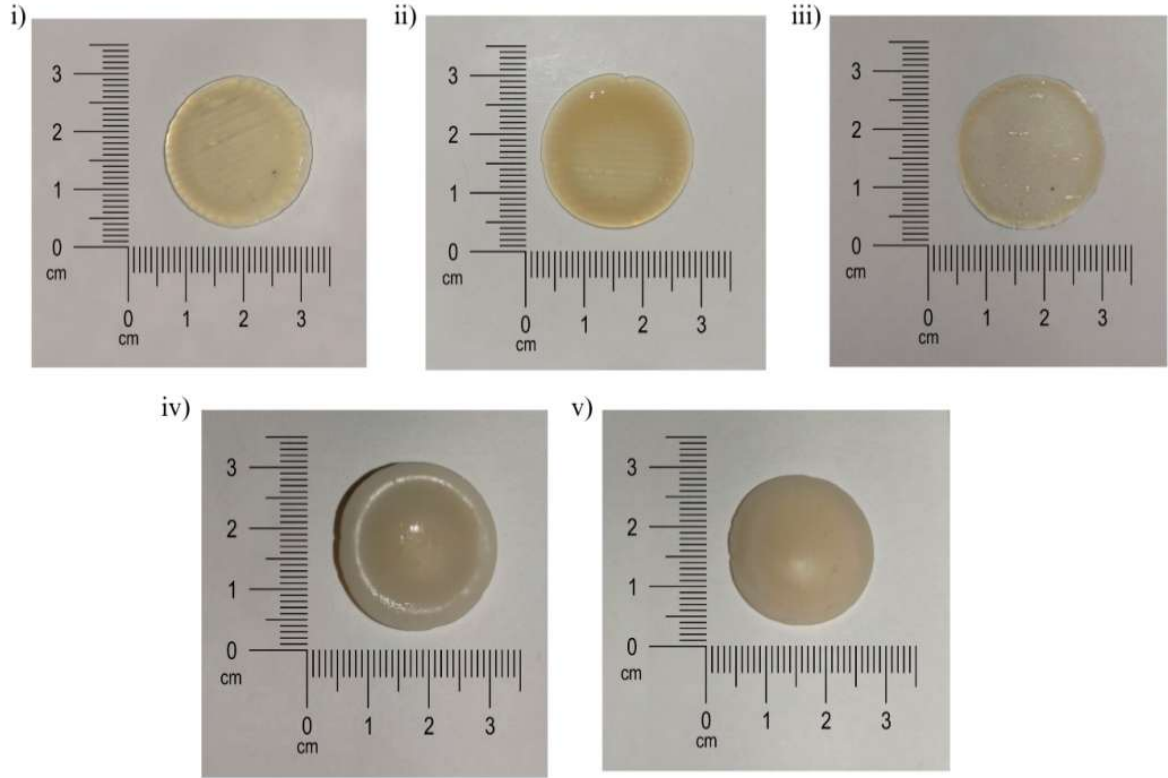


Fonte: Autoria própria

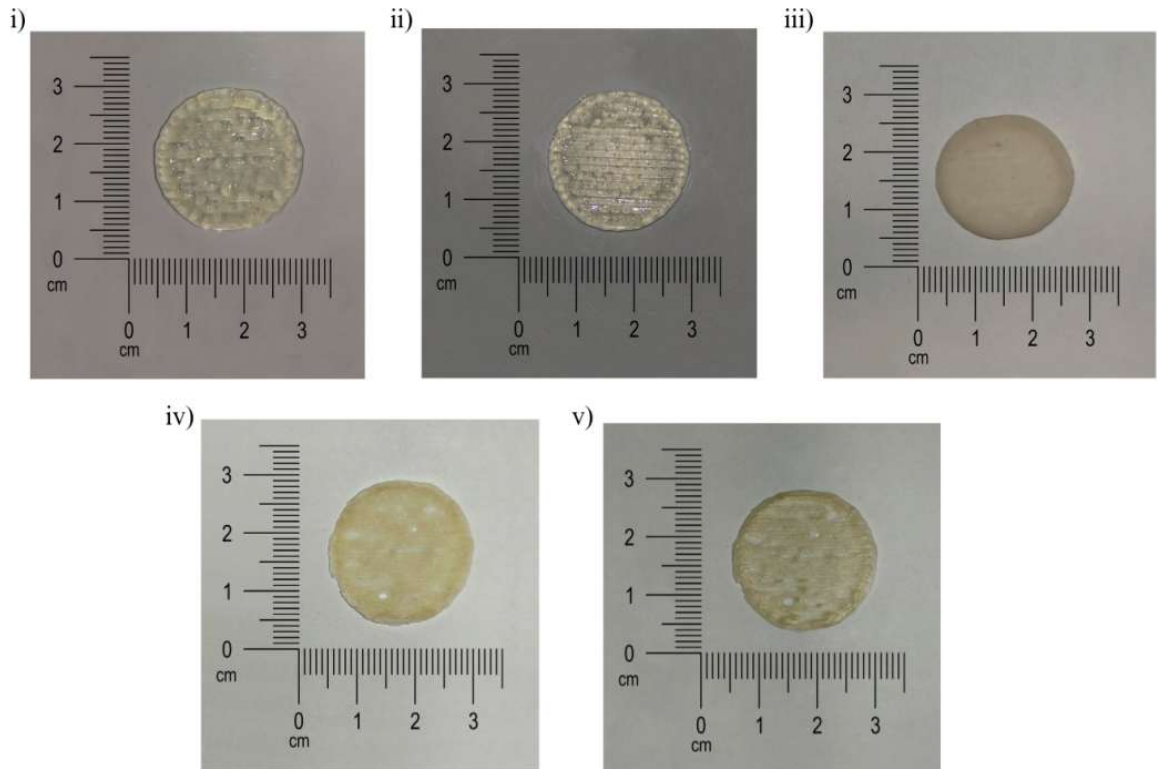
Ao longo do processo de impressão, tanto a qualidade da deposição quanto a estabilidade estrutural foram monitoradas, desde a extrusão até a pós-impressão, para avaliar a printabilidade e a integridade do protótipo. A Figura 5 apresenta imagens representativas dos protótipos durante as diferentes etapas do processo.

Figura 5 – Protótipos impressos em 3D do sistema ASPEC e PFAS, sob diferentes condições experimentais

a) ASPEC



b) PFAS



Fonte: Autoria própria

Conforme a figura, podemos ver o dispositivo recentemente impresso imediatamente depois extrusão (i), o mesmo tipo de dispositivo após tratamento de reticulação com CaCl_2 aplicado para ambos os lados da superfície (ii e iii), respectivamente, ilustrando mudanças superficiais de textura e opacidade. E a diferenças quando não reticulado (iv e v), servindo como controle de tratamento. As fotografias enfatizam a influência de reticulação sobre as características físicas e estruturais do biopolimérico, particularmente em relação à estabilidade dimensional, na qual forma retenção e uma superfície uniforme.

Os protótipos à base de PEC apresentaram maior resistência mecânica e robustez estrutural, embora exigissem períodos de secagem mais prolongados, independentemente do tratamento de reticulação. Após a secagem, observou-se uma redução perceptível no tamanho, no entanto, as estruturas finais permaneceram rígidas e fáceis de manusear. Esse comportamento de encolhimento é atribuído à contração da cadeia polimérica após a reticulação induzida por CaCl_2 (Vancauwenberghe *et al.*, 2019), que está associada à perda de água da rede de hidrogel e resulta em um volume de impressão reduzido.

Em contraste, a biotinta à base de PF127 apresentou maior fluidez inicial e tendência à formação de bolhas, que foram tratadas por centrifugação com repetições de 10 minutos a 1500 rpm até atingir a homogeneização. Os protótipos impressos com essa biotinta apresentaram maior facilidade de espalhamento durante a impressão, resultando em uma leve deformação das estruturas. No entanto, após a secagem e reticulação, as amostras obtiveram consistência e firmeza. Esse comportamento é consistente com relatos anteriores que descrevem as formulações de PF127 como tendo uma consistência pastosa que facilita a extrusão, mas pode comprometer a fidelidade da forma inicial (Fitzsimmons *et al.*, 2018)

O tratamento de reticulação com CaCl_2 também causou alterações na cor dos protótipos. Com o uso de PEC, os protótipos apresentaram coloração amarelada, semelhante à relatada em outros estudos (Vancauwenberghe *et al.*, 2019). Ao mesmo tempo, a biotinta PF127 apresentou tom esbranquiçado, sugerindo que as alterações de cor estavam relacionadas à composição dos materiais utilizados.

Além disso, a reticulação melhorou a flexibilidade mecânica de ambos os protótipos, reduzindo a fragilidade e aprimorando suas propriedades de manuseio. Diferenças claras na textura da superfície foram observadas entre os protótipos reticulados e não reticulados, independentemente do sistema polimérico, com os dispositivos reticulados apresentando uma estrutura mais densa e coesa, indicando uma rede polimérica reforçada (Pereira *et al.*, 2017).

3.3 Propriedades reológicas

Para comparar o efeito da ponta na estrutura do material, foram realizadas medições reológicas antes e depois da aplicação da ponta, a fim de compreender as propriedades reológicas e mecânicas dos hidrogéis (Tabela 4 e Figura 6).

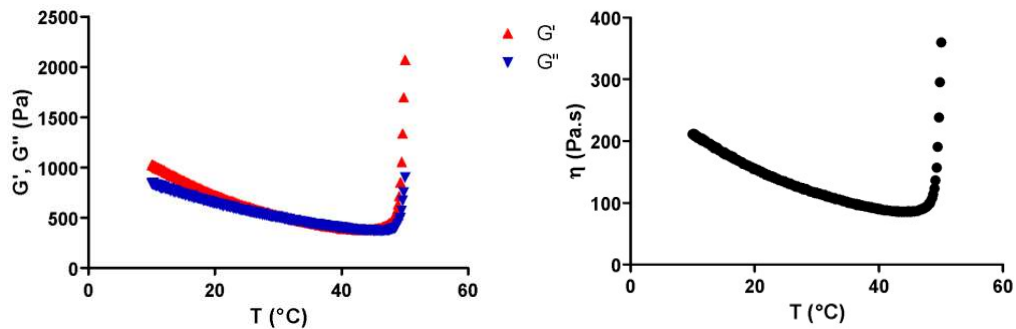
Tabela 4 - Dados reológicos das amostras a 25 °C antes e depois do uso da ponta, calculados a partir das equações 1, 2

Amostra	ASPEC		PFAS	
	<i>Sem ponta</i>	<i>Com ponta</i>	<i>Sem ponta</i>	<i>Com ponta</i>
<i>Parâmetros</i>				
G'/G''	1,05	1,08	1,40	1,37
η (Pa.s)	127,9	132,8	132,8	158,7
K (Pa.s ⁿ)	212,8 ± 11,7	228,8 ± 11,0	217,4 ± 10,9	157,6±1,2
n	0,45±0,01	0,44±0,01	0,35±0,01	0,36±0,01
R^2	0,9945	0,9946	0,9898	0,9998
η_{∞} (Pa.s)	11,4 ± 0,8	10,8±1	4,9±0,2	6,2±0,6
η_0 (Pa.s)	89,8 ± 2,1	78,4±2,6	95,0±0,6	66,5±1,7
$C(s)$	0,054±0,003	0,054±0,003	0,053±0,001	0,054±0,003
M	1,6±0,1	1,5±0,1	1,9±0,1	1,5±0,1
R^2	0,9963	0,9932	0,9997	0,9967

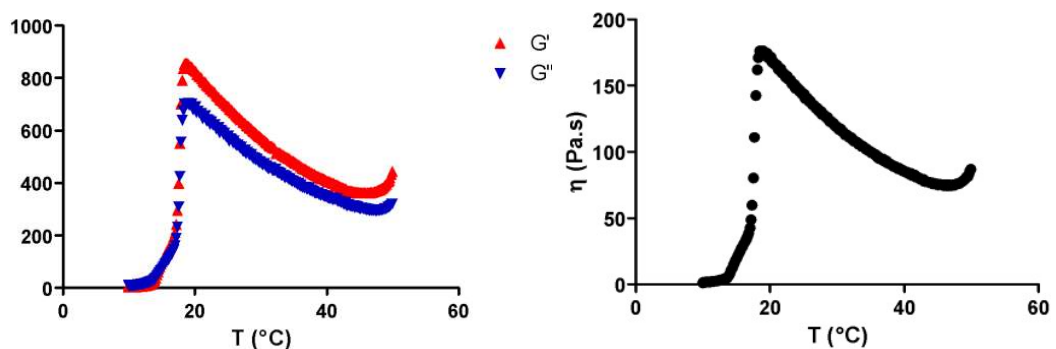
Fonte: Autoria própria

Figure 6 - Gráficos das propriedades reológicas das biotintas ASPEC e PFAS, considerando a ponta utilizada no processo de impressão por extrusão

a) ASPEC



b) PFAS



Fonte: Autoria própria

Assim, a amostra de PEC apresenta um aumento na razão G'/G'' e na viscosidade a partir de 40 °C, e observou-se que, após as medições, o material tornou-se mais sólido. Na amostra de PF127, o material apresentou melhor estrutura, passando do estado de solução para o estado de gel a partir de aproximadamente 14 °C, devido à presença do composto.

Em relação à consistência das amostras, após passagem por uma ponteira a 25 °C, demonstram que a presença de PEC pode promover maior estruturação e rigidez ao sistema, com altos valores de viscosidade e consistência, além de maior estabilidade, com relação $G'/G'' > 1$.

O estudo demonstrou que espalhabilidade nas amostras apresentou valores de n entre 0,23 e 0,66, resultando em maior espalhabilidade para o protótipo com PF127, devido à presença do composto.

A análise do biomaterial para impressão deve apresentar condições de viscosidade adequadas para permitir a extrusão controlada através dos bicos e promover a secagem em um

curto período após a impressão. A viscosidade dos materiais apresenta um padrão semelhante ao da viscosidade quando submetida à variação de temperatura. Assim, a amostra contendo PF127 apresentou maior viscosidade para PEC.

As boas propriedades reológicas e mecânicas observadas são atribuídas principalmente ao fato de ambas as composições poliméricas fornecerem espaço interno suficiente, aumentando assim a densidade de reticulação dos hidrogéis. Garantindo vantagens na melhoria da capacidade e precisão de impressão (Oliveira, 2023).

No entanto, células encapsuladas têm um impacto mais significativo nas propriedades mecânicas do protótipo impresso do que bolhas de ar, visto que estas não interrompem a continuidade da matriz (Vancauwenberghe *et al.*, 2019). Conseqüentemente, análises reológicas adicionais são essenciais para compreender as interações entre a formulação e os hidrogéis.

3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de força atômica (AFM)

A caracterização morfológica dos hidrogéis impressos em 3D foi realizada por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia de Força Atômica (AFM) para avaliar tanto a arquitetura interna quanto a topografia da superfície dos dispositivos. Essas características são indicadores-chave do comportamento físico-químico e do potencial para atividade biológica dos protótipos (Oliveira, 2023).

A análise MEV (Figura 7(i) e (ii)) revelou diferenças distintas entre os protótipos baseados em PEC e PF127. Os protótipos PFAS exibiram uma estrutura interna altamente porosa com tamanhos de poros maiores e maior espaçamento, indicando uma biotinta inicial mais fluida e a formação de bolhas associada durante a extrusão. Em contraste, os protótipos ASPEC exibiram uma estrutura interna mais densa e homogênea, caracterizada por tamanhos de poros reduzidos, o que contribuiu para maior resistência mecânica e rigidez.

Essas observações são consistentes com a literatura, onde hidrogéis à base de PF127 são conhecidos por gerar redes porosas interconectadas que podem aumentar a densidade de reticulação, mantendo a flexibilidade (Oliveira, 2023). Enquanto isso, formulações ricas em PEC tendem a formar estruturas mais compactas com integridade mecânica superior.

A análise de superfície por AFM corroborou os achados de MEV, mostrando superfícies rugosas com variações topográficas evidentes (Figuras 7(iii) e 3(iv)). Ambas as formulações apresentaram picos e depressões de altura localizados, no entanto, as amostras de PFAS exibiram irregularidade de superfície e variação de altura significativamente maiores,

conforme evidenciado por valores RMS e de rugosidade média mais altos (40,63 nm RMS para PFAS vs. 76,99 nm RMS para ASPEC) e diferenças de altura máxima (493,9 nm para PFAS vs. 763,7 nm para ASPEC). Apesar das alturas máximas maiores das amostras de PEC, o PFAS exibiu características de superfície mais descontínuas e irregulares na escala micrométrica.

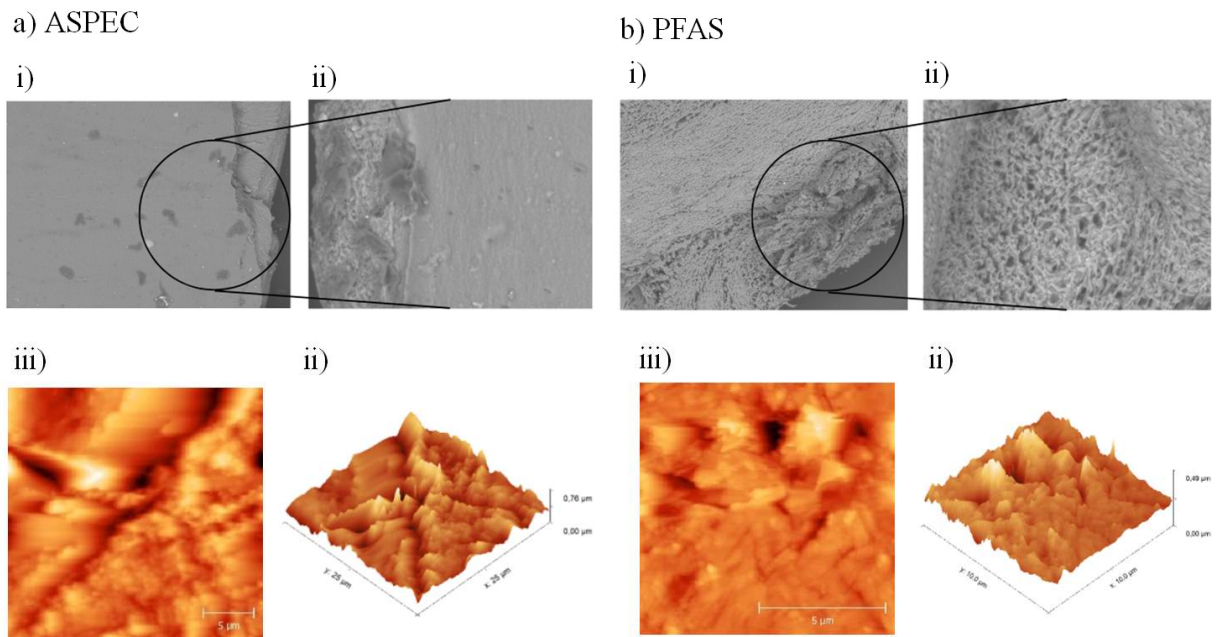
Esses resultados combinados indicam que, enquanto os hidrogéis PF127 geram microestruturas mais porosas e irregulares, os dispositivos ASPEC exibem estruturas mais suaves e compactas, com resistência mecânica potencialmente superior.

É essencial observar que as imagens de MEV foram obtidas de amostras reticuladas, enquanto as medições de AFM foram realizadas em protótipos não reticulados para minimizar irregularidades relacionadas às descontinuidades de altura introduzidas pelo tratamento com CaCl_2 . Essa distinção metodológica não comprometeu a análise comparativa, visto que ambas as técnicas revelaram consistentemente as características morfológicas intrínsecas de cada sistema de biotinta.

Em conclusão, a escolha do biopolímero influenciou as morfologias interna e superficial dos dispositivos impressos em 3D, fornecendo discussões sobre suas propriedades físico-químicas e potencial influência nas interações biológicas. No entanto, essas diferenças não se traduziram em variações significativas no desempenho biológico, como confirmado pelos resultados do bioensaio discutidos posteriormente.

Tal discussão é possível observar na Figura 7, onde a MEV é apresentada em duas ampliações, de (i) 300x, mostrando características gerais da superfície, e (ii) 1000x, destacando detalhes estruturais mais finos. Em complemento, com análises de AFM, na qual são as imagens (iii) e (iv) da mesma área escaneada), em um cenário de superfície 2D e 3D de menor escala.

Figura 7 – Comparação da superfície morfológica do hidrogel de ASPEC e PFAS, utilizando técnicas complementares de microscopia



Fonte: Autoria própria

3.5 Caracterização por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

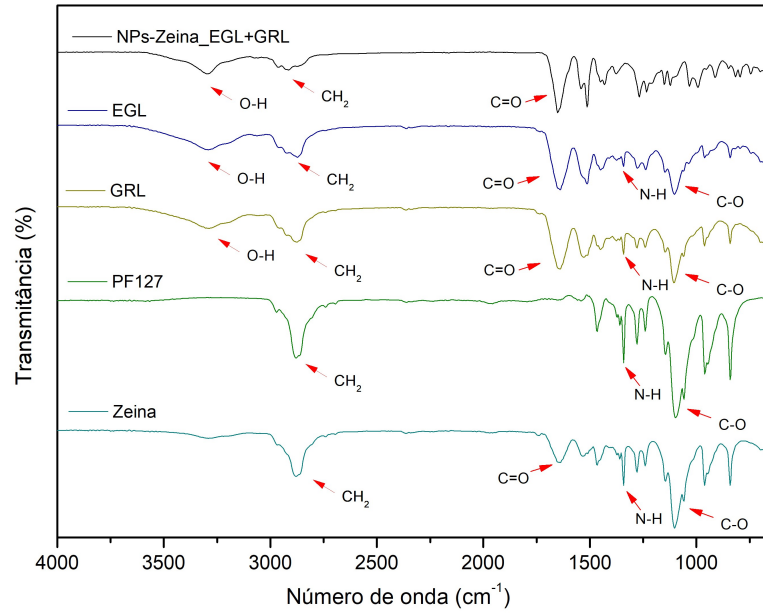
A análise dos espectros de FTIR dos hidrogéis e da formulação forneceu percepções sobre as interações entre os componentes das biotintas e os elementos presentes na formulação. No espectro da zeína, observam-se bandas características, como CH_2 (3800 cm^{-1}), ligações CO (1650 cm^{-1} e 1100 cm^{-1}) e NH (1300 cm^{-1}), típicas de proteínas e aminoácidos (Villarreal et al., 2023). Da mesma forma, esses compostos aparecem em todo o espectro dos ativos e do PF127, exceto na banda OH (3250 cm^{-1}), que se apresenta como diferencial (Figura 8).

Nos espectros das nanopartículas contendo o princípio ativo, foi possível identificar as bandas características de cada componente, evidenciando uma sobreposição das bandas de zeína, PF127, EGL e GRL, indicando o encapsulamento do princípio ativo.

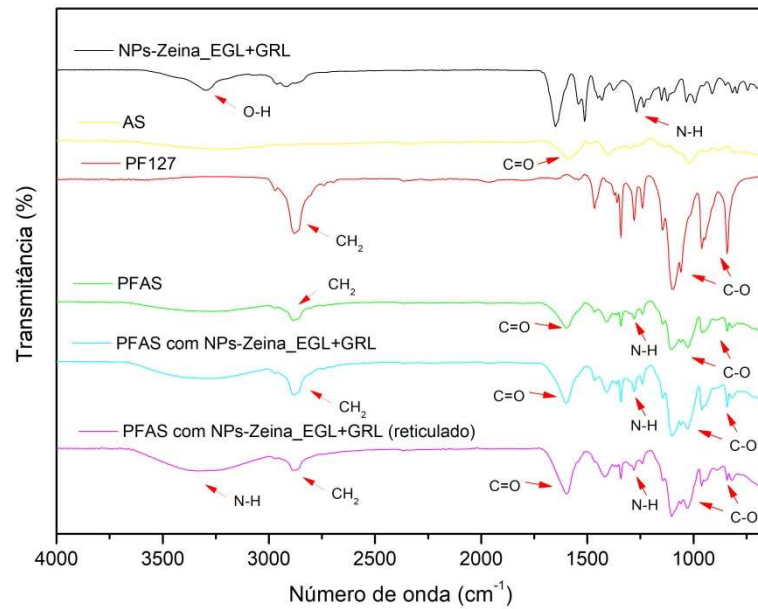
As principais bandas observadas nos hidrogéis foram semelhantes às encontradas nas nanopartículas (Figura 8b e 8c), confirmando a consistência entre os compostos presentes na formulação e nas biotintas. Além disso, ao analisar os dispositivos tratados com reticulação, o espectro apresentou algumas alterações, como diminuição das bandas detectadas e deslocamento dos picos, indicativos de interações com os compostos químicos do tratamento entre as biotintas e as nanopartículas em ambos os sistemas (Oliveira *et al.*, 2020).

Figura 8 - Espectros de FTIR dos componentes individuais das nanopartículas da (a) formulação e das matrizes poliméricas impressas em 3D

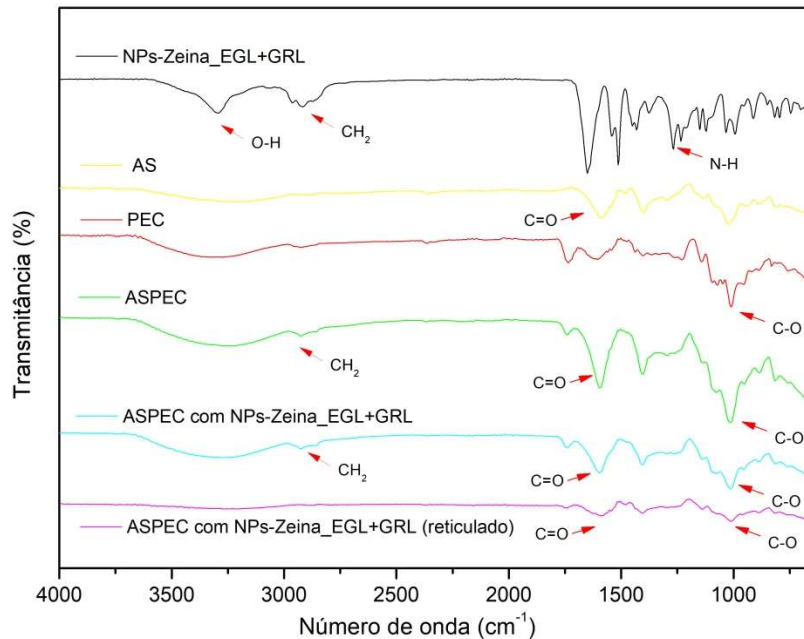
a) NPs-Zeína_EGL+GRL



b) PFAS



c) ASPEC



Fonte: Autoria própria

3.6 Avaliação da atividade biológica

Este estudo teve como objetivo compreender a relação entre os protótipos e o comportamento das pragas agrícolas avaliadas e explorar os potenciais aplicações desta tecnologia no manejo agrícola sustentável. Resultados gráficos da avaliação da atividade biológica (Figuras 9 e 10) foram obtidos com base na aplicação dos protótipos descritos na Figura 4.

3.6.1 Bioensaios de duas opções: preferência do dispositivo ao longo do tempo

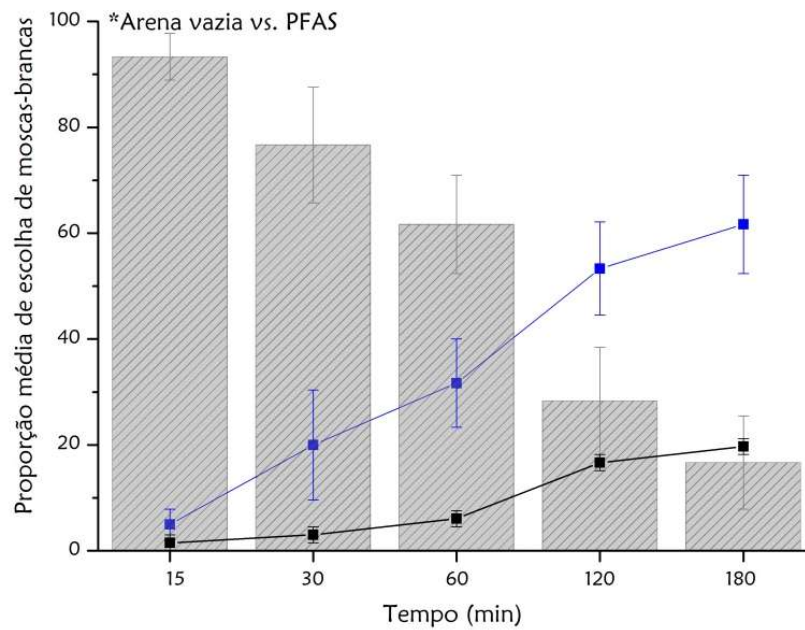
Primeiramente, grupos de moscas-brancas (20 indivíduos por réplica) foram introduzidos em arenas, onde puderam escolher entre ambientes contendo os protótipos (verde), dispositivos de controle (azul) e arenas vazias (preto), para entender se o biomaterial isoladamente influencia a atração de insetos em comparação com a presença de um dispositivo com formulação ativa.

Os bioensaios de duas escolhas foram conduzidos com base nos dados coletados das respostas dos insetos ao ambiente escolhido, medidos pela contagem do número de insetos que selecionaram cada estímulo em intervalos de tempo de 15, 30, 60, 120 e 180 minutos, e realizados em triplicata para cada combinação ($n = 3$).

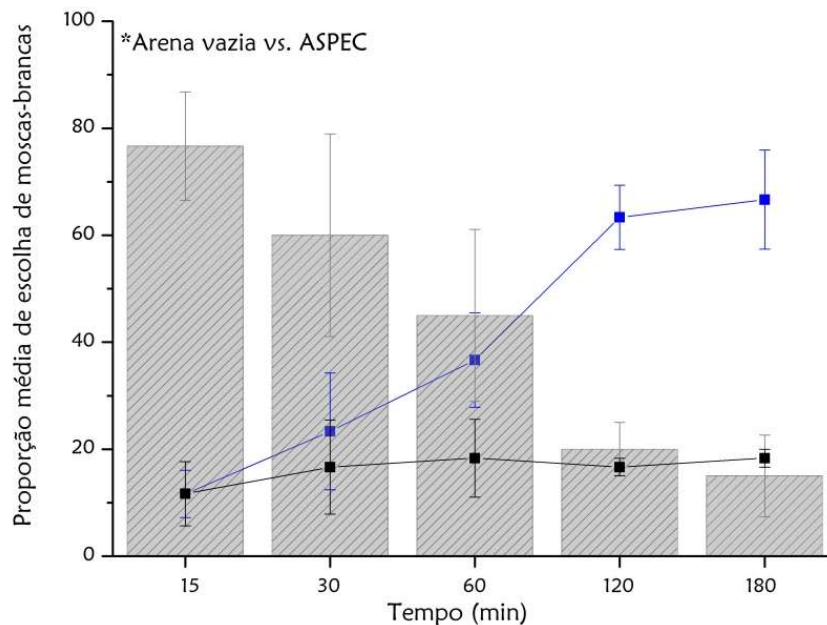
Testes estatísticos aplicados aos resultados mostraram que os seguintes bioensaios foram significativos ao longo do tempo (Figura 9). Asteriscos (*) aos 180 minutos indicam diferenças estatisticamente significativas no número de insetos entre os pares de estímulos, de acordo com os testes qui-quadrado (χ^2), com um limiar de significância de $p < 0,01$.

Figura 9 - Combinações significativas de bioensaios

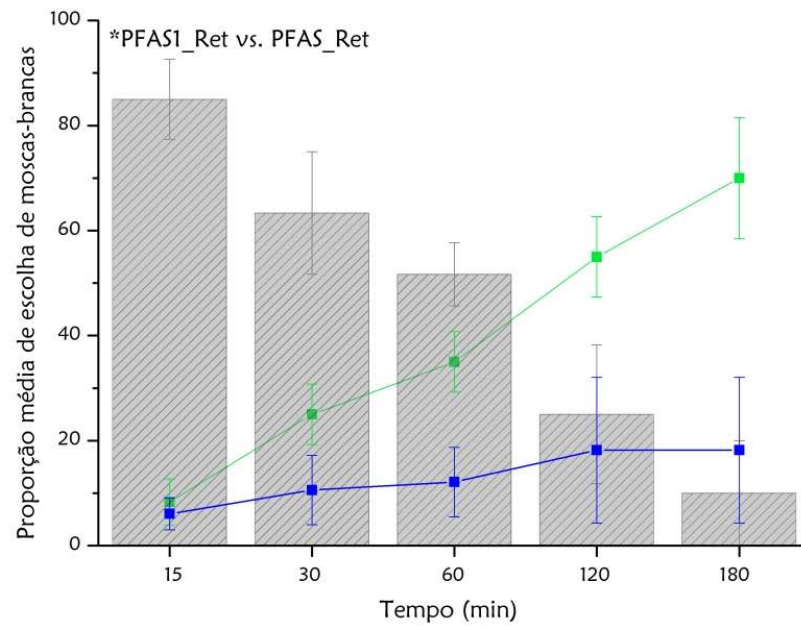
a) Arena vazia vs. PFAS ($\chi^2 = 18,137$, $p = 0,0001$)



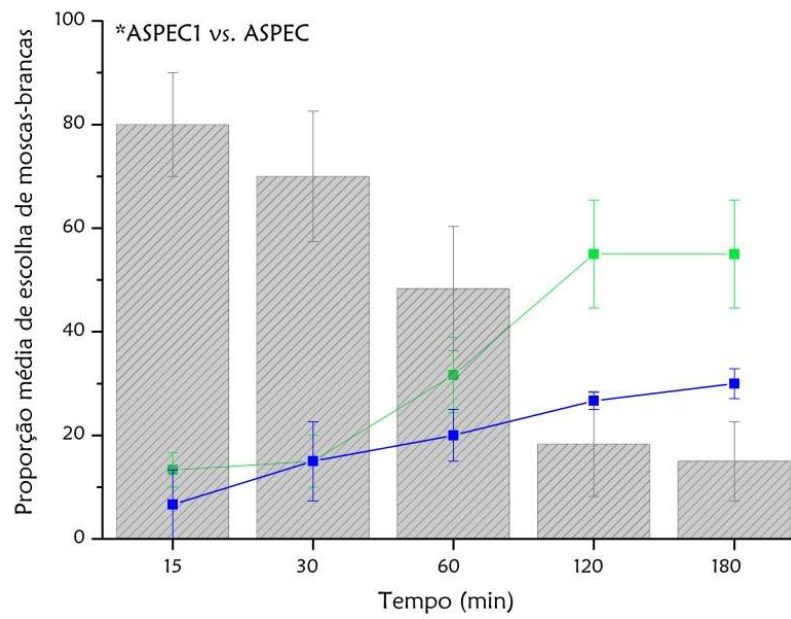
b) Arena vazia vs. ASPEC ($\chi^2 = 26,735$, $p = 0,0001$)



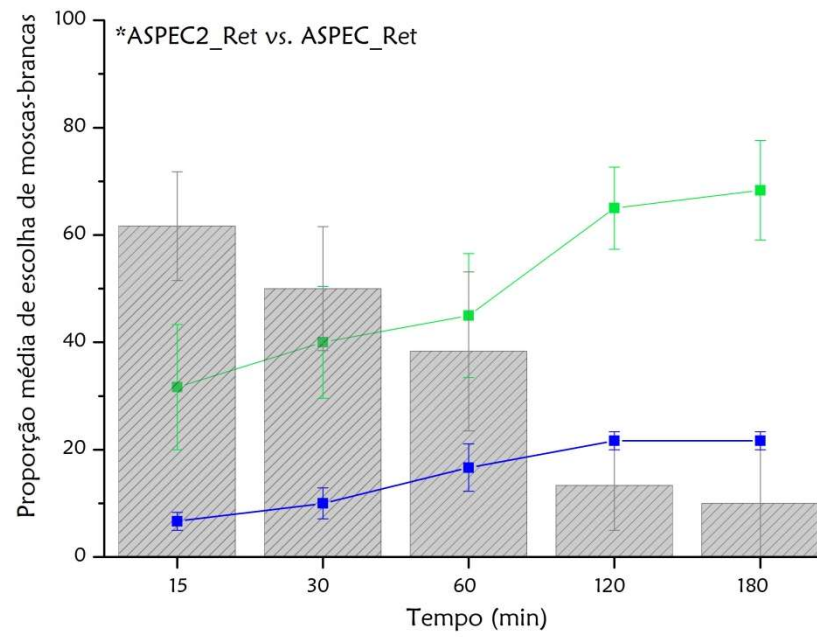
c) PFAS1_Ret vs. PFAS_Ret ($\chi^2 = 28,316$, $p = 0,0001$)



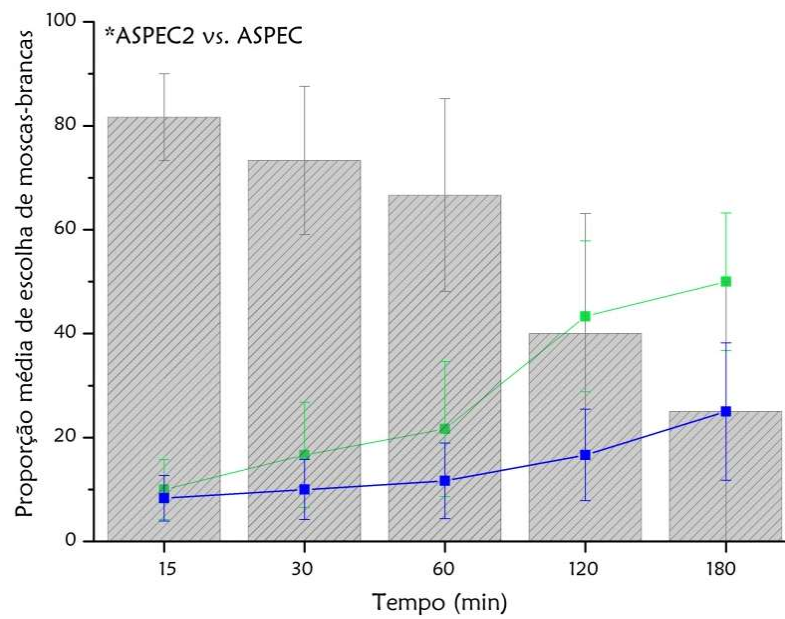
d) ASPEC1 vs. ASPEC ($\chi^2 = 6,684$, $p = 0,0097$)



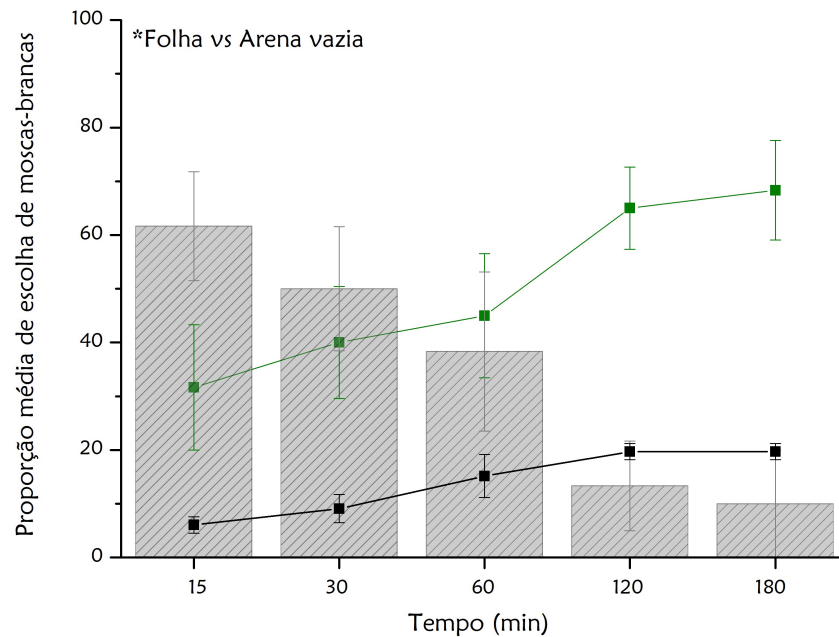
e) ASPEC2 vs. ASPEC ($\chi^2 = 6,969$, $p = 0,0083$)



f) ASPEC2_Ret vs. ASPEC_Ret ($\chi^2 = 24,545$, $p = 0,0001$)



g) Folha vs arena vazia ($\chi^2 = 50,700$, $p = 0,0001$)



Fonte: Autoria própria

Uma avaliação inicial confirmou a atratividade de ambas as biotintas que compõem os protótipos, visto que resultados significativos de atração foram observados ao comparar a arena vazia com o PFAS e o ASPEC, com respostas semelhantes atraindo entre 40 e 50 insetos durante o período de análise.

Em ambientes contendo protótipos formulados com a biotinta PF127, o dispositivo PFAS1_Ret atraiu o maior número médio de insetos, com um resultado em torno de 50 indivíduos registrados no intervalo final de 180 minutos. Indicando uma forte resposta de atração, no entanto, foi uma resposta isolada. Uma vez que, apenas essa combinação produziu uma resposta estatisticamente significativa em comparação com outros testes envolvendo esse biomaterial, que atraíram uma menor quantia de insetos.

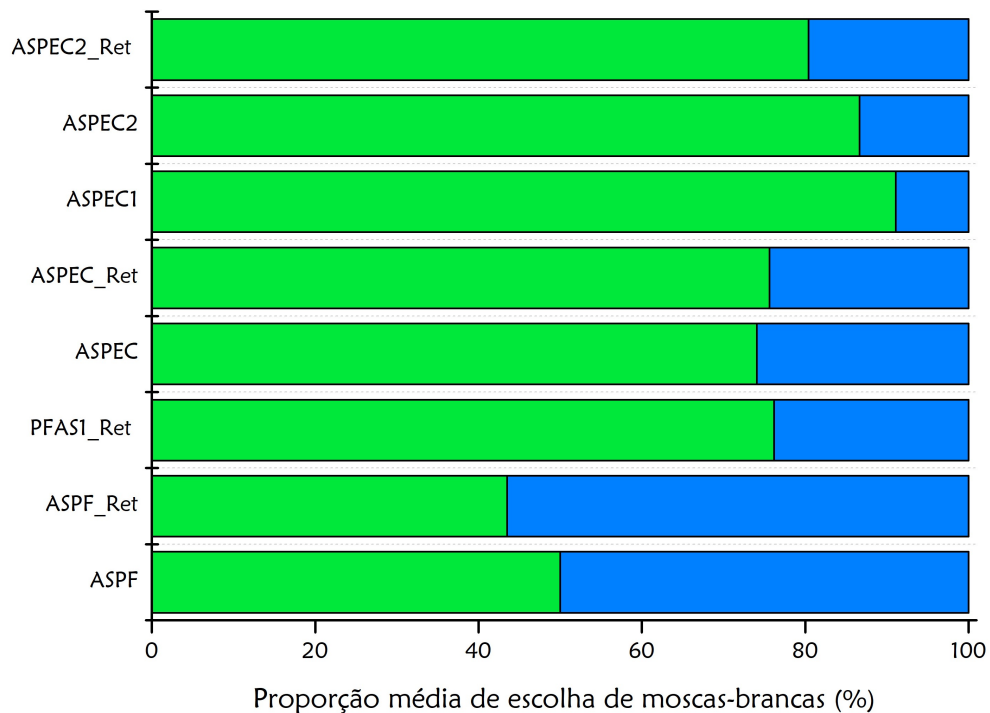
Em relação aos testes conduzidos com os protótipos de PEC, observa-se que o ASPEC1 e ASPEC2 atraíram em torno de 30 indivíduos, demonstrando uma resposta atrativa consistente no período de 180 minutos. De maneira semelhante, o dispositivo ASPEC2_Ret demonstrou o melhor desempenho, atraindo na média 50 indivíduos durante o mesmo período.

Além disso, a resposta do inseto a um ambiente sem dispositivos foi testada na presença de uma folha de tomateiro para verificar sua atração pela vegetação estudada. Um resultado estatisticamente significativo foi obtido, com uma taxa de atração superior a 70 insetos em direção ao ambiente foliar durante o período de estudo (Figura 9g).

3.6.2 Bioensaios de duas escolhas: folha vs. dispositivo

No segundo bioensaio, a proporção média de moscas-brancas que escolheram entre uma folha de tomateiro e o dispositivo foi estudada em um cenário de dupla escolha. Os resultados são mostrados na Figura 10, onde cada barra representa uma proporção significativa (erro padrão da média) de insetos que selecionaram o dispositivo (azul) ou a folha (verde) após 180 minutos. Um total de $n = 3$ réplicas foram utilizadas, com 20 insetos por réplica.

Figura 10 - Proporção média de moscas-brancas que escolheram entre os ambientes em dupla escolha



Fonte: Autoria própria

Assim, a maioria dos dispositivos testados apresentou índice de atração acima de 50%, enquanto outros variaram entre 30 e 50%, demonstrando positivamente a eficiência dos sistemas em todas as combinações testadas.

Ao comparar ambientes contendo protótipos com ambientes de controle, evidencia que os dispositivos com ativo atraíram consistentemente uma proporção maior de insetos. Na maioria das análises, os valores associados aos dispositivos foram consistentemente maiores.

Isso sugere que a presença de compostos de biotinta desempenha um papel significativo no aumento da atração de insetos medida.

Conforme visto, o dispositivo PFAS apresentou uma taxa de atração de 50%, enquanto o ASPEC apresentou uma proporção superior a 75%. Em relação à presença de compostos ativos nas fórmulas, o PFAS1_Ret atraiu em média 80% dos insetos, e os protótipos PEC se destacaram, com o ASPEC1 atraindo 95%, o ASPEC2 atraindo 90% e o ASPEC2_Ret atraindo 80%.

De modo, que os melhores resultados foram observados para os protótipos sem o tratamento de reticulação em ambos os casos. No contexto das dosagens da formulação ativa, é possível concluir que a primeira combinação de 300 mg de GRL e 358 mg de EGL foi mais eficaz, embora a segunda combinação tenha apresentado respostas semelhantes para dispositivos de PEC.

Com base na literatura, espera-se que sistemas com taxas de liberação mais lentas produzam efeitos atrativos mais pronunciados, pois essa atividade é influenciada principalmente pela concentração de compostos ativos. Além disso, ativos nanoencapsulados em hidrogéis podem proporcionar efeitos mais duradouros do que sistemas emulsificados, facilitando uma atração mais efetiva (Oliveira *et al.*, 2020). Assim, o comportamento das pragas agrícolas analisadas em relação aos protótipos pode ser explicado pelo perfil de liberação ser muito lento em baixas concentrações de óleos essenciais, resultando na liberação sustentada dos compostos, conforme por Oliveira *et al.* (2018), que permanece dentro de uma faixa de concentração que causa atração.

Ademais, esse resultado pode estar relacionado à alta eficiência de encapsulamento e à interação da formulação com as malhas obtidas nos protótipos poliméricos produzidos por impressão 3D, o que pode ter influenciado a análise.

Em última análise, pode-se concluir que os hidrogéis de PEC contendo compostos botânicos encapsulados apresentam desempenho superior, exibindo altas taxas de atração e contribuindo para a redução da degradação do ingrediente ativo ao longo do tempo. Isso evidenciou seu potencial como ferramenta eficaz para o manejo sustentável de pragas. Além disso, os perfis de liberação sustentada observados, a alta eficiência de encapsulamento e a interação entre a formulação encapsulada e a estrutura dos protótipos contribuíram para o aumento da atividade biológica vista, especialmente nos dispositivos sem tratamento de reticulação.

3.7 Comparação entre os sistemas obtidos

O Quadro 1 apresenta os principais resultados obtidos para os hidrogéis preparados neste estudo. A partir dela, é possível verificar as semelhanças e diferenças entre os protótipos e compreender sua influência nos resultados biológicos obtidos.

Quadro 1 - Principais características dos hidrogéis preparados

	ASPEC	PFAS
<i>Morfologia</i>	Biotinta com rigidez e homogeneidade	Maior espaçamento interno, com presença de bolhas na estrutura
<i>Viscosidade</i>	Maior espalhabilidade	Firmeza e boa estruturação

Fonte: Autoria própria

O dispositivo PFAS apresentou poros maiores em comparação ao ASPEC, o que pode ter contribuído para sua maior capacidade de intumescimento e potencial para imobilização de nanopartículas. No entanto, essa característica não se traduziu em maior atração biológica, visto que foi observada menor taxa de atração aos insetos em comparação ao ASPEC (Vancauwenberghe *et al.*, 2019).

Além disso, como mencionado anteriormente, estruturas porosas uniformes e interconectadas foram observadas nos hidrogéis PF127, o que pode aumentar a densidade de reticulação do dispositivo e compactar sua estrutura interna (Oliveira, 2023).

Este dispositivo também demonstrou boa resistência com base nos resultados reológicos, com deformação mínima após a impressão e um tempo de secagem prolongado, resultando em dispositivos firmes e de fácil produção. Porém, com menor impacto ao ensaio de atração biológica em comparação aos protótipos ASPEC.

Os dispositivos baseados em ASPEC exibiram uma estrutura mais homogênea, caracterizada por menor rugosidade superficial e maior flexibilidade de impressão. O menor tamanho de poro do ASPEC pode facilitar uma liberação mais controlada e sustentada de compostos ativos, em consonância com a atração significativamente maior por insetos observada em bioensaios, particularmente em dispositivos sem tratamento de reticulação (Machado, 2010).

De um modo geral, a avaliação das impressões revelou que ambas as biotintas demonstraram consistência semelhante, respostas comparáveis ao tratamento de reticulação e um odor característico associado à incorporação de óleos essenciais.

No entanto, os resultados biológicos revelaram uma clara diferença na eficácia entre os protótipos. Sugerindo que a presença de PEC na formulação da biotinta pode desempenhar um papel fundamental no aumento da atração da mosca-branca, tornando-a um componente promissor para o desenvolvimento de dispositivos atrativos para o manejo de pragas. Na qual, essa análise é corroborada pelos resultados dos demais testes realizados com dispositivos baseados em ASPEC, que resultaram numa maior eficiência de atração em comparação com dispositivos baseados em PFAS.

4 CONCLUSÃO

Este estudo demonstrou o desenvolvimento bem-sucedido de protótipos de hidrogel impressos em 3D incorporando óleos essenciais encapsulados em nanopartículas de zeína, alcançando excelente estabilidade físico-química com eficiências de encapsulamento próximas a 100% e mantendo a integridade estrutural por pelo menos 60 dias. A combinação de biopolímeros (AS, PEC e PF127) com uma formulação nanoencapsulada de liberação lenta permitiu a geração de protótipos consistentes com bom suporte mecânico e capacidade de impressão reprodutível.

Ensaio biológicos confirmaram o potencial de atração desses sistemas aplicados a espécie *Bemisia tabaci* com dispositivos à base de PEC, particularmente o protótipo ASPEC1, que atraiu em torno de 100% dos insetos em 180 minutos, na análise dos bioensaios de dupla escolha. Tal atratividade forte está ligada ao comportamento de liberação controlada dos protótipos, impulsionado por sua estrutura interna compacta e homogênea.

Concluindo, os resultados ressaltam o potencial dos óleos essenciais nanoencapsulados combinados com a impressão 3D como uma ferramenta promissora para atração de insetos, abrindo caminho para o desenvolvimento de sistemas sustentáveis de iscas e armadilhas. Além disso, os protótipos oferecem vantagens na redução da degradação de ingredientes ativos e representam uma estratégia eficaz para programas de manejo integrado de pragas, visando minimizar o uso de pesticidas sintéticos e suas problemáticas associadas.

REFERÊNCIAS

- ALBA, P. G.; SANTOS, B. **Biopesticida com base em óleos essenciais**. Revista Científica Semana Acadêmica. Fortaleza, ano MMXVI, Nº. 000085, 2016. Disponível em: <https://semanaacademica.org.br/artigo/biopesticida-com-base-em-oleos-essenciais>. Acesso em: 9 set. 2025.
- CAMPOS, E.; OLIVEIRA, J., DA SILVA, C.; PASCOLI, M.; PASQUOTO, T.; ABHILASH, P. C.; FRACETO, L. F. **Polymeric and Solid Lipid Nanoparticles for Sustained Release of Carbendazim and Tebuconazole in Agricultural Applications**. Sci Rep 5, 13809, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/srep13809>. Acesso em: 9 set. 2025.
- COSMO, B. M. N.; GALERIANI, T. M. **Pragas dos citros: cochonilhas, pulgões, minador dos citros, cigarrinhas, bicho-furão e mosca-branca dos citros**. Rev. Agron. Bras., v. 4, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.29372/rab202025>. Acesso em: 9 set. 2025.
- CUI, H.; SURENDRHIRAN, D.; LI, C.; LIN, L. **Biodegradable zein active film containing chitosan nanoparticle encapsulated with pomegranate peel extract for food packaging**. Food Packagin and Shelf Life, v. 24, p. 100511, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2020.100511>. Acesso em: 9 set. 2025.
- GAO, L.; LIU, G.; ZHOU, L.; WEI, P.; HAO, D.; WANG, X. **Evaluation of TPGS-modified thermo-sensitive Pluronic PF127 hydrogel as a potential carrier to reverse the resistance of P-gp-overexpressing SMMC-7721 cell lines**. Colloids Surf. B Biointerfaces, v. 140, p. 307-316, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2015.12.057>. Acesso em: 9 set. 2025.
- GÓMEZ-GAETE, C. **Nanopartículas poliméricas: tecnología y aplicaciones farmacéuticas**. Rev. Farmacol, 7(2), 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2015.12.057>. Acesso em: 9 set. 2025.
- HU, K.; MCCLEMENTS, D. J. **Fabrication of surfactant-stabilized zein nanoparticles: A pH modulated antisolvent precipitation method**. Food Res. Int., v. 64, p. 329-335, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.07.004>. Acesso em: 9 set. 2025.
- MACHADO, K. M. **Caracterização de hidrogéis semi-interpenetrantes de alginato e quitosana reticulados com cloreto de cálcio ou glutaraldeído: estudo do efeito das condições de preparo em suas propriedades mecânicas e físico-químicas**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, 2010. Disponível em: https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/BUBD-A3NQ6S/1/disserta__o_kl_udia_maria.pdf. Acesso em: 9 set. 2025.
- MARKOV, P. A.; KRCHKOVSKY, N. S.; DURMEY, E. A.; MARTINSON. E. A. LITVINETS, G. S.; POPOV, S. V. **Mechanical properties, structure, bioadhesion, and biocompatibility of pectin hydrogels**. J. Biomed. Mater. Res. A, v. 105, p. 2572-2581, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jbm.a.36116>. Acesso em: 9 set. 2025.

MEDEIROS, K. M. **Novas tendências sustentáveis: os biopolímeros e os polímeros biodegradáveis.** Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino e Ciências – V CONAPESC, 2020. Disponível em: <https://editorarealize.com.br/artigo/visualizar/73049>. Acesso em: 9 set. 2025.

MELO, E. B. de; BARROS, L. N.; SOUZA, L. K. R.; MELO, L. de O.; GONÇALVES, R. M. O.; BORGES, D. C. S. **A importância da agricultura para a sociedade: breve revisão de literatura.** Scientia Generalis, v. 2, n. Supl.1, p. 144–144, 2022. Disponível em: <https://scientiageneralis.com.br/index.php/SG/article/view/362>. Acesso em: 9 set. 2025.

OLIVEIRA, J. L.; CAMPOS, E. V. R.; CAMARA, M. C.; VECHIA, J. T. S.; ANDRADE, D. J.; GONÇALVES, K. C.; NASCIMENTO, J.; POLANCZYK, R. A.; ARAUJO, D. R.; FRACETO, L. F. **Hydrogels Containing Botanical Repellents Encapsulated in Zein Nanoparticles for Crop Protection.** ACS Appl. Nano Mater., v. 3, p. 207-217, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01917>. Acesso em: 9 set. 2025.

OLIVEIRA, J. L.; CAMPOS, E. V. R.; PEREIRA, A. E. S.; NUNES, L. E. S.; SILVA, C. C. L.; PASQUOTO, T.; LIMA, R.; SMNIOTTO, G. POLANCZYK, R. A.; FRACETO, L. L. **Geraniol Encapsulated in Chitosan/Gum Arabic Nanoparticles: A Promising System for Pest Management in Sustainable Agriculture.** J. Agric. Food Chem., v. 66, p. 5325-5334, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.8b00331>. Acesso em: 9 set. 2025.

OLIVEIRA, P. M. de. **Bioimpressora 3D customizada para impressão de biotinta de nanocelulose e alginato de células musculares.** Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia, 2023. Disponível em: <https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/65129>. Acesso em: 9 set. 2025.

PAZ NETO, A. de A. **Potencial inseticida dos óleos essenciais das espécies de Mentha para o controle de Plutella xylostella (L.) (Lepidoptera: Plutellidae).** Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2016. Disponível em: <http://www.tede2.ufrpe.br:8080/tede2/handle/tede2/7756>. Acesso em: 9 set. 2025.

PELLEGRINI, P.; FERNÁNDEZ, R. J. **Crop intensification, land use, and on-farm energy-use efficiency during the worldwide spread of the green revolution.** Proc. Natl. Acad. Sci., v. 115, p. 2335-2340, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1073/pnas.1717072115>. Acesso em: 9 set. 2025.

PEREIRA, A. E. S.; SILVA, P. M.; OLIVEIRA, J. L.; OLIVEIRA, H. C.; FRACETO, L. F. **Chitosan nanoparticles as carrier systems for the plant growth hormone gibberellic acid.** Colloids Surf. B Biointerfaces, v. 150, p. 141-152, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.11.027>. Acesso em: 9 set. 2025.

ROTHAMME, B., MARIAN, M.; RUMMEL, F.; SCHROEDER, S.; UHLER, M.; KRETZER, P.; TREMMEL, S.; WARTZACK, S. **Rheological behavior of na artificial synovial fluid – influence of temperature, shear rate and pressure.** Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials 115, 2021. Disponível: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2020.104278>. Acesso em: 9 set. 2025.

RUEDIGER, J.; SILVA, G. V.; VENTURA, M. U. **Viabilidade de armadilha multifuncional para captura de *Tuta absoluta* e *Bemisia tabaci* no cultivo de tomate.** Rev. Terra Cult. Cad. Ensino e Pesqui., v. 39, p. e2627, 2023. Disponível em: <http://periodicos.unifil.br/index.php/Revistateste/index>. Acesso em: 9 set. 2025.

SAFARI, M.; FERRARI, M. J.; ROOSSINCK, M. J. **Manipulation of Aphid Behavior by a Persistent Plant Virus.** J. Virol., v. 93, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1128/jvi.01781-18>. Acesso em: 9 set. 2025.

SANTOS, B.; COSTA, F. M.; RODRIGUES, T. F.; JAHNO, V. D. AOUADA, F. A.; MOURA, M. R. **Biodegradabilidade de filmes à base de biopolímero e óleo essencial de erva-doce.** 2020. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, 2020. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/204387>. Acesso em: 9 set. 2025.

SCHLAEGER, S.; PICKETT, J. A.; BIRKETT, M. A. **Prospects for management of whitefly using plant semiochemicals, compared with related pests.** Pest Manag. Sci., v. 74, p. 2405-2411, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ps.5058>. Acesso em: 9 set. 2025.

SILVA, M. dos S; CONCENZA, D. S.; MELO, N. F. S.; GRILLO, R.; ROSA, A. H.; FRACETO, L. F. **Nanopartículas de alginato como sistema de liberação para o herbicida clomazone.** Quím. Nova, v. 33, p. 1868-1873, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000900009>. Acesso em: 9 set. 2025.

SIMMONS, A.C.; TARLAN, F.; CHEBOTAREV, O.; QUIGLEY, J.; AQUILINO, M. S.; FITZSIMMONS, R. E. **Generating vascular channels within hydrogel constructs using an economical open-source 3D bioprinter and thermoreversible gels.** Bioprinting, v. 9, p. 7-18, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bprint.2018.02.001>. Acesso em: 9 set. 2025.

SUPULVEDA, A. F.; KUMPGDEE-VOLLRATH, M.; FRANCO, M. K. K. D.; YOKAICHIYA, F.; ARAUJO, D. R. **Supramolecular structure organization and rheological properties modulate the performance of hyaluronic acid-loaded thermosensitive hydrogels as drug-delivery systems.** Journal of Colloid and Interface Science 630, 2023. Disponível: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.10.064>. Acesso em: 9 set. 2025.

TAVARES, M.; SILVA, M. R. M.; SIQUEIRA, L. B. O.; RODRIGUES, R. A. S.; ALMEIDA, L. B.; SANTOS, E. P.; RICCI-JUNIOR, E. **Trends in insect repellent formulations: A review.** Int. J. Pharm., v. 539, p. 190-209, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2018.01.046>. Acesso em: 9 set. 2025.

VANCAUWENBERGHE, V.; BAIYE, V.; MBONG, M.; VANSTREELS, E.; VERBOVEN; LAMMERTYN; NICOLAI, B. **3D printing of plant tissue for innovative food manufacturing: Encapsulation of alive plant cells into pectin based bio-ink.** J. Food Eng., v. 263, p. 454-464, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.12.003>. Acesso em: 9 set. 2025.

VIGATO, A. A.; MACHADO, I. P.; VALLE, M.; SEPULVEDA, A. F.; YOKAICHIYA, F.; FRANCO, M. K. D. LOIOLA, M. C.; TÓFOLI, G. R.; CEREDA, C.M. S.; SAIRRE, M. I.; ARAUJO, D. R. **Monoketonic Curcuminoid-Lidocaine Co-Deliver Using Thermosensitive Organogels: From Drug Synthesis to Epidermis Structural Studies.** *Pharmaceutics* 14(2), 2022. Disponível: <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14020293>. Acesso em: 9 set. 2025.

VILLARREAL, G. P. U.; SANTOS, A. E.; FREITAS, R. R. M.; SEPULVEDA, A. F.; ARAUJO, D. R.; FRACETO, L. F. **Zein-based nanoformulations with encapsulated methyl salicylate incorporated in 3D printing biopolymer devices targeting potential uses in pest management.** *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, v. 670, p. 131511, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131511>. Acesso em: 9 set. 2025.

VILLAS BÔAS, G. L.; FRANÇA, F. H.; MACEDO, N. **Potencial biótico da mosca-branca *Bemisia argentifolii* a diferentes plantas hospedeiras.** *Hortic. Bras.*, v. 20, p. 71-79, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0102-05362002000100014>. Acesso em: 9 set. 2025.

ZHONG, Q.; JIN, M. **Zein nanoparticles produced by liquid-liquid dispersion.** *Food Hydrocoll.*, v. 23, p. 2380-2387, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2009.06.015>. Acesso em: 9 set. 2025.