

**UNIVERSIDADE REGIONAL INTEGRADA DO ALTO URUGUAI E DAS MISSÕES
URI ERECHIM
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

MARIANE MINOZZO

**AVALIAÇÃO DAS ATIVIDADES INSETICIDA E ANTIFÚNGICA DO ÓLEO
ESSENCIAL DE *Cinnamomum cassia* LIVRE E ENCAPSULADO PARA APLICAÇÃO
EM MILHO ARMAZENADO**

**ERECHIM, RS – BRASIL
SETEMBRO 2021**

UNIVERSIDADE REGIONAL INTEGRADA DO ALTO URUGUAI E DAS MISSÕES
URI ERECHIM
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**AVALIAÇÃO DAS ATIVIDADES INSETICIDA E ANTIFÚNGICA DO ÓLEO
ESSENCIAL DE *Cinnamomum cassia* LIVRE E ENCAPSULADO PARA APLICAÇÃO
EM MILHO ARMAZENADO**

MARIANE MINOZZO

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da URI – Campus Erechim, como requisito parcial à obtenção do Grau de Doutor em Engenharia de Alimentos, Área de concentração: Engenharia de Alimentos, da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI Erechim.

ERECHIM, RS – BRASIL

SETEMBRO 2021

**AVALIAÇÃO DAS ATIVIDADES INSETICIDA E ANTIFÚNGICA DO ÓLEO
ESSENCIAL DE *Cinnamomum cassia* LIVRE E ENCAPSULADO PARA APLICAÇÃO
EM MILHO ARMAZENADO**

Mariane Minozzo

Tese submetida à Comissão Julgadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Doutor em Engenharia de Alimentos, Área de Concentração: Engenharia de Alimentos.

Comissão Julgadora:

Prof. Rogério Luis Cansian, D. Sc.
Orientador (URI-Erechim)

Prof. Natalia Paroul, D. Sc.
Orientador (URI-Erechim)

Prof. Geciane Toniazzo Backes, D. Sc.
(URI-Erechim)

Prof. Rosicler Colet, D. Sc.
(URI-Erechim)

Prof. Altemir Mossi, D. Sc.
(UFFS-Erechim)

Prof. Marcio Mazutti, D. Sc.
(UFMS-Santa Maria)

Erechim, setembro de 2021.

M666a Minozzo, Mariane

Avaliação das atividades inseticida e antifúngica do óleo essencial de *Cinnamomum cassia* livre e encapsulado para aplicação em milho armazenado / Mariane Minozzo . – 2021.

125 f.

Tese (doutorado) – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, 2021.

“Orientação: Prof. Dr. Rogério Luis Cansian, Natalia Paroul”

1. Óleo essencial de canela 2. Bioinseticida 3. Trans-cinamaldeído
I. Título

C.D.U.: 664

Catálogo na fonte: bibliotecária Sandra Milbrath CRB 10/1278

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pelo dom da vida, por tudo que me acontece e por tudo que deixa de me acontecer. Aos meus guias, pela guarnição e direção no meu caminho.

Aos meus orientadores, professores Rogério Luis Cansian e Natalia Paroul, pelo suporte e orientação no desenvolvimento deste trabalho.

Aos componentes da banca de avaliação deste trabalho, Geciane Toniazzo Backes, Rosicler Colet, Altemir Mossi, Márcio Mazutti, por terem aceitado fazer parte da banca examinadora e pelas contribuições que muito enriqueceram essa pesquisa, bem como aos demais professores que em algum momento auxiliaram nos entendimentos: Lauri Lourenço Radünz, Eunice Valduga, Marcelo Mignoni, Jamile Zeni.

As pessoas queridas Marina, Bruna, Patrícia, Julia e Lucas por terem sido meus olhos, mãos e braços em todos os experimentos e por tanto empenho e boa vontade em ajudar. Com certeza o resultado dessa pesquisa é fruto de muito esforço realizado em equipe e eu sou muito agradecida, sem o auxílio de vocês isso não teria deixado de ser um projeto.

Agradeço também às amigas e colegas de trabalho, especialmente a Gisa, bem como a minha família e a todas as pessoas do meu vínculo, pela paciência, conselhos e consolos. No final das contas a gente entende que é a gente com a gente mesmo, mas ajuda muito ver que não se está sozinha e ter pessoas pra lembrar disso quando é preciso, é presente de Deus!

Meus agradecimentos, de modo geral, a estrutura do programa de pós-graduação da URI campus de Erechim - PPGEAL e a todos que de uma forma ou outra contribuíram para a realização desse trabalho.

Ao meu kíron.

"Não se pode negar que, em qualquer carreira, arte ou profissão que se escolha na vida, só se chegará ao ponto culminante se à mesma entregar-se de corpo e alma.

Essa é a regra que exerce a ciência divina.

Firmeza no pensamento para seguir no caminho.

Embora que não aprenda muito, aprenda sempre um bocadinho."

Mestre Raimundo Irineu Serra

Resumo da Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia de Alimentos.

AVALIAÇÃO DAS ATIVIDADES INSETICIDA E ANTIFÚNGICA DO ÓLEO ESSENCIAL DE *Cinnamomum cassia* LIVRE E ENCAPSULADO PARA APLICAÇÃO EM MILHO ARMAZENADO

Mariane Minozzo
Setembro/2021

Orientadores: Prof. Dr. Rogério Luis Cansian
Prof.^a. Dr.^a. Natália Paroul

O aumento da produtividade do milho está diretamente ligado ao aprimoramento dos processos e condições de armazenamento dos grãos, uma vez que nessa etapa há perdas quantitativas e/ou qualitativas devido, principalmente, ao caruncho-do-milho (*Sitophilus zeamais*) e a incidência de fungos. O controle destas pragas normalmente é realizado com inseticidas químicos, os quais podem deixar resíduos tóxicos nos grãos. Sendo assim o uso dos óleos essenciais (OE) apresenta uma alternativa de controle natural de pragas em grãos armazenados. Diante disso, objetivou-se neste estudo investigar a potencialidade do óleo essencial, livre e encapsulado, de canela (*Cinnamomum cassia*) no controle do caruncho-do-milho (*Sitophilus zeamais*) e de fungos (*Penicillium crustosum*, *Alternaria alternata* e *Aspergillus flavus*) em grãos de milho armazenados. Foi determinada a composição química e avaliadas a toxicidade, atividades antifúngica, inseticida e repelente do OE, livre e encapsulado, em dois ambientes, placas e mini-silos, o qual simula silos graneleiros de milho, além de avaliada a persistência do OE nos grãos de milho, bem como a reutilização das microcápsulas e a aceitabilidade do consumidor através de análise sensorial em farinha de milho. O *trans*-cinamaldeído (TC) foi identificado como o composto majoritário (86%) do OE de *C. cassia*. O OE de *C. cassia* e o padrão de TC, apresentaram alta toxicidade, com valores de DL₅₀ respectivamente de 11,05 e 7,21 µg.mL⁻¹. O OE foi microencapsulado com uma eficiência de 45,26% pela técnica de *spray drying*, utilizando goma arábica e maltodextrina na razão de 1:1. O OE de *C. cassia*, tanto na forma livre como encapsulada, apresentou atividade antifúngica sobre *A. alternata*, *A. flavus* e *P. crustosum*, com CIM (concentração inibitória mínima) de 0,5% tanto para o OE livre como para padrão de TC e de 5% para o OE encapsulado. A inibição do crescimento de fungos foi avaliada em exposição à vapores de diferentes concentrações do OE de *C. cassia* e do padrão de TC, esse ensaio permitiu observar a atividade antifúngica sobre os fungos testados, com CIM de 6% para o OE de *C. cassia* e 8% para o padrão de TC frente a *P. crustosum*; 4% e 1% para o OE de *C. cassia* e o padrão de TC, respectivamente, para *A. alternata* e de 4% tanto para o OE de *C. cassia* quanto para o padrão de TC para *A. flavus*. A atividade inseticida do OE de *C. cassia*, livre e encapsulado, sobre *S. zeamais*, mostrou relevância, com DL₅₀ para o OE livre de 0,33 µL.cm⁻² e 9,54 µL.cm⁻³, respectivamente nas placas e mini-silos, consideradas dosagens baixas. A atividade inseticida do OE encapsulado apresentou uma mortalidade de 100 % em 144 h. Em relação à repelência, o OE livre e o encapsulado de *C. cassia* apresentou essa propriedade em todas as dosagens testadas nos mini-silos, com uma DL₅₀ de 30 mg.cm⁻³, considerada suficiente para induzir a repelência dos insetos via liberação gradual do OE encapsulado. A persistência da atividade inseticida do OE encapsulado resultou em uma redução da taxa de mortalidade para 50% no tempo de 10 dias e no período mais longo (65

dias) a taxa de mortalidade foi de 40%, apesar dessa redução foi identificada uma estabilidade das microcápsulas ao longo do tempo, o que viabilizou a reutilização de uma mesma amostra por até 5 ciclos (120 h), atingindo uma taxa de mortalidade de 70% no último ciclo. Os resultados da avaliação sensorial do aroma do óleo essencial de *C. Cassia*, livre e encapsulado, em amostras de farinha de milho *in natura* e após tratamento térmico, demonstraram que houve diferença significativa das amostras tratadas em relação a amostra padrão a um nível de significância de 5%, sendo que a amostra tratada com OE livre obteve uma avaliação de persistência de maior intensidade, enquanto que as amostras tratadas com OE encapsulado foram avaliadas como mais próximas a amostra padrão. Os resultados obtidos demonstraram a eficiência e efetividade do OE de canela como uma alternativa promissora no controle de pragas em grãos armazenados.

Palavras-chave: *Trans*-cinamaldeído. Óleo Essencial de canela. Bioinseticida. *Sitophilus zeamais*. *Penicillium crustosum*, *Alternaria alternata* e *Aspergillus flavus*.

Abstract of Thesis presented to Food Engineering as a partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master/Doctor in Food Engineering.

**EVALUATION OF THE INSECTICIDAL AND ANTIFUNGAL ACTIVITY OF
Cinnamomum cassia ESSENTIAL OIL FREE AND ENCAPSULATED FOR
APPLICATION IN STORED CORN GRAINS**

Mariane Minozzo
September/2021

Advisors: Prof. Dr. Rogério Luis Cansian
Prof^ª. Dr^ª. Natalia Paroul

The increase in corn productivity is directly linked to the improvement of processes and grains storage conditions, since at this stage there are quantitative and/or qualitative losses due mainly to the maize weevil (*Sitophilus zeamais*) and the processing of fungi. This pests' control is normally performed with chemical insecticides, which could leave toxic residues in grains. Thus, essential oils (EO) have emerged as a natural insects control alternative for stored grains. Therefore, this study aimed to investigate the potential of free and encapsulated cinnamon (*Cinnamomum cassia*) EO on maize weevil (*Sitophilus zeamais*) and fungi (*Penicillium crustosum*, *Alternaria alternata* and *Aspergillus flavus*) control in stored corn grains. The chemical composition was presented and the toxicity, antifungal, insecticidal and repellent activities of EO, free and encapsulated, were evaluated in two environments, plates and mini-silos, which simulates corn bulk silos, as well as the persistence of EO in the grains corn, as well as the reuse of microcapsules and consumer acceptability through sensory analysis in corn flour. *Trans*-cinnamaldehyde (TC) was identified as the major *C. cassia* EO compound (86%). EO from *C. cassia* and standard of TC, its major component, showed high toxicity with 11.05 and 7.21 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ LD₅₀ values, respectively. The EO was microencapsulated with a 45.26% efficiency by the spray drying technique, using gum arabic and maltodextrin at a 1:1 ratio. *C. cassia* EO, both in free and encapsulated form, showed antifungal activity on *A. alternata*, *A. flavus* and *P. crustosum* with 0.5% MIC (minimum inhibitory concentration) for both free EO and standard of TC and 5% MIC for encapsulated EO, qualifying such compounds as excellent alternatives on these fungi control. The inhibition of fungal growth was also evaluated in exposure to vapors from different debtors of the OE of *C. cassia* and standard of TC, this test commented the antifungal on the tested fungi, with MIC of 6% for the EO for *C. cassia* and 8% for standard of TC against *P. crustosum*; 4% and 1% for *C. cassia* EO and TC, respectively, for *A. alternata* and 4% for both *C. cassia* EO and standard of TC for *A. flavus*. Insecticidal activity of free and encapsulated *C. cassia* EO on *S. zeamais* was relevant with 0.33 $\mu\text{L}\cdot\text{cm}^{-2}$ and 9.54 $\mu\text{L}\cdot\text{cm}^{-3}$ LD₅₀ for free EO, respectively in the plates and mini-silos, which were considered low dosages. The insecticidal activity of encapsulated EO presented a 100% mortality rate in 144 h. For repellence, the encapsulated *C. cassia* EO presented this property in all dosages tested in the mini-silos, with a DL₃₀ of 30 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$, enough to induce insects' repellence via gradual encapsulated EO release. The persistence of the insecticidal activity of the encapsulated EO there is a reduction in the mortality rate to 50% within 10 days and in the longer period (65 days) the mortality rate was 40%, although this reduction was identified a stability of the microcapsules over time, which enabled the reuse of a sample for up to 5 cycles (120 hours), reaching a mortality rate of 70% in the last cycle. The results of the sensory evaluation of the aroma of the essential oil of *C. cassia*, free and encapsulated, in corn flour in natura and after heat treatment, through sensory analysis, showed that there was a difference between the

treated ones in relation to the standard sample to a significance level of 5%, with a sample in natura treated with free EO obtained a higher intensity persistence assessment, while those treated with encapsulated EO were evaluated as closer to the standard sample. The results obtained demonstrated the efficiency and effectiveness of cinnamon EO as a promising alternative for pest control in stored grains.

Keywords: *Trans*-cinnamaldehyde. Cinnamomum essential oil. Bioinsecticide. *Sitophilus zeamais*. *Penicillium crustosum*, *Alternaria alternata* and *Aspergillus flavus*.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Caruncho do milho (<i>Sitophilus Zeamais</i>).....	26
Figura 2 – Árvore, folha e produto beneficiado de Canela (<i>Cinnamomum</i> sp. (<i>Lauraceae</i>)).	34
Figura 3 - Fórmula estrutural do <i>trans</i> – cinamaldeído.....	35
Figura 4 - Fórmula estrutural da goma arábica.	38
Figura 5 - Fórmula estrutural da maltodextrina.....	38
Figura 6: Fluxograma para demonstrar as etapas realizadas para o desenvolvimento do estudo, sendo dividido em: (a) identificação dos compostos e avaliação da toxicidade, encapsulação e caracterização das microcápsulas; (b) avaliação biológica; (c) avaliação sensorial.	44
Figura 7 - Placas utilizadas no teste de inseticida, contendo óleo essencial de <i>Cinnamomum cassia</i> na forma livre (a) e encapsulada (b).....	53
Figura 8 - Mini-silo utilizado no teste inseticida com óleo essencial de <i>Cinnamomum cassia</i> , livre (a) e encapsulado (b) sobre <i>Sitophilus zeamais</i>	54
Figura 9 - Arena utilizada no teste repelente do óleo essencial de <i>Cinnamomum cassia</i> sobre <i>Sitophilus zeamais</i>	55
Figura 10 - Mini-silos utilizados no teste de repelência com o óleo essencial de <i>Cinnamomum cassia</i> , na forma livre (a) e encapsulada (b).....	57
Figura 11 - Cromatograma do óleo essencial de <i>Cinnamomum cassia</i>	61
Figura 12 - Percentual de mortalidade de <i>Artemia salina</i> em função das diferentes concentrações do óleo essencial de <i>Cinnamomum cassia</i> (a) e do <i>trans</i> -cinamaldeído (b).....	62
Figura 13 - Eficiência de microencapsulação (%) das micropartículas do óleo essencial de <i>Cinnamomum cassia</i> com goma arábica e maltodextrina, obtidas por <i>spray dryer</i>	64
Figura 14 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das microcápsulas constituídas apenas com material de parede (a) e com óleo essencial (b) de <i>Cinnamomum cassia</i> , obtidas por <i>spray dryer</i>	66
Figura 15 - Difrátogramas das micropartículas dos materiais de parede (goma arábica e maltodextrina) e do OE encapsulado (goma arábica + maltodextrina 10% com OE 10%).....	69
Figura 16 – Cromatograma do hexano utilizado na lavagem das micropartículas (a) e óleo essencial de <i>Cinnamomum cassia</i> (b).....	71
Figura 17 - Diâmetro médio dos halos de inibição em função da concentração do óleo essencial de <i>Cinnamomum cassia</i> e do <i>trans</i> -cinamaldeído sobre <i>Alternaria alternata</i> , <i>Aspergillus flavus</i> e <i>Penicillium crustosum</i>	73

Figura 18 - Diâmetro médio dos halos de inibição em função da concentração do óleo essencial de <i>Cinnamomum cassia</i> encapsulado sobre <i>Alternaria alternata</i> , <i>Aspergillus flavus</i> e <i>Penicillium crustosum</i>	75
Figura 19 - Inibição do desenvolvimento de <i>Penicillium crustosum</i> causado pelos vapores do óleo essencial de <i>Cinnamomum cassia</i> (a) e do <i>trans</i> -cinamaldeído (b), após 10 dias de incubação.	79
Figura 20 - Inibição de <i>Alternaria alternata</i> causado pelos vapores do óleo essencial de <i>Cinnamomum cassia</i> (a) e do <i>trans</i> -cinamaldeído (b), após 10 dias de incubação.	80
Figura 21 - Inibição do desenvolvimento de <i>Aspergillus flavus</i> causado pelos vapores do óleo essencial de <i>Cinnamomum cassia</i> (a) e do <i>trans</i> -cinamaldeído (b), após 10 dias de incubação.	81
Figura 22 - Ação inseticida em placas do óleo essencial livre de <i>Cinnamomum cassia</i> sobre <i>Sitophilus zeamais</i>	83
Figura 23 - Ação inseticida em placas do óleo essencial microencapsulado de <i>Cinnamomum cassia</i> sobre <i>Sitophilus zeamais</i>	84
Figura 24 - Mortalidade de <i>Sitophilus zeamais</i> em diferentes doses de óleo essencial livre de <i>Cinnamomum cassia</i> em mini-silos.....	85
Figura 25 - Efeito inseticida em mini-silos do OE livre <i>Cinnamomum cassia</i> na mortalidade de <i>Sitophilus zeamais</i> em função do tempo de contato.....	86
Figura 26 - Mortalidade de <i>Sitophilus zeamais</i> em diferentes doses de óleo essencial encapsulado de <i>Cinnamomum cassia</i> em mini-silos.....	87
Figura 27 - Efeito inseticida em mini-silos do óleo essencial encapsulado de <i>Cinnamomum cassia</i> na mortalidade de <i>Sitophilus zeamais</i> em função do tempo de contato.	88
Figura 28 - Mortalidade de <i>S. zeamais</i> em diferentes tempos de contato do óleo essencial encapsulado de <i>C. cassia</i> em mini-silos.....	96
Figura 29 - Mortalidade de <i>S. zeamais</i> em decorrência da reutilização do óleo essencial encapsulado de <i>Cinnamomum cassia</i> em mini-silos.....	97
Figura 30: Farinha de milho sem tratamento térmico (A) e após tratamento térmico (B): (controle) (a), farinha obtida com milho tratado com óleo essencial livre de <i>Cinnamomum cassia</i> (b) e, farinha obtida com milho tratado com óleo essencial encapsulado de <i>Cinnamomum cassia</i> (c).	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Pesquisas sobre a microencapsulação de óleos essenciais com a técnica de <i>spray drying</i> , no período de 2020-2021.	41
Tabela 2 - Composição química do óleo essencial do óleo essencial de <i>Cinnamomum cassia</i>	61
Tabela 3 - Atividade de água, umidade, densidade aparente e solubilidade das microcápsulas contendo apenas os materiais de parede e das microcápsulas contendo óleo essencial encapsulado.	67
Tabela 4 - Resultados de adsorção/dessorção de nitrogênio obtidos através da análise de BET das microcápsulas contendo apenas os materiais de parede e das microcápsulas contendo óleo essencial encapsulado.	68
Tabela 5 - Condutividade, difusividade e resistividade das micropartículas contendo apenas os materiais de parede e das microcápsulas contendo óleo essencial encapsulado.	69
Tabela 6 - Atividade antifúngica do óleo essencial livre de <i>Cinnamomum cassia</i> e do <i>trans</i> -cinamaldeído sobre <i>Alternaria alternata</i> , <i>Aspergillus flavus</i> e <i>Penicillium crustosum</i>	72
Tabela 7 - Atividade antifúngica do óleo essencial encapsulado (material de parede 10% + OE 10%) sobre <i>Alternaria alternata</i> , <i>Aspergillus flavus</i> e <i>Penicillium crustosum</i>	75
Tabela 8 - Avaliação da porcentagem de crescimento de fungos expostos à vapores de diferentes concentrações do óleo essencial de <i>Cinnamomum cassia</i> e do <i>trans</i> -cinamaldeído sobre <i>Alternaria alternata</i> , <i>Aspergillus flavus</i> e <i>Penicillium crustosum</i>	77
Tabela 9 - Ação inseticida do óleo essencial livre de <i>Cinnamomum cassia</i> sobre <i>Sitophilus zeamais</i> , em placas.	82
Tabela 11 - Valores de DL ₅₀ sobre <i>Sitophilus zeamais</i> obtidos nos testes em placa e mini-silo do óleo essencial de <i>Cinnamomum cassia</i> livre e encapsulado.	89
Tabela 12 - Ação de repelência do óleo essencial livre de <i>Cinnamomum cassia</i> sobre os <i>Sitophilus zeamais</i> , em placas.	90
Tabela 13 - Relação entre a concentração testada do óleo essencial livre de <i>Cinnamomum cassia</i> e o Índice de Preferência dos insetos <i>Sitophilus zeamais</i> , em placas.	91
Tabela 14 - Ação de repelência do óleo essencial encapsulado de <i>Cinnamomum cassia</i> sobre os <i>Sitophilus zeamais</i> , em placas.	91
Tabela 15 - Relação entre a concentração testada do do óleo essencial encapsulado de <i>Cinnamomum cassia</i> e o Índice de Preferência dos insetos <i>Sitophilus zeamais</i> , em placas.	92
Tabela 16 - Ação de repelência do do óleo essencial livre de <i>Cinnamomum cassia</i> sobre os <i>Sitophilus zeamais</i> , em mini-silos.	92
Tabela 17 - Relação entre as concentrações testadas do óleo essencial livre de <i>Cinnamomum cassia</i> e o Índice de Preferência dos insetos <i>Sitophilus zeamais</i>	93

Tabela 18 - Relação entre a concentração testada do óleo essencial encapsulado de <i>Cinnamomum cassia</i> e o Índice de Preferência dos insetos <i>Sitophilus zeamais</i>	94
Tabela 19 – Avaliação da persistência inseticida do óleo essencial encapsulado de <i>Cinnamomum cassia</i> sobre os insetos <i>Sitophilus zeamais</i>	95
Tabela 20 – Avaliação da atividade inseticida no reuso do óleo essencial encapsulado de <i>Cinnamomum cassia</i> sobre insetos <i>Sitophilus zeamais</i>	97
Tabela 21 – Média do grau de diferença obtido na análise sensorial de amostras de farinha de milho tratadas com óleo essencial de <i>Cinnamomum cassia</i> , livre e encapsulado, em sua forma <i>in natura</i> e após tratamento térmico.	98
Tabela 22 - Cor objetiva (L*, a*, b*) da farinha de milho sem tratamento (controle), farinha obtida com milho tratado com óleo essencial livre de <i>Cinnamomum cassia</i> e farinha obtida com milho tratado com óleo essencial encapsulado de <i>Cinnamomum cassia</i>	102
Tabela 23: Coeficiente de correlação de Pearson para avaliar as interações entre as concentrações de OE de <i>C. cassia</i> , livre e encapsulado em placas e os respectivos Índices de Preferência.	123
Tabela 24: Coeficiente de correlação de Pearson para avaliar as interações entre as concentrações de OE de <i>C. cassia</i> , livre e encapsulado em mini-silos e os respectivos Índices de Preferência.	123
Tabela 25: Análise de variância (ANOVA) para amostras de farinha de milho, sem tratamento térmico.	125
Tabela 26: Análise de variância (ANOVA) para amostras de farinha de milho, após tratamento térmico.....	125

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ATCC: American Type Culture Collection

CIM: Concentração Inibitória Mínima

CL: Concentração Letal

CONAB: Companhia Nacional de Abastecimento

DL: Dose Letal

FAO/ONU: Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura /
Organização das Nações Unidas

FDA: Food and Drug Administration

GRAS: Geralmente Reconhecidos como Seguros

IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

LMR: Limite Máximo de Resíduo

MAPA: Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento

MID: dose inibitória mínima

OE: Óleo essencial

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	19
2 OBJETIVOS.....	20
2.1 OBJETIVO GERAL.....	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1 CULTURA DO MILHO E SEU ARMAZENAMENTO.....	22
3.2 PERDAS NA CULTURA DO MILHO DURANTE PERÍODO DE ARMAZENAMENTO.....	24
3.3 INSETICIDAS SINTÉTICOS.....	27
3.4 PROPRIEDADES BIOLÓGICAS DOS ÓLEOS ESSENCIAIS.....	29
3.4.1 Toxicidade.....	33
3.4.2 Propriedade biológica do óleo essencial da canela (<i>Cinnamomum cassia</i>).....	33
3.5 MICROENCAPSULAÇÃO DOS ÓLEOS ESSENCIAIS.....	36
3.6 CONSIDERAÇÕES SOBRE O ESTADO DA ARTE.....	42
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	44
4.1 ÓLEO ESSENCIAL DE <i>CINNAMOMUM CASSIA</i>	45
4.1.1 Determinação da composição química do óleo essencial de <i>Cinnamomum cassia</i>...	45
4.1.2 Toxicidade do óleo essencial e do padrão de <i>trans</i>-cinamaldeído.....	46
4.2 MICROENCAPSULAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE <i>CINNAMOMUM CASSIA</i>	47
4.2.1 Preparo da emulsão e microencapsulação em <i>spray dryer</i>.....	47
4.2.2 Caracterização das microcápsulas.....	47
4.2.2.1 Eficiência da microencapsulação.....	47
4.2.2.2 Atividade de água.....	48
4.2.2.3 Teor de umidade.....	48
4.2.2.4 Determinação da densidade aparente.....	48
4.2.2.5 Solubilidade em água das micropartículas.....	48
4.2.2.6 Determinação da área superficial da micropartícula pelo método de adsorção de nitrogênio (BET).....	49
4.2.2.7 Difração de Raios X.....	49
4.2.2.8 Determinação da condutividade, resistividade e difusividade térmica.....	49
4.2.2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	49
4.2.2.10 Determinação do óleo livre na superfície da micropartícula.....	50
4.3 DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIFÚNGICA DO ÓLEO ESSENCIAL DE <i>CINNAMOMUM CASSIA</i> E DO PADRÃO <i>TRANS</i> -CINAMALDEÍDO.....	50
4.3.1 Determinação da atividade antifúngica por contato, do óleo essencial livre e encapsulado de <i>Cinnamomum cassia</i> e do padrão <i>trans</i>-cinamaldeído.....	50
4.3.2 Determinação da atividade antifúngica na fase de vapor do OE de <i>Cinnamomum cassia</i> e do <i>trans</i>-cinamaldeído.....	51
4.4 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE INSETICIDA E REPELENTE DO ÓLEO ESSENCIAL DE <i>CINNAMOMUM CASSIA</i> , LIVRE E ENCAPSULADO SOBRE <i>SITOPHILUS ZEAMAI</i> S, EM PLACAS E MINI-SILOS.....	52
4.4.1 Atividade inseticida em placas, do óleo essencial de <i>Cinnamomum Cassia</i>, livre e encapsulado.....	53
4.4.2 Atividade inseticida em mini-silos, do óleo essencial de <i>Cinnamomum Cassia</i>, livre e encapsulado.....	54

4.4.3 Avaliação do efeito de repelência em placas, do óleo essencial livre e encapsulado, de <i>Cinnamomum cassia</i>	55
4.4.4 Avaliação do efeito de repelência em mini-silos, do óleo essencial livre e encapsulado, de <i>Cinnamomum cassia</i>	56
4.5 ANÁLISE DE PERSISTÊNCIA INSETICIDA DO ÓLEO ESSENCIAL DE <i>CINNAMOMUM CASSIA</i> , LIVRE E ENCAPSULADO SOBRE <i>SITOPHILUS ZEAMAI</i> S	58
4.5.1 Avaliação da mortalidade de <i>Sitophilus zeamais</i> no reuso do óleo essencial de <i>Cinnamomum cassia</i> encapsulado	58
4.6 ANÁLISE SENSORIAL DE PERSISTÊNCIA DE AROMA DO ÓLEO ESSENCIAL DE <i>CINNAMOMUM CASSIA</i>	58
4.6.1 Determinação da cor da farinha	60
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE <i>CINNAMOMUM CASSIA</i>	61
5.1.1 Caracterização química do óleo essencial de <i>Cinnamomum cassia</i>	61
5.1.2 Toxicidade do óleo essencial de <i>Cinnamomum cassia</i> e do seu composto majoritário <i>trans</i>-cinamaldeído	62
5.2 MICROENCAPSULAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE <i>CINNAMOMUM CASSIA</i>	63
5.2.1 Preparo da emulsão e microencapsulação em <i>spray dryer</i>	63
5.2.2 Caracterização das micropartículas	65
5.3 DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIFÚNGICA DO ÓLEO ESSENCIAL DE <i>CINNAMOMUM CASSIA</i>	71
5.3.1 Atividade antifúngica do óleo essencial de <i>Cinnamomum cassia</i> e do <i>trans</i>-cinamaldeído na forma livre	71
5.3.2. Atividade antifúngica do óleo essencial de <i>Cinnamomum cassia</i> microencapsulado	74
5.3.3. Determinação da atividade antifúngica na fase de vapor do óleo essencial de <i>Cinnamomum cassia</i> e do <i>trans</i>-cinamaldeído	76
5.4. AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE INSETICIDA E REPELENTE, DO ÓLEO ESSENCIAL DE <i>CINNAMOMUM CASSIA</i> , LIVRE E ENCAPSULADO, SOBRE <i>SITOPHILUS ZEAMAI</i> S, EM PLACAS E MINI-SILOS.	82
5.4.1 Atividade inseticida em placas do óleo de <i>Cinnamomum cassia</i> livre e encapsulado	82
5.4.2 Atividade inseticida em mini-silos do óleo essencial de <i>Cinnamomum cassia</i> livre e encapsulado	84
5.4.3. Avaliação do efeito de repelência em placas do óleo essencial, livre e encapsulado de <i>Cinnamomum cassia</i>	89
5.4.4. Avaliação do efeito de repelência em mini-silos do óleo essencial de <i>Cinnamomum cassia</i>, livre e encapsulado	92
5.5 ANÁLISE DE PERSISTÊNCIA INSETICIDA DO ÓLEO ESSENCIAL DE <i>CINNAMOMUM CASSIA</i> ENCAPSULADO, SOBRE <i>SITOPHILUS ZEAMAI</i> S	94
5.6 ANÁLISE DE PERSISTÊNCIA DE AROMA DE ÓLEO ESSENCIAL DE <i>CINNAMOMUM CASSIA</i> LIVRE E ENCAPSULADO APLICADOS EM GRÃOS DE MILHO	98
5.6.1 Determinação objetiva de cor	100

6 CONCLUSÕES	103
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	105
7 REFERÊNCIAS	106
APÊNDICE	123

1 INTRODUÇÃO

O aumento da produtividade do milho (*Zea mays* L.) está intrinsecamente ligado ao aprimoramento do processo de colheita e das condições de armazenagem dos grãos. Isso implica em realizar adequadamente as práticas de colheita, limpeza, secagem, combate a insetos e prevenção de fungos. De modo geral, os principais causadores de perda de qualidade dos produtos agrícolas armazenados são os insetos-praga, como o gorgulho ou caruncho (*Sitophilus zeamais* Mots. (Coleoptera: Curculionidae)) e a traça-dos-cereais (*Sitotroga cerealella* Olivier (Lepidoptera: Gelechiidae)) (LORINI et al., 2015). Os grãos de milho são suscetíveis também a contaminação por fungos, especialmente *Alternaria*, *Aspergillus* e *Penicillium*. A proliferação destes fungos no milho não só leva a uma redução no rendimento, qualidade e perdas econômicas, como também produz metabólitos secundários cancerígenos, denominados micotoxinas, que representam uma ameaça à saúde humana e animal (SUN; SHAN, 2017; TI; TA; AM, 2019; TOURNAS; NIAZI, 2017).

O uso excessivo dos inseticidas químicos, considerados como instrumentos de gestão altamente eficazes a longo prazo, tornou muitas espécies de insetos resistentes fisiológica ou comportamentalmente (BOYER; ZHANG; LEMPÉRIÈRE, 2012). Somado a isso, as consequências negativas sobre o ambiente e a sociedade tem impulsionado a utilização de produtos naturais vegetais, tais como os óleos essenciais (OEs) com atividade inseticida, no controle de pragas durante o armazenamento de grãos (REGNAULT-ROGER; VINCENT; ARNASON, 2012). A maioria das plantas aromáticas ricas em OEs têm potencial para atuarem como inseticidas, repelentes ou dissuasores de alimentação, podendo, assim, desempenhar um papel importante na proteção dos grãos contra os danos das pragas (SUTHISUT; FIELDS; CHANDRAPATYA, 2011).

Os princípios ativos das especiarias, como da canela (*Cinnamomum* sp.), localizam-se na fração do óleo essencial (OE) (PEREIRA; MAIA, 2007). OEs são referidos como pesticidas de terceira geração ou pesticidas de “risco reduzido”. Além de serem bem recebidos pelos consumidores para o uso doméstico e contra as pragas, estes “pesticidas verdes” também são eficazes para a produção de alimentos orgânicos. Porém o alto custo de obtenção e regulação, assim como os escassos estudos *in situ*, acabam por inviabilizar a competitividade dos OEs como alternativa aos inseticidas convencionais no manejo de pragas (RAVEAU; FONTAINE; LOUNÈS-HADJ, 2020).

As aplicações dos OEs são limitadas devido à volatilidade destes compostos. Entretanto, o processo de microencapsulação proporciona proteção e estabilidade a estes voláteis, com possibilidade de liberação controlada do OE para ação como pesticida biológico (RODRÍGUEZ et al., 2016; SOUZA et al., 2019). Além disso, a encapsulação também aumenta a solubilidade dos OEs, diminuindo a necessidade de uso de surfactantes. Na microencapsulação de OEs, é interessante o uso de técnicas e combinação de materiais de parede capazes de diminuir a perda de voláteis (OSORIO-TOBÓN; SILVA; MEIRELES, 2016).

A utilização de OEs diretamente sobre produtos alimentícios como grãos, pode deixar resíduos e alterar sensorialmente os mesmos, podendo inclusive afetar os produtos derivados destes grãos. Assim, a avaliação da persistência de aromas dos OEs aplicados no controle de insetos-pragas em grãos de milho armazenados é uma forma de medir, analisar e interpretar as possíveis alterações dos alimentos e materiais, utilizando os sentidos da visão, olfato, gosto ou tato (PIERATTINI et al., 2019).

O OE de *Cinnamomum cassia* (*C. cassia*) possui propriedades, inseticidas, repelentes e antifúngicas (KIM et al., 2003; SUN et al., 2016; TRIPATHI et al., 2009; WANG et al., 2019), porém ainda existem poucos estudos na literatura sobre microencapsulamento deste óleo, assim como estudos sobre a toxicidade e persistência de aromas em grãos de milho armazenados, a utilização do óleo essencial de *C. cassia* na forma livre e encapsulada como alternativa antifúngica, inseticida e repelente aos agrotóxicos convencionais para o controle do caruncho-do-milho (*Sitophilus zeamais*) em grãos armazenados, além da avaliação de persistência da bioatividade e da possibilidade de reuso das microcápsulas faz com que se confira ineditismo ao presente estudo.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Investigar a potencialidade de aplicação do óleo essencial, livre e encapsulado, de canela cassia (*Cinnamomum cassia*) no controle do caruncho-do-milho (*Sitophilus zeamais*) e de fungos produtores de micotoxinas em grãos de milho armazenados.

2.2 Objetivos Específicos

- Identificar os constituintes químicos do óleo essencial de *Cinnamomum cassia*;
- Avaliar a toxicidade do óleo essencial de *Cinnamomum cassia* e do padrão de *trans*-cinamaldeído em um bioindicador de toxicidade aquática (*Artemia salina*);
- Encapsular o óleo essencial de *Cinnamomum cassia* e caracterizar a cápsula;
- Avaliar a atividade antifúngica do óleo essencial de *Cinnamomum cassia* livre, encapsulado e do padrão de *trans*-cinamaldeído;
- Avaliar a atividade inseticida e repelente do óleo essencial, livre e encapsulado, de *Cinnamomum cassia in vitro*;
- Avaliar a atividade inseticida e repelente do óleo essencial, livre e encapsulado, de *Cinnamomum cassia* sobre *Sitophilus zeamais*, em grãos de milho em mini-silos;
- Avaliar a persistência inseticida do óleo essencial encapsulado de *Cinnamomum cassia* sobre *Sitophilus zeamais*, em grãos de milho;
- Avaliar a possibilidade de reutilização do óleo essencial encapsulado de *Cinnamomum cassia* sobre *Sitophilus zeamais*, em grãos de milho;
- Avaliar a alteração da cor e a persistência de aroma do óleo essencial *Cinnamomum cassia*, livre e encapsulado, em farinha *in natura* (sem tratamento térmico) e após tratamento térmico.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Cultura do milho e seu armazenamento

O milho (*Zea mays* L.) é uma gramínea pertencente à família Poaceae (DOEBLEY, 1990). A importância econômica do milho abrange diversas formas de sua utilização, desde a alimentação animal até indústria de alta tecnologia. Como base alimentar humana é muito versátil, podendo ser consumido direta ou indiretamente. Seu cultivo não se restringe essencialmente à indústria alimentícia, visto que pequenas propriedades mesmo não dispendo de recursos tecnológicos, se valem dessa cultura como meio de sobrevivência, sendo evidente o impacto tanto econômico quanto social (DUARTE; MATTOSO; GARCIA, 2010).

O Brasil tem destaque na produção mundial de grãos, sendo considerado o terceiro maior produtor de milho do mundo. A cadeia produtiva do milho é um dos segmentos econômicos mais importantes do agronegócio brasileiro, sendo que a produção primária de milho corresponde aproximadamente a 37% do total de grãos produzidos no país, passando de 35.715,6 t, na safra de 1997, para 100.566,1 t, na safra de 2019, com aumento de 181,6% (CONAB, 2019).

A produção de milho ocupa cerca de 12 milhões de hectares em todo o território nacional. É identificado potencial apropriado ao uso de alta tecnologia para produção acima de 16 t.ha⁻¹, porém ainda predomina o uso de tecnologia de baixo investimento, o que tem mantido a produtividade média nacional em torno de 5,1 t.ha⁻¹, segundo dados do IBGE de 2021.

A produção brasileira de milho se direciona a dois destinos, o consumo no estabelecimento rural e ao mercado consumidor, onde os fluxos de comercialização são alternados entre fábricas de ração, indústrias químicas, produto *in natura* e exportação (MACIEL; TUNES, 2021).

A produtividade de grãos pode ser afetada por diversos fatores, entre os quais, a ação dos insetos-praga é mencionada como um dos principais, uma vez que impede o melhor aproveitamento do potencial produtivo dos híbridos e cultivares, devido a atacarem desde a semeadura até a colheita, causando danos nas raízes, colmos, folhas e espigas (HERNANDEZ NOPSA et al., 2015).

A possibilidade de armazenamento por longos períodos de tempo, sem perdas significativas da qualidade, confere uma característica positiva ao milho, uma vez que a

produção ocorre em safras (SANTOS, 2006). Entretanto, o planejamento para um armazenamento prolongado, visando garantir a qualidade, deve iniciar muito antes dos grãos chegarem nas unidades armazenadoras e levar em conta as perdas que podem ocorrer desde o início, com a escolha inadequada das variedades, adubação, irrigação, modo da colheita, transporte, processamento dentro da unidade e diversos fatores pós armazenamento, como teor de umidade e a temperatura da massa de grãos, presenças de impurezas, contaminação das estruturas de armazenagem, variações na temperatura e umidade relativa do ar, que influenciam os principais processos a que os grãos estão sujeitos durante o armazenamento: respiração e proliferação de insetos, pragas e microrganismos, em especial os fungos (CONAB, 2021), incluindo espécies toxigênicas, como *Aspergillus flavus* (*A. flavus*) (CHU; DU; LIU, 2013).

O milho (*Zea mays* L.) é uma planta caracterizada por dois ciclos vegetativos, o ciclo cultivares precoces, com polinização 30 dias após a emergência e o ciclo normal, com abrangência máxima de 300 dias. No Brasil, seu ciclo pode variar de 110 a 160 dias, devido a caracterização dos cultivares, período compreendido entre a semeadura e a colheita (FANCELLI, 2015). Assim, o armazenamento do milho, devido aos períodos de entressafra, é de fundamental importância para a conservação da sua qualidade, tendo a função de mantê-lo sadio, limpo e livre de resíduos de agrotóxicos usualmente utilizados no combate de pragas que atacam os grãos armazenados (SANTOS, 2006).

Após armazenados, os grãos estão sujeitos à transformações, deteriorações e perdas devido a interações entre os fenômenos físicos, químicos e biológicos, o que implica que fatores como temperatura, umidade, disponibilidade de oxigênio, microrganismos, insetos, roedores e pássaros sejam constantemente monitorados (LORINI et al., 2015), minimizando, dessa forma, perdas pós-colheita e ainda mantendo o metabolismo (respiração) dos grãos em níveis reduzidos aplicando dessa forma o manejo integrado, reduzindo a necessidade de uso excessivo de substâncias químicas para controle (GONELI, 2021).

No Brasil, são evidenciadas perdas da produção do milho em decorrência da logística, má distribuição e localização dos armazéns e também devido à deficiência no armazenamento aliado às condições precárias de muitas estruturas (FASSIO et al., 2018). Assim, pesquisas no segmento da colheita e armazenamento são essenciais para a conservação de grãos e redução de perdas.

Descuidos ou falhas no processo de armazenamento podem causar perdas na produção devido a ação de insetos-pragas, fungos e suas micotoxinas, além dos resíduos de agrotóxicos. Grãos contaminados com micotoxinas, metabólitos secundários de algumas espécies de

fungos tais como, *Aspergillus* spp. (aflatoxinas e ocratoxinas), *Fusarium verticillioides*, *Fusarium subglutinans* (fumonisinas), *Fusarium graminearum* (zearalenona tricotecenos), *Fusarium sporotrichioides* (toxina T-2), *Penicillium* spp. (ocratoxinas) e *Alternaria alternata* (*A. alternata*), causam uma grande preocupação para a saúde humana e animal devido à alta toxicidade. (SUN; SHAN, 2017; TI; TA; AM, 2019; TOURNAS; NIAZI, 2017). Estas micotoxinas possuem caráter acumulativo no corpo, mesmo em baixas concentrações são capazes de provocar edema pulmonar, apatia, hemorragias, anorexia, necroses cerebral e hepática e doenças crônicas como câncer, cirrose hepática, imunossupressão, mutagenicidade e nefropatias (BENNETT; KLICH, 2003; TI; TA; AM, 2019).

Os danos provocados por insetos são outro fator que aumenta o risco de infecções fúngicas nos grãos, além de ocasionar prejuízos por redução de peso, o que deprecia o valor comercial, reduz o valor nutricional e favorece a deterioração do produto. De modo geral, os principais causadores de perda de qualidade dos produtos agrícolas armazenados são os insetos-praga, como o gorgulho ou caruncho (*Sitophilus zeamais* Mots. (Coleoptera: Curculionidae)) e a traça-dos-cereais (*Sitotroga cerealella* Olivier (Lepidoptera: Gelechiidae)). Os grãos podem ser infestados na lavoura, quando da sua maturação, com os insetos já nos grãos migrando para os armazéns após a colheita, ou já podem estar presentes nos armazéns. De acordo com dados da FAO/ONU e do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) de 2015, as perdas médias quantitativas de grãos por ano ficam em torno de 10% do total produzido (LORINI et al., 2015).

3.2 Perdas na cultura do milho durante período de armazenamento

Milhões de toneladas de grãos de cereais são perdidos globalmente a cada ano durante o armazenamento. Essas perdas são em grande parte, devido a contaminantes incluindo fungos, micotoxinas e pragas de insetos os quais comprometem a qualidade dos grãos. O investimento na aquisição de conhecimento visando um manejo adequado, possibilita uma redução significativa nos prejuízos (MESTERHÁZY; OLÁH; POPP, 2020)

Os insetos são o grupo mais populoso do reino animal e formam um componente muito importante do ecossistema. Entretanto, alguns insetos são prejudiciais ao interesse humano devido a transferirem patógenos perigosos, além de causarem danos às culturas e aos alimentos armazenados (JANKOWSKA et al., 2019).

É relevante conhecer as classes de insetos-praga, bem como os danos causados por elas durante o armazenamento, para estabelecer a melhor estratégia de manejo, evitando

grandes prejuízos na qualidade dos grãos (STEJSKAL et al., 2015). Para melhor definição do manejo a ser utilizado nos grãos ou sementes é necessário o conhecimento do hábito alimentar de cada inseto-praga. De acordo com Lorini et al. (2015), as pragas podem ser classificadas em primárias ou secundárias.

Pragas primárias – podem ser denominadas como pragas internas ou externas conforme a parte do grão que atacam, sendo que o alvo são os grãos e sementes inteiros e sadios. As pragas internas perfuram os grãos, consomem o seu conteúdo interno e permanecem nessa região durante seu ciclo, além de permitir a instalação de outros agentes de deterioração, como exemplo o besouro *S. zeamais*. Já, as pragas externas têm como objetivo apenas a alimentação, destroem a parte externa do grão ou semente (casca) para alimentarem-se da parte interna, porém sem se desenvolverem no interior, como exemplo as traças.

Pragas secundárias – estas pragas não atacam grãos sadios e inteiros, necessitam que eles estejam trincados, quebrados ou danificados por pragas primárias. A multiplicação dessas pragas é muito rápida, o que acarreta enormes prejuízos.

Os besouros e as traças são dois importantes grupos de pragas que atacam os grãos e as sementes armazenados e possuem uma alta capacidade de reprodução, o que possibilita alcançar as massas de grãos em todo o silo. Os besouros, também conhecidos como gorgulhos ou carunchos, perfuram os grãos atingindo o seu interior, enquanto que as traças (Lepidópteros) por serem mais frágeis permanecem na superfície, causando menos prejuízos que os primeiros (Coleópteros) (GALLO et al., 2002).

Entre as espécies de besouros, *S. oryzae* e *S. zeamais* têm destaque pelos prejuízos que ocasionam, o que justifica a maior parte do controle químico (LORINI et al., 2015). As fêmeas de *S. zeamais* realizam a oviposição no interior dos grãos e as larvas (prole), devido a se alimentarem das partes internas do grão, reduz seu peso e, conseqüentemente, os valores nutritivos e econômicos, além de reduzirem a viabilidade da semente e causarem contaminação por excreções e fragmentos de seus corpos (SULEIMAN et al., 2015).

Sitophilus Zeamais (Motschulsky, 1885) (Figura 1) e *Sitophilus Oryzae* (Linné, 1763) pertencem a ordem Coleoptera e a família Curculionidae, podem ocorrer juntas na mesma massa de grãos ou sementes, sendo muito semelhantes em termos morfológicos, cuja diferenciação é realizada apenas por meio do estudo da genitália (LORINI et al., 2015). Os besouros atingem 3 mm de comprimento quando adultos, com coloração castanho-escuro, manchas mais claras nos élitros (asas anteriores), visíveis logo após a emergência. Possuem um prolongamento cefálico em forma de tromba, conhecido como rostro curvado. As larvas apresentam coloração amarelo-clara, com a cabeça marrom-escuro e as pupas brancas. O

período de oviposição é de 104 dias, sendo 282 o número médio de ovos por fêmea. A longevidade das fêmeas é de 140 dias. O período de incubação oscila de 3 a 6 dias e o ciclo de ovo até a emergência de adultos é de 34 dias (GALLO et al., 2002).

Figura 1 - Caruncho do milho (*Sitophilus Zeamais*).



Fonte: <https://www.ddribeira.com.br/carunchos-como-acabar-com-os-carunchos-bicho-da-farinha-e-dos-graos/>.

Medidas preventivas, tais como eliminação dos resíduos de toda a instalação (corredores, passarelas, túneis, elevadores e moegas), tanto no armazém como no silo, são as mais simples e de menor custo no controle da infestação dos insetos-praga, sendo as mais importantes para a preservação de grãos (LORINI et al., 2015).

Condições de armazenamento desfavoráveis, como alta temperatura e umidade podem também fornecer um ambiente adequado para o desenvolvimento de fungos micotoxigênicos, que influenciam a qualidade dos grãos (MANNAA; KIM, 2017). Dentre estes, destacam-se os três gêneros *Alternaria alternata*, *Aspergillus flavus* e *Penicillium crustosum*, os quais são produtores de micotoxinas (PRESTES et al., 2019; SHEN et al., 2020; TI; TA; AM, 2019).

Estas micotoxinas são metabólitos secundários, de baixa massa molecular (aproximadamente 700 u), que comprometem a resposta imune em humanos e animais e, conseqüentemente, reduzem a resistência às doenças infecciosas, causando doenças cancerígenas, mutagênicas, teratogênicas e imunossupressoras (ANDRADE; LANÇAS, 2015; TI; TA; AM, 2019). Estudos avaliam a incidência de câncer no fígado devido a ingestão de alimentos contaminados por aflatoxinas, produzidas por *A. flavus* provenientes de *commodities* de milho contaminadas (RODRIGUES; HANDL; BINDER, 2011; WU, 2015).

As micotoxinas podem ser ingeridas através de alimentos de origem animal ou vegetal que as contenham como resíduos (RODRIGUES; HANDL; BINDER, 2011). Diversas medidas preventivas e estratégicas devem ser utilizadas para minimizar a ocorrência de micotoxinas em matérias-primas e alimentos processados, tanto na pré-colheita, como as boas

práticas agrícolas, quanto condições de armazenamento adequadas na pós-colheita, considerando o fato da contaminação dos grãos armazenados por fungos ser uma preocupação constante na indústria de alimentos (PATRIARCA; PINTO, 2017; ROCHA et al., 2020).

A eliminação dos resíduos de grãos e do pó é também recomendada como forma de evitar a proliferação de insetos e de fungos, os quais podem novamente infestar as unidades armazenadoras, sendo aconselhado a queima ou enterro desse material. Em seguida, realiza-se a higienização do local geralmente por meio de termonebulização e/ou pulverização com inseticidas para eliminar os insetos presentes em paredes, máquinas e equipamentos. Assim, a unidade armazenadora, após a completa higienização, poderá receber os grãos limpos e secos, sendo de 12 e 13% o teor adequado de umidade para auxiliar na prevenção da infestação (LORINI et al., 2015).

O uso de inseticidas químicos é um dos métodos mais utilizados no controle de pragas de grãos e sementes armazenados, entretanto, vêm apresentando restrições de uso à medida que surge resistência das pragas aos inseticidas (ISMAN, 2006).

3.3 Inseticidas sintéticos

Os inseticidas sintéticos são largamente utilizados desde os anos 1940 nas unidades armazenadoras para combater e controlar as pragas em grãos, devido à facilidade de manejo, baixo custo e efetividade (CASIDA; DURKIN, 2013). Apesar dos efeitos maléficos dos inseticidas, esta tática continua sendo dominante no manejo de pragas contra insetos de produtos armazenados, particularmente em climas mais quentes, devido ao poder larvicida e adulticida (VÉLEZ et al., 2017).

O uso e recomendação dos agrotóxicos baseiam-se em grande parte em estudos de letalidade aguda, que embora valiosos, negligenciam a ocorrência provável e a importância dos potenciais efeitos subletais sobre as espécies de pragas e a comunidade associada. Devido à quebra das moléculas dos inseticidas com o tempo, distribuição irregular destes e/ou resistência dos insetos às superfícies tratadas, as espécies-alvo ficam sujeitas a doses subletais por muito mais tempo do que às letais, o que pode induzir os insetos a afastarem-se das áreas contaminadas com os inseticidas, aumentando a sobrevida (VÉLEZ et al., 2019).

O aumento da utilização dos inseticidas tem ocasionado seu acúmulo nos segmentos bióticos e abióticos dos ecossistemas, e mesmo que alguns agrotóxicos não ultrapassem os limites permitidos, as consequências do seu acúmulo ao longo do tempo no organismo não são conhecidas. O controle oficial dos resíduos de cada produto agrícola é baseado na

tolerância (limite máximo de resíduo (LMR)) e no período de carência (intervalo de segurança) (JARDIM; ANDRADE; QUEIROZ, 2009).

A pulverização com inseticidas residuais (piretróides e organofosforados) é o principal método de controle preventivo contra insetos-pragas de armazéns. Nos dias atuais, os organofosforados mais utilizados são o pirimifós metílico e a fenitrotiona com LMR para a cultura do milho de 5,0 mg.Kg⁻¹ e 1,0 mg.Kg⁻¹, respectivamente, e os do grupo dos piretróides, a bifentrina, a permetrina e a deltametrina, cujos LMRs para a cultura do milho são de 0,02 mg.Kg⁻¹, 0,1 mg.Kg⁻¹ e 1,0 mg.Kg⁻¹, respectivamente (FARONI; HELENO; ÁVILA, 2014). Devido à resistência do caruncho do milho aos piretróides, no início dos anos 2000 começou a ser realizada uma alternância entre estes e os compostos organofosforados, o que diminuiu a autodefesa das pragas (SANTOS et al., 2009).

Há relatos da ocorrência de resíduos não apenas nos grãos armazenados, mas também em seus subprodutos, podendo ocorrer aumento ou diminuição da concentração em relação aos grãos inteiros. Em geral, há uma redução nos produtos industrializados, mas, em alguns casos, o contrário também pode ocorrer. Então, as mudanças nos níveis de resíduos durante o processamento dos grãos devem ser levadas em consideração para o estabelecimento dos níveis de LMR e do período de carência de cada subproduto (BARBOSA, 2004; TREVIZAN; BAPTISTA, 2000).

Na legislação brasileira, os limites máximos de resíduos (LMR) de alguns inseticidas são superiores a dosagem recomendada pelos fabricantes, permitindo a priori, o consumo do grão logo após o tratamento (TREVIZAN; BAPTISTA, 2000). Como consequência, tem-se a indução de resistência em insetos-pragas, a qual depende do volume e frequência das aplicações dos inseticidas utilizados no manejo. As capacidades inerentes das espécies de insetos também é um importante fator no desenvolvimento da resistência. Entre os fenômenos evolutivos, a resistência aos inseticidas é o de maior impacto econômico, entretanto, só recebeu atenção após o relato desta em vetores de insetos de doenças humanas, como a mosca doméstica (*Musca domestica*), em 1946 (NAQQASH et al., 2016).

Entre os principais fatores que influenciam o desenvolvimento da resistência aos inseticidas estão a duração do ciclo de vida da praga, o potencial reprodutivo e o estresse ambiental (NAQQASH et al., 2016). A resistência em todas as classes de inseticidas constitui um entrave à gestão de aproximadamente todas as pragas invertebradas importantes da agricultura e da saúde pública (BENELLI, 2015).

A busca e incentivo ao uso de compostos bioativos menos nocivos e o uso sustentável de pesticidas é evidente em muitos países da União Europeia, o que pode ser demonstrado

pela criação do Regulamento Europeu n.º 1107/2009/CE e da Diretiva 2009/128/CE do Parlamento Europeu. Porém o fato de serem biopesticidas não torna esses compostos não tóxicos, de modo que as informações de segurança devem ser consideradas e o uso dos biopesticidas deve seguir as recomendações conforme indicação do fabricante (VILLAVÉRDE et al., 2014).

Como controle fúngico, diversas estratégias são utilizadas na pós-colheita, tais como tratamentos físico-químicos, fungicidas químicos e fumigação com dióxido de enxofre, combinado a tecnologias de beneficiamento e armazenamento em condições controladas. Porém cada método detém sua limitação, além de estarem associados à resistência de fungos e de novas pragas secundárias, devido ao descuido e ao uso excessivo, contribuindo também para o aumento dos níveis de resíduos tóxicos de fungicidas sintéticos nos alimentos e no meio ambiente (SONKER; PANDEY; SINGH, 2014).

Deste modo, a busca por sustentabilidade na agricultura inclui a pesquisa e desenvolvimento na implementação de moléculas novas de menor risco, em substituição às moléculas inseticidas/fungicidas mais antigas, frequentemente referidas como bioinseticidas (COSTA; GONÇALVES; MACHADO, 2020; VILLAVÉRDE et al., 2014). Entre estes estão os botânicos, tanto os extratos em bruto como os químicos naturais derivados de plantas (ISMAN; GRIENEISEN, 2014). As plantas têm desenvolvido arsenais químicos complexos e muitas vezes efetivos para limitar os danos causados por insetos herbívoros (MITHÖFER; BOLAND, 2012) e o uso de botânicos é uma das muitas estratégias para proteger as plantas de patógenos microbianos (YOON; CHA; KIM, 2013) e nematoides (ANDRÉS et al., 2012). Muitos metabólitos defensivos de plantas têm demonstrado claramente mecanismos de inseticida (RATTAN, 2010) ou repelente (MAIA; MOORE, 2011).

3.4 Propriedades biológicas dos óleos essenciais

Os inseticidas químicos foram considerados como instrumentos de gestão altamente eficazes a longo prazo, mas o uso excessivo destes tornou muitas espécies de insetos fisiológica ou comportamentalmente resistentes (BOYER; ZHANG; LEMPÉRIÈRE, 2012). Somado a isso, as consequências negativas sobre o ambiente e a sociedade tem impulsionado a utilização de produtos naturais vegetais, tais como óleos essenciais com atividade inseticida, no controle de pragas durante o armazenamento (REGNAULT-ROGER; VINCENT; ARNASON, 2012).

Óleos essenciais são ricos em compostos bioativos, os quais conferem a eles atividade biológica e, quando incorporados a polímeros, podem prolongar a biodisponibilidade através da liberação controlada (SOUZA et al., 2019). A maioria das plantas aromáticas ricas em OEs têm potencial para funcionar como inseticidas, repelentes ou dissuasores de alimentação, podendo, assim, desempenhar um papel importante na proteção dos grãos contra os danos das pragas (SUTHISUT; FIELDS; CHANDRAPATYA, 2011). Além de possuírem capacidade natural bioativa contra inúmeros grupos de pragas, decorrente, em grande parte, do desenvolvimento evolutivo visando à própria defesa e em resposta a possíveis ataques (GONÇALVES; HUERTA; FREITAG, 2016).

Diversas pesquisas no segmento do manejo de pragas revelam que certos óleos essenciais de plantas e/ou seus constituintes têm um amplo espectro de atividade contra pragas de insetos e fungos patogênicos (ISMAN, 2000). Os OEs possuem estruturas químicas específicas, produzidas como metabólitos secundários nas plantas, são misturas complexas de baixo peso molecular como terpenos e compostos aromáticos (JESSICA ELIZABETH et al., 2015; TRIPATHI et al., 2009), essas substâncias desenvolvem funções relacionadas a volatilidade, desempenhando funções ecológicas no manejo de pragas de produtos armazenados (KNAAK; FIUZA, 2010).

Estes constituintes comumente encontrados nas sementes, caules, folhas e flores, podem ser obtidos por diversos métodos, como hidrodestilação, extração por hidrocarbonetos, extração por solventes clorados, tratamento enzimático e fermentação, extração por CO₂ supercrítico e destilação a vapor, sendo este último o mais utilizado na destilação comercial dos OEs. A distinção no perfil organoléptico indica uma diferença na composição dos óleos obtidos por extração com solvente em relação à destilação, o que também pode influenciar as propriedades biológicas. Esses compostos apresentam múltiplos mecanismos de ação, podendo inclusive reduzir o desenvolvimento de resistência nos insetos-praga (PAVELA; BENELLI, 2016).

Entre as funções desses compostos utilizadas para o controle dos insetos-praga, destacam-se a inseticida, ação esterilizadora, ou que apenas afastam os insetos das plantas, como os repelentes e inibidores da alimentação (SAITO et al., 2004). A atividade repelente é a mais comum dos OEs e de seus componentes majoritários, cuja ação ocorre por meio da interação com o tegumento do inseto através de contato, provocando inclusive asfixia, além de atuar em enzimas digestivas e neurológicas.

A composição química do OE é o fator chave para as atividades biológicas, sendo frequentemente atribuídas aos seus compostos principais (BURT, 2004), enquanto os

compostos minoritários podem exercer um efeito sinérgico (OJEDA-SANA et al., 2013), contribuindo para aumentar a ação biológica dos óleos, dessa forma tornando-se objeto de crescente interesse na gestão integrada de pragas, sendo cada vez mais propostos como alternativa aos inseticidas sintéticos (PAVELA; BENELLI, 2016; PAVALA, 2016b).

O efeito inseticida dos OEs não está totalmente elucidado, mas os sintomas de insetos intoxicados sugerem um efeito neurotóxico (TRIPATHI et al., 2009). São descritos diferentes locais de ação dos OEs no sistema nervoso dos insetos: a inibição da acetilcolinesterase, a modulação positiva dos receptores GABA (ácido gama-aminobutírico), e a ativação dos receptores de octopamina (JANKOWSKA et al., 2017), sendo que Koul, Walia e Dhaliwal (2008) relataram que estes compostos são relativamente não tóxicos aos mamíferos. São muitas as vantagens do uso de OEs como pesticidas, entre as quais estão: *i*) obtenção de recursos renováveis, *ii*) degradáveis, *iii*) desenvolvimento do processo de resistência lento, *iv*) sem resíduos nos alimentos, *v*) fácil obtenção e acesso (ROEL, 2001).

Devido aos inúmeros tipos de efeitos dos OEs no controle de pragas de produtos armazenados, a maioria dos estudos a respeito do controle destas pragas com OEs tem sido focada em insetos-praga de grãos armazenados (PAPACHRISTOS; STAMOPOULOS, 2002), como o *S. zeamais* (NERIO; OLIVERO-VERBEL; STASHENKO, 2009). Os óleos essenciais podem apresentar atividade fumigante (TRIPATHI et al., 2009; WANG et al., 2019), atividade inseticida de contato (SCHMIDT; STRELOKE, 1994; TRIPATHI et al., 2009; WANG et al., 2019), atividade repelente (COSIMI et al., 2009; TRIPATHI et al., 2009; WANG et al., 2018b; WANG et al. 2019), acaricidas (NWANADE et al., 2021), anti-alimentadores (HUANG et al., 1997), ou afetar alguns parâmetros biológicos, tais como a taxa de crescimento, o tempo de vida e a reprodução (PASCUAL-VILLALOBOS, 1996).

Betancur et al. (2010), investigaram as propriedades inseticidas do OE das folhas frescas de *Peumus boldus* Molina contra o gorgulho do milho (*S. zeamais*) adultos, sob condições laboratoriais. A mais alta mortalidade dos insetos-pragas (100%) foi alcançada na concentração de 4%, por contato *in vitro*. Quando avaliada essa mesma concentração do OE *in vivo*, aplicada nos grãos do milho impregnados com os insetos-pragas o resultado obtido foi 98,7% de mortalidade. A ação fumigante do OE também foi testada, obtendo 100% de mortalidade quando aplicado 35 µL de óleo em 0,15 L (volume de ar) durante 6 h. O efeito residual foi significativo por 5 dias e não afetou a germinação do grão de milho. Todos os tratamentos foram repelentes para adultos de *S. zeamais* e a germinação dos grãos de milho não foi afetada.

Torres et al. (2014), avaliaram, em condições laboratoriais, a atividade como inseticida de contato contra insetos adultos e imaturos, efeito residual e repelente e efeito na germinação da semente do OE de *Laurelia sempervirens* contra *S. zeamais*. A maior toxicidade por atividade de contato foi atingida utilizando concentrações superiores a 10 mL desse óleo essencial por kg de grão (100% de mortalidade). A dose de 175 µL de óleo essencial por litro de ar mostrou uma toxicidade significativa, por meio da atividade fumigante, causando 72,5% de mortalidade nos insetos. Foi observado um efeito residual da toxicidade por contato por 15 dias e não ocorreu influência na germinação. O estudo considera promissor a utilização do óleo essencial de *L. sempervirens* para o controle do gorgulho do milho, sendo observado efeito repelente em todos os tratamentos.

Cosimi et al. (2009), investigaram a repelência dos óleos essenciais extraídos do louro (*Laurus nobilis*), bergamota (*Citrus bergamia*), funcho (*Foeniculum vulgare*) e lavandim (*Lavandula hybrida*) contra *S. zeamais* adultos, sendo que os OEs de bergamota e lavandim foram os óleos mais eficientes.

Wang et al. (2019) avaliaram a composição química dos óleos essenciais de quatro plantas aromáticas, *Cinnamomum burmannii*, *Cinnamomum migao*, *Litsea pungens* e *Laurus nobilis*, e os efeitos fumigante, toxicidade de contato e atividade repelente destas sobre *T. castaneum* (Coleoptera: Tenebrionidae; besouro de farinha vermelha) e *L. bostrychophila* (Psocoptera: Liposcelididae; booklice), os quais causam sérios danos aos produtos armazenados, além de apresentarem resistência a alguns inseticidas químicos. Os resultados obtidos indicam que todos os OE obtiveram atividade inseticida e repelente contra os insetos avaliados.

O uso de OEs em produtos alimentícios está em grande ascensão, uma vez que os consumidores estão mais conscientes dos potenciais problemas de saúde associados aos conservantes sintéticos. Portanto, há um interesse crescente no uso de antioxidantes naturais e antimicrobianos para a conservação de alimentos, inibindo o crescimento de patógenos de origem alimentar e prolongando a validade dos produtos alimentícios (TAJKARIMI; IBRAHIM; CLIVER, 2010). Ribeiro-Santos et al. (2017), avaliaram a composição química, com as técnicas de cromatografia gasosa e cromatografia de ultra alto desempenho, e a atividade antimicrobiana e antioxidante *in vitro* dos OEs extraídos do manjeriço (*Ocimum basilicum*), da canela (de diferentes espécies, *Cinnamomum zeylanicum* Blume e *Cinnamomum cassia*) e do alecrim (*Rosmarinus officinalis*), sendo que os referidos óleos apresentaram boa atividade biológica, indicando potencial para serem utilizados como aditivos na formulação de embalagens ativas.

3.4.1 Toxicidade

O efeito tóxico de compostos químicos pode ser expresso em termos da Dose Média Letal (DL₅₀), por via oral ou dérmica, a qual é representada por miligrama do ingrediente ativo do produto por quilograma de peso vivo, necessários para matar 50% da população de um animal teste. A DL₅₀ fornece dados para estabelecer as medidas de segurança a serem seguidas com o intuito de reduzir os riscos que o composto possa apresentar à saúde humana. A DL₅₀ é frequentemente usada como um indicador da toxicidade aguda de uma substância, sendo que quanto maior a dose letal, menos tóxico o composto é considerado (CANADIAN CENTRE FOR OCCUPATIONAL HEALTH AND SAFETY, 2018).

Uma das ferramentas comumente utilizadas para a avaliação preliminar de toxicidade é o ensaio biológico contra a *Artemia salina* (TAS) (*A. salina*), em que esse crustáceo auxilia na detecção de compostos bioativos em extratos de plantas (ALVES et al., 2000; MEYER, et al., 1982; PARRA et al., 2001; REIS, 2012). Os estudos fitoquímicos em busca de substâncias bioativas consideram este bioensaio como um importante indicador, pois em geral, a alta toxicidade obtida contra *A. salina*, utilizando extratos de plantas e derivados, indica alto potencial para atividades biológicas (AMARANTE et al., 2011).

3.4.2 Propriedade biológica do óleo essencial da canela (*Cinnamomum cassia*)

A canela (*Cinnamomum* sp.) é uma das mais antigas especiarias conhecidas, sendo atualmente umas das mais comumente utilizadas como aromatizante em alimentos. No antigo Egito, onde era considerada mais preciosa do que o ouro, foi utilizada como um agente de embalsamento, bebida aromática e fármaco. Foi referida em um dos primeiros livros sobre medicina botânica chinesa, datado cerca de 2700 a.C. (COSTA, 2002).

É uma árvore de ciclo perene que atinge de 8 a 9 m de altura, cuja origem é asiática e pertencente à família das Lauráceas, sendo cultivada principalmente na Ásia tropical e subtropical, na Austrália e nas ilhas Pacíficas. A canela é obtida do tronco da caneleira, uma árvore que tem seus galhos secos separados de suas “cascas” de cor marrom-avermelhada, muito perfumadas (SCHIPER, 1999). Devido às suas propriedades antimicrobiana (BARBOSA et al., 2021; BURT, 2004), antioxidante (ATTOKARAN, 2017) e anticancerígena (DUGUTA; CHERYAN, 2021), a canela, Figura 2, tem sido utilizada em alimentos, condimentos, cosméticos e medicamentos (MATHEW; ABRAHAM, 2006; UTCHARIYAKIAT et al., 2016).

O gênero *Cinnamomum* contém cerca de 350 espécies, desde arbustos até árvores de pequeno a médio porte (ROHWER, 1993).

Figura 2 – Árvore, folha e produto beneficiado de Canela (*Cinnamomum* sp. (*Lauraceae*)).



Fonte: <http://somosverdes.com.br/voce-sabe-diferenciar-canela-verdadeira-de-cassia-aprenda-agora-e-nao-erre-mais/>.

A parte interna da casca do tronco e dos ramos constitui a canela de uso comercial (LIMA et al., 2005). Tem sido evidenciado que os princípios ativos das especiarias, localizam-se na fração de óleo essencial (PEREIRA; MAIA, 2007). O óleo essencial proveniente da casca possui como composto majoritário o cinamaldeído (97,7%), enquanto que na folha da caneleira o principal composto é o eugenol (87%) (SINGH et al., 2007).

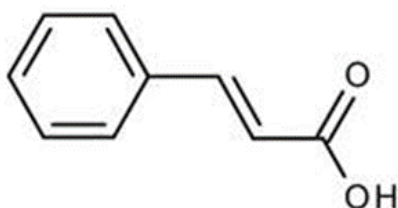
O cinamaldeído é considerado um aditivo alimentar GRAS (Geralmente Reconhecidos como Seguros) pela *Food and Drug Administration* (FDA) (JESSICA ELIZABETH, 2015), sendo amplamente utilizados em alimentos (FRIEDMAN; KOZUKE; HARDEN, 2000) e cosméticos (LEE; BALICK, 2005). Entretanto, devido ao sabor particular, volatilidade e natureza lipofílica, a utilização do cinamaldeído na conservação dos alimentos é limitada na sua forma livre (LÓPEZ-MATA et al., 2018). O eugenol, usado basicamente como flavorizante em alimentos, é reconhecido pela FDA como seguro quando usado em alimentos em concentrações de até $1.500 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (PEREIRA; MAIA, 2007).

Os OEs das espécies Lauráceas apresentam atividade de repelência contra insetos da ordem Coleoptera (TRIPATHI et al., 2009). Alguns constituintes, tais como terpenos e fenilpropanóides, podem apresentar propriedades inseticidas e/ou atrativas (VORIS et al., 2017), sendo referidos como pesticidas de “risco reduzido”. Além de serem bem recebidos pelos consumidores para o uso doméstico e contra as pragas, estes “pesticidas verdes” também são eficazes na produção de alimentos orgânicos. Markellou et al. (2009) relataram a aceitação e eficácia de alguns constituintes dos OEs, tais como o eugenol, pela comunidade europeia como pesticidas orgânicos.

O Cinamaldeído, líquido amarelo pálido e viscoso, é o responsável pelo sabor e odor da canela. Foi isolado a partir do OE de canela por Dumas e Peligot em 1834 e sintetizado em laboratório por Chiozza em 1856 (ATTOKARAN, 2017). Possui muitas atividades com potencial farmacológico, tais como antimicrobiana, anti-inflamatória, angiogênica, cicatrizante, além de ser considerado de baixa toxicidade. Entretanto, há necessidade de maiores estudos sobre o(s) mecanismo(s) de ação dessas atividades a fim de se proporcionar o uso seguro desse composto. Normalmente, o *trans*-cinamaldeído é relacionado com a elevada atividade antimicrobiana do OE de canela além de possuir propriedades antifúngicas e estimulantes (ANDRADE-OCHOA et al., 2015; SUN et al., 2016; XIE et al., 2017). Uma maior concentração de TC é normalmente encontrada no OE destilado da casca do que aquela encontrada na folha (DUSSAULT; VU; LACROIX, 2014).

Sun et al. (2016), avaliando o efeito antifúngico do cinamaldeído extraído das folhas da canela (*C. cassia*) frente ao *A. flavus*, observaram uma inibição eficiente sobre o crescimento radial, a produção de esporos, a formação de micélio e a biossíntese de aflatoxina B1 desse fungo cosmopolita, sendo dose-dependente. Xie et al. (2017), mostraram uma boa atividade antifúngica do TC contra *Rhizoctonia solani* e *Fusarium oxysporum*, a qual foi relacionada com a presença de duplas ligações conjugadas e do comprimento da cadeia carbônica fora do anel (Figura 3), outro fator que pode ter influência é a lipofilicidade do composto.

Figura 3 - Fórmula estrutural do *trans* – cinamaldeído.



Fonte: O autor (2021).

A atividade inseticida do OE de canela (*C. cassia*) sobre os carunchos do feijão (*Callosobruchus chinensis*) e do arroz (*Sitophilus oryzae*) foi relatada por Kim et al. (2003). O OE testado por meio do contato direto nos insetos mostrou 100% de mortalidade tanto nos carunchos do arroz como do feijão.

Ribeiro-Santos et al. (2017), avaliaram tanto a atividade antimicrobiana contra *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* e *Penicillium* spp., como a atividade antioxidante dos óleos essenciais de canela *Cinnamomun cassia* e *Cinnamomun zeylanicum*. Esses OEs

mostraram forte atividade antimicrobiana, sendo que o OE de *C. cassia* mostrou maior eficiência na inibição do crescimento dos microrganismos testados e, seu composto principal, o cinamaldeído, mostrou o maior efeito antimicrobiano, seguido do eugenol. O OE de *C. zeylanicum* e seu composto principal, eugenol, mostraram a mais alta atividade antioxidante.

Em relação aos mecanismos de atividade do eugenol e do cinamaldeído, mais de um pode estar envolvido, entretanto, a importância de mecanismos alternativos pode ser descontada se ocorrer uma rápida inibição da geração de energia. Isto ocorre porque as células que são incapazes de gerar energia, também são incapazes de reproduzir ou alterar o metabolismo para se adaptarem ao desafio antimicrobiano. Os efeitos na geração de energia desempenham claramente um papel importante na atividade do eugenol e do cinamaldeído em concentrações bactericidas (GILL; HOLLEY, 2004). Gill e Holley (2004) propuseram que os possíveis mecanismos de inibição da geração de energia são a inibição da absorção ou utilização da glicose e os efeitos sobre a permeabilidade da membrana.

Apesar desses OEs apresentarem compostos com propriedades inseticidas, pouco se sabe a respeito da eficácia destes produtos no controle de insetos-praga de grãos armazenados. Além disso, devido à necessidade de utilização de composto sinergista, baixa persistência, escassez de recurso natural, necessidade de padronização química e controle de qualidade, dificuldade de registro e custo dificultam sua utilização em larga escala no campo (CORRÊA; SALGADO, 2011).

Devido à característica de volatilidade dos constituintes que possuem biotividade, se faz necessário o aprimoramento de técnicas que visem a proteção e proporcionem uma liberação gradativa para viabilizar sua aplicação no controle de pragas. Essas dificuldades podem ser superadas com a intensificação de pesquisas sobre o assunto.

3.5 Microencapsulação dos óleos essenciais

O processo de microencapsulação é uma operação unitária que envolve o empacotamento de partículas sólidas ou pequenas gotas de substância como pigmentos, nutrientes ou enzimas em outra substância. Utiliza-se uma emulsão contendo a substância a ser encapsulada e um agente de encapsulação, com posterior processo de secagem. O composto encapsulado é chamado de núcleo ou recheio, agente ativo, fase interna ou fase de carga útil e o material envoltório, que forma a cápsula, é denominado encapsulante, cobertura ou parede (DEVI et al., 2017).

As cápsulas podem ser classificadas em relação ao tamanho, maiores que 5000 μm são classificadas como macrocápsulas, entre 1 e 1000 μm microcápsulas e entre 10 e 1000 nm como nanocápsulas (FÁVARO-TRINDADE; PINHO; ROCHA, 2008; RODRÍGUEZ et al., 2016). Dependendo do material de parede e da técnica de encapsulação, pode-se obter dois tipos de morfologia das partículas encapsuladas, microcápsulas e microesferas. As primeiras apresentam o núcleo bem definido e, as outras possuem o recheio disperso na matriz (COSTA et al., 2013).

Para aplicação em alimentos devem ser atendidos alguns requisitos, que acabam limitando as possibilidades dentre os diversos materiais disponíveis para tal finalidade (WANDREY; BARTKOWIAK; HARDING, 2010). Inicialmente os materiais encapsulantes ou de parede devem ser “geralmente reconhecidos como seguros” (GRAS). Outro fator importante é considerar a funcionalidade que se deseja com a encapsulação, as concentrações adequadas, o mecanismo de liberação e o requisito de estabilidade (SHISHIR et al., 2018). Também devem ser observadas características, tais como baixa viscosidade, habilidade em dispersar ou emulsionar o material ativo, sem reatividade com a substância encapsulada, solúvel em solventes permitidos na indústria de alimentos e baixo custo (DESAI; PARK, 2005).

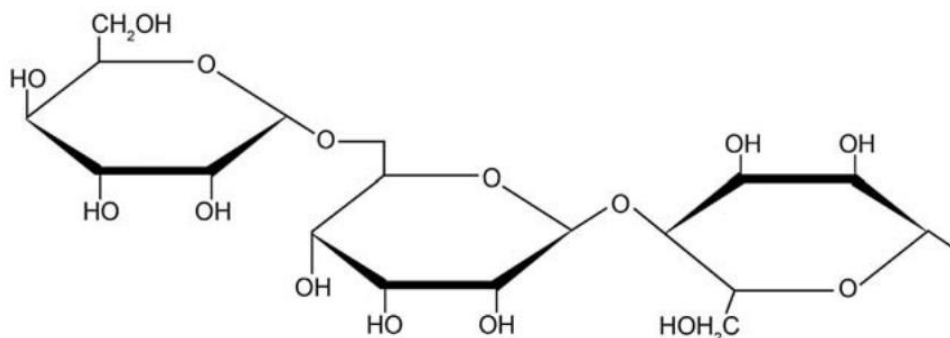
Os carboidratos (amidos, dextrinas, celulosas, gomas e quitosana) são a classe de materiais mais utilizados como agentes encapsulantes por reunirem as características mais relevantes, muito embora em alguns processos seja conveniente uma mistura envolvendo outros grupos de nutrientes como proteínas (glúten, caseína, isolado proteico de soro de leite, gelatina e albumina) e lipídios (parafina, cera, ácido esteárico, triestearina, monoglicerídeo, óleos, gordura hidrogenada e diglicerídeos) (ABBAS et al., 2012).

A goma arábica é uma resina natural composta por polissacarídeos e glicoproteínas (Figura 4) amplamente usada no encapsulamento de voláteis, por apresentar boa capacidade emulsificante e excelente retenção de óleos essenciais durante a secagem por *spray*, graças a formação de ligações de hidrogênio intermoleculares formados entre as moléculas do material de parede e moléculas de monoterpenos oxigenados presentes em óleos essenciais. Porém esse material tem um alto custo, logo para viabilizar a utilização, é interessante incluir na formulação outro composto com boa sinergia como a maltodextrina.

A maltodextrina é um polímero de glicose composto por uma mistura de vários oligômeros da glicose (Figura 5) que também tem boa capacidade de retenção dos voláteis em função da presença dos grupos hidroxila. Apresenta vantagens graças a capacidade de formação de uma camada ao redor da cápsula, o que impede a oxidação do material

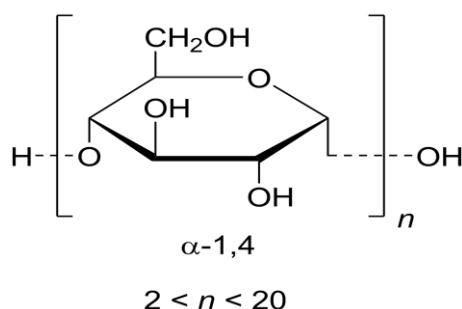
encapsulado, aumentando o tempo de vida útil das microcápsulas e liberação controlada dos voláteis retidos (FERNANDES et al., 2016), sendo que a combinação desses materiais é relatada em estudos de eficiência na encapsulação do óleo essencial de canela, com resultado de 95,5% (NOGHABI; MOLAVEISI, 2019).

Figura 4 - Fórmula estrutural da goma arábica.



Fonte: Elbadawi; Alsabah; Abuelhassan (2018).

Figura 5 - Fórmula estrutural da maltodextrina.



Fonte: <https://www.chemblink.com/products/9050-36-6.htm>.

A definição do material de parede a ser utilizado também é considerada de acordo com a técnica que vai ser utilizada. Cada técnica apresenta vantagens e limitações, portanto, a seleção do método mais adequado deve levar em consideração todos os componentes do sistema bem como o produto que se deseja obter (ABBAS et al., 2012). As técnicas de encapsulação distinguem-se em relação ao processo envolvido, podendo ser de natureza química, física ou físico-química. A escolha da técnica baseia-se no tamanho de partícula desejado, aplicação do produto final, propriedades físicas e químicas do recheio e material de parede, mecanismo de liberação, escala de produção e custo (JACKSON; LEE, 1991). As técnicas de encapsulação envolvendo métodos químicos são polimerização interfacial, indução molecular e polimerização *in situ*; envolvendo métodos físicos são extrusão, *spray*

drying, spray chilling, freeze drying, cocristalização e leite fluidizado; envolvendo métodos físico-químicos são coacervação simples, coacervação complexa, lipossomas e gelificação iônica (JACKSON; LEE, 1991; BARRETO et al., 2015).

Em relação aos óleos essenciais, o processo de microencapsulação proporciona vários benefícios, tais como proteção e estabilidade dos voláteis e o armazenamento que faz com que possam ser aplicados em produtos têxteis, farmacêuticos, cosméticos e alimentos, sendo que na forma convencional as aplicações são limitadas devido à volatilidade desses compostos (RODRÍGUEZ et al., 2016). Além disso, a encapsulação também aumenta a solubilidade dos OEs, diminuindo a necessidade de uso de surfactantes e aumentando, assim, a possibilidade de uso destes como aditivos alimentares. Na microencapsulação de óleos essenciais é interessante a utilização de técnicas que utilizem baixas temperaturas de processo, a fim de garantir a perda de uma menor quantidade de voláteis (OSORIO-TOBÓN; SILVA; MEIRELES, 2016).

Secadores *spray dryers* são equipamentos de secagem que utilizam o processo de atomização de líquidos em contato com ar quente em uma câmara de secagem. A utilização deste processo data de 1870, sendo que na época das Guerras Mundiais teve muitos avanços tecnológicos devido à necessidade de alimentos não perecíveis para as tropas. O processo de secagem em *spray dryer* é composto por 4 (quatro) sistemas: 1) Sistema de aquecimento do gás de secagem e do fluido; 2) Sistema de atomização; 3) Sistema de secagem; 4) Sistema de reaproveitamento de finos (PATEL; PATEL; SUTHAR, 2009).

Este processo de pulverização e secagem de partículas líquidas e sólidas é uma das técnicas mais utilizadas para processos que envolvem microencapsulação de ingredientes (SILVA et al., 2014) em especial, de óleos e aromas (FERNANDES et al., 2017; YANG; XIAO; DING, 2009), uma vez que pode ser utilizada para secagem de componentes termossensíveis (MISHRA; MISHRA; MAHANTA, 2014). Isto ocorre porque a rápida evaporação da água da matriz polimérica durante a secagem e o curto intervalo de tempo em que a amostra fica na câmara de secagem faz com que esta permaneça a uma temperatura abaixo de 100°C (CONSTANT; STRINGHETA, 2002). O custo de produção é baixo, quando comparado com outros métodos (BÖGER; GEORGETTI; KUROZAWA, 2018). O tamanho da partícula final obtida pelo método de *spray drying* está na faixa de alguns micrômetros.

Uma vez que as propriedades dos agentes encapsulantes afetam a eficiência de encapsulação de óleos e aromas, a seleção adequada do material de revestimento se torna um dos principais desafios para a microencapsulação. A modificação ativa de componentes da matriz fornece melhoras na funcionalidade das estruturas das partículas bem como na

estabilidade do material (DRUSCH; MANNINO, 2009), como também nas propriedades de reconstituição, importantes para estes tipos de produtos.

É necessário atender alguns pré-requisitos no preparo da emulsão para a obtenção de microcápsulas através da técnica de secagem por atomização (*spray drying*). Para garantir uma emulsão estável devem ser conhecidas suas propriedades químicas e físicas, uma vez que a estabilidade, as propriedades e a composição da emulsão determinam os atributos de qualidade das microcápsulas, tais como conteúdo de óleo livre na superfície, eficiência de microencapsulação, estrutura, estabilidade oxidativa e outras propriedades como fluidez, densidade e dispersibilidade (BAE; LEE, 2008). Emulsões não estáveis perdem mais voláteis, devido a uma mais fácil volatilização dos materiais não emulsificados quando atomizados (MCCLEMENTS, 2007).

A substância a ser encapsulada é dissolvida homogeneamente em uma solução aquosa do material de parede. A mistura é injetada no *spray dryer* onde ocorre sua atomização direta através do atomizador da câmara de secagem. A amostra atomizada entra em contato com um fluxo de ar quente, ocorrendo, assim, a evaporação do solvente e a formação de pequenas gotículas de material seco, na forma esférica. Para a obtenção de um material de qualidade, as temperaturas de entrada e saída do ar quente, fluxo de ar de entrada, distribuição da temperatura e umidade e tempo de secagem devem ser controlados (BRASILEIRO, 2011). A agitação também é um parâmetro relevante no preparo da emulsão e interfere no tamanho das partículas, pois quanto mais rápida for a agitação, menores serão as partículas (LEMOS, 2017).

A utilização do processo de atomização na microencapsulação apresenta vantagens em relação a outros métodos, sendo uma das técnicas mais utilizadas para óleos essenciais, uma vez que apresenta estabilidade e eficiência (JAFARI et al., 2008), custo-benefício, rapidez, formação de micropartículas com alta qualidade (SHAO et al., 2018), bom rendimento, formação de partículas muito pequenas (menores que 100 μm), melhora a solubilidade, com consequente aumento da estabilidade do produto (FÁVARO-TRINDADE; PINHO; ROCHA, 2008; MADENE et al., 2006), boa retenção dos compostos voláteis (HUERTAS, 2010), além da aplicação em escala industrial (AZEREDO, 2005). Algumas características como cor e sabor, podem ser afetadas no processo de atomização, devido tanto ao material utilizado como aos parâmetros de secagem (temperaturas de entrada e saídas do ar, vazão de alimentação, velocidade de secagem, entre outros). O controle de todas as etapas é muito importante para a eficiência do processo, garantindo a qualidade final do produto (JAFARI et al., 2008).

A técnica de *spray drying* possibilita um controle mais eficiente das propriedades e da qualidade de óleos essenciais encapsulados, desde que sejam otimizados os processos de obtenção, considerando a avaliação adequada dos parâmetros que devem ser controlados (REINECCIUS, 2004). Uma das principais causas do aumento dos estudos envolvendo a microencapsulação é devido a sua utilização na liberação controlada de ingredientes e/ou aditivos em alimentos. A liberação controlada é definida como um método pelo qual um ou mais ingredientes ativos são disponibilizados em intervalos de tempos definidos através de um ou uma combinação dos seguintes estímulos: mudança na temperatura, umidade ou pH, aplicação de pressão ou cisalhamento e adição de surfactantes (POTHAKAMURY; BARBOSA-CÁNOVA, 1995). A microencapsulação dos OEs da canela *Cassia*, os quais possuem boas propriedades antifúngicas e antibacterianas, pode prolongar a vida útil de um alimento ou cereal, uma vez que permite a liberação gradual do ativo (CALO et al., 2015).

Por meio da Tabela 1 observa-se que diferentes óleos essenciais já foram microencapsulados com a técnica de *spray drying*.

Tabela 1 – Pesquisas sobre a microencapsulação de óleos essenciais com a técnica de *spray drying*, no período de 2020-2021.

Óleo Essencial	Material de parede	Referência
Óleo essencial de abacate	Maltodextrina modificada com anidrido octenil succínico	Sotelo-Bautista et al. (2020)
Óleo de semente de Kenaf (<i>Hibiscus cannabinus</i>) refinado	Goma arábica, β -ciclodextrina e caseinato de sódio	Chew et al. (2020)
Óleo essencial de capim-limão (<i>Cymbopogon flexuosus</i>)	Goma arábica e maltodextrina	Melo et al. (2020)
Óleo essencial de Pau-Rosa e Canela (<i>Cinnamomun Cassia</i>)	Poli (butileno adipato co-tereftalato) (Pbat) e Tween 80	Barbosa et al. (2021)
Óleo essencial de Canela (<i>Cinnamomum zeylanicum</i> , 75% de eugenol e 1% de cinamaldeído)	Alginato de sódio	Makimori et al. (2020)
Óleo essencial de Canela (<i>Cinnamomum zeylanicum</i> , cinamaldeído como composto majoritário)	Goma Arábica/ Maltodextrina Goma Arábica/Inulina Goma Arábica Maltodextrina/Inulina	Noghabi; Molaveisi (2020)
Óleo essencial de Canela (<i>Cinnamomum zeylanicum</i>)	Goma Pérsia/Maltodextrina (2:8% m:m)	Luong-Van; Madanagopal; Rosa (2020)
Óleo essencial de Canela (<i>Cinnamomum cassia</i>)	Proteína de soro de leite, maltodextrina e alginato de sódio	Hu et al. (2020)

Fonte: O autor (2021).

Há uma escassez de trabalhos na literatura sobre a microencapsulação do óleo essencial de canela, evidenciando um vasto campo de pesquisa que ainda precisa ser

desenvolvido. Um dos trabalhos sobre este tema é referente à investigação de uma nova alternativa para a conservação dos compostos voláteis do óleo essencial de canela, através da secagem por atomização, avaliando-se o emprego de diferentes materiais encapsulantes em relação às suas propriedades físico-químicas. Foram investigados a utilização de goma arábica e isolado proteico como material de parede, além da combinação destes com maltodextrina. Todos os materiais investigados mostraram-se adequados para microencapsulação de óleo essencial de canela (FELIX, 2014). Em outro trabalho, Hu, et al. (2020), avaliaram a capacidade de retenção de microcápsulas do óleo essencial de canela, obtido por *spray drying*, utilizando como materiais de parede isolado de proteína de soro de leite, maltodextrina e alginato de sódio, onde obtiveram uma taxa de retenção superior a 95% do óleo essencial nas microcápsulas durante o armazenamento, a 50 °C durante 30 dias.

3.6 Considerações sobre o estado da arte

Há um crescente interesse na utilização de óleos essenciais na prevenção e controle de pragas de grãos armazenados, como observado na revisão bibliográfica. O aumento desse interesse é decorrente da busca por alternativas naturais e de menor risco às moléculas inseticidas mais antigas, envolvendo nessa troca frequentemente a utilização de moléculas novas e principalmente de inseticidas naturais, também chamados de bioinseticidas, os quais causam menor dano à saúde humana, além de serem biodegradáveis.

O alto teor em compostos bioativos dos OEs é o que confere a eles atividade biológica, fazendo com que a maioria das plantas aromáticas ricas em OEs tenha potencial como inseticida, repelente ou dissuasor de alimentação, além de agente antimicrobiano. Outra característica importante desses compostos é a capacidade natural bioativa contra inúmeras pragas, decorrente do desenvolvimento evolutivo visando à própria defesa e em resposta a possíveis ataques. Dessa forma, os OEs são uma excelente alternativa para controlar e diminuir as perdas por pragas no armazenamento de grãos.

É de conhecimento que os OEs de especiarias como a canela (*C. cassia*) contêm os princípios ativos responsáveis por suas propriedades antifúngica e inseticida. Do gênero *Cinnamomum*, as espécies *C. zeylanicum*, *C. loureirri*, *C. burmanni* e *C. cassia* são as mais utilizadas e, portanto, as mais estudadas. Entretanto, as informações a respeito da utilização dessas espécies como antifúngica, inseticida e repelente, tanto na forma livre como encapsulada, no combate e controle de fungos e insetos em grãos de milho armazenados são

escassas. Há também uma escassez de análises sobre a toxicidade e persistência do aroma de canela em produtos alimentícios.

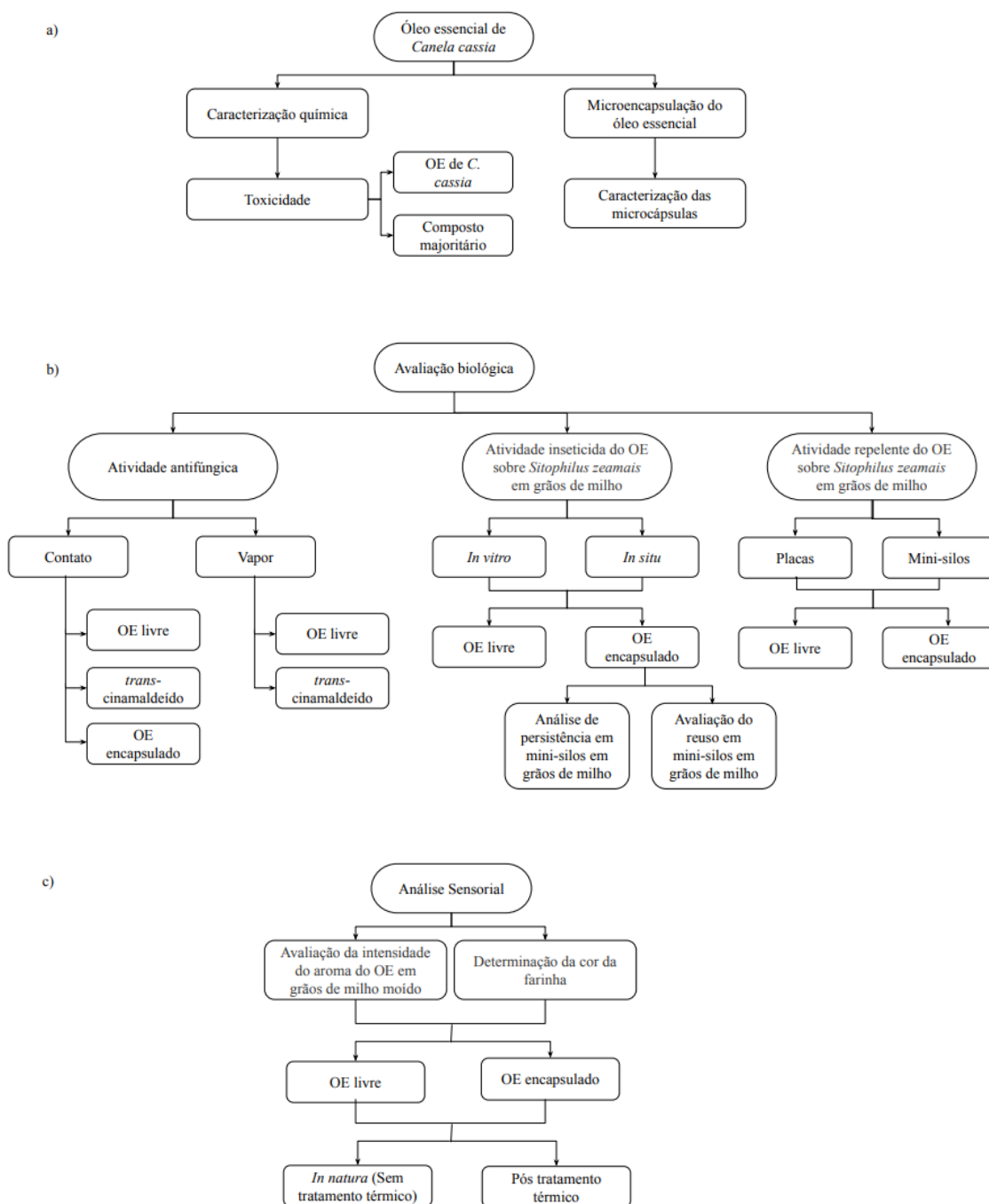
Apesar de evidenciado em diversos estudos o potencial dos óleos essenciais no controle de pragas e os diversos benefícios frente ao uso de pesticidas sintéticos, é notável que diversas limitações devem ser transpostas para que se viabilize esse meio de controle e seja então difundido em larga escala. Nesse contexto cita-se além do investimento em pesquisas científicas para comprovar seu potencial, se valendo de dados sobre toxicidade, os custos de processo e regulação destes bioinseticidas, que geralmente são onerosos.

Estudos têm mostrado a importância de técnicas como a microencapsulação na estabilidade e retenção dos compostos aromáticos dos OEs, como uma solução para viabilizar a utilização dos bioinseticidas verdes, proporcionando um tempo de vida útil mais amplo, inclusive ao se investigar a possibilidade de reuso das microcápsulas em lotes diferentes de grãos. Dentre as técnicas de microencapsulação, a técnica de *spray drying* é econômica e flexível, produzindo partículas de boa qualidade, com boa retenção de voláteis e boa estabilidade do produto final. Entretanto, há pouca informação na literatura sobre a microencapsulação dos OEs de canela, evidenciando um vasto campo de pesquisa que necessita ser desenvolvido. A utilização dos OEs de canela como inseticidas, antifúngica e repelentes naturais ao caruncho-do-milho (*S. zeamais*) e fungos micotoxigênicos em grãos de milho armazenados, confere ineditismo ao presente estudo.

4 MATERIAL E MÉTODOS

A Figura 6 apresenta o fluxograma das etapas realizadas para desenvolvimento do estudo, sendo dividido em três partes, para melhor visualização e compreensão.

Figura 6: Fluxograma para demonstrar as etapas realizadas para o desenvolvimento do estudo, sendo dividido em: (a) identificação dos compostos e avaliação da toxicidade, encapsulação e caracterização das microcápsulas; (b) avaliação biológica; (c) avaliação sensorial.



Inicialmente foi realizada a caracterização química do óleo essencial de *Cinnamomum cassia*, com a finalidade de identificar o composto majoritário, para então avaliar a toxicidade do óleo essencial e seu composto majoritário.

Posteriormente foi realizada a microencapsulação do óleo essencial, usando as concentrações de material de parede e óleo essencial determinadas em estudos preliminares e então, realizada a caracterização das microcápsulas.

Após a realização da microencapsulação foi realizada a investigação do potencial biológico, sendo que num primeiro grupo o óleo essencial, livre e encapsulado, e o padrão do seu composto majoritário, o *trans*-cinamaldeído, foram avaliados quanto a sua atividade antifúngica, frente aos fungos *Penicillium crustosum*, *Alternaria alternata* e *Aspergillus flavus*. Na avaliação da atividade antifúngica na fase vapor, foi utilizado apenas o óleo essencial livre e o padrão de *trans*-cinamaldeído. No segundo grupo, as análises realizadas englobaram a avaliação do óleo essencial livre e encapsulado de *C. cassia*, frente ao *Sitophilus zeamais* (caruncho do milho), *in vitro* e *in situ*, em placas e mini-silos, sendo avaliado o potencial inseticida, repelente e a persistência de aroma em grãos de milho tratados.

Para concluir, foi realizada a avaliação sensorial de grãos de milho moído, tratados com óleo essencial, livre e encapsulado, de *C. cassia*, para verificar a intensidade do aroma, antes e após tratamento térmico, em relação a uma amostra da farinha de milho sem tratamento. Complementarmente foi avaliada a cor de amostras tratadas com óleo essencial livre e encapsulado.

4.1 Óleo essencial de *Cinnamomum cassia*

Para os ensaios foi utilizado óleo essencial de *C. cassia*, densidade de 1,05 g.cm⁻³, obtido da Ferquima Com. e Ind. Ltda, Vargem Grande Paulista, SP, Brasil e o padrão de *trans*-cinamaldeído, densidade 1,05 g.cm⁻³, obtido da Sigma-Aldrich, São Paulo, SP, Brasil.

4.1.1 Determinação da composição química do óleo essencial de *Cinnamomum cassia*

A determinação dos componentes do óleo essencial foi realizada por cromatografia gasosa e espectrometria de massas (CG-EM), utilizando o instrumento QP 5050A (Shimadzu, Japão). As amostras foram diluídas com diclorometano até concentração de 50.000 ppm. O método de injeção foi split com razão de 1:20, coluna RT-WAX, fluxo de 1 mL.min⁻¹, a

temperatura de injetor e de detector foi 250 °C. A programação do forno foi de 40 °C por 3 min, aumentado a 3 °C.min⁻¹ até atingir 180 °C, após a 20 °C.min⁻¹ até atingir 230 °C por 5 min. Para identificação dos componentes do OE foi utilizada a biblioteca do equipamento (Wiley) (FALCÃO, 2018).

4.1.2 Toxicidade do óleo essencial e do padrão de *trans*-cinamaldeído

Para a avaliação da toxicidade do óleo essencial de *C. cassia* e do padrão TC, foram realizados bioensaios de letalidade para larvas de *Artemia salina*. A metodologia aplicada foi a descrita por Meyer et al. (1982), com algumas modificações (CANSIAN et al., 2017).

Para eclosão, os cistos de *A. salina* foram colocados em um recipiente com solução salina artificial (10 g.L⁻¹ de sal marinho e 0,7 g.L⁻¹ de bicarbonato de sódio), sob iluminação artificial de 1727 Lux medido em luxímetro digital (Minipa MLM-1332 Digital Lux Meter), aeração e controle da temperatura (25-30 °C) e, após 24 h de incubação, as larvas foram retiradas para o ensaio, por sucção, utilizando uma pipeta Pasteur.

Após o período de incubação, os organismos teste (náuplios de *A. salina*) foram expostos às soluções de 25 mL de diferentes concentrações de OE e TC por 24 h em placas de petri, cada uma contendo pelo menos 50 náuplios, sendo que cada concentração em triplicata constituiu um ensaio. As diluições foram realizadas a partir de uma solução mãe de 1.000 µg.mL⁻¹ de OE e TC em solução salina preparada anteriormente + 2% DMSO (dimetilsulfóxido). Desta solução retiraram-se alíquotas que originaram as diluições para os ensaios, com concentrações de 2,5; 3,5; 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 20 e 25 µg.mL⁻¹ para o OE e de 0,5; 1; 1,5; 2,5; 3,5; 5; 7,5; 10 e 15 µg.mL⁻¹ para o TC.

Após 24 h de exposição, a contagem de náuplios vivos e mortos foi realizada, e a viabilidade dos náuplios foi estimada com base na motilidade dos mesmos, observados próximos a uma fonte luminosa por 10 s. Só foram considerados válidos os testes nos quais o controle apresentou mortalidade igual ou inferior a 10% da população. Os resultados foram submetidos a tratamento estatístico utilizando regressão linear, obtendo-se os valores de dose letal mediana (DL₅₀). A toxicidade aos náuplios de *A. salina* foi determinada através da DL₅₀, calculada a partir da equação da reta de mortalidade.

4.2 Microencapsulação do óleo essencial de *Cinnamomum cassia*

4.2.1 Preparo da emulsão e microencapsulação em *spray dryer*

A obtenção das emulsões foi realizada com base na metodologia de Duarte (2019). Foram solubilizados 5, 10 e 20% (p/v) de cada um dos materiais de parede: goma arábica e maltodextrina na proporção 1:1, em 90, 80 e 70 mL de água destilada, respectivamente, mantendo-se sob agitação a 70 °C até total solubilização dos materiais de parede. Após, o óleo essencial de *C. cassia*, nas concentrações de 5, 10 e 15%, foi diluído em 10, 20 e 30 mL de etanol absoluto, sendo posteriormente adicionados nas soluções contendo os materiais de parede (90, 80 e 70 mL, respectivamente) na temperatura de 30 °C. Para a formação da emulsão, a solução foi homogeneizada em Agitador IKA RW 20 digital (Multitec) a 1200 rpm por 30 min. Após o preparo das emulsões, foi realizada avaliação visual para verificação da estabilidade, levando em consideração que uma emulsão estável não apresenta separação de fases, sendo este o critério de avaliação utilizado.

As emulsões foram submetidas à secagem por atomização em um *spray dryer* Lab Plant SD-05, com bico injetor de 0,5 mm de diâmetro. A alimentação foi realizada através de uma bomba peristáltica. A temperatura de entrada e de saída do ar foi de 120 °C e 65/70 °C, respectivamente, com pressão do ar comprimido de 0,7 bar e vazão de 560 ml.h⁻¹.

4.2.2 Caracterização das microcápsulas

4.2.2.1 Eficiência da microencapsulação

A eficiência da microencapsulação, obtida através da avaliação da retenção de óleo nas micropartículas, utilizando o método descrito por Garcia (2013), com algumas modificações. 5 g do encapsulado foram diluídos em 150 mL de água destilada a 50 °C. A destilação da solução foi realizada em aparelho tipo Clevenger, por uma hora. O volume do óleo destilado (óleo total da amostra) foi multiplicado pela densidade do óleo essencial de *C. cassia* (1,05 g.cm⁻³) para obter a massa do óleo retido. A eficiência de microencapsulação (EM) foi calculada pela Equação 1.

$$EM\% = \frac{\text{Óleo}_{\text{retido}}}{\text{Óleo}_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (1)$$

Onde: Óleo retido é o volume de óleo (cm³) obtido depois da destilação x densidade do óleo de *C. cassia* (g.cm³) e óleo inicial é a quantidade de óleo aplicada na cápsula, presente na massa inicial de amostra (5 g).

4.2.2.2 Atividade de água

A atividade de água foi medida, utilizando o equipamento Novasina AG (CH-8853, Lachen Swetzerland), após prévia estabilização das amostras a 27 °C.

4.2.2.3 Teor de umidade

O teor de umidade foi determinado através de balança de infravermelho ID 200 (MARCONI), onde 3 g de amostra foi mantida a 105 °C até atingir peso constante. O teor de água é dado em %, sendo resultado da diferença de massa da amostra entre o seu t₀ (tempo inicial) e o t_f (tempo final).

4.2.2.4 Determinação da densidade aparente

A determinação da densidade aparente foi realizada de acordo com o método descrito por Fernandes et al. (2014), com algumas modificações. 5 g de amostra foram adicionadas em uma proveta graduada de 50 mL e compactada através de batidas na bancada por 2 minutos. A densidade aparente foi calculada dividindo-se o volume obtido na proveta pelo peso da amostra, o resultado foi expresso em g/mL.

4.2.2.5 Solubilidade em água das micropartículas

A solubilidade foi determinada utilizando o método descrito por Cano-Chauca et al. (2005), com algumas modificações. Foi adicionado 1 g de amostra à 25 mL de água destilada e deixada sob agitação em agitador digital 800 rpm por 5 min. Após este período a amostra foi centrifugada a 3.000 rpm por 5 min e uma alíquota de 20 mL do sobrenadante foi retirada e deixada em estufa a 105 °C até atingir peso constante. A solubilidade (%) foi calculada considerando o peso do sobrenadante seco e o peso inicial da amostra, conforme indicado na Equação 2.

$$S(\%) = \frac{m_s}{m_i} \times 100 \quad (2)$$

Onde: S é a solubilidade em percentual (%), m_s é o peso do sobrenadante seco (g) e m_i é o peso inicial da amostra (1 g).

4.2.2.6 Determinação da área superficial da micropartícula pelo método de adsorção de nitrogênio (BET)

A caracterização textural dos materiais foi realizada utilizando um autosorb-1 da Quantachrome (Nova 2200e). Antes da análise, cerca de 200 mg de amostra foram tratadas à vácuo, a uma temperatura de 110 °C por 6 h. As medidas foram realizadas na temperatura do N₂ líquido.

4.2.2.7 Difração de Raios X

Os difratogramas foram obtidos através de um difratômetro de raio-X, da marca Rigaku, Miniflex II, com tubo emissor de Cu-1,54, para observação dos picos indicativos de cristalinidade.

4.2.2.8 Determinação da condutividade, resistividade e difusividade térmica

A condutividade, resistividade e difusividade térmica foram determinadas em temperatura ambiente, utilizando-se uma sonda modelo KD2 Pro (DECAGON DEVICES, 2365 NE, Estados Unidos) com diâmetro de 1,28 mm e comprimento de 60 mm.

4.2.2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia do óleo essencial encapsulado e das microcápsulas contendo apenas material de parede, foi analisada com a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio Zeiss, modelo EVOLS25. A superfície após ser revestida com uma fina camada de ouro foi analisada com uma ampliação de 10 µm e tensão de 10 KV. O diâmetro de partícula foi medido pelo Software Size Meter (versão 1.1) usando uma média de 50 partículas observadas nas fotomicrografias dos experimentos.

4.2.2.10 Determinação do óleo livre na superfície da micropartícula

A presença de óleo livre ou óleo superficial na superfície da micropartícula foi determinada utilizando o método descrito por Bae e Lee (2008), com algumas modificações. Um béquer com 2 g de amostra e 15 mL de hexano foi deixado sob agitação em agitador tipo vórtex por 2 min à temperatura ambiente. Depois, a amostra foi filtrada em papel filtro qualitativo n° 1 e lavada por três vezes com 20 mL de hexano. O hexano usado nas lavagens foi analisado em cromatógrafo gasoso para verificar a presença do óleo essencial no solvente.

4.3 Determinação da atividade antifúngica do óleo essencial de *Cinnamomum cassia* e do padrão *trans*-cinamaldeído

4.3.1 Determinação da atividade antifúngica por contato, do óleo essencial livre e encapsulado de *Cinnamomum cassia* e do padrão *trans*-cinamaldeído

Para a determinação da atividade antifúngica do *trans*-cinamaldeído e do OE na forma livre e encapsulada, foram utilizados fungos obtidos junto ao *Agricultural Research Service* (ARS Culture Collection - NRRL): *Penicillium crustosum* (NRRL 62558), *Alternaria alternata* (NRRL 6410) e *Aspergillus flavus* (NRRL 5518).

Para o OE livre foram realizadas diluições do OE de *C. cassia* e de seu composto majoritário, o TC, em água destilada estéril com 1% de Tween 80, nas concentrações de 0,5; 1; 3; 5; 8 e 10% a partir de uma concentração inicial de 50 mg.mL⁻¹, as quais foram agitadas por 5 min em aparelho Vortex (Phoenix, AP 56), antes da utilização (LAUXEN, 2012).

Para os ensaios de avaliação da atividade antifúngica do OE livre e do composto TC foi utilizado o método de difusão em meio sólido com cavidades em placa (HADACEK; GREGER, 2000). Inicialmente foi utilizado um erlenmeyer com meio Potato Dextrose Agar (PDA) fundido e resfriado a 40-45 °C, adicionou-se 1 mL de suspensão fúngica (aproximadamente 10⁶ UFC.mL⁻¹), crescida em meio PDA (Potato Dextrose Agar), e então verteu-se na placa o meio com a suspensão de esporos. Após a solidificação do ágar, foram feitas quatro cavidades com cânulas de vidro estéreis (6 mm de diâmetro), onde foi depositado 50 µL da solução da amostra na concentração desejada, 50 µL de Tween 80, 50 µL de água estéril (controles negativos) e 50 µL de antifúngico comercial Canesten® 1% (clotrimazol) (controle positivo).

Para a avaliação da atividade antifúngica do OE encapsulado, a suspensão fúngica (aproximadamente 10^6 UFC.mL⁻¹), colocada no meio PDA ainda fluido, à 45 °C, resfriado, foi vertida na placa de Petri. Após a solidificação do meio, um disco de papel filtro estéril com um orifício central de 10 mm foi colocado sobre a placa e, com o auxílio de uma balança foram pesados 10 mg do material encapsulado nas concentrações de 100; 75; 50; 25; 15; 10; 7,5; 5; 1 e 0,5%, a partir da melhor concentração, definida de acordo com a análise de eficiência de microencapsulação, com o material de parede utilizado (“inerte”) como o diluente. Como exemplo, para a concentração de 50% foram misturados em um microtubo 50% de “inerte” e 50% de óleo encapsulado, agitado e, então, 10 mg desta mistura foi colocada sobre o orifício central da placa.

Tanto para a avaliação do OE na forma livre, do TC e do OE na forma encapsulada, o sistema foi incubado por 72 h a 28 °C em estufa (Tecnal, TE 392/2), sendo verificado o tamanho do halo a cada 24 h (LAUXEN, 2012). Após término do período de incubação, o diâmetro total do halo foi medido e considerou-se como CIM a concentração de amostra capaz de desenvolver um halo de inibição do crescimento fúngico maior ou igual a 10 mm de diâmetro (LIMA et al., 2006). Os resultados foram expressos em milímetros, o qual foi obtido por meio da média aritmética dos valores dos halos das três repetições de cada fungo. A comparação das médias foi realizada através do Teste de Tukey ($p < 0,05$) com o programa PAST (versão 2.17c).

4.3.2 Determinação da atividade antifúngica na fase de vapor do OE de *Cinnamomum cassia* e do *trans*-cinamaldeído

A atividade antifúngica foi avaliada pelo método de exposição à voláteis, segundo Yun, Fan e Li (2013), com algumas modificações. O OE e o TC foram diluídos em água destilada estéril e 1% de Tween 80, atingindo as concentrações de 0,4; 1; 2; 4; 6 e 8%. Após, 100 µL de cada concentração foi espalhada uniformemente em um papel filtro (20 mm²), fixado no centro da parte interna da tampa da placa de Petri (90×15 mm), a qual continha PDA solidificado com o fungo inoculado. Como controle negativo foram depositados sobre o papel filtro 100 µL de uma solução de água destilada estéril e 1% de Tween 80 e como controle positivo utilizou-se 100 µL de um antifúngico comercial (Canesten®; 1% de clotrimazol). As placas foram mantidas em estufa a 25 °C, com medições do crescimento micelial de cada colônia realizadas a cada 24 h, por 10 dias. A inibição do crescimento

fúngico nas diferentes concentrações de OEs foi medida pela Equação 3, descrita por (PLAZA et al., 2004).

$$PI (\%) = \frac{(\text{Crescimento do controle} - \text{Crescimento do tratamento})}{(\text{Crescimento do controle})} \times 100 \quad (3)$$

A CIM foi considerada como a concentração capaz de inibir o crescimento em 10 dias. Todos os testes foram realizados em duplicata.

4.4 Avaliação da atividade inseticida e repelente do óleo essencial de *Cinnamomum cassia*, livre e encapsulado sobre *Sitophilus zeamais*, em placas e mini-silos

Para os experimentos da atividade inseticida e repelente, os insetos, carunchos do milho (*S. zeamais*), foram obtidos em um moinho da cidade de Tapejara – RS. A adequação da quantidade e idade dos insetos foi realizada em vidros (1 L), utilizando milho e condições aproximadas de 25 °C e umidade relativa de 65%.

Para a eliminação de possíveis insetos contidos originalmente, o milho, antes de ser utilizado nos testes, foi acondicionado em vidro de 1 L e mantido em freezer a – 80 °C por um período de 24 h.

Na realização dos bioensaios, foram inoculados 20 insetos adultos em 20 vidros de 1 L com milho, onde permaneceram durante 15 dias até a eclosão dos ovos. Após os 15 dias, os insetos adultos foram retirados, procurando deixar nos vidros somente os ovos e as ninfas. Os insetos que vieram a eclodir foram utilizados nos experimentos seguintes, pois se encontravam na mesma faixa etária (em torno de 15 dias de vida) (PROCÓPIO et al., 2003).

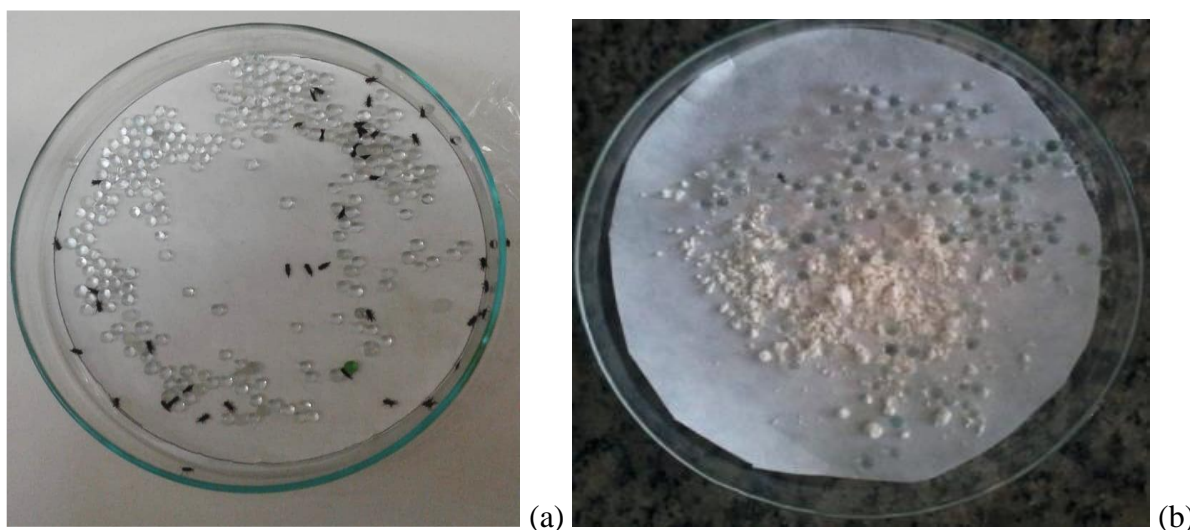
Os insetos foram mantidos em ambiente climatizado (25 °C e 65% de U.R.). Três horas antes do preparo dos ensaios, os insetos foram separados ao acaso e mantidos em recipiente sem alimento (PRATES; SANTOS, 2002).

Para avaliação do efeito inseticida e repelente, foram utilizados dois ambientes diferentes, Placas de Petri para os experimentos em escala menor e recipientes de vidro (mini-silos) para simular o ambiente de silos graneleiros.

4.4.1 Atividade inseticida em placas, do óleo essencial de *Cinnamomum Cassia*, livre e encapsulado

Para avaliação da atividade inseticida do óleo essencial de *C. cassia*, livre e encapsulado, foram utilizadas placas circulares, sem o uso de substrato alimentar (Figura 7), contendo papel filtro, sobre o qual foram aplicadas diferentes concentrações do óleo livre, quais foram 0; 0,03; 0,06; 0,13; 0,19; 0,32; 0,65 e 0,78 $\mu\text{L}\cdot\text{cm}^{-2}$ e do óleo encapsulado 0; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 3,0 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Além destas, foram utilizadas placas contendo apenas os materiais de parede (inerte) e o branco, onde só foram colocados os insetos. As concentrações de óleo citadas foram aplicadas sobre as placas circulares, em seguida foram dispostas pérolas de vidro para simular os grãos.

Figura 7 - Placas utilizadas no teste de inseticida, contendo óleo essencial de *Cinnamomum cassia* na forma livre (a) e encapsulada (b).



Fonte: O autor (2021).

Foram utilizados no teste 20 insetos adultos, com idade padronizada (15 dias), não sexados. Após a aplicação do óleo, as placas foram mantidas em ambiente sem luz e em condições de temperatura e umidade controladas (20 °C e U.R. 65%), e após 24 h foram contados o número de insetos mortos por placa (PROCÓPIO et al., 2003). Foi utilizado um delineamento experimental casualizado com seis repetições para cada concentração do óleo de *C. cassia*.

A curva de mortalidade foi obtida pela correlação entre a concentração de óleo e o percentual de insetos mortos, e foi determinada a dose letal DL_{50} a partir da equação da curva gerada.

4.4.2 Atividade inseticida em mini-silos, do óleo essencial de *Cinnamomum Cassia*, livre e encapsulado.

Para avaliar a eficiência do efeito inseticida do óleo essencial de *C. cassia*, tanto na forma livre como encapsulada, em uma escala maior, foram utilizados mini-silos, conforme a Figura 8. Os mini-silos foram preparados com 50 g e 25 g de milho em cada recipiente, para avaliação da eficiência do óleo essencial livre e encapsulado, respectivamente, em condições de temperatura e umidade controladas (20 °C e U.R. 65%). Para o teste com o óleo essencial livre, este foi aplicado sobre um papel filtro, na parte superior e inferior do simulador de mini-silo. Para o teste com o óleo encapsulado a aplicação foi realizada diretamente sobre os grãos de milho. A Figura 8 (a) e 8 (b) ilustram os ensaios realizados para avaliar a mortalidade dos insetos utilizando óleo essencial livre e encapsulado, respectivamente.

Figura 8 - Mini-silo utilizado no teste inseticida com óleo essencial de *Cinnamomum cassia*, livre (a) e encapsulado (b) sobre *Sitophilus zeamais*.



Fonte: O autor (2021).

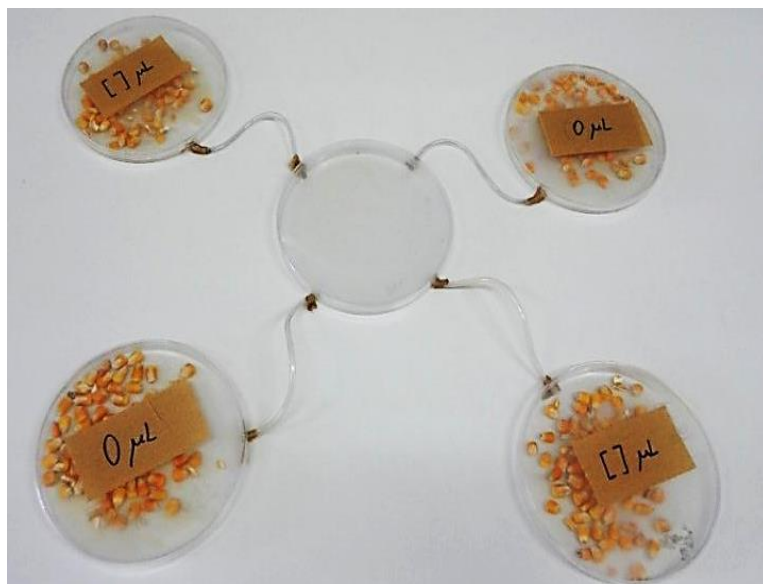
Foram utilizados 50 insetos adultos, não sexados. Antes dos experimentos, os insetos ficaram 3 h sem contato com o substrato alimentar (TAVARES; VENDRAMIM, 2005).

Para o tratamento com óleo essencial livre, as dosagens utilizadas foram 0; 5,23; 6,96; 8,71; 10,45; 13,06 e 15,67 $\mu\text{L}\cdot\text{cm}^{-3}$, e para a cinética do efeito inseticida em função do tempo, 0; 0,087; 0,174; 0,435; 0,87; 1,74; 2,61; 5,23; 6,96; 8,71 e 10,45 $\mu\text{L}\cdot\text{cm}^{-3}$. Para o tratamento com o óleo essencial encapsulado as dosagens utilizadas foram 0; 4; 10; 20; 30; 50 e 60 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$. O inerte foi utilizado apenas com os materiais de parede e o branco apenas com os insetos. A contagem dos insetos em cada mini-silo foi realizada a cada 24 h.

4.4.3 Avaliação do efeito de repelência em placas, do óleo essencial livre e encapsulado, de *Cinnamomum cassia*

Para a avaliação do efeito repelente, foi construída uma arena utilizando cinco placas plásticas circulares, sendo a central interligada simetricamente com as demais por mangueiras plásticas dispostas diagonalmente, conforme Figura 9 (PROCÓPIO et al., 2003). Utilizou-se delineamento experimental casualizado, com três repetições.

Figura 9 - Arena utilizada no teste repelente do óleo essencial de *Cinnamomum cassia* sobre *Sitophilus zeamais*.



Fonte: O autor (2021).

As concentrações testadas foram determinadas das doses letais para o tratamento com óleo essencial livre, calculadas na avaliação inseticida, sendo DL_{15} , DL_{30} e DL_{50} e as concentrações de 15; 20; 50 e 90 $mg.cm^{-2}$ para o tratamento com óleo essencial encapsulado (faixa de atividade repelente), aplicadas em duas placas colocadas em lados opostos, com as outras duas placas nomeadas como testemunhas (sem óleo essencial).

Nos recipientes, exceto na placa central, foram colocados 20 g de grãos de milho. Na placa central, foram liberados 50 insetos adultos, com idade padronizada (15 dias), não sexados. Antes dos experimentos, os insetos ficaram 3 h sem contato com o substrato alimentar (TAVARES; VENDRAMIM, 2005). Após 24 h, foi feita a contagem dos insetos presentes nas placas tratamento e nas placas testemunhas.

Para análise da atividade de repelência foi realizada a comparação de médias pelo teste Tukey a 5% utilizando o programa Past 2.17c.

Para comparar o grau de repelência dos diversos tratamentos, utilizou-se a Equação 4, onde se estabelece um Índice de Preferência indicado por Procópio et al. (2003):

$$IP = \frac{\% \text{ insetos nas placas teste} - \% \text{ insetos nas placas controle}}{\% \text{ insetos nas placas teste} + \% \text{ insetos nas placas controle}} \quad (4)$$

Onde: IP: -1,00 a -0,10 - planta-teste repelente; IP: -0,10 a +0,10 - planta-teste neutra; IP: +0,10 a +1,00 - planta-teste atraente.

As análises estatísticas de comparação entre os percentuais de insetos presentes no tratamento foram obtidas por ANOVA seguida de teste de Tukey com 95% de confiança utilizando o programa Past 2.17c e a correlação de Pearson entre as doses e os índices de preferência com o Excel.

4.4.4 Avaliação do efeito de repelência em mini-silos, do óleo essencial livre e encapsulado, de *Cinnamomum cassia*

Para avaliar a eficiência do teste de repelência em uma escala maior, foi utilizada a estrutura de arena, com os recipientes simulando mini-silos. Foi utilizado um recipiente central interligado aos recipientes laterais, colocados opostos simetricamente. Os mini-silos foram preparados utilizando 50 g de milho em cada recipiente, em condições de temperatura e umidade controladas (20 °C e U.R. 65%). O óleo essencial foi aplicado em dois recipientes laterais e opostos, sendo que nos outros dois não houve aplicação de óleo essencial, denominados como testemunha. Na avaliação com o óleo essencial livre, este foi aplicado sobre um papel filtro, na parte superior e inferior dos simuladores de mini-silos, enquanto que para o teste com o óleo encapsulado, a aplicação foi realizada diretamente sobre os grãos de milho, conforme Figura 10.

Para avaliar o efeito de repelência em mini-silos, foram testadas concentrações menores do que as obtidas na DL₅₀ na avaliação inseticida, 0,87 e 0,087 µL.cm⁻³ para o óleo essencial livre e 30; 75; 150 e 250 mg. cm⁻³ para o tratamento com óleo essencial encapsulado (faixa de atividade repelente). Foram utilizados 50 insetos adultos, não sexados, para os testes de repelência. Antes dos experimentos, os insetos ficaram 3 h sem contato com o substrato alimentar (TAVARES; VENDRAMIM, 2005).

A contagem dos insetos nos mini-silo foi realizada a cada 24 h.

Para análise da atividade de repelência foi realizada a comparação de médias pelo teste Tukey a 5% utilizando o programa Past 2.17c.

Para comparar o grau de repelência dos diversos tratamentos, utilizou-se a Equação 4, e a correção de Pearson entre as doses e os índices de preferência.

Figura 10 - Mini-silos utilizados no teste de repelência com o óleo essencial de *Cinnamomum cassia*, na forma livre (a) e encapsulada (b).



Fonte: O autor (2021).

4.5 Análise de persistência inseticida do óleo essencial de *Cinnamomum cassia*, livre e encapsulado sobre *Sitophilus zeamais*

O teste de persistência consistiu em avaliar o tempo de atividade inseticida proporcionado pelo óleo essencial encapsulado. Para tal avaliação, amostras destrutivas de 25 g de milho foram acondicionadas em frascos plásticos de 50 mL, expostas ao contato com óleo essencial encapsulado, na concentração da DL₅₀ e mantidas cada uma conforme os tempos pré-definidos (0, 3, 5, 10, 15, 25, 30, 45, 55 e 65 dias) para então serem adicionado 50 insetos com idade padronizada, fechado novamente o frasco com tecido de algodão e após o tempo de contato utilizado em ensaios anteriores (120 h) e mantidos em temperatura de 23-25 °C, avaliada a mortalidade, realizando a contagem dos insetos vivos e mortos.

A maneira de deposição do óleo essencial nos frascos seguiu o padrão dos ensaios de mortalidade e repelência realizados anteriormente, sendo depositada a quantidade determinada de óleo encapsulado sobre os grãos de milho de forma mais uniforme possível.

4.5.1 Avaliação da mortalidade de *Sitophilus zeamais* no reuso do óleo essencial de *Cinnamomum cassia* encapsulado

O óleo essencial de *C. cassia* encapsulado, na concentração correspondente a DL₁₀₀, foi submetido a ciclos contínuos (120 h) para avaliação de uma mesma amostra em relação a sua atividade inseticida. Para tal foi adicionado 25 g de milho em um frasco de plástico de 50 mL, depositado o óleo essencial encapsulado, adicionado 50 insetos e mantido o sistema em temperatura de 23-25 °C por 120 h. Após este período contou-se os insetos vivos e mortos e o óleo essencial encapsulado foi separado do milho, com o auxílio de peneira, e adicionado em um novo ensaio (nova amostra de milho e novo lote de insetos).

4.6 Análise sensorial de persistência de aroma do óleo essencial de *Cinnamomum cassia*

Foram avaliadas duas condições, com e sem tratamento térmico. Para a avaliação das amostras sem tratamento térmico, 25g de grãos de milho foram tratadas com a DL₅₀ do óleo essencial livre e encapsulado, da mesma forma que nos ensaios de avaliação inseticida (OE livre adicionado em papel filtro fixado na parte superior e inferior do frasco e OE encapsulado depositado diretamente sobre a massa de grãos), sendo os frascos tampados e armazenados em câmara de estocagem por cerca de 20 dias a temperatura ambiente (25 °C), após realizou-

se a moagem do milho, em moinho de facas e imediatamente após a obtenção da farinha realizou-se a análise sensorial. No caso das amostras que foram submetidas a tratamento térmico, o procedimento inicial foi realizado da mesma forma que para as amostras sem tratamento térmico e após os 20 dias de armazenamento as amostras foram colocadas em estufa em recipiente de forma que as amostras ficassem expostas, sem circulação de ar, a 60 °C por 7 dias, para a volatilização.

Para a análise sensorial foi utilizada a amostra controle, sem tratamento, devidamente identificada e três amostras de farinha de milho, uma com óleo essencial de *C. cassia* na forma livre, uma com o óleo essencial na forma encapsulada e uma sem tratamento. O teste de diferença do controle foi realizado em cabines individuais com iluminação artificial branca. No total, participaram da análise trinta julgadores voluntários, não treinados e de ambos os sexos da mesma instituição, constando de alunos, professores e funcionários. Entre uma amostra e outra, orientou-se aos provadores o consumo da amostra branco, constituída de água mineral a 20 °C ou biscoito água e sal. O projeto foi aprovado pelo Comitê de Ética em Pesquisa da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI/ Erechim, sob número de registro CAAE: 22739319.4.0000.5351.

As amostras, codificadas com números de três dígitos e balanceadas, foram servidas em copos plásticos descartáveis com capacidade de 50 mL e apresentadas de forma monódica. As amostras de farinha de milho foram cobertas com plástico para evitar a liberação dos odores, o qual foi removido no momento da análise para a inalação das amostras.

O teste de diferença do controle compreende na apresentação de três amostras codificadas simultaneamente aos julgadores, sendo que uma delas é igual ao controle. Foi solicitado aos julgadores para que avaliassem e quantificassem as amostras em comparação ao controle, através da escala de diferença em relação à intensidade de percepção do aroma, variando de 1 a 9, sendo que os valores são expressos considerando que: 1 - Extremamente mais intenso que o controle; 5 – Nenhuma diferença do controle e 9 – Extremamente menos intenso que o controle, conforme Anexo I. As amostras foram avaliadas em relação ao controle, o qual avalia um atributo específico, determinando a diferença e o grau de diferença em relação a um controle (IAL, 2008).

Para a avaliação dos resultados foi utilizado Análise de Variância (ANOVA) e a comparação de médias pelo Teste de Dunnett a 5% e pelo Teste de Tukey a 5%, utilizando o programa Past 2.17c.

4.6.1 Determinação da cor da farinha

A cor objetiva foi determinada em colorímetro CR-400 Minolta Chromameter (Minolta Cia Ltda.), no espaço CIE L*a*b*, onde L* é luminosidade, a* é intensidade da cor vermelha e b* é intensidade da cor amarela (STEWART et al., 1965). As determinações foram realizadas com 7 g de amostra em placas de Petri.

Os valores médios dos parâmetros da cor objetiva foram analisados estatisticamente por Análise de Variância (ANOVA), seguida do teste de Tukey ($p < 0,05$), usando o programa SAS.

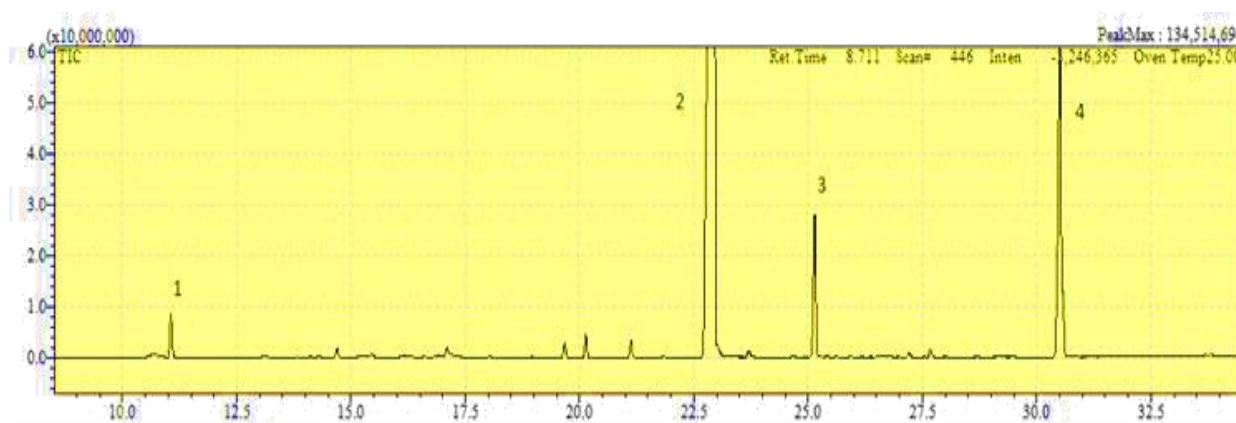
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do óleo essencial de *Cinnamomum cassia*

5.1.1 Caracterização química do óleo essencial de *Cinnamomum cassia*

A Figura 11 apresenta o perfil cromatográfico do óleo essencial de *C. cassia* com quatro picos de maior concentração, conforme demonstra a identificação e a porcentagem de cada um dos compostos na Tabela 2.

Figura 11 - Cromatograma do óleo essencial de *Cinnamomum cassia*.



Fonte: O autor (2021).

Tabela 2 - Composição química do óleo essencial do óleo essencial de *Cinnamomum cassia*.

Número	Tempo de retenção (min)	Nome do composto	Área (%)
1	11,00	Benzaldeído	1,14
2	22,50	<i>Trans</i> -cinamaldeído	86,36
3	25,00	Acetil cinamato	2,58
4	30,50	Metil cinamato	9,92
TOTAL			100

Fonte: O autor (2021).

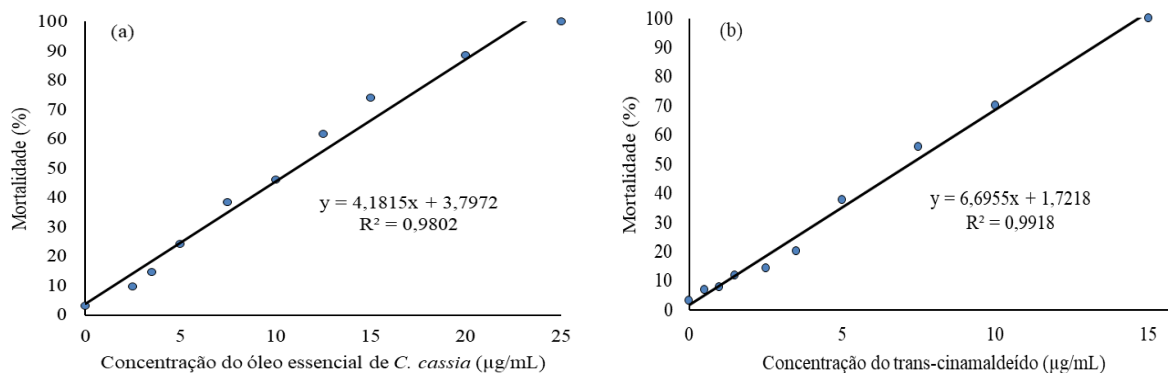
O *trans*-cinamaldeído (86,36%) foi o componente majoritário do óleo essencial. Esse resultado foi semelhante ao obtido por Wang et al. (2018), Yang, Isman e Tak, (2020) e Kačániová et al. (2021) onde o TC também foi o composto majoritário, entretanto, com 35,22%, 74,6% e 76,34%, respectivamente. Vários fatores, como variedade, parte da planta, condições edafoclimáticas, condições de secagem, métodos de extração e análise, influenciam

a composição química de óleos essenciais extraídos de plantas da mesma espécie (RIBEIRO-SANTOS et al., 2017b).

5.1.2 Toxicidade do óleo essencial de *Cinnamomum cassia* e do seu composto majoritário *trans*-cinamaldeído

Os resultados do bioensaio de letalidade realizado sobre larvas de *A. salina*, empregando óleo essencial de *C. cassia* e do padrão, *trans*-cinamaldeído, são apresentados na Figura 12.

Figura 12 - Percentual de mortalidade de *Artemia salina* em função das diferentes concentrações do óleo essencial de *Cinnamomum cassia* (a) e do *trans*-cinamaldeído (b).



Fonte: O autor (2021).

A porcentagem de morte de *A. salina* aumentou com o aumento da concentração das duas amostras analisadas, atingindo o percentual máximo de mortalidade (100%) nas concentrações de $25 \mu\text{g.mL}^{-1}$ e $15 \mu\text{g.mL}^{-1}$, respectivamente para o óleo essencial de *C. cassia* e *trans*-cinamaldeído. Segundo Meyer et al. (1982), são consideradas bioativas/tóxicas as substâncias que apresentam DL_{50} abaixo de $1000 \text{ ppm } (\mu\text{g.mL}^{-1})$ em *A. salina*.

Por meio das equações das retas das Figuras 12 (a) e 12 (b), foram calculados os valores de DL_{50} sendo encontrado $11,05 \mu\text{g.mL}^{-1}$ para o óleo essencial de *C. cassia* e $7,21 \mu\text{g.mL}^{-1}$ para o padrão de TC. Conforme relatado por Meyer et al. (1982), extratos com alta toxicidade para *A. salina* ($DL_{50} < 200 \mu\text{g.mL}^{-1}$) indicam possibilidade de propriedades biológicas antitumoral, tripanossomicida, antibacteriana e antifúngica. Logo, o *trans*-cinamaldeído, devido a alta toxicidade e por ser o composto majoritário, foi considerado o responsável pela atividade biológica do óleo essencial de *C. cassia*.

Os valores de toxicidade encontrados foram maiores que os obtidos por Lee et al. (2008), Mendes (2012) e Yang, Isman e Tak (2020). Lee et al. (2008), ao avaliarem a toxicidade de dois óleos essenciais de canela (*C. cassia* Blume) ao *S. oryzae* adultos, obtiveram 53 e 104 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ para os valores de DL_{50} utilizando bioensaio de toxicidade residual por contato durante uma exposição de 48 horas (bioensaio de toxicidade do papel de filtro). Mendes (2012), quando avaliaram a atividade larvicida do óleo essencial de *C. zeylanicum* Breyn frente a larvas de *Aedes aegypti*, encontraram DL_{50} de 56,49 ppm. Yang, Isman e Tak (2020), ao avaliarem a toxicidade de vinte e oito óleos essenciais frente ao *S. zeamais*, constataram que o óleo essencial extraído da casca da canela (*C. cassia*) apresentou os melhores resultados, com 40 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ para a DL_{50} obtida do bioensaio de toxicidade residual por contato e 14 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ do bioensaio de toxicidade por fumigação, sendo que no presente estudo a toxicidade por contato obteve uma DL_{50} de 11,05 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

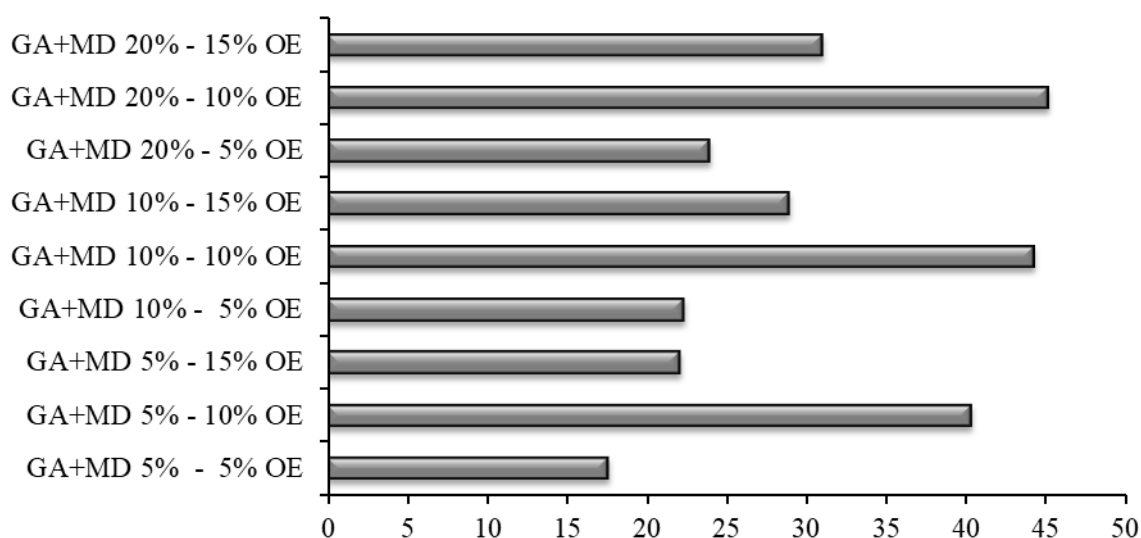
5.2 Microencapsulação do óleo essencial de *Cinnamomum cassia*

5.2.1 Preparo da emulsão e microencapsulação em *spray dryer*

Foi realizada a microencapsulação apenas do óleo essencial de *C. cassia* (OE), uma vez que foi constatado que a sua toxicidade (atividade biológica de interesse no presente estudo) é devida ao composto majoritário (TC). Assim, para a determinação da quantidade máxima de óleo essencial de *C. cassia* na emulsão do microencapsulamento, foram preparadas emulsões com 5, 10 e 15% de OE (p/v). Nenhuma das emulsões apresentou separação de fases, o que indica boa estabilidade entre os materiais de parede e o óleo essencial.

Na obtenção da eficiência da microencapsulação, foi avaliada a relação entre a quantidade de óleo inicial na emulsão (5, 10 e 15%) e o teor de óleo encontrado nas micropartículas, cujos resultados estão apresentados na Figura 13. Para fins de controle foi realizada a produção de um “inerte” (formado somente por material de parede).

Figura 13 - Eficiência de microencapsulação (%) das micropartículas do óleo essencial de *Cinnamomum cassia* com goma arábica e maltodextrina, obtidas por *spray dryer*.



Onde: GA: Goma arábica; MD: Maltodextrina; OE: Óleo essencial de *C. cassia*.
Fonte: O autor (2021).

A eficiência de encapsulação (Figura 13) variou de 17,5 a 45,1%. As micropartículas obtidas da mistura de GA + MD 5% - 5% OE apresentaram a menor eficiência de microencapsulação, 17,55%, provavelmente por causa do baixo conteúdo de sólidos, o qual pode ter interferido na retenção do óleo, além da menor quantidade de óleo utilizada. Enquanto que, com 10% OE na mistura, nas três porcentagens de GA + MD (5, 10 e 20%), foram obtidos os valores de eficiência de microencapsulação mais altos, com 40,3; 44,2 e 45,1%, respectivamente. Entretanto, o aspecto visual do pó obtido foi mais uniforme na amostra com GA + MD 10% - 10% OE, com redução da ocorrência de partículas maiores e pó muito fino.

As misturas contendo 15% OE também apresentaram eficiências próximas entre si, porém menores que aquelas com 10% OE e maiores que aquelas com 5% OE, exceção foi a mistura contendo GA + MD 20% - 5% OE, a qual mostrou uma eficiência de encapsulação ligeiramente maior que a obtida da mistura contendo GA + MD 5% - 15% OE. Os valores menores das eficiências de microencapsulação obtidas com 15% OE podem ser justificados devido à alta concentração de OE, não sendo suficiente a concentração do material de parede para encapsular o OE.

Desta forma, o melhor resultado foi obtido para a amostra GA + MD 10% - 10% OE, a qual além de mostrar o maior rendimento ao passar pelo *spray dryer*, apresentou uma quantidade intermediária de sólidos.

Pesquisas sobre a encapsulação do OE de canela vêm sendo desenvolvidas empregando diferentes materiais de parede e/ou diferentes técnicas, demonstrando que tais fatores influenciam na eficiência obtida. É o que apresentam os resultados relatados por Hu et al. (2020), que avaliaram a eficiência de encapsulação do óleo essencial de canela por *spray dryer*, utilizando como materiais de parede isolado de proteína de soro de leite (WPI), maltodextrina (MD) e alginato de sódio, obtendo a melhor eficiência de encapsulação (93%) com a formulação de 70% de material de parede (WPI: MD: alginato de sódio = 1: 3: 0,01) e 30% de óleo essencial. Ao avaliarem a retenção do óleo essencial nas microcápsulas durante o armazenamento, a 50 °C durante 30 dias obtiveram uma taxa de retenção superior a 95%. Outro estudo foi proposto por Barbosa et al. (2021) em que obtiveram microcápsulas do OE de *C. cassia*, através de polimerização utilizando Tween 80 e PBAT (butileno adipato-co-tereftalato) como materiais de parede e relataram uma eficiência de encapsulação de 29%.

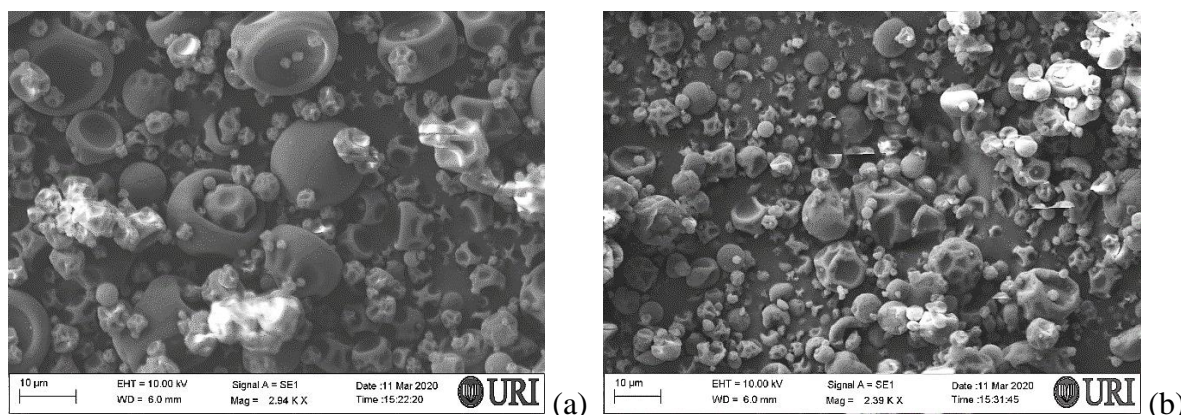
Gong et al. (2019) obtiveram resultados de eficiência similar ao encontrado na presente pesquisa, ao utilizar a técnica de secagem por pulverização. Os autores encapsularam o cinamaldeído através do preparo de uma emulsão polimérica por ultrassom, utilizando como materiais de parede, quitosana e pectina e após a obtenção das microcápsulas adicionaram à formulação 2% de maltodextrina para auxiliar no revestimento das microcápsulas reticuladas e então submetidas a *spray dryer*. A eficiência obtida foi de 49,8%.

5.2.2 Caracterização das micropartículas

O principal limitante na utilização de óleos essenciais é a volatilidade dos seus principais compostos, o que faz com que a técnica de microencapsulação seja muito importante, uma vez que ela garante uma maior proteção dos compostos bioativos, melhorando a estabilidade e aumentando a vida útil sob condições controladas (FERNANDES; BORGES; BOTREL, 2014; SILVA-SANTOS et al., 2008). Dentro desse contexto é relevante conhecer as propriedades das microcápsulas obtidas, através da caracterização das mesmas.

Microcápsulas de goma arábica + maltodextrina 10% com óleo essencial de *C. cassia* (10%) e do controle (sem adição do OE), obtidas com a técnica de *spray dryer*, foram analisadas por MEV, cujas micrografias são apresentadas nas Figuras 14 (a) e 14 (b).

Figura 14 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das microcápsulas constituídas apenas com material de parede (a) e com óleo essencial (b) de *Cinnamomum cassia*, obtidas por *spray dryer*.



Fonte: O autor (2021).

As imagens de MEV das microcápsulas das Figuras 14 (a) e 14 (b) mostraram diferentes tamanhos de partículas, obtendo-se diâmetro médio das partículas de $5,47 \mu\text{m} \pm 1,92$ e $6,14 \mu\text{m} \pm 2,06$ para amostras sem e com OE, respectivamente, estando dentro da faixa de tamanho esperado para micropartículas. Observou-se um leve aumento no diâmetro médio das partículas contendo óleo essencial, sendo um indicativo de que ocorreu retenção do óleo essencial na microcápsula formada.

Com relação à forma, a maioria das microcápsulas apresentaram partículas com superfície externa arredondada e parede contínua, importante para proporcionar baixa permeabilidade aos gases e retenção do óleo no núcleo. As superfícies das partículas apresentaram-se côncavas e murchas, típico das microcápsulas produzidas por secagem por *spray dryer*. Também foram observadas partículas ocas, o que poderia ser explicado pela formação de vacúolos no interior das partículas após o desenvolvimento da crosta (NIJDAM; LANGRISH, 2006).

Na Figura 14 (a), imagem de MEV das microcápsulas controle, feitas sem a adição do óleo essencial, é possível observar a presença de fissuras, com cavidades na estrutura externa das partículas.

Dessa forma, os valores dos parâmetros de atividade de água e umidade são muito importantes, bem como densidade aparente e solubilidade, cujas médias e desvios padrão dos valores da triplicata relativos as microcápsulas contendo apenas os materiais de parede e as microcápsulas com óleo essencial encapsulado, obtido na melhor condição, são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Atividade de água, umidade, densidade aparente e solubilidade das microcápsulas contendo apenas os materiais de parede e das microcápsulas contendo óleo essencial encapsulado.

Produto	Atividade de Água (a_w)	Umidade (%)	Densidade aparente (g.mL^{-1})	Solubilidade (%)
GA + MD	$0,56 \pm 0,001$	$6,30 \pm 0,42$	$0,47 \pm 0,0007$	$69,39 \pm 1,59$
GA + MD + 10% OE	$0,45 \pm 0,01$	$5,80 \pm 0,21$	$0,59 \pm 0,02$	$55,54 \pm 0,88$

*Valor médio \pm desvio padrão

Fonte: O autor (2021).

Observam-se valores relativamente baixos, tanto de atividade de água como umidade, o que garante maior estabilidade e maior vida útil às amostras, levando em consideração que a maioria das reações químicas e enzimáticas depende da presença de água para ocorrer (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004), assim como evitam o desenvolvimento de microrganismos nos materiais de parede dos microencapsulados (DUARTE, 2019). Segundo Souza et al. (2019) valores de umidade próximos a 5% são tipicamente encontrados em produtos obtidos por secagem por atomização.

Partículas obtidas por *spray dryer* com baixa umidade apresentam altas temperaturas de transição vítrea, mostrando capacidade de armazenamento e propriedades de manuseio melhoradas (baixa viscosidade e aglomeração). Além disso, as reações químicas que levam à deterioração são restritas, minimizando assim a perda durante o armazenamento (RODKLONGTAN; CHITPRASERT, 2017).

Em relação à densidade aparente, resultado semelhante foi obtido por Karim et al. (2016) para densidade (0,443 a 0,697 g.mL^{-1}), no encapsulamento do óleo de peixe utilizando diferentes proporções de Hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) como material de parede. Uma maior densidade é desejável na comercialização de pós, reduzindo assim os custos de material de embalagem, transporte e armazenamento (BÖGER et al., 2018). A densidade das micropartículas é afetada pela composição química, tamanho de partículas e teor de umidade, bem como pelas condições de processamento e armazenamento (BAE; LEE, 2008).

Os materiais de parede utilizados na elaboração das micropartículas são solúveis em água e obtiveram um resultado de solubilidade de 69,39%, enquanto que se observa uma redução no valor desse parâmetro quando avaliadas as amostras com óleo essencial encapsulado, o que se justifica por sua natureza hidrofóbica, sendo que obtiveram solubilidade de 55,54%. Valores de solubilidade menores (41,85 a 47,72%) foram encontrados por Fernandes et al. (2014) no encapsulamento do óleo de alecrim utilizando como material de parede goma arábica, amido, maltodextrina e inulina.

Os resultados de adsorção/dessorção de nitrogênio obtidos através da análise de BET são expressos na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados de adsorção/dessorção de nitrogênio obtidos através da análise de BET das microcápsulas contendo apenas os materiais de parede e das microcápsulas contendo óleo essencial encapsulado.

Produto	Área específica (m².g⁻¹)	Volume de poros (cm³.g⁻¹)	Tamanho de poros (Å)
GA + MD	2,76	ND	14,50
GA + MD 10% OE	4,28	0,00097	2,26

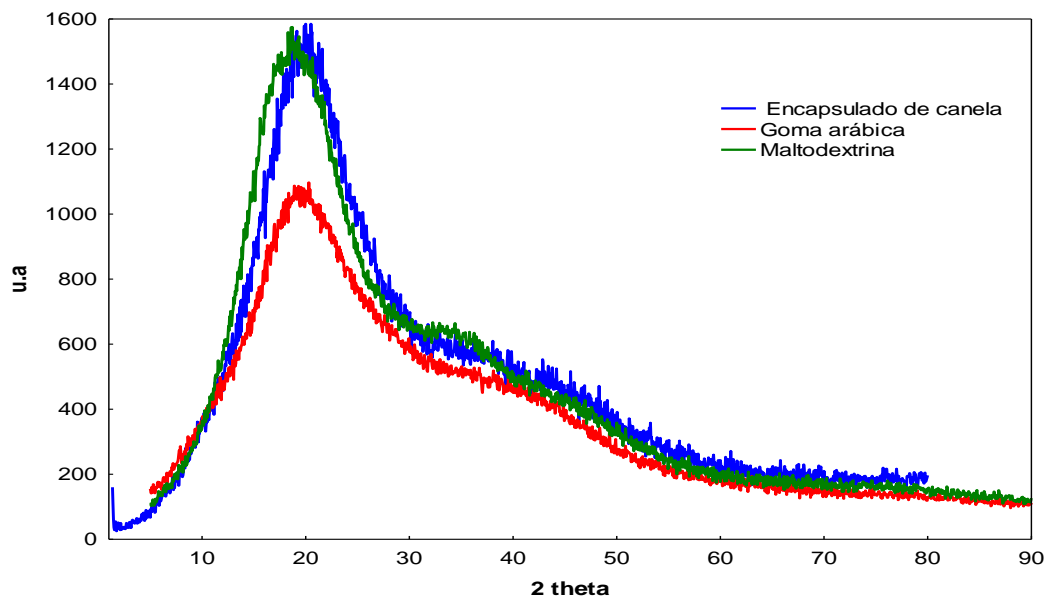
Fonte: O autor (2021).

Não foi detectável um volume de poros na amostra contendo apenas os materiais de parede e na microcápsula contendo OE observou-se volume de poros de 0,00097 cm³.g⁻¹ que pode ser indicativo de que ocorreu o aprisionamento do OE no interior da cápsula. É relatado que alterações na formulação dos materiais de parede afetam diretamente a porosidade da micropartícula, influenciando na liberação do encapsulado (EMBLETON; TIGHE, 2002; BEIRÃO DA COSTA et al., 2012) que também pode variar de acordo com a técnica de preparo das micropartículas (FREIBERG; ZHU, 2004).

É observada uma redução no tamanho de poros após a encapsulação do óleo essencial, podendo ser inferido que houve a retenção do óleo essencial no interior da cápsula, através do aumento da área específica, e que essa retenção ocasionou uma expansão do tamanho da cápsula, do interior para a superfície da microcápsula, resultando na redução do tamanho de poros. Essa redução no tamanho de poros pode contribuir na proteção dos voláteis e ocasionar uma liberação mais lenta dos constituintes, aumentando o tempo de biodisponibilidade e bioatividade. Os materiais de parede utilizados em questão são referidos como alternativas viáveis para o encapsulamento de aromas voláteis e é característico apresentar tamanho de poros < 20 Å (ZELLER; SALEEB; LUDESCHER, 1998),

Na Figura 15 está representado os difratogramas das micropartículas obtidas apenas com os materiais de parede (goma arábica/maltodextrina) e das micropartículas contendo óleo essencial no núcleo (goma arábica + maltodextrina 10% + 10% óleo essencial), obtidas por *spray dryer*.

Figura 15 - Difratomogramas das micropartículas dos materiais de parede (goma arábica e maltodextrina) e do OE encapsulado (goma arábica + maltodextrina 10% com OE 10%).



Fonte: O autor (2021).

Observou-se que as micropartículas obtidas apresentaram estrutura amorfa, sendo evidenciado que as microcápsulas contendo óleo essencial seguem o mesmo comportamento que as microcápsulas obtidas apenas com os materiais de parede, demonstrando que a microencapsulação do óleo essencial não influenciou na organização estrutural das partículas. No encapsulamento do óleo essencial de lima, Campelo et al. (2017) também observaram em todos os resultados, regiões de banda larga a 20°, sendo características da estrutura do material amorfo, pois neste tipo de estrutura as moléculas estão em um estado mais desordenado, aumentando a faixa de difração de raios-x. Sólidos amorfos têm maior solubilidade e higroscopicidade em comparação com materiais cristalinos.

Na Tabela 5 estão apresentados os resultados de condutividade, difusividade e resistividade das micropartículas constituídas somente com os materiais de parede (goma arábica + maltodextrina 10%, na proporção de 1:1) e das micropartículas contendo OE no núcleo (goma arábica + maltodextrina 10% + 10% óleo essencial), obtidas por *spray dryer*.

Tabela 5 - Condutividade, difusividade e resistividade das micropartículas contendo apenas os materiais de parede e das microcápsulas contendo óleo essencial encapsulado.

Produto	Condutividade (W/m°C)	Difusividade (mm ² .s ⁻¹)	Resistividade (m°C.W ⁻¹)
GA + MD	0,28 ± 0,0	0,02 ± 0,0	43,50 ± 0,0
GA + MD 10% OE	0,29 ± 0,01	0,03 ± 0,01	45,37 ± 1,42

*Valor médio ± desvio padrão

Fonte: O autor (2021).

Os valores de condutividade e difusividade foram baixos, semelhante ao encontrado na literatura, sendo este resultado satisfatório indicando que as micropartículas obtidas têm características de isolante térmico. Uma baixa condutividade térmica também foi relatada por Alva et al. (2018) para o Polivinil butiral (PVB), que como material encapsulante protegeu o material do núcleo da degradação devido às influências ambientais, além da boa resistência ao calor, luz UV e permeação de umidade.

Baixa difusividade também foi citada por Mendes et al. (2012), visto que a difusividade térmica é uma propriedade do material que indica a razão entre a capacidade de transferência de energia no material pela sua capacidade de armazenamento, tornando-se característico baixo valor da mesma para os isolantes térmicos.

As micropartículas obtidas apresentaram comportamento de isolantes térmicos também por apresentarem alta resistividade, resultado este similar ao encontrado por Duarte (2019), ao encapsular o óleo essencial de citronela utilizando como material de parede goma arábica e maltodextrina nas mesmas proporções do presente estudo, sendo esperado este comportamento quando se tem baixa condutividade térmica e difusividade. Os resultados obtidos das propriedades térmicas (Tabela 4) das micropartículas significam que as mesmas minimizam a troca de calor com o meio e protegem o material do núcleo, não sendo observada variação entre as microcápsulas contendo óleo essencial e as microcápsulas apenas com o material de parede para nenhum dos ensaios realizados.

Para avaliar a presença do óleo essencial residual na superfície das cápsulas as mesmas foram lavadas com hexano e o solvente foi analisado por cromatografia gasosa. A Figura 16 (a) apresenta o cromatograma do solvente hexano, utilizado para remoção do óleo e a Figura 16 (b) apresenta o cromatograma do óleo essencial de *C. cassia*.

Observa-se que nos dois cromatogramas é possível identificar o *trans*-cinamaldeído, com mesmo tempo de retenção, porém em concentração ínfima (1%) na superfície da cápsula (Figura 16 (a)) quando comparado ao tamanho de área do pico do mesmo composto no óleo essencial livre (Figura 16 (b)). Resultado semelhante foi obtido pelos autores Noghabi e Molaveisi (2019) ao avaliarem diversas concentrações de diferentes agentes carreadores, na formulação de um material de parede para microencapsulação de óleo essencial de *C. zeylanicum*, os referidos autores observaram que a proporção de 50:50 de goma arábica e maltodextrina possibilitou o menor resultado da quantidade de óleo essencial retido na superfície da cápsula (0,46%).

Figura 16 – Cromatograma do hexano utilizado na lavagem das micropartículas (a) e óleo essencial de *Cinnamomum cassia* (b).



Fonte: O autor (2021).

5.3 Determinação da atividade antifúngica do óleo essencial de *Cinnamomum cassia*

5.3.1 Atividade antifúngica do óleo essencial de *Cinnamomum cassia* e do *trans*-cinamaldeído na forma livre

Os resultados da atividade antifúngica do OE de *C. cassia* e do TC, na forma livre, sobre os três fungos testados estão apresentados na Tabela 6, a qual apresenta os valores dos diâmetros médios dos halos obtidos nas concentrações testadas de OE livre de *C. Cassia* e do TC sobre os três fungos (*A. alternata*, *A. flavus* e *P. crustosum*) os quais foram submetidos à análise de variância (ANOVA), e as médias comparadas pelo teste de Tukey com nível de 95% de confiança, sendo observada diferença significativa ($p < 0,05$) entre os valores dos diâmetros médio dos halos para a maioria das concentrações do OE e do TC, considerando os três fungos.

Tabela 6 - Atividade antifúngica do óleo essencial livre de *Cinnamomum cassia* e do *trans*-cinamaldeído sobre *Alternaria alternata*, *Aspergillus flavus* e *Penicillium crustosum*.

Concentrações do OE (%)	Diâmetro médio do halo (mm)		
	<i>A. alternata</i>	<i>A. flavus</i>	<i>P. crustosum</i>
10	30 ^a ± 1	29 ^a ± 2	30 ^a ± 1
8	28 ^{ab} ± 1	25 ^b ± 1	29 ^a ± 1
5	26 ^{bc} ± 1	21 ^c ± 1	29 ^a ± 1
3	23 ^{cd} ± 3	21 ^c ± 0	24 ^b ± 2
1	19 ^d ± 1	17 ^d ± 2	23 ^b ± 1
0,5	15 ^e ± 1	11 ^e ± 1	12 ^c ± 1
0	0	0	0
Controle Positivo	65	65	65

Concentrações do TC (%)	Diâmetro médio do halo (mm)		
	<i>A. alternata</i>	<i>A. flavus</i>	<i>P. crustosum</i>
10	34 ^a ± 1	34 ^a ± 1	31 ^a ± 1
8	31 ^b ± 1	29 ^b ± 2	29 ^{ab} ± 1
5	27 ^c ± 1	21 ^c ± 1	27 ^{bc} ± 1
3	19 ^d ± 1	19 ^c ± 2	27 ^{cd} ± 1
1	15 ^e ± 1	13 ^d ± 1	25 ^d ± 1
0,5	13 ^e ± 1	0	21 ^e ± 1
0	0	0	0
Controle Positivo	65	65	65

* Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

** Concentração = 0 refere-se aos controles negativos (água e Tween 80).

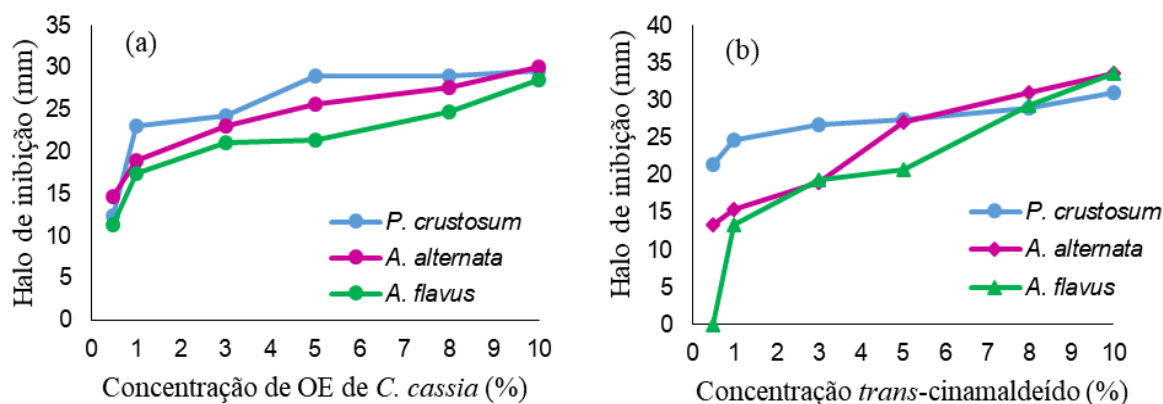
*** Controle positivo = antifúngico comercial.

Fonte: O autor (2021).

O OE de *C. cassia* (OE) apresentou valores de halo de inibição de 30 mm para *A. alternata* e *P. crustosum* e de 29 mm para *A. flavus*, na maior concentração testada (10%). O TC, também na maior concentração utilizada (10%), mostrou um halo de inibição de 34 mm para *A. flavus* e *A. alternata* e de 31 mm para *P. crustosum*.

A fim de uma melhor visualização da atividade antifúngica do OE livre e do TC, a concentração destes compostos foi relacionada com o diâmetro médio do halo de inibição sobre os três fungos utilizados no ensaio, cujos resultados são apresentados nas Figuras 17 (a) e 17 (b).

Figura 17 - Diâmetro médio dos halos de inibição em função da concentração do óleo essencial de *Cinnamomum cassia* e do *trans*-cinamaldeído sobre *Alternaria alternata*, *Aspergillus flavus* e *Penicillium crustosum*.



Fonte: O autor (2021).

Considerando o OE, a CIM definida como a concentração necessária para formar um halo de inibição igual ou maior a 10 mm de diâmetro (LIMA et al., 2006) para os três fungos testados foi de 0,5%. Com base nos resultados da CIM, o fungo mais sensível foi *A. alternata*, seguido por *P. crustosum*, o *A. flavus* foi o microrganismo mais resistente, uma vez que na menor concentração (0,5% OE) formou o menor halo de inibição (11 mm).

Wang et al. (2018), quando avaliaram a atividade antifúngica, através da determinação do diâmetro da zona fúngica, de onze óleos essenciais sobre três fungos toxigênicos, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus carbonarius* e *Penicillium viridicatum*, verificaram que o óleo essencial de *C. cassia* estava entre os quatro óleos essenciais com maior atividade antifúngica. Além disso, os autores realizaram experimentos com seis dos principais componentes ativos encontrados em óleos essenciais, incluindo TC, e os resultados indicaram que este composto pode contribuir para o efeito antifúngico.

O TC apresentou valor de CIM para *P. crustosum* e para *A. alternata* de 0,5%. Já para o *A. flavus*, o valor foi de 1%. De acordo com os resultados dos halos de inibição gerados pela CIM, o fungo mais sensível foi *P. crustosum* (21 mm), seguido de *A. alternata* (13 mm) e o fungo mais resistente foi *A. flavus*, com halo de inibição de 13 mm na concentração de 1%.

Xie et al. (2017), quando investigaram as atividades antifúngicas de óleos essenciais obtidos da casca de canela e do broto do cravo, do cinamaldeído e de derivados do eugenol contra os fungos fitopatogênicos *Rhizoctonia solani* e *Fusarium oxysporum*, observaram inibição do crescimento micelial com os dois óleos essenciais. Em adição, o *trans*-cinamaldeído, o α -metilcinamaldeído, o ácido α -metilcinâmico e alguns derivados do eugenol, mostraram boa atividade antifúngica contra os fungos testados.

Outras pesquisas relatam a eficiência do óleo essencial de canela, entre as quais podemos citar dados relevantes obtidos por Reis e Barbosa-Tessmann (2021) que ao avaliarem a atividade antifúngica do OE de *C. Cassia* sobre *A. flavus* em grãos de amendoim, visualizaram a inibição do crescimento micelial. Kačániová et al. (2021) avaliaram a atividade antifúngica do OE de *C. Cassia* sobre *P. crustosum* em meio agar e obtiveram a concentração fúngica mínima (CFM) de $0,39 \mu\text{L.mL}^{-1}$ e ao avaliarem a atividade antifúngica *in situ* (pão) obtiveram uma redução da carga microbiana com doses inibitórias mínimas, MID₅₀ e MID₉₀ de 121,12-135,25 $\mu\text{L.L}^{-1}$, respectivamente.

Daradka, Saleem e Obaid (2021) ao testarem a atividade antifúngica de dez extratos de plantas, nas concentrações de 10, 50 e 100 mg.mL^{-1} contra os fungos fitopatogênicos, *Alternaria alternata* e *Fusarium oxysporum*, obtiveram uma CIM que variou de 10-29 e 12-31 mm, respectivamente. Os extratos de *Pulicaria crispa* e *Olea chrysophylla* foram os antifúngicos mais eficazes, seguidos por *Citrullus colocynthis*, *Psiadia arabica* e *Otostegia fruticosa*. Esses extratos de plantas contêm compostos principais biologicamente ativos, como alcalóides, flavonóides, saponinas, taninos e terpenóides da mesma forma como o observado com o óleo de *C. cassia*, e o seu composto majoritário o TC, por apresentarem alto teor de terpenos apresentam potencial como antifúngicos no controle de fungos como a *A. alternata*.

5.3.2. Atividade antifúngica do óleo essencial de *Cinnamomum cassia* microencapsulado

Os resultados da atividade antifúngica do OE de *C. cassia* encapsulado sobre os três fungos estão apresentados na Tabela 7.

Considerando os três fungos, os valores dos diâmetros médios dos halos mostraram diferença significativa com nível de 95% de confiança comparadas pelo teste de Tukey, para a maioria das concentrações. O óleo essencial de *C. cassia* (OE) apresentou valores de halo de inibição de 42 mm, 41 mm e 35 mm, respectivamente para a *A. alternata*, *P. crustosum* e *A. flavus*, na concentração de 100%. O material inerte, representado pela concentração zero (0) na tabela, formado por goma arábica e maltodextrina, não apresentou formação de halo para os fungos testados, o que indica que não há influência do material de parede utilizado na encapsulação nos resultados da atividade antifúngica.

Tabela 7 - Atividade antifúngica do óleo essencial encapsulado (material de parede 10% + OE 10%) sobre *Alternaria alternata*, *Aspergillus flavus* e *Penicillium crustosum*.

Concentrações do OE (%)	Diâmetro médio do halo (mm)		
	<i>A. alternata</i>	<i>A. flavus</i>	<i>P. crustosum</i>
100	42 ^a ± 1	35 ^a ± 4	41 ^a ± 1
75	37 ^b ± 2	32 ^{ab} ± 2	38 ^{ab} ± 2
50	29 ^c ± 1	29 ^b ± 2	35 ^b ± 1
25	21 ^d ± 1	24 ^c ± 1	28 ^c ± 2
15	17 ^e ± 2	16 ^d ± 1	24 ^d ± 1
10	12 ^f ± 1	10 ^e ± 0	20 ^e ± 2
7,5	11 ^f ± 1	10 ^e ± 0	18 ^{ef} ± 1
5	10 ^f ± 1	10 ^e ± 0	16 ^{fg} ± 1
0	0 ^g ± 0	0 ^f ± 0	0 ^h ± 0

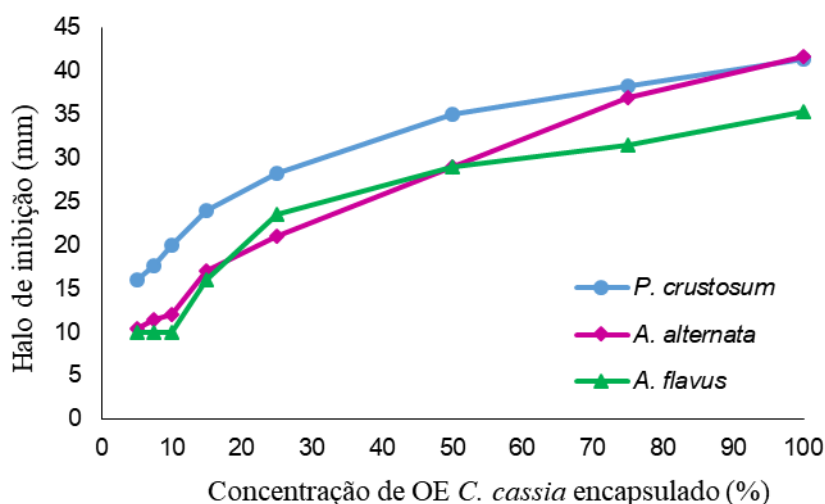
* Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

** Concentrações em relação ao material de parede não encapsulado.

Fonte: O autor (2021).

Visando uma melhor visualização da atividade antifúngica do OE encapsulado, a sua concentração foi relacionada com o diâmetro médio do halo de inibição sobre os três fungos utilizados neste ensaio, cujos resultados são apresentados na Figura 18.

Figura 18 - Diâmetro médio dos halos de inibição em função da concentração do óleo essencial de *Cinnamomum cassia* encapsulado sobre *Alternaria alternata*, *Aspergillus flavus* e *Penicillium crustosum*.



Fonte: O autor (2021).

A CIM para os três fungos testados foi de 5%. Com base nesses resultados, o OE encapsulado mostrou um maior efeito inibitório para o fungo *P. crustosum* e efeitos

inibitórios menores e iguais para os fungos *A. alternata* e *A. flavus*, uma vez que na menor concentração (5% OE) foi formado o menor halo de inibição (10 mm).

Comparando os resultados obtidos utilizando o óleo essencial livre e o encapsulado, observa-se a necessidade de uma quantidade maior de óleo encapsulado (4,4 vezes) para se obter a mesma eficiência que o óleo essencial livre, considerando os dados de eficiência do encapsulamento (44,23%). O mesmo comportamento foi observado quando o trans-cinamaldeído foi utilizado, com exceção ao fungo *A. flavus*, em que a quantidade de encapsulado passa a ser 2,2 vezes maior. O aumento na concentração de óleo essencial encapsulado, necessário para se obter a mesma eficiência que o óleo essencial livre, é decorrente principalmente da forma que ocorre a liberação do OE de dentro da cápsula, considerando o tamanho de poro essa liberação ocorre de forma lenta, o que justifica uma maior quantidade para se obter o mesmo efeito.

É de conhecimento que os óleos essenciais têm diferentes atividades antimicrobianas contra cepas individuais de microrganismos (BAKKALI et al., 2008). Decorrente da expressividade dos halos de inibição obtidos com o OE de *C. cassia*, este pode ser considerado como uma excelente alternativa no controle desses fungos.

Pesquisas vêm sendo desenvolvidas para viabilizar a utilização de óleos essenciais visando à proteção de alimentos contra microrganismos deteriorantes, é o que referem Izadi et al. (2021) ao investigarem a co-encapsulação do óleo essencial de *Carum copticum* (CEO) e do extrato de *Peganum harmala* (PE) em nanopartículas de quitosana a fim de aumentar a atividade antifúngica e a estabilidade dos óleos contra *A. alternata*, utilizando para a avaliação sistema *in vitro* e *in vivo*. Os resultados *in vitro* mostraram que as nanopartículas de quitosana carregadas com CEO-PE a uma concentração de 200 ppm, têm um efeito inibitório completo, enquanto os óleos essenciais e extratos puros têm um efeito inibidor em concentrações de 500 e 750 ppm, respectivamente. Além de revelar, através dos estudos *in vivo* que as nanopartículas encapsuladas em PE-CEO têm eficácia correspondente à do fungicida comercial de clorotalonil.

5.3.3. Determinação da atividade antifúngica na fase de vapor do óleo essencial de *Cinnamomum cassia* e do trans-cinamaldeído

A Tabela 8 apresenta a porcentagem de inibição do crescimento micelial de *P. crustosum*, *A. alternata* e *A. flavus* e a concentração inibitória mínima dos OEs de *C. cassia* e TC na fase de vapor, demonstrando que a CIM do *P. crustosum* foi de 6% para o OE de *C.*

cassia; já para o TC a CIM foi de 8%. Para *A. alternata* e *A. flavus* a CIM foi de 4% e de 1% para o OE de *C. cassia* e TC, respectivamente.

Tabela 8 - Avaliação da porcentagem de crescimento de fungos expostos à vapores de diferentes concentrações do óleo essencial de *Cinnamomum cassia* e do *trans*-cinamaldeído sobre *Alternaria alternata*, *Aspergillus flavus* e *Penicillium crustosum*.

Porcentagem de crescimento de <i>Penicillium crustosum</i> (%)														
Dia	Controle		Concentração de óleo essencial (%)						Concentrações de <i>trans</i>-cinamaldeído (%)					
	C-	C+	0,4	1	2	4	6	8	0,4	1	2	4	6	8
1	90	90	90	50	20	5	0	0	80	50	0	0	0	0
2	100	100	100	90	50	10	0	0	80	50	0	0	0	0
3	100	100	100	95	70	10	0	0	100	95	20	5	1	0
4	100	100	100	95	70	15	0	0	100	95	30	10	5	0
6	100	100	100	95	70	15	0	0	100	95	50	20	10	0
8	100	100	100	95	80	20	0	0	100	95	50	20	10	0
10	100	100	100	95	80	20	0	0	100	95	50	20	10	0
Porcentagem de crescimento de <i>Alternaria alternata</i> (%)														
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	50	50	30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	100	100	100	10	10	0	0	0	5	0	0	0	0	0
4	100	100	100	30	20	0	0	0	10	0	0	0	0	0
6	100	100	100	60	40	0	0	0	20	0	0	0	0	0
8	100	100	100	90	80	0	0	0	50	0	0	0	0	0
10	100	100	100	100	95	0	0	0	50	0	0	0	0	0
Porcentagem de crescimento de <i>Aspergillus flavus</i> (%)														
1	70	70	50	50	50	0	0	0	50	5	0	0	0	0
2	100	100	100	100	50	0	0	0	100	5	0	0	0	0
3	100	100	100	100	50	0	0	0	100	5	0	0	0	0
4	100	100	100	100	70	0	0	0	100	5	0	0	0	0
6	100	100	100	100	100	0	0	0	100	5	0	0	0	0
8	100	100	100	100	100	0	0	0	100	0	0	0	0	0
10	100	100	100	100	100	0	0	0	100	0	0	0	0	0

* Controle negativo (C-): solução de água destilada estéril + 1% Tween 80 e Controle positivo (C+): antifúngico comercial (Canesten®; 1% de clotrimazol).

Fonte: O autor (2021).

Lee et al. (2020) avaliaram a atividade antifúngica fumigante de dez OE de plantas e constituintes da casca de canela (*Cinnamomum verum*) e de capim-limão (*Cymbopogon citratus*) contra dois fungos fitopatogênicos, *Raffaelea quercus-mongolicae* e *Rhizoctonia solani*, onde observaram 100% de inibição do crescimento dos referidos fungos utilizando

5 mg/disco de papel dos OEs de canela e capim-limão. Entre os constituintes avaliados, o *trans*-cinamaldeído (2,5 mg/disco de papel) apresentou inibição de 80% para *R. quercus-mongolicae* e de 100% para *R. solani*. Kulkarni et al. (2021) avaliaram o potencial antifúngico fumigante da *C. Cassia* contra *Colletotrichum musae* e *Lasiodiplodia theobromae*, fungos responsáveis por perdas relacionadas a doenças pós-colheita da banana, e relataram que 6 µL/placa são suficientes para inibir 100% do crescimento de ambos os fungos.

Pode ser observado que tanto no controle negativo (solução de água destilada + 1% Tween 80) como no positivo (antifúngico comercial), não houve inibição do crescimento dos fungos. O antifúngico comercial não inibiu o crescimento dos fungos, possivelmente por sua ação ser de contato e não possuir constituintes voláteis prejudiciais ao desenvolvimento do fungo.

Também foi evidenciada boa eficiência do óleo essencial da casca da canela e do composto cinamaldeído por Yun, Fan e Li (2013), ao avaliarem o desempenho de diferentes óleos essenciais na fase vapor na inibição de *Salmonella enterica* serovar *Typhimurium* em placas.

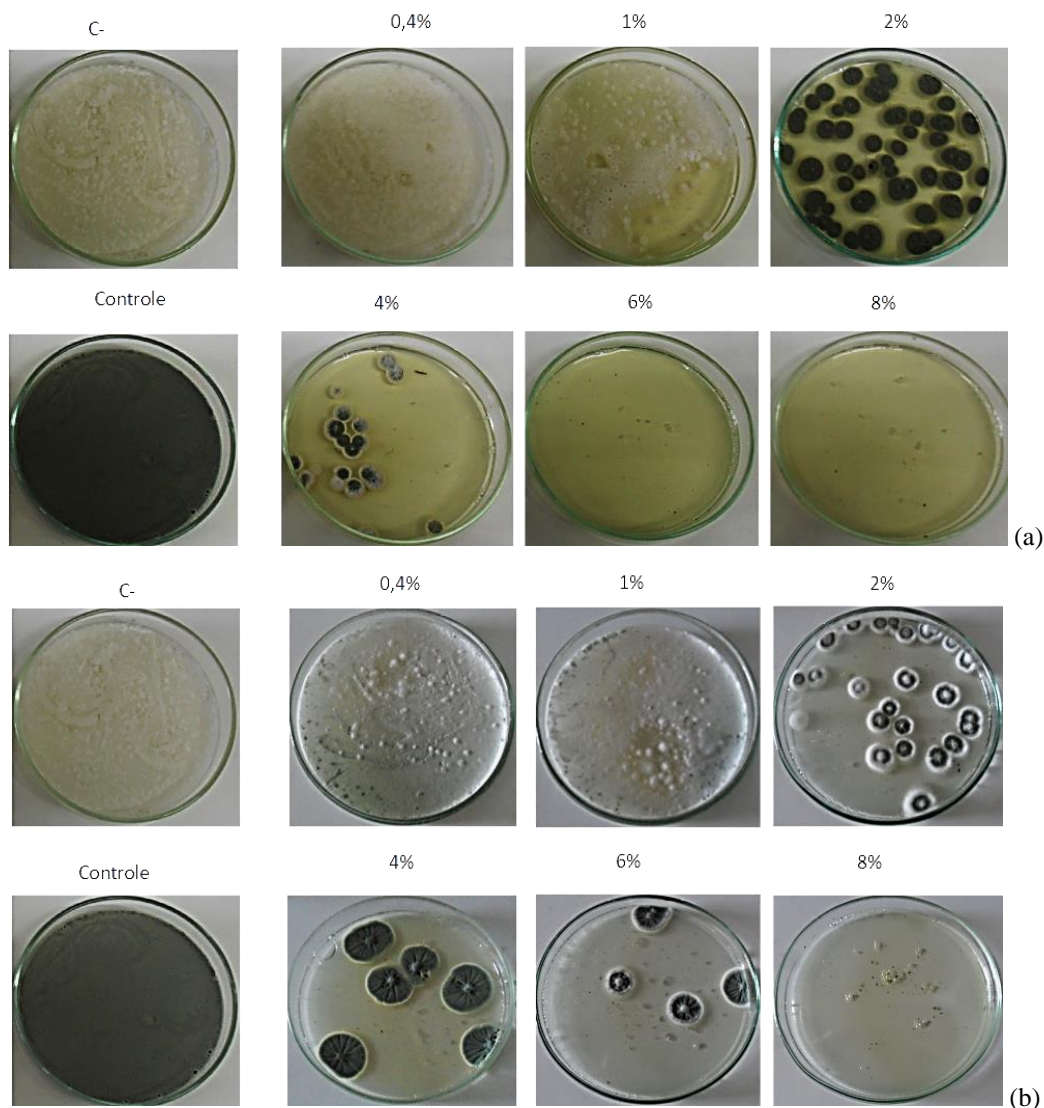
A Figura 19 apresenta as imagens obtidas após 10 dias de incubação do fungo *P. crustosum* em contato com os vapores do OE de *C. cassia* e do TC, onde são corroborados os resultados expressados na Tabela 8.

Pode ser visualizado uma maior inibição do crescimento de *P. crustosum* quando utilizada uma concentração de 6% de OE de *C. cassia* se comparado a utilização da concentração de 8% de TC, mas com crescimento baixo, já com 4% para ambos.

Kačániová et al. (2021) avaliaram o potencial biológico de *C. Cassia* contra *Penicillium* spp. na fase vapor em vegetais e em maçã, sendo que a maior atividade antifúngica registrada, na cenoura, contra todos os fungos testados (dentre os quais é relatada a avaliação contra *P. crustosum*) foi com a concentração de 125 µL.L⁻¹, na batata a uma concentração de 250 µL.L⁻¹ e na batata doce a uma concentração de 500 µL.L⁻¹.

Valková et al. (2021) avaliaram a atividade antifúngica dos OEs de lavanda, hortelã e alecrim contra *Penicillium* spp. em pão, sendo que a menor inibição do crescimento micelial de *P. crustosum* foi obtida quando empregue 500 µL.L⁻¹ de OE de hortelã.

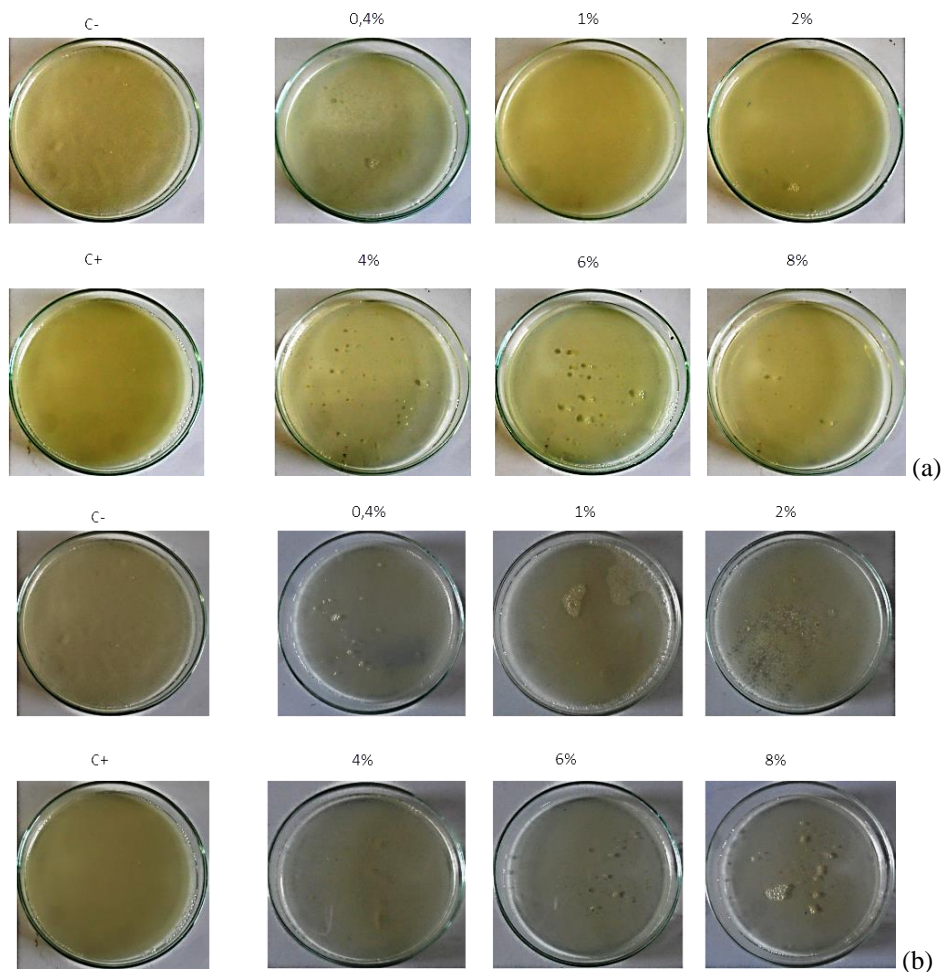
Figura 19 - Inibição do desenvolvimento de *Penicillium crustosum* causado pelos vapores do óleo essencial de *Cinnamomum cassia* (a) e do *trans*-cinamaldeído (b), após 10 dias de incubação.



Fonte: O autor (2021).

A Figura 20 apresenta as imagens obtidas após 10 dias de incubação do fungo *A. alternata* com os vapores, em diferentes concentrações, do OE de *C. cassia* e do TC. Para a avaliação da inibição do crescimento do fungo é necessário considerar a opacidade, sendo possível observar uma amostra mais translúcida quando utilizada a concentração de 4% de óleo essencial e para o *trans*-cinamaldeído a concentração evidenciada para reduzir a opacidade foi 1%.

Figura 20 - Inibição de *Alternaria alternata* causado pelos vapores do óleo essencial de *Cinnamomum cassia* (a) e do *trans*-cinamaldeído (b), após 10 dias de incubação.



Fonte: O autor (2021).

Yfanti et al. (2021) investigaram o efeito antifúngico fumigante e de contato do óleo essencial da parte aérea de *Satureja horvatii* spp. *macrophylla* contra três fungos fitopatogênicos de tomate, dentre os quais *A. alternata*, sendo que o ensaio de fumigação foi mais eficaz do que o ensaio de contato, inibindo completamente o crescimento micelial de *A. alternata* na concentração de 6 $\mu\text{L}/\text{placa}$ (100 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ de ar).

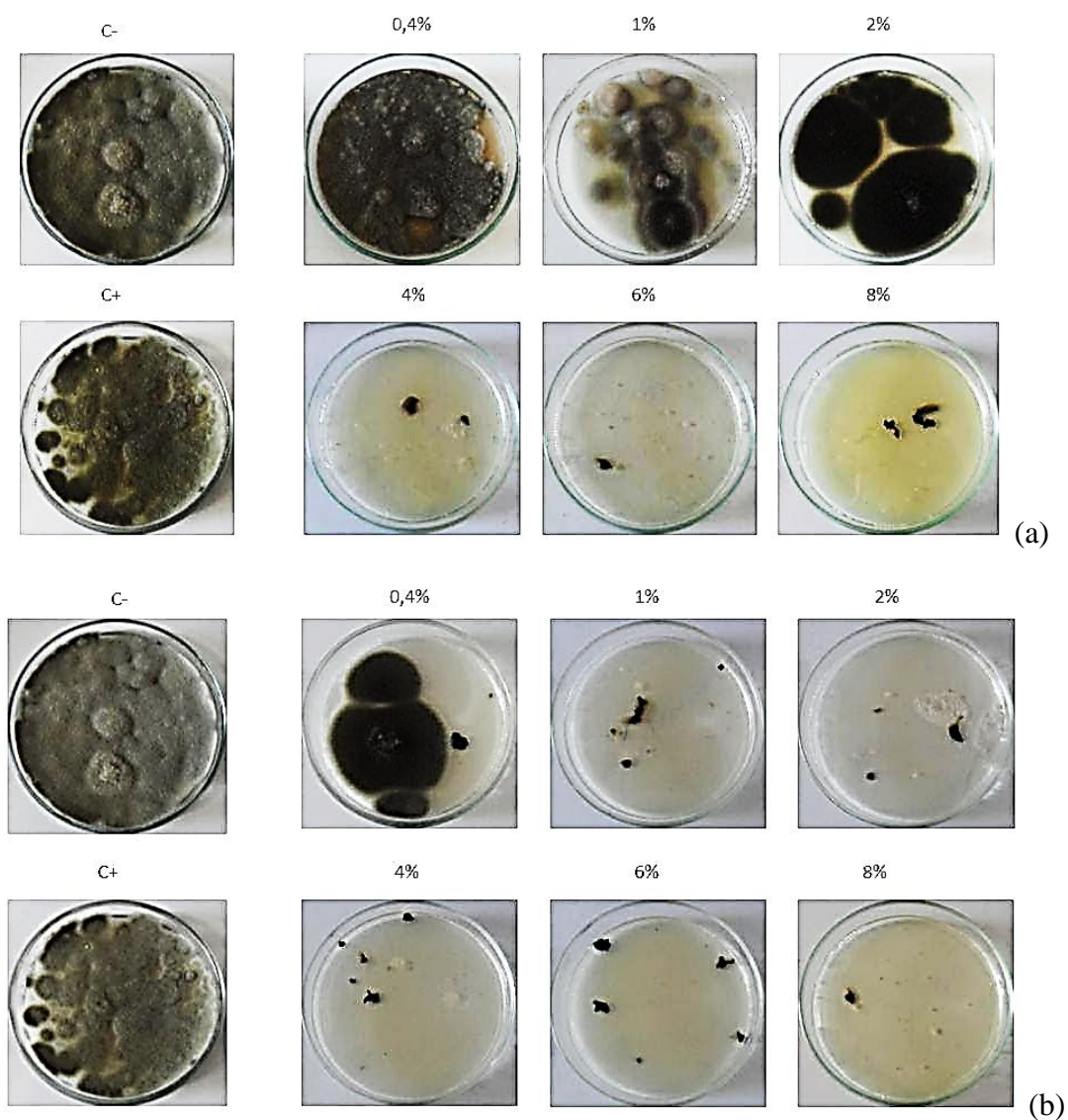
Ling et al. (2021) isolaram e identificaram quatro bactérias e dois fungos como patógenos pós-colheita em frutos de pimenta podre, dentre os quais *A. alternata*. Avaliaram o potencial antifúngico de *Artemisia scoparia*, *Artemisia annua* e 1,8-cineol e os resultados apontam o OE *A. scoparia* com efeito protetor e terapêutico superior aos demais OEs, registrando EC_{50} de 9,75 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$, enquanto para *A. annua* e 1,8-cineol, o EC foi de 12,19-26,25 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$, respectivamente.

Outro estudo também propôs a avaliação da atividade antifúngica contra *A. alternata*, utilizando compostos naturais. Zhang et al. (2020) investigaram o potencial do composto

volátil 2-feniletil isotiocianato (2-PEITC) *in vitro* e em pêra, obtendo bons resultados em ambos os testes, sendo que o desenvolvimento da podridão-negra em frutos de pêra inoculados com *A. alternata* foi significativamente reduzido pela fumigação com 2-PEITC. Na concentração de 1,22 mM, o diâmetro da lesão foi de apenas 39% daquele do fruto controle, 7 dias após a inoculação.

A Figura 21 apresenta as imagens obtidas após 10 dias de incubação do fungo *A. flavus* em contato com os vapores do OE de *C. cassia* e do TC, onde pode ser visualizado inibição do crescimento de *A. flavus* com 4 e 1% na utilização do OE e TC, respectivamente.

Figura 21 - Inibição do desenvolvimento de *Aspergillus flavus* causado pelos vapores do óleo essencial de *Cinnamomum cassia* (a) e do *trans*-cinamaldeído (b), após 10 dias de incubação.



Fonte: O autor (2021).

Sun et al. (2016), avaliando o efeito antifúngico do cinamaldeído extraído das folhas da canela (*C. cassia*) frente ao *A. flavus*, observaram uma inibição eficiente sobre o crescimento radial, a produção de esporos, a formação de micélio e a biossíntese de aflatoxina B1 desse fungo cosmopolita, sendo dose-dependente.

A eficácia da fase de vapor de OEs contra patógenos de frutos pós-colheita tem sido evidenciada em diferentes estudos. Božik et al. (2017), quando avaliaram o uso de vapores de OEs de tomilho, orégano, cravo e erva-cidreira na inibição do crescimento de *Aspergillus* spp. em aveia, obtiveram alta eficiência desses OEs na fase vapor, os quais foram indicados para uso no controle de patógenos fúngicos que afetam produtos vegetais após a colheita. A aveia tratada com OE de erva-cidreira, não desenvolveu o crescimento micelial e esporulação de três micotoxinas. Outro estudo demonstrou que a combinação dos OEs de mostarda e cravo-da-índia na fase de vapor inibiram sinergicamente *B. cinerea* em morangos (AGUILAR-GONZÁLEZ; PALOU; LÓPEZ-MALO, 2015).

5.4. Avaliação da atividade inseticida e repelente, do óleo essencial de *Cinnamomum cassia*, livre e encapsulado, sobre *Sitophilus zeamais*, em placas e mini-silos.

5.4.1 Atividade inseticida em placas do óleo de *Cinnamomum cassia* livre e encapsulado

A Tabela 9 apresenta a análise estatística de comparação das médias de mortalidade do *S. zeamais* com as doses testadas do OE livre de *C. cassia*.

Tabela 9 - Ação inseticida do óleo essencial livre de *Cinnamomum cassia* sobre *Sitophilus zeamais*, em placas.

Concentração de OE livre ($\mu\text{L}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Mortalidade (%)
0,00	$0^h \pm 0,00$
0,03	$0^h \pm 0,00$
0,06	$2,4^g \pm 0,14$
0,13	$22,5^f \pm 0,07$
0,19	$33,15^e \pm 0,21$
0,26	$42,15^d \pm 0,21$
0,32	$57,15^c \pm 0,21$
0,65	$90,05^b \pm 0,07$
0,78	$100^a \pm 0,01$

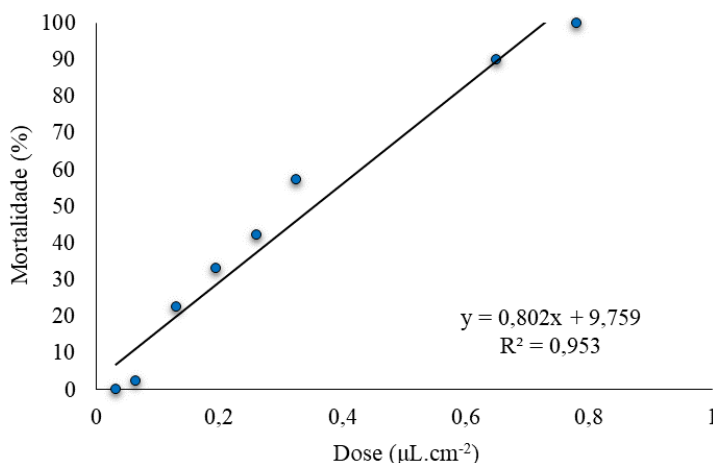
* Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).
Fonte: O autor (2021).

Observou-se que a dose de $0,78 \mu\text{L}\cdot\text{cm}^{-2}$, apresentou uma média de mortalidade de 100%, diferindo a nível de 5% quando comparada às outras doses. Resultado similar foi obtido por Mossi et al. (2013) que obtiveram uma taxa de mortalidade de 95% ao utilizar a dosagem de $0,78 \mu\text{L}\cdot\text{cm}^{-2}$ de *Ocotea odorífera* contra *S. zeamais*. Portanto, uma dose de $0,78 \mu\text{L}\cdot\text{cm}^{-2}$ é suficiente para obter uma alta eficiência no controle de *S. zeamais* em condições experimentais, mostrando a relevância na utilização desse OE no controle desses insetos.

Na Figura 22 pode-se observar o efeito inseticida do OE livre de *C. cassia*, nas doses testadas sobre *S. zeamais*, com aumento linear da mortalidade em relação ao aumento de dose.

A DL_{50} calculada com a equação da reta da Figura 22 foi de $0,33 \mu\text{L}\cdot\text{cm}^{-2}$, considerada uma dosagem baixa e de acordo com os resultados obtidos por outros autores. Cansian et al. (2015), ao avaliarem a atividade inseticida sobre *S. zeamais*, empregando os OEs *Cinnamomum camphora* (Ho-Sho) e *Cinnamomum camphora* (Hon-Sho), obtiveram DL_{50} de $0,35 \mu\text{L}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $0,48 \mu\text{L}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente. Vedovatto et al. (2015) também investigaram o potencial inseticida de *Cinnamodendron dinisii* Schwanke sobre *S. zeamais*, obtendo DL_{50} de $0,34 \mu\text{L}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Figura 22 - Ação inseticida em placas do óleo essencial livre de *Cinnamomum cassia* sobre *Sithophilus zeamais*.

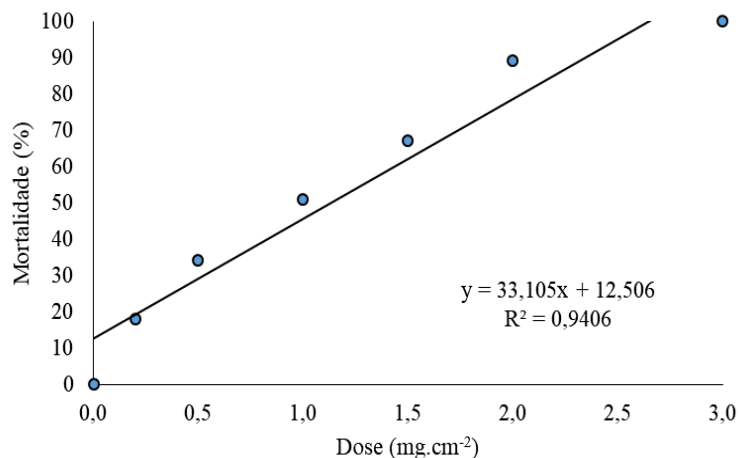


Fonte: O autor (2021).

Ribeiro et al. (2020), avaliando o efeito inseticida de *Croton rudolphianus* sobre *S. zeamais* também encontraram resultados pertinentes, com uma DL_{50} de $70,64 \mu\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ de óleo essencial.

A Figura 23 apresenta o efeito de diferentes doses de OE microencapsulado sobre a mortalidade de *S. zeamais*.

Figura 23 - Ação inseticida em placas do óleo essencial microencapsulado de *Cinnamomum cassia* sobre *Sithophilus zeamais*.



Fonte: O autor (2021).

A partir da equação da reta ($y = 33,105x + 12,506$) foi determinada a DL_{50} do microencapsulado em $1,13 \text{ mg.cm}^{-2}$ quando aplicado sobre os insetos em placas. Considerando a eficiência do encapsulamento (44,23%), a concentração do óleo essencial presente nas microcápsulas é $0,5 \text{ mg.cm}^{-2}$, superior a DL_{50} obtida no ensaio utilizando óleo essencial livre ($0,33 \mu\text{L.cm}^{-2}$), porém considera-se um bom resultado tendo em vista a volatilidade do óleo essencial livre ser um limitante enquanto que as microcápsulas, além de atuarem na proteção contra as reações de degradação, possibilitam uma liberação gradual do óleo essencial de *C. cassia*, garantindo a biodisponibilidade por um maior período de tempo.

5.4.2 Atividade inseticida em mini-silos do óleo essencial de *Cinnamomum cassia* livre e encapsulado

Visando avaliar o efeito dos tratamentos em uma escala maior, os testes de atividade inseticida foram realizados também em mini-silos, para simular um silo graneleiro de milho. A Tabela 10 mostra a ação inseticida do OE livre de *C. cassia* sobre *S. zeamais* em mini-silos, em que é possível observar que as doses de $8,71$ e $10,45 \mu\text{L.cm}^{-3}$ apresentaram uma igual porcentagem de mortalidade para os insetos (59%), não diferindo estatisticamente entre si, ($p > 0,05$), com diferença apenas entre a maior e a menor dosagens testadas. Também foi possível observar um aumento do percentual de insetos mortos com o aumento das doses, sendo de 8,5% com $5,23 \mu\text{L.cm}^{-3}$ e de 97,5% com $15,67 \mu\text{L.cm}^{-3}$.

Tabela 10 - Ação inseticida em mini-silos do óleo essencial livre de *Cinnamomum cassia* sobre *Sitophilus zeamais*.

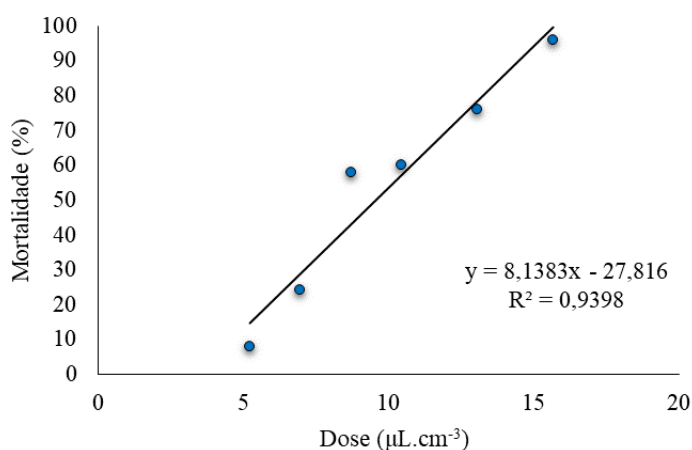
Concentração de OE livre ($\mu\text{L}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Mortalidade (%) - <i>S. zeamais</i>
0,00	0 ^f \pm 0,00
5,23	8,5 ^e \pm 0,71
6,96	25 ^d \pm 1,41
8,71	59 ^c \pm 1,41
10,45	59 ^c \pm 1,41
13,06	75,5 ^b \pm 0,71
15,67	97,5 ^a \pm 2,12

*Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferenciam entre si pelo teste de Tukey ($p>0,05$).

Fonte: O autor (2021).

A curva de mortalidade de *S. zeamais* em função da dose de OE livre de *C. cassia* é apresentada na Figura 24, a partir da qual foi possível destacar a ação relevante do OE de *C. Cassia*, com um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9398. A partir da equação da reta, determinou-se a DL_{50} de *C. cassia* sobre *S. zeamais*, como $9,54 \mu\text{L}\cdot\text{cm}^{-3}$. Observou-se a partir da DL_{50} que a dose letal é baixa para a mortalidade de *S. zeamais*.

Figura 24 - Mortalidade de *Sitophilus zeamais* em diferentes doses de óleo essencial livre de *Cinnamomum cassia* em mini-silos.



Fonte: O autor (2021).

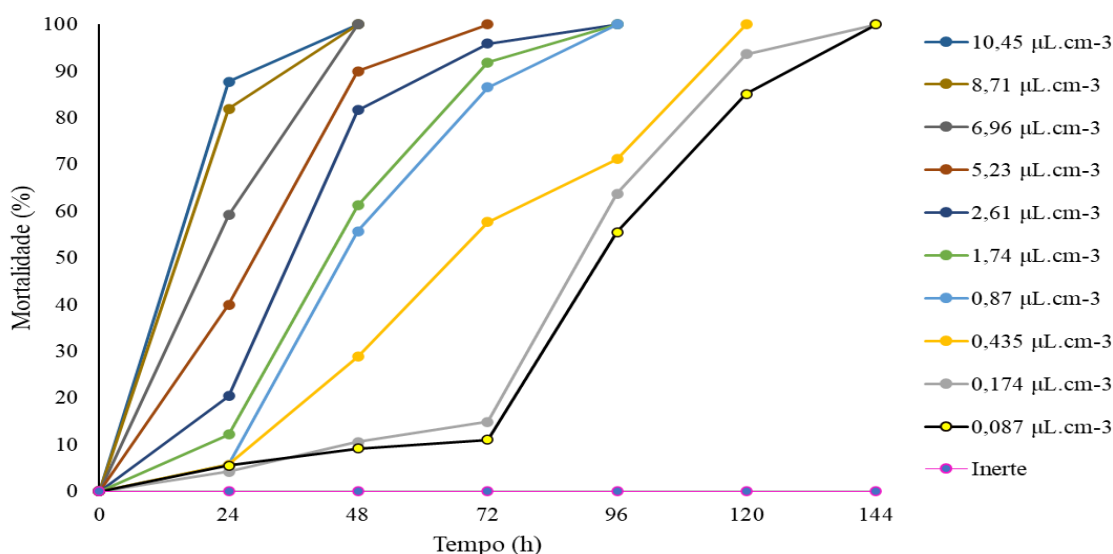
Pesquisa similar foi realizada por Ramlal et al. (2020) para avaliar a atividade inseticida de vários óleos essenciais contra *S. zeamais*, dentre os quais *Cinnamomum verum*, que também apresentou como composto majoritário o cinamaldeído (62%). Os autores utilizaram ervilha como matriz para avaliar a bioatividade dos OEs e obtiveram como resultado taxas de mortalidade de 78% e 97% nas concentrações de 75 e $100 \mu\text{L}\cdot\text{mL}^{-1}$ e DL_{50} de $56,47 \mu\text{L}\cdot\text{mL}^{-1}$ após 7 dias, sendo que esta mortalidade (50%) foi obtida no tempo de 2,5

dias. Na avaliação inseticida de *C. cassia*, para obter a maior taxa de mortalidade referida (97%), foi necessário 1/6 da concentração utilizada por Ramlal et al. (2020), demonstrando a relevância na investigação das diferenças entre as espécies para melhor direcionamento e aproveitamento da atividade biológica. Salienta-se aqui que a concentração obtida de TC no presente estudo foi de 86,36%.

A Figura 25 apresenta a cinética de mortalidade, em que foi ampliada a faixa de avaliação em relação à avaliação inseticida inicial, sendo observado o efeito inseticida do OE livre de *C. cassia* nas doses testadas sobre *S. zeamais*.

Na Figura 25 é possível verificar que ocorreu 100% de mortalidade de *S. zeamais* em 144 h, na menor dosagem testada ($0,087 \mu\text{L}\cdot\text{cm}^{-3}$) e a partir de 48 h nas dosagens acima de $6,96 \mu\text{L}\cdot\text{cm}^{-3}$. Não foi observada mortalidade quando avaliada a condição inerte, o que indica que a mortalidade natural não influencia no tempo avaliado.

Figura 25 - Efeito inseticida em mini-silos do OE livre *Cinnamomum cassia* na mortalidade de *Sithophilus zeamais* em função do tempo de contato.

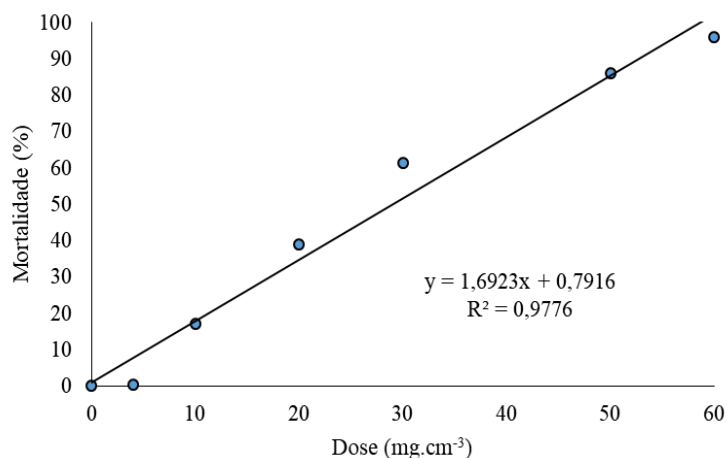


Fonte: O autor (2021).

Muitos óleos essenciais possuem efeito de toxicidade fumigante sobre *S. zeamais* e outras pragas de grãos, entre os quais estão os OEs das folhas de *C. dinisii* (VEDOVATTO et al., 2015), *C. camphora* (CANSIAN et al., 2015) e *O. odorífera* (MOSSI et al., 2010).

Na Figura 26 pode-se observar o efeito inseticida do OE encapsulado de *C. cassia*, sobre *S. zeamais*, em mini-silos obtendo valores em torno de 96% de mortalidade na dose de $60 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ em 120 horas de contato.

Figura 26 - Mortalidade de *Sitophilus zeamais* em diferentes doses de óleo essencial encapsulado de *Cinnamomum cassia* em mini-silos.



Fonte: O autor (2021).

A DL_{50} obtida foi de 29,08 mg.cm⁻³ de microcápsulas de *C. cassia* em mini-silos com grãos de milho. Observou-se a partir da DL_{50} que a dose letal é baixa para a mortalidade de *S. zeamais*. De acordo com o National Center for Biotechnology Information, a toxicidade oral do óleo essencial de canela em animais (ratos) apresenta uma DL_{50} de 2,8 mg.cm⁻³.

Park e Lee (2018), utilizando os constituintes ativos das folhas de *Eucalyptus dives* no combate de larvas e adultos da traça indiana da farinha (*Plodia interpunctella*) em produtos armazenados encontraram uma DL_{50} de 2,45 e 3,63 µg.cm⁻³ utilizando a ciclohexenona, de 2,95 e 4,24 µg.cm⁻³ para a metilciclohexenona, 3,02 e 4,44 µg.cm⁻³ para seudenonas e 52,4 e 68,7 µg.cm⁻³ para 3-carvomentenona, o que indica que estes compostos podem substituir os inseticidas sintéticos para controlar insetos de produtos armazenados, reduzindo assim a toxicidade ambiental e efeitos colaterais graves em humanos. A DL_{50} 29,08 mg.cm⁻³ obtida com as microcápsulas de *C. cassia* na mortalidade de *S. zeamais* quando comparada ao estudo de Park e Lee (2018), possibilita demonstrar que o OE de *C. cassia* ser um óleo pouco tóxico, resultado este positivo, pois demonstra o potencial para uso alternativo aos inseticidas sintéticos, gerando menos efeitos colaterais aos seres humanos.

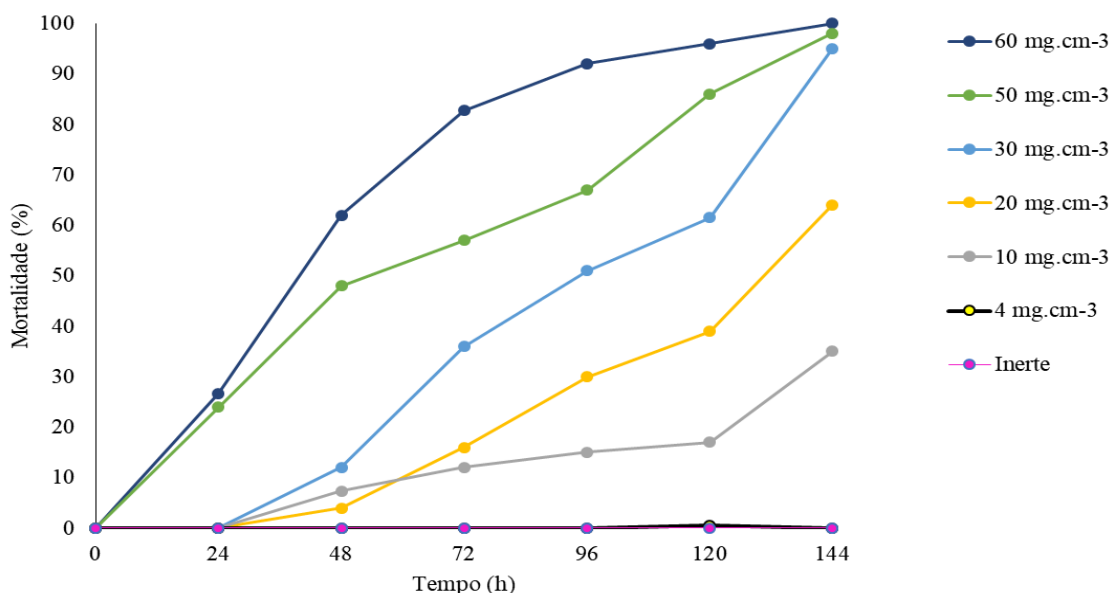
A microencapsulação do óleo essencial de *Schinus molle* foi estudada contra *Haematobia irritans* (Diptera: Muscidae), com goma arábica e maltodextrina utilizadas como veículos para a preparação de microcápsulas. Os resultados mostraram que a microencapsulação é um método adequado para a liberação controlada de óleo essencial de *S. molle* (LÓPEZ et al., 2014).

A Figura 27 apresenta o efeito inseticida do OE microencapsulado de *C. cassia* nas doses testadas sobre *S. zeamais*, com 100% de mortalidade de *S. zeamais* em 144 h, quando

aplicado na dose de 60 mg.cm⁻³. A maior dose (60 mg.cm⁻³) em 24 h causou 26,7% de mortalidade, com mortalidade superior a 62% após 48 h. Tempos superiores a 96 h são suficientes para uma mortalidade superior a 90%.

Observando-se o efeito de *C. cassia* sobre *S. zeamais* em função do tempo, pode-se observar um efeito crescente de mortalidade com o aumento da concentração das dosagens aplicadas. Neste teste, a liberação do OE do encapsulado iniciou-se a partir de 24 h, sendo que em 144 h mais de 95% dos insetos estavam mortos, considerando as dosagens de 30 mg.cm⁻³ ou mais.

Figura 27 - Efeito inseticida em mini-silos do óleo essencial encapsulado de *Cinnamomum cassia* na mortalidade de *Sitophilus zeamais* em função do tempo de contato.



Fonte: O autor (2021).

No trabalho de Tavares e Vendramim (2005), que investigaram a influência do pó e do extrato aquoso de *Chenopodium ambrosioides* L. sobre o comportamento e a sobrevivência do *S. zeamais*, foi observado que os pós de frutos e os pós da planta inteira (com frutos) de *C. ambrosioides* foram os tratamentos mais eficientes, provocando, na maior concentração, respectivamente 91,3% e 88,3% de mortalidade dos adultos de *S. zeamais*, cinco dias após o contato, corroborando os resultados obtidos neste trabalho.

Em conjunto com os testes iniciais, foi observado o comportamento dos insetos em materiais inertes de parede, acompanhando o tempo de vida deles sem alimentação, sendo obtido em tempos superiores a 144 h apenas 9,3% de mortalidade em ambiente inerte. Vale ressaltar que os insetos acondicionados nas placas, com ausência total de OE e alimentação,

levaram um período de 144 h para começarem a morrer e após 312 h foi observada a mortalidade de 100% dos insetos.

Shi, Yan e Huang (2021) avaliaram a atividade repelente/inseticida de microemulsão de OE de canela incorporados a um biofilme de quitosana, simulando uma embalagem ativa para o controle do gorgulho do arroz. Os autores relatam que a taxa de repelência do gorgulho do arroz chegou a 100% após 48 h, e as taxas de mortalidade por contato e fumigação atingiram 96,67% e 86,67%, respectivamente, após 96 h. Esses resultados condizem com os obtidos no presente estudo sendo relevante para expressar a bioatividade do OE de canela.

A Tabela 11 apresenta os valores de DL₅₀ do óleo essencial de *C. cassia* livre e microencapsulado sobre *S. zeamais*, nos testes em placas e mini-silos.

Tabela 11 - Valores de DL₅₀ sobre *Sitophilus zeamais* obtidos nos testes em placa e mini-silo do óleo essencial de *Cinnamomum cassia* livre e encapsulado.

	DL₅₀ - Teste em Placas (24 h)	DL₅₀ - Teste em mini-silos (120 h)
OE livre	0,33 $\mu\text{L}\cdot\text{cm}^{-2}$	9,54 $\mu\text{L}\cdot\text{cm}^{-3}$
OE microencapsulado	1,13 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$	29,08 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$

Fonte: O autor (2021).

Analisando-se a Tabela 11 observa-se uma relação aproximada de 30 vezes a mais nas quantidades de OE tanto livre, como encapsulado, nos testes em mini-silos em relação aos testes em placas. Comparando-se a quantidade necessária em cada tipo de teste, esta é 3,4 e 3,05 vezes maior com o OE microencapsulado em relação ao OE livre, para os testes em placas e mini-silos, respectivamente. Mesmo considerando a densidade do OE para conversão de volume em massa e o rendimento de microencapsulação (aproximadamente 45%), observa-se a necessidade de maiores doses e maior tempo de exposição do microencapsulado em relação ao OE livre. Entretanto, essa liberação mais lenta do OE microencapsulado promove um maior tempo de atividade sobre o inseto, sendo benéfico como método de controle.

5.4.3. Avaliação do efeito de repelência em placas do óleo essencial, livre e encapsulado de *Cinnamomum cassia*

Para o teste de repelência, a Tabela 12 mostra a análise estatística da comparação da porcentagem média dos insetos no tratamento com o OE de *C. cassia* livre.

Tabela 12 - Ação de repelência do óleo essencial livre de *Cinnamomum cassia* sobre os *Sitophilus zeamais*, em placas.

Concentração de OE livre ($\mu\text{L.cm}^{-2}$)	% insetos no tratamento
0,05	14,67 ^a \pm 3,06
0,17	10,67 ^{ab} \pm 2,31
0,35	4,00 ^b \pm 3,46

*Médias seguidas da mesma letra na coluna, não diferenciam entre si pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

Fonte: O autor (2021).

Observou-se que as doses de 0,05 e 0,17 $\mu\text{L.cm}^{-2}$, com uma porcentagem de insetos no tratamento de 14,67% e 10,67%, não diferiram estatisticamente entre si, usando a comparação de média pelo Teste de Tukey ($p > 0,05$), obtendo diferença estatística apenas entre a maior (0,35 $\mu\text{L.cm}^{-2}$) e menor dose (0,05 $\mu\text{L.cm}^{-2}$) testadas. Observou-se também uma diminuição do percentual de insetos com o aumento das doses, 14,67% com 0,05 $\mu\text{L.cm}^{-2}$ e 4,0% com 0,35 $\mu\text{L.cm}^{-2}$.

Os dados obtidos indicam o potencial repelente do OE de *C. cassia*, em comparação ao estudo realizado por Vedovatto et al. (2015), sendo obtido um percentual de 85% de repelência na dosagem mais baixa utilizada (0,05 $\mu\text{L.cm}^{-2}$), enquanto que para os autores citados, a obtenção do mesmo percentual de repelência contra *S. zeamais* só foi possível ao empregarem a maior dose de *C. dinisii* em seu respectivo estudo (0,63 $\mu\text{L.cm}^{-2}$). Mossi et al. (2013) ao utilizar uma dose de 0,32 $\mu\text{L.cm}^{-2}$ de *O. odorífera* contra *S. zeamais*, obteve um percentual de insetos no tratamento de 27,3 \pm 6,6.

Cosimi et al. (2009) ao avaliarem a repelência contra *S. zeamais*, utilizando OE de lavanda, bergamota, erva doce e louro, encontrou a maior atividade repelente após 24 h de exposição com o óleo de bergamota a 0,02 $\mu\text{L.cm}^{-2}$, o OE de lavanda também apresentou atividade de repelência, porém no tempo de 5 h de exposição. Ambos os OEs contêm alta concentração de monoterpenos, de acordo com a caracterização química realizada pelos autores. Esse dado é relevante na comparação ao obtido no presente estudo, apesar de serem óleos essenciais diferentes, os compostos majoritários exibem semelhança nas propriedades, considerando que o *trans*-cinamaldeído é classificado como terpeno, o que pode justificar ser esse o fator responsável pela proximidade das repelências obtidas.

Na Tabela 13 foi possível observar os índices de preferência (I.P.) dos insetos em relação às doses usadas no teste de repelência com o OE livre de *C. cassia*. Os I.P. obtidos entre -0,9 a -0,6, o que qualificam o OE como repelente.

Tabela 13 - Relação entre a concentração testada do óleo essencial livre de *Cinnamomum cassia* e o Índice de Preferência dos insetos *Sitophilus zeamais*, em placas.

Concentração de OE livre ($\mu\text{L}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Índice de Preferência (IP)
0,05	-0,6
0,17	-0,7
0,35	-0,9

Onde: I.P.: -1,00 a -0,10 - planta-teste repelente; I.P.: -0,10 a +0,10 - planta-teste neutra; I.P.: +0,10 a +1,00 - planta-teste atraente.

Fonte: O autor (2021).

A dose de $0,35 \mu\text{L}\cdot\text{cm}^{-2}$ proporcionou o maior I.P. (-0,9), indicando ser a dose com a maior ação de repelência sobre os *S. zeamais*. As demais doses, 0,17 e $0,05 \mu\text{L}\cdot\text{cm}^{-2}$, também tiveram ação de repelência, porém, inferior àquela obtida com a maior dose testada. Os I.P. das doses 0,17 e $0,05 \mu\text{L}\cdot\text{cm}^{-2}$ foram -0,7 e -0,6, respectivamente DL_{30} e DL_{15} .

A correlação entre as concentrações testadas e os respectivos I.P. foi de 0,99 conforme Tabela 23 (constante no Apêndice A), comprovando que o aumento de concentração do OE induziu um aumento da repelência à *S. zeamais* contidos nos grãos de milho armazenados.

Resultados semelhantes foram relatados por Cansian et al. (2015), Vedovatto et al. (2015) e Mossi et al. (2013) ao avaliarem a atividade de repelência contra *S. zeamais*, obtendo IP entre: -0,3 e -0,8 para concentrações entre 0,09 e $0,35 \mu\text{L}\cdot\text{cm}^{-2}$ de *C. camphora*; -0,09 e -0,62 para concentrações entre 0,04 e $0,659 \mu\text{L}\cdot\text{cm}^{-2}$ de *C. dinisii* e -0,39 e -0,63 para concentrações entre 0,065 e $0,63 \mu\text{L}\cdot\text{cm}^{-2}$ de *O. odorífera*, respectivamente.

A ação de repelência do OE encapsulado de *C. cassia* sobre os *S. zeamais*, em placas é apresentada na Tabela 14.

Pôde-se verificar que as doses de 50 e $20 \text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ não diferiram estatisticamente utilizando a comparação das médias pelo Teste de Tukey ($p>0,05$), sendo que a maior dose ($90 \text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) diferiu estatisticamente das demais doses e ainda que, ocorreu uma diminuição do percentual de insetos conforme a dose foi aumentada.

Tabela 14 - Ação de repelência do óleo essencial encapsulado de *Cinnamomum cassia* sobre os *Sitophilus zeamais*, em placas.

Concentração de OE encapsulado ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)	% insetos no tratamento
15	$11,5^a \pm 3,54$
20	$6,0^b \pm 0,71$
50	$4,5^b \pm 1,85$
90	$1,0^c \pm 0,50$

*Médias seguidas da mesma letra na coluna, não diferenciam entre si pelo teste de Tukey ($p>0,05$).

Fonte: O autor (2021).

A Tabela 15 apresenta a relação entre a concentração testada de OE encapsulado de *C. cassia* e o Índice de Preferência (I.P.) dos insetos *S. zeamais*, em placas. Foi possível observar os índices de preferência dos insetos em relação às doses usadas no teste de repelência com o OE livre de *C. cassia*. Os I.P. obtidos entre - 0,96 a -0,49, qualificam o OE como repelente, sendo que a dose de 90 mg.cm⁻² proporcionou o maior I.P. (-0,96), indicando ser a dose com a maior ação de repelência sobre os *S. zeamais*. As demais doses também tiveram ação de repelência, sendo observado uma diminuição da ação repelente com a diminuição da concentração de OE encapsulado, sendo que a correlação de Pearson obtida foi de 0,76, conforme Tabela 23 (constante no Apêndice A).

Tabela 15 - Relação entre a concentração testada do do óleo essencial encapsulado de *Cinnamomum cassia* e o Índice de Preferência dos insetos *Sitophilus zeamais*, em placas.

Concentração de OE encapsulado (mg.cm ⁻²)	Índice de Preferência (IP)
15	-0,49
20	-0,82
50	-0,88
90	-0,96

Onde: I.P.: -1,00 a -0,10 - planta-teste repelente; I.P.: -0,10 a +0,10 - planta-teste neutra; I.P.: +0,10 a +1,00 - planta-teste atraente.

Fonte: O autor (2021).

5.4.4. Avaliação do efeito de repelência em mini-silos do óleo essencial de *Cinnamomum cassia*, livre e encapsulado

Para fins de avaliação da amplitude do efeito de repelência em dosagens mais baixas, levando em consideração ensaios preliminares, em que foram testadas as dosagens da faixa utilizada nos ensaios de avaliação da atividade inseticida, foram utilizadas as dosagens de 0,87 e 0,087 µL.cm⁻³, no intuito de verificar se mesmo em doses mais baixas que o mínimo para que ocorra a mortalidade anteriormente identificada, ocorreria repelência dos insetos.

Tabela 16 - Ação de repelência do do óleo essencial livre de *Cinnamomum cassia* sobre os *Sitophilus zeamais*, em mini-silos.

Concentração de OE livre (µL.cm ⁻³)	% insetos no tratamento
0,87	0 ± 0 ^a
0,087	4 ± 1 ^b

*Médias seguidas da mesma letra na coluna, não diferenciam entre si pelo teste de Tukey (p>0,05).

Fonte: O autor (2021).

A porcentagem das médias foi comparada utilizando-se o Teste de Tukey ($p>0,05$), cujos valores estão apresentados na Tabela 16. Obsevou-se uma diferenciação entre a maior e a menor dosagem aplicada.

Quando comparado aos resultados obtidos por Ramlal et al. (2020), seguindo a mesma tendência do observado na atividade inseticida, o óleo essencial de *C. Cassia* demonstrou uma atividade de repelência pelo menos 10 vezes superior ao OE de *C. Verum*, onde foi necessária uma dose de $8 \mu\text{L.mL}^{-1}$ para obter 100% de repelência de *S. zeamais*.

O estudo discutido anteriormente, no ensaio de repelência em placas, proposto por Cosimi et al. (2009), também realizaram uma avaliação *in situ*, e obtiveram um índice de repelência de *S. zeamais* de 38,7% para o OE de bergamota e 41,2% para o OE de lavanda, considerando a mesma concentração utilizada anteriormente (0,1%). De acordo com os resultados obtidos utilizando uma concentração de OE de *C. cassia* no mínimo 4 vezes maior que os referidos autores, é possível a obtenção de um índice de repelência de 96%.

Os resultados obtidos entre a menor e a maior dose testada na avaliação de repelência em mini-silos são próximos aos obtidos por Mossi et al. (2013) que ao utilizar uma concentração de $0,72 \mu\text{L.cm}^{-3}$ obteve 8% de insetos no tratamento e um IP de -0,7 para esta concentração.

Os índices de preferência (I.P.) nos testes realizados com *S. zeamais* estão apresentados na Tabela 17, com o OE livre mostrando repelência nas dosagens testadas, a qual variou entre -1 com $0,87 \mu\text{L.cm}^{-3}$ e -0,8 com $0,087 \mu\text{L.cm}^{-3}$.

A correlação de Pearson obtida foi 1, conforme Tabela 24 (constante no Apêndice A), entre as concentrações testadas e os respectivos índices de preferência, esse resultado confirma que o aumento de concentração do óleo essencial induziu um aumento da repelência de *S. zeamais* em grãos de milho armazenados, e que uma dose baixa de *C. cassia* é suficiente para induzir a repelência via fumigação dos insetos nos grãos armazenados, quando comparado ao resultado obtido na DL_{50} $9,54 \mu\text{L.cm}^{-3}$.

Tabela 17 - Relação entre as concentrações testadas do óleo essencial livre de *Cinnamomum cassia* e o Índice de Preferência dos insetos *Sitophilus zeamais*.

Concentração de OE livre ($\mu\text{L.cm}^{-3}$)	Índice de Preferência (IP)
0,087	-0,8
0,87	-1,0

Onde: I.P.: -1,00 a -0,10 - planta-teste repelente; I.P.: -0,10 a +0,10 - planta-teste neutra; I.P.: +0,10 a +1,00 - planta-teste atraente.

Fonte: O autor (2021).

Os resultados obtidos são expressivos e demonstram o alto potencial de repelência de *C. cassia* quando comparados ao trabalho de Cansian et al. (2015) que, ao empregarem OE de *C. camphora* contra *S. zeamais*, nas concentrações entre 0,12 e 3,00 $\mu\text{L}\cdot\text{cm}^{-3}$ obtiveram uma variação do IP entre 0,4 e -0,7, respectivamente.

Os índices de preferência nos testes realizados com óleo essencial encapsulado estão apresentados na Tabela 18, os quais mostraram repelência em todas as dosagens testadas.

Tabela 18 - Relação entre a concentração testada do óleo essencial encapsulado de *Cinnamomum cassia* e o Índice de Preferência dos insetos *Sitophilus zeamais*.

Concentração de OE encapsulado ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Índice de Preferência (IP)
30	-0,57
75	-0,76
150	-0,88
250	-0,96

Onde: I.P.: -1,00 a -0,10 - planta-teste repelente; I.P.: -0,10 a +0,10 - planta-teste neutra; I.P.: +0,10 a +1,00 - planta-teste atraente.

Fonte: O autor (2021).

Foi observada correlação de Pearson de 0,94, conforme Tabela 24 (constante no Apêndice A) entre as diferentes doses testadas e os respectivos índices de preferência, o que confirma que o aumento de concentração do óleo encapsulado induziu um aumento da repelência de *S. zeamais* em grãos de milho armazenados, e que uma dose equivalente a DL_{50} (aproximadamente 30 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$) de *C. cassia* sobre *S. zeamais* é suficiente para induzir a repelência dos insetos via liberação gradual do óleo essencial encapsulado.

5.5 Análise de persistência inseticida do óleo essencial de *Cinnamomum cassia* encapsulado, sobre *Sitophilus zeamais*

Para avaliar a persistência da atividade inseticida do OE encapsulado de *C. cassia* sobre os insetos *S. zeamais*, foram analisadas amostras em diferentes tempos de contato com o OE, conforme apresentado na Tabela 19, em que é possível observar que na avaliação da mortalidade utilizando as microcápsulas contendo óleo essencial foi obtido um percentual de 50% no tempo de 10 dias de contato inicial, reduzindo o potencial inseticida a 40% no período mais longo (65 dias).

Tabela 19 – Avaliação da persistência inseticida do óleo essencial encapsulado de *Cinnamomum cassia* sobre os insetos *Sitophilus zeamais*.

Tempo de contato (dias) da amostra com o OE	Mortalidade (%) Óleo essencial encapsulado
0	94
3	78
5	77
10	50
15	45
25	43
30	42
45	41
65	41

Fonte: O autor (2021).

Esses resultados podem ter relação com o tamanho do poro observado na caracterização da microcápsula. A presença de poros muito pequenos influencia na liberação do óleo contido no interior da microcápsula o que por consequência limita o potencial inseticida, porém garante um tempo prolongado de bioatividade das microcápsulas.

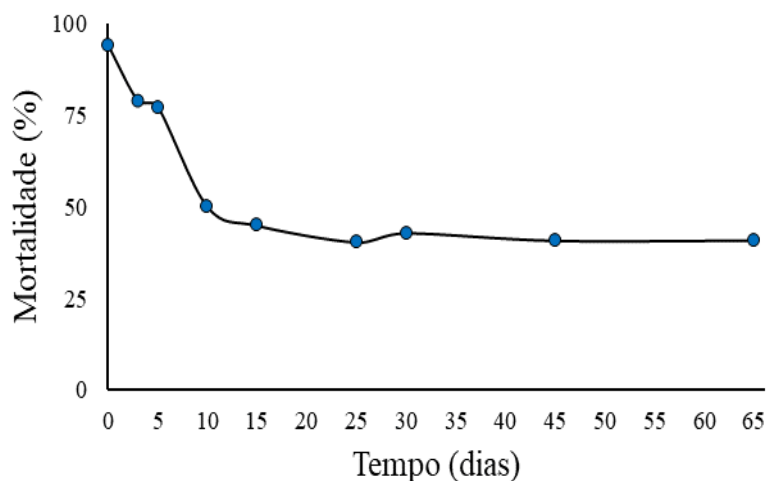
As características químicas do óleo essencial de *C. cassia*, mais especificamente do seu composto majoritário, o *trans*-cinamaldeído, justificam as reações que ocorrem durante a encapsulação, ao utilizar os materiais de parede do presente estudo. O *trans*-cinamaldeído é capaz de formar ligações de hidrogênio com os grupos hidroxilas dos materiais goma arábica e maltodextrina, utilizados para a encapsulação. As fortes ligações formadas favorecem a retenção do óleo no núcleo da cápsula.

Goudoum et al. (2013) avaliaram a atividade inseticida e a persistência da bioatividade em grãos de milho tratados com óleo essencial de *Clausena anisata* e *Plectranthus glandulosus* sobre *Sitophilus zeamais*, obtendo uma CL₅₀ de 267 ppm e, 145 ppm, respectivamente. Com relação à persistência da atividade inseticida, os autores avaliaram os OEs em grãos de milho *in natura* e em farinha durante o tempo de 20 dias e constataram que após o quarto dia de exposição inicial, inicia a redução da taxa de mortalidade, sendo que após o décimo dia essa taxa é reduzida a 50%.

A Figura 28 retrata os dados de mortalidade obtidos em diferentes tempos de contato inicial entre milho e OE, salientando que a mortalidade foi avaliada após 120 h do tempo de contato inicial entre insetos e amostra tratada, em que na avaliação do óleo essencial encapsulado observou-se uma redução da mortalidade nos primeiros 10 dias e constatou-se

uma estabilidade da liberação do óleo essencial e uma tendência constante a partir do tempo de 15 dias de contato até 65 dias.

Figura 28 - Mortalidade de *S. zeamais* em diferentes tempos de contato do óleo essencial encapsulado de *C. cassia* em mini-silos.



Fonte: O autor (2021).

Nenaah, Ibrahim e Al-Assiuty (2015) avaliaram a atividade dos óleos essenciais *Ageratum conyzoides*, *Achillea fragrantissima* e *Tagetes minuta* no controle do besouro do feijão-caupi, *Callosobruchus maculatus*, na sua forma livre e em nanoemulsões, ambos sob fumigação. O óleo de *A. conyzoides* demonstrou maior toxicidade, sendo que após uma fumigação, na forma livre, de 24 horas e um período pós-exposição de 48 horas, a concentração letal (LC₅₀) variou de 19,2 a 77,8 $\mu\text{l.L}^{-1}$ de ar. Quando testado na forma de nanoemulsão, a toxicidade aumentou consideravelmente, sendo obtido valores de LC₅₀ 96 h após o tratamento de 4,5 a 24,3 $\mu\text{l.L}^{-1}$ de ar. Os autores também avaliaram a toxicidade por contato, utilizando pó de caulim como agente carreador, sendo obtida uma LC₅₀ 96 h entre 37,1 a 110,8 $\mu\text{l.cm}^{-2}$. Na avaliação da persistência, os autores obtiveram uma taxa de mortalidade superior a 90% utilizando *A. conyzoides* até 15 dias, e redução a 48% no tempo de 40 dias, para *A. fragrantissima* a mortalidade foi de 83% em 15 dias e 21% em 40 dias, e para *T. minuta*, 69% em 15 dias e 9% em 40 dias.

Juárez et al. (2021) investigaram o intervalo de persistência dos óleos essenciais extraídos de *Porophyllum linaria*, *Agastache mexicana* e *Buddleja perfoliata* em grãos de trigo e concluíram que leva entre 63 e 134 dias para eliminar 90% dos compostos originais.

Considerando a estabilidade e liberação lenta do óleo essencial encapsulado, demonstrada na Tabela 19 e na Figura 28 foi realizada a avaliação de reuso das microcápsulas

em uma sequência de ensaios, em que a cada ciclo as microcápsulas foram recuperadas através de peneiramento e aplicadas em nova amostra de grãos de milho. Os resultados estão expressos na Tabela 20.

Tabela 20 – Avaliação da atividade inseticida no reuso do óleo essencial encapsulado de *Cinnamomum cassia* sobre insetos *Sitophilus zeamais*.

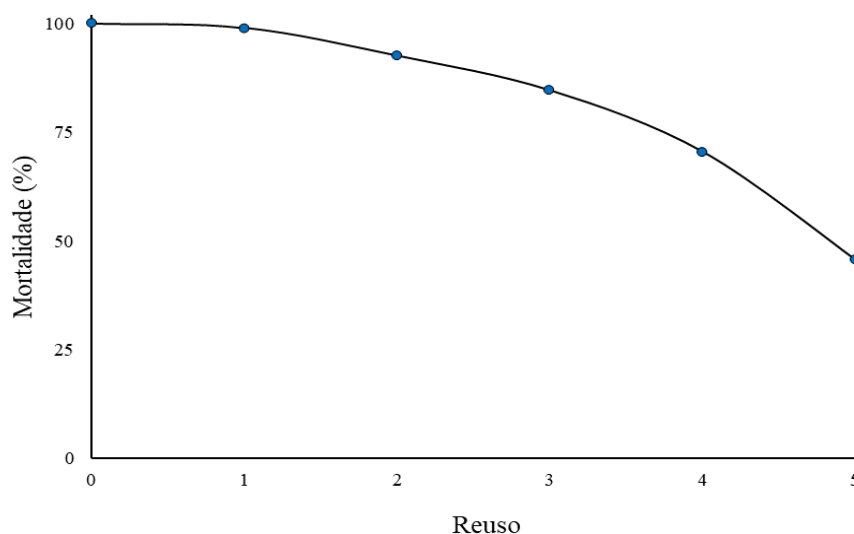
Ciclo	Mortalidade (%)
1	100,00
2	99,02
3	92,59
4	84,62
5	70,46
6	45,60

Fonte: O autor (2021).

Esses resultados permitem observar uma boa taxa de mortalidade até o quinto ciclo, sendo que a partir do sexto ciclo é observada uma redução abaixo de 50%, o que deixa de ser interessante do ponto de vista de controle de insetos em grãos de armazenamento.

A Figura 29 representa os dados obtidos na avaliação da reutilização do óleo essencial de *C. cassia* sobre *S. zeamais*, onde se observa uma tendência de redução na taxa de mortalidade a cada ciclo, porém considera-se uma alternativa viável quando é ponderada a possibilidade de prolongar o tempo de vida útil das microcápsulas.

Figura 29 - Mortalidade de *S. zeamais* em decorrência da reutilização do óleo essencial encapsulado de *Cinnamomum cassia* em mini-silos.



Fonte: O autor (2021).

5.6 Análise de persistência de aroma de óleo essencial de *Cinnamomum cassia* livre e encapsulado aplicados em grãos de milho

Para simular um produto que passa por tratamento térmico, como é o esperado que aconteça com produtos que contenham milho em sua formulação, no caso de alimentação humana, foram avaliadas duas condições, com e sem tratamento térmico, para amostras com óleo essencial de *C. cassia*, tanto em sua forma livre quanto encapsulada.

A Tabela 21 apresenta as médias obtidas no teste de diferença do controle para avaliação sensorial, em que as amostras foram moídas e avaliadas na sua forma *in natura* e após serem submetidas a tratamento térmico. Os resultados da ANOVA constam no Apêndice B (Tabela 25 e Tabela 26).

Para ambos os tratamentos não foram observadas diferenças significativas entre os julgadores e houve diferença significativa das amostras tratadas em relação à amostra padrão a um nível de significância de 5%.

Tabela 21 – Média do grau de diferença obtido na análise sensorial de amostras de farinha de milho tratadas com óleo essencial de *Cinnamomum cassia*, livre e encapsulado, em sua forma *in natura* e após tratamento térmico.

Amostra	Sem tratamento térmico	Com tratamento térmico
A	4,87 ^{aA} ± 0,43	5,00 ^{aA} ± 1,07
B	2,07 ^{bB} ± 0,91	4,41 ^{bA} ± 1,28
C	3,13 ^{bB} ± 0,78	4,00 ^{bA} ± 1,27

*Amostra: A = Padrão, B = Óleo essencial livre e C = Óleo essencial encapsulado.

**Grau de diferença: 1 - Extremamente mais intenso que o controle. 5 – Nenhuma diferença do controle. 9 – Extremamente menos intenso que o controle.

***Médias ± desvio padrão seguidas de letras minúsculas iguais/coluna e maiúsculas/linhas não diferem da amostra padrão a nível de 5% de significância pelo Teste de Dunnett e entre si a nível de 5% de significância pelo Teste *t-student*, respectivamente.

Fonte: O autor (2021).

Os resultados obtidos para a amostra A, tanto para a amostra *in natura* como a amostra submetida a tratamento térmico, indicam uma percepção adequada dos provadores, uma vez que a amostra A, identificada como padrão corresponde a amostra sem tratamento, ou seja, igual a amostra controle, e na escala utilizada na avaliação das amostras o grau de diferença 5 se refere a “nenhuma diferença do controle”.

Em relação às amostras *in natura* em comparação a amostra com pós-tratamento térmico, percebe-se uma intensidade maior tanto em comparação ao óleo essencial livre quanto ao encapsulado, o que indica que o tratamento térmico atua favorecendo a evaporação

do óleo aplicado às amostras, sendo observada diferença significativa nas amostras B e C entre os diferentes tratamentos. Observa-se ainda, no caso da amostra *in natura*, que a amostra C (tratada com o óleo essencial encapsulado) obteve um valor na escala de 3,13 que indica uma amostra “regularmente mais intensa que o controle” enquanto que a amostra B (tratada com o óleo essencial livre) corresponde a pontuação que indica uma amostra “muito mais intensa que o controle”, de acordo com a escala avaliada, este resultado indica que o material de parede atua como protetor na liberação do odor, reduzindo a percepção dos julgadores em relação a intensidade quando comparada a amostra padrão.

Em relação às amostras submetidas ao tratamento térmico, evidencia-se que o aquecimento é efetivo na evaporação dos voláteis aromáticos, o que é mais perceptível no caso do óleo essencial livre, porém tanto a amostra B (tratada com o óleo essencial livre) quanto a C (tratada com o óleo essencial encapsulado) correspondem a avaliação “ligeiramente mais intenso que o controle”, de acordo com a escala avaliada pelos julgadores, não diferindo estatisticamente entre si a um nível de significância de 5%. Com relação a amostra tratada com óleo essencial encapsulado, percebe-se que o material de parede age como proteção na liberação do óleo, de forma menos evidente devido ao aquecimento a que as amostras foram expostas.

A aceitação do consumidor a produtos cárneos (salame italiano) foi avaliada por Gottardo (2021), após analisar o potencial *anti*-*listeria* dos OEs de canela cassia e orégano (50:50%), encapsulado por coacervação simples, utilizando alginato de sódio como agente encapsulante (2% v/v, óleo/solução), seguido de secagem por atomização, obtendo índice de aceitabilidade de 58,67%.

Císarová et al. (2020) avaliaram o efeito antifúngico, anti-toxicogênico e anti-esporeação de diversos OE pelo método de vapor de contato, incluindo óleo essencial de canela, contra *Aspergillus* spp. em pães. Os autores obtiveram resultados positivos quanto à atividade antifúngica para capim-limão, seguido pelo tomilho, canela, cravo e orégano. As amostras tratadas com OE não têm efeito negativo nas propriedades sensoriais dos pães, com exceção de orégano e capim-limão.

Os resultados do presente trabalho também estão de acordo com a pesquisa realizada por Ghabraie et al. (2016), em que os autores empregaram óleo essencial de canela cassia em formulações combinadas com outros constituintes para a obtenção de microcápsulas antimicrobianas para serem testadas contra *Listeria monocytogenes* em salsicha, sendo que a maior concentração de canela testada (0,05%) foi considerada organolepticamente aceitável, além de se mostrar eficiente no controle microbiano.

Juárez et al. (2021) após avaliação do intervalo de persistência dos óleos essenciais extraídos de *Porophyllum linaria*, *Agastache mexicana* e *Buddleja perfoliata* em grãos de trigo realizaram a aplicação do trigo tratado com OE no preparo de produtos de panificação assados e avaliaram os produtos sensorialmente, não sendo identificada diferença significativa a um nível de 5% entre as amostras através do teste triangular.

Božik et al. (2017), quando avaliaram o uso de vapores de OEs de tomilho, orégano, cravo e capim-limão na inibição do crescimento de *Aspergillus* spp. em aveia, obtiveram alta eficiência desses OEs na fase vapor, os quais foram indicados para uso no controle de patógenos fúngicos que afetam produtos vegetais após a colheita. Em relação à análise sensorial, nem todos os OEs tiveram boa aceitação, devido ao aroma e sabor proeminentes. A aveia tratada com OE de capim-limão, entretanto, não desenvolveu o crescimento micelial e esporulação de três micotoxinas, além de ter tido boa aceitação pelos consumidores.

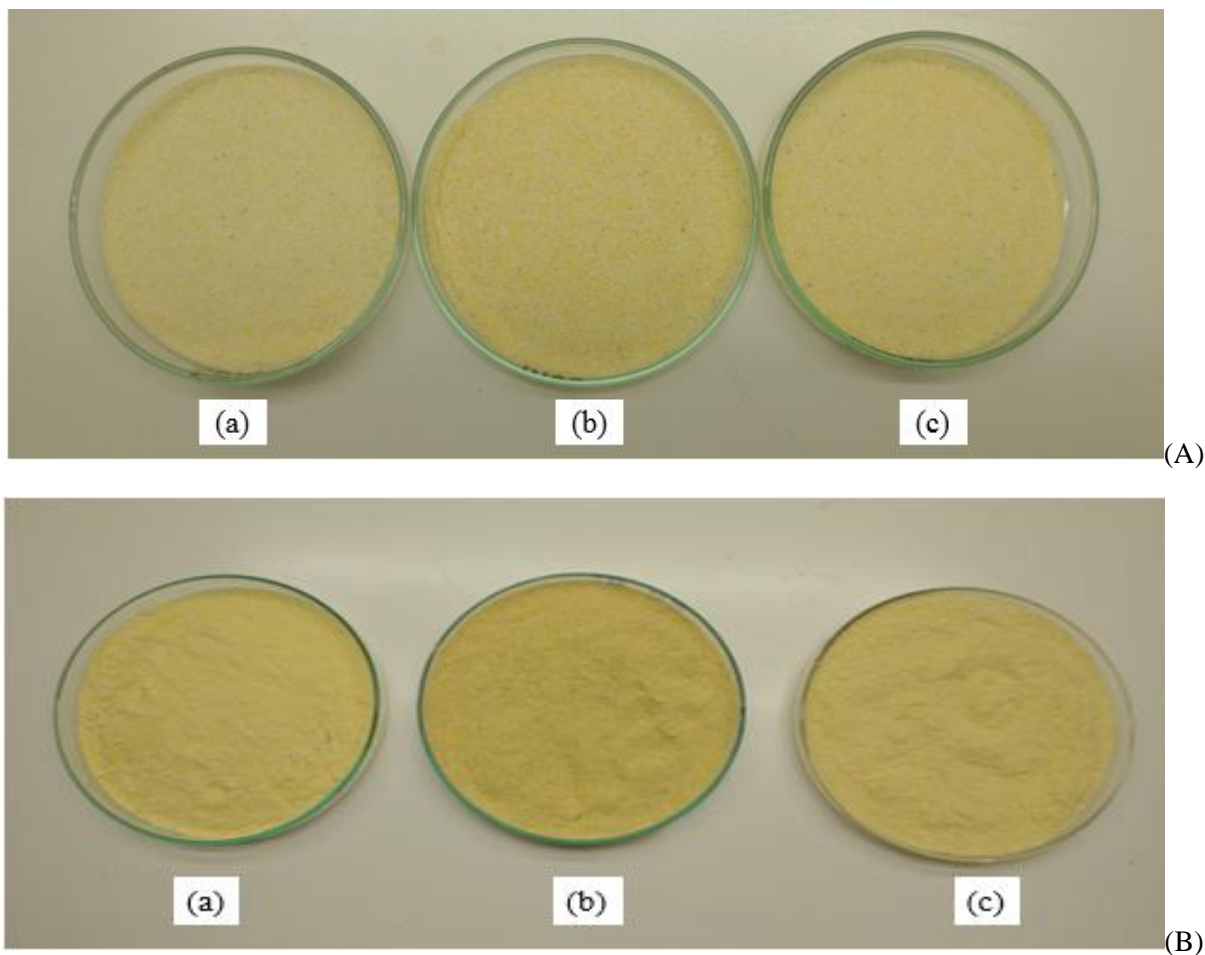
Pierattini et al. (2019) referem sobre o crescente interesse na aplicação de OEs como uma alternativa aos inseticidas sintéticos, no controle de pragas, porém verifica a eficácia limitada e interferência organoléptica. Por esses motivos os autores apresentam o estudo do perfil olfatório dos OEs de *Foeniculum vulgare*, *Pistacia lentiscus* e *Ocimum basilicum*, e sua toxicidade contra *Sitophilus granarius* em trigo. Os resultados, considerando a atividade inseticida e aceitação sensorial através de escala hedônica, considerando a intensidade, persistência e agradabilidade, apontam o *O. basilicum* como o OE mais adequado.

5.6.1 Determinação objetiva de cor

Considerando a diferença olfativa percebida entre os julgadores e após observar visualmente que as amostras tratadas com óleo essencial livre apresentavam uma coloração mais proeminente que as amostras tratadas com óleo essencial encapsulado, foi realizada a avaliação objetiva de cor. Para tal foram avaliadas as amostras antes e após tratamento térmico. A Figura 30 apresenta as amostras de farinha antes do tratamento térmico (A) e após tratamento térmico (B): sem tratamento (controle) (a), farinha de milho tratada com óleo essencial livre (b) e farinha de milho tratada com óleo essencial encapsulado (c).

Visualmente é possível observar que existe uma variação na cor das amostras, tanto para as amostras sem tratamento térmico quanto para as que foram submetidas a tratamento térmico. É possível visualizar, em ambos os tratamentos, que a amostra tratada com OE livre (amostra b) apresentou uma coloração mais escura que o controle (amostra a) e que a amostra tratada com OE encapsulado (amostra c).

Figura 30: Farinha de milho sem tratamento térmico (A) e após tratamento térmico (B): (controle) (a), farinha obtida com milho tratado com óleo essencial livre de *Cinnamomum cassia* (b) e, farinha obtida com milho tratado com óleo essencial encapsulado de *Cinnamomum cassia* (c).



Fonte: O autor (2021).

Os dados apresentados na Tabela 22 apresentam os resultados obtidos para amostras em ambos os tratamentos, onde os parâmetros avaliados são representados pelas letras: L* (luminosidade), a* (intensidade da cor vermelha) e b* (intensidade da cor amarela).

Os resultados apresentados na Tabela 22 permitem identificar que a amostra tratada com OE encapsulado, após tratamento térmico, apresentou maior luminosidade (L*), pois quanto maior o valor (mais próximo a 100) mais clara é a amostra, esse fato pode ser devido as partículas do OE encapsulado, de coloração branca, não terem sido removidas durante a separação do encapsulado e do milho, antes da moagem, essa amostra apresenta diferença significativa das demais.

Tabela 22 - Cor objetiva (L*, a*, b*) da farinha de milho sem tratamento (controle), farinha obtida com milho tratado com óleo essencial livre de *Cinnamomum cassia* e farinha obtida com milho tratado com óleo essencial encapsulado de *Cinnamomum cassia*.

Amostra	L*		a*		b*	
	Sem tto térmico	Após tto térmico	Sem tto térmico	Após tto térmico	Sem tto térmico	Após tto térmico
A	51,72 ^c ±	54,32 ^b ±	-0,90 ^b ±	-0,90 ^c ±	17,93 ^c ±	21,20 ^a ±
	0,02	0,17	0,03	0,02	0,02	0,08
B	58,40 ^a ±	54,04 ^b ±	-0,61 ^a ±	0,88 ^a ±	22,73 ^a ±	18,46 ^b ±
	0,02	0,11	0,02	0,05	0,03	0,39
C	54,99 ^b ±	55,42 ^a ±	-0,98 ^c ±	-0,22 ^b ±	21,03 ^b ±	21,78 ^a ±
	0,25	0,02	0,02	0,01	0,18	0,01

* Amostra: A = Controle, B = Farinha tratada com óleo essencial livre e C= Farinha tratada com óleo essencial encapsulado.

** Parâmetros: L*= luminosidade; a*= intensidade da cor vermelha e b*= intensidade da cor amarela.

*** Média ± desvio padrão seguida de letras iguais nas colunas indicam não haver diferença significativa a nível de 95% (Teste de Tukey).

Fonte: O autor (2021).

O parâmetro de cromaticidade a* indica a variação entre as cores verde (-) e vermelho (+), a amostra controle e a farinha obtida do milho tratado com o OE encapsulado, após tratamento térmico, apresentam uma tendência ao verde, já a farinha obtida do milho tratado com óleo essencial livre, tende ao vermelho, sendo que esta foi a amostra que apresentou a maior variação antes e após tratamento térmico. As amostras são diferentes entre si, estatisticamente nos dois tratamentos.

Para a cromaticidade b*, que varia entre as cores azul (-) e amarelo (+), os valores encontram-se na região do amarelo para todas as farinhas, sendo que as amostras que não foram submetidas a tratamento térmico apresentaram diferença significativa entre si enquanto que nas amostras submetidas a tratamento térmico, não foi observada diferença significativa entre a amostra tratada com o OE encapsulado e a amostra controle, enquanto que a amostra tratada com OE livre diferiu das demais a um nível de significância de 5%.

A avaliação sensorial realizada permite inferir que o óleo essencial de *C. cassia*, seja na sua forma livre quanto encapsulada, pode ser considerada no tratamento de grãos de milho, pois após o devido tratamento a que o produto final é submetido, são mantidas próximas as características originais do produto. Considera-se, contudo, que sejam aprofundados os estudos, investigando também a aceitação do consumidor em relação ao tratamento com óleo essencial de canela sobre a farinha de milho.

6 CONCLUSÕES

O processo de microencapsulamento do óleo essencial de *Cinnamomum cassia* foi desenvolvido para garantir sua estabilidade e bioatividade, considerando uma liberação controlada para aplicação em grãos de milho para o controle de fungos e insetos, sendo que os resultados obtidos demonstraram a eficiência e efetividade do OE de canela como uma alternativa promissora no controle de pragas em grãos armazenados, porém é necessária a investigação de materiais de parede que viabilizem a produção em larga escala bem como a otimização do processo para garantir a competitividade da sua utilização frente aos inseticidas sintéticos, além de serem intensificadas as pesquisas de aceitação sensorial.

As evidências dos resultados permitiram as seguintes conclusões:

A análise de CG-EM mostrou que o composto majoritário do OE de *C. cassia* é o *trans*-cinamaldeído, representando 86,36% do valor total.

O OE de *C. cassia* e o *trans*-cinamaldeído, apresentaram alta toxicidade contra *Artemia salina*, com valores de DL_{50} respectivamente de 11,05 e 7,21 $\mu\text{g.mL}^{-1}$.

A microencapsulação, do OE de *C. cassia*, apresentou boa estabilidade entre os materiais de parede e o OE, com a composição G + M 10% - 10% mostrando a melhor eficiência de encapsulação.

O OE de *C. cassia*, tanto na forma livre como encapsulada, mostrou atividade antifúngica contra *Alternaria alternata*, *Aspergillus flavus* e *Penicillium crustosum*, relacionada com o composto majoritário, sendo obtidos valores baixos para a CIM (concentração inibitória mínima), de 0,5% tanto para o OE livre como para o TC e de 5% para o OE encapsulado.

A avaliação da porcentagem de crescimento de fungos expostos à vapores de diferentes concentrações do OE de *C. cassia* e do *trans*-cinamaldeído, permitiu observar a atividade antifúngica sobre os fungos testados, com CIM (concentração inibitória mínima) de 6% para o OE de *C. cassia* e 8% para o *trans*-cinamaldeído frente a *P. crustosum*. Para *A. alternata* e *A. flavus*, a CIM foi de 4% e de 1% para o OE de *C. cassia* e *trans*-cinamaldeído, respectivamente. Esses resultados indicam o potencial biológico tanto do OE como do composto majoritário *trans*-cinamaldeído, como alternativa no controle desses fungos.

A atividade inseticida do OE de *C. cassia*, livre e encapsulado, sobre *S. zeamais*, tanto em placas como em mini-silos, mostrou-se relevante. As DL_{50} para o OE livre foram de 0,33 $\mu\text{L.cm}^{-2}$ e 9,54 $\mu\text{L.cm}^{-3}$, respectivamente nas placas e mini-silos, consideradas dosagens

baixas. A atividade inseticida do OE encapsulado apresentou uma mortalidade de 100% em 144 h. A DL_{50} calculada para placas foi de 1,13 mg.cm⁻² e para o mini-silo foi 29,08 mg.cm⁻³.

Os índices de preferência dos insetos em relação às doses usadas no teste de repelência com o OE livre de *C. cassia*, tanto em placas como em mini-silos, o qualifica como repelente. A dosagem de 0,087 µL.cm⁻³ testada nos mini-silos é considerada suficiente para induzir repelência via fumigação dos insetos nos grãos armazenados. O OE encapsulado de *C. cassia* apresentou repelência em todas as dosagens testadas nos mini-silos, com a DL_{50} de 29,05 mg.cm⁻³, considerada suficiente para induzir a repelência dos insetos via liberação gradual do OE encapsulado.

O ensaio de persistência da atividade inseticida sobre *S. zeamais*, utilizando óleo essencial de *C. cassia* encapsulado indicou uma redução da taxa de mortalidade para 50% no tempo de 10 dias e no período mais longo (65 dias) a taxa de mortalidade foi de 40%. Ao avaliar a possibilidade de reuso do óleo essencial encapsulado, evidenciou-se que as mesmas microcápsulas mantêm bons resultados nas taxas de mortalidade, sendo que após 5 ciclos a mortalidade ainda atinge a faixa de 70%.

Os resultados da avaliação da persistência de aroma do óleo essencial de *C. Cassia*, livre e encapsulado, em amostras de farinha de milho *in natura* e após tratamento térmico, através de análise sensorial, demonstraram que não houve diferença significativa entre os julgadores e que houve diferença significativa das amostras tratadas em relação a amostra padrão a um nível de significância de 5%, sendo observado que a amostra tratada com óleo essencial livre, *in natura*, é mais evidente na percepção olfativa enquanto que no tratamento térmico essa percepção é menos evidente. Em relação às amostras encapsuladas, observou-se que o material de parede atua como protetor na liberação do odor, reduzindo a percepção dos julgadores em relação a intensidade quando comparada a amostra padrão.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar materiais de parede alternativos, visando redução de custos, mas garantindo a não toxicidade (sugestão argila).
- Avaliação do uso de surfactante na formulação da emulsão, como substituto ao etanol.
- Desenvolvimento de nariz eletrônico para avaliação de aspectos sensoriais.
- Otimização da eficiência de encapsulação do óleo essencial, considerando os parâmetros do processo e diferentes concentrações de materiais de parede.
- Avaliação da persistência do óleo essencial livre de *C. cassia* em grãos de milho contra *S. zeamais*.
- Aplicação do óleo essencial encapsulado em ração animal.
- Avaliação da eficiência do OE encapsulado, *in loco*, com ampliação de escala, em moinho da região.

7 REFERÊNCIAS

- ABBAS, S.; DA WEI, C.; HAYAT, K.; XIAOMING, Z. Ascorbic Acid: Microencapsulation Techniques and Trends—A Review. **Food Reviews International**, v. 28, n. 4, p. 343–374, 2012.
- AGUILAR-GONZÁLEZ, A. E.; PALOU, E.; LÓPEZ-MALO, A. Antifungal activity of essential oils of clove (*Syzygium aromaticum*) and/or mustard (*Brassica nigra*) in vapor phase against gray mold (*Botrytis cinerea*) in strawberries. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 32, p. 181–185, 2015.
- ALVA, G.; LIN, Y.; FANG, G. Thermal and electrical characterization of polymer/ceramic composites with polyvinyl butyral matrix. **Materials Chemistry and Physics**, v. 205, p. 401–415, 2018.
- ALVES, T. M. DE A.; SILVA, A. F.; BRANDÃO, M.; GRANDI, T. S. M.; SMÂNIA, E. DE F. A.; SMÂNIA JÚNIOR, A.; ZANI, C. L. Biological screening of Brazilian medicinal plants. **Memórias do Instituto Oswaldo Cruz**, v. 95, n. 3, p. 367–373, 2000.
- AMARANTE, C.B.; MÜLLER, A. H.; PÓVOA, M. M.; DOLABELA, M. F. Estudo fitoquímico biomonitorado pelos ensaios de toxicidade frente à *Artemia salina* e de atividade antiplasmódica do caule de aninga (*Montrichardia linifera*). **Acta Amazonica**, v. 41, n. 3, p. 431–434, 2011.
- ANDRADE M. A.; LANÇAS F.M. Estado-da-arte na análise cromatográfica de Ocratoxina A em amostras de alimentos. Instituto Internacional de Cromatografia. **Scientia Chromatographica**, v. 7, n. 1, p. 31–52, 2015.
- ANDRADE-OCHOA, S.; NEVÁREZ-MOORILLÓN, G. V.; SÁNCHEZ-TORRES, L. E.; VILLANUEVA-GARCÍA, M.; SÁNCHEZ-RAMÍREZ, B. E.; RODRÍGUEZ-VALDEZ, L. M.; RIVERA-CHAVIRA, B. E. Quantitative structure-activity relationship of molecules constituent of different essential oils with antimycobacterial activity against *Mycobacterium tuberculosis* and *Mycobacterium bovis*. **BMC Complementary and Alternative Medicine**, v. 15, n. 1, p. 332, 2015.
- ANDRÉS, M. F.; GONZÁLEZ-COLOMA, A.; SANZ, J.; BURILLO, J.; SAINZ, P. Nematicidal activity of essential oils: a review. **Phytochemistry Reviews**, v. 11, n. 4, p. 371–390, 2012.
- ATTOKARAN, M. Turmeric: *Curcuma longa* L (Zingiberaceae). **Natural Food Flavors and Colorants**. Ames: Backwell Publishing Ltd and Inst. Food Technol., v. 98, p.391–398, 2017.
- AZEREDO, H. M. C. DE. Encapsulação: aplicação à tecnologia de alimentos. **Alimentos e Nutrição**, v. 16, n. 1, p. 89–97, 2005.
- BAE, E. K.; LEE, S. J. Microencapsulation of avocado oil by spray drying using whey protein and maltodextrin. **Journal of Microencapsulation**, v. 25, n. 8, p. 549–560, 2008.
- BAKKALI, F.; AVERBECK, S.; AVERBECK, D.; IDAOMAR, M. **Biological effects of essential oils – A review**. Food and Chemical Toxicology, v. 46, n. 2, p. 446–475, 2008.
- BARBOSA, L. C. DE A. **Os pesticidas, o homem e o meio ambiente**. Viçosa: UFV, 2004.

- BARBOSA, R. F. DA S.; YUDICE, E. D. C.; MITRA, S. K.; ROSA, D. DOS S.
Characterization of Rosewood and Cinnamon Cassia essential oil polymeric capsules: Stability, loading efficiency, release rate and antimicrobial properties. **Food Control**, v. 121, p. 107605, 2021.
- BARRETO, A. R.; RAMÍREZ-MÉRIDA, L. G.; ETCHEPARE, M. DE A.; JACOB-LOPE, E.; MENEZES, C. R. DE. Materiais de revestimento utilizados na microencapsulação de probióticos. **Ciência e Natura**, v. 37, p. 164–174, 2015.
- BEIRÃO DA COSTA, S.; DUARTE, C.; BOURBON, A. I.; PINHEIRO, A. C.; SERRA, A. T.; MOLDÃO M. M.; BEIRÃO DA COSTA, M. L. Effect of the matrix system in the delivery and in vitro bioactivity of microencapsulated Oregano essential oil. **Journal of Food Engineering**, v. 110, n. 2, p. 190–199, 2012.
- BENELLI, G. Research in mosquito control: current challenges for a brighter future. **Parasitology Research**, v. 114, n. 8, p. 2801–2805, 2015.
- BENNETT, J. W.; KLICH, M. Mycotoxins. **Clinical Microbiology Reviews**, v. 16, n. 3, p. 497-516, 2003.
- BETANCUR, J. R.; SILVA, G. A.; RODRÍGUEZ, C. J. M.; FISCHER, S. G.; ZAPATA, N. S. M. Insecticidal Activity of *Peumus boldus* Molina Essential Oil against *Sitophilus zeamais* Motschulsky. **Chilean Journal of Agricultural Research**, v. 70, n. 3, p. 399–407, 2010.
- BÖGER, B. R.; GEORGETTI, S. R.; KUROZAWA, L. E. Microencapsulation of grape seed oil by spray drying. **Food Science and Technology**, v. 38, n. 2, p. 263–270, 2018.
- BOYER, S.; ZHANG, H.; LEMPÉRIÈRE, G. A review of control methods and resistance mechanisms in stored-product insects. **Bulletin of Entomological Research**, v. 102, n. 2, p. 213–22, 2012.
- BOŽIK, M.; CÍSAŘOVÁ, M.; TANČINOVÁ, D.; KOUŘIMSKÁ, L.; HLEBA, L.; KLOUČEK, P. **Selected essential oil vapours inhibit growth of *Aspergillus* spp. in oats with improved consumer acceptability.** *Industrial Crops and Products*, v. 98, p. 146–152, 2017.
- BRASILEIRO, J. S. L. **Microencapsulação de compostos bioativos: inovação em diferentes áreas.** Dissertação. Mestrado Integrado em Ciências Farmacêuticas. Universidade Fernando Pessoa, 2011.
- BURT, S. Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods—a review. **International Journal of Food Microbiology**, v. 94, n. 3, p. 223–253, 2004.
- CALO, J. R.; CRANDALL, P. G.; O'BRYAN, C. A.; RICKE, S. C. Essential oils as antimicrobials in food systems – A review. **Food Control**, v. 54, p. 111–119, 2015.
- CAMPELO, P. H.; CARMO, E. L.; ZACARIAS, R. D.; YOSHIDA, M. I.; FERRAZ, V. P.; FERNANDES, V. B. B.; BOTREL, D. A.; BORGES, S. V. Effect of dextrose equivalent on physical and chemical properties of lime essential oil microparticles. **Industrial Crops and Products**, v. 102, n. sup1, p. 105-114, 2017.
- CANADIAN CENTRE FOR OCCUPATIONAL HEALTH AND SAFETY. **OSH Answers Fact Sheets.** 2018. Disponível em:

- <<https://www.ccohs.ca/oshanswers/chemicals/ld50.html>>. Acesso em: 17 fev.2020.
- CANO-CHAUCA, M.; STRINGHETA, P. C.; RAMOS, A. M.; CAL-VIDAL, J. Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and its functional characterization. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 6, n. 4, p. 420–428, 2005.
- CANSIAN, R. L.; ASTOLFI, V.; CARDOSO, R. I.; PAROUL, N.; ROMAN, S. S.; MIELNICZKI-PEREIRA, A. A; PAULETTI, G. F., MOSSI, A. J. Insecticidal and repellent activity of the essential oil of *Cinnamomum camphora* var. *linaloolifera* Y. Fujita (Ho-Sho) and *Cinnamomum camphora* (L.) J Presl. var. *hosyo* (Hon-Sho) on *Sitophilus zeamais* Mots. (Coleoptera, Curculionidae). **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais, Campinas**, v. 17, n. 4, p. 769-773, 2015.
- CANSIAN, R. L.; VANIN, A. B.; ORLANDO, T.; PIAZZA, S. P.; PUTON, B. M. S.; CARDOSO, R. I.; GONÇALVES, I. L.; HONAISSER, T. C.; PAROUL, N.; OLIVEIRA, D. Toxicity of clove essential oil and its ester eugenyl acetate against *Artemia salina*. **Brazilian Journal of Biology**, v. 77, n. 1, p. 155–161, 2017.
- CARUNCHOS? COMO ACABAR COM OS CARUNCHOS (BICHO DA FARINHA E DOS GRÃOS). Disponível em: <<https://www.ddrubeira.com.br/carunchos-como-acabar-com-os-carunchos-bicho-da-farinha-e-dos-graos/>>. Acesso em: 17 fev. 2020.
- CASIDA, J. E.; DURKIN, K. A. Anticholinesterase insecticide retrospective. **Chemico-Biological Interactions**, v. 203, n. 1, p. 221–225, 2013.
- CHEW, S.-C.; TAN, C.-P.; TAN, C.-H.; NYAM, K.-L. **In-vitro bioaccessibility of spray dried refined kenaf (*Hibiscus cannabinus*) seed oil applied in coffee drink**. *Journal of Food Science and Technology*, v. 57, n. 7, p. 2507–2515, 2020.
- CHIOZZA, L. **Sur la production artificielle de l'essence de cannelle"**[on the artificial production of cinnamon oil]. *omptes rendus [in French]*, n. 42, p. 222–227, 1856.
- CHU, S. S., DU, S. S., LIU, Z. L. Fumigant compounds from the essential oil of Chinese *Blumea balsamifera* leaves against the maize weevils (*Sitophilus zeamais*). **Journal of Chemistry**, 289874, 2013.
- CÍSAROVÁ, M.; HLEBA, L.; MEDO, J.; TANČINOVÁ, D.; MAŠKOVÁ, Z.; ČUBOŇ, J.; KOVÁČIK, A.; FOLTINOVÁ, D.; BOŽIK, M.; KLOUČEK, P. The in vitro and in situ effect of selected essential oils in vapour phase against bread spoilage toxicogenic aspergilli. **Food control**, v. 110, n. 1, p. 107007, 2020.
- CONAB. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola - LSPA**. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9201-levantamento-sistematico-da-producao-agricola.html?=&t=resultados>>. Acesso em: 01 jul. 2021.
- CONSTANT, P. B. L.; STRINGHETA, P. C. Microencapsulação de ingredientes alimentícios. **Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 36, n. 1, p. 12–18, 2002.
- CORRÊA, J. C. R.; SALGADO, H. R. N. Atividade inseticida das plantas e aplicações: revisão. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v. 13, n. 4, p. 500–506, 2011.

- COSIMI, S.; ROSSI, E.; CIONI, P. L.; CANALE, A. Bioactivity and qualitative analysis of some essential oils from Mediterranean plants against stored-product pests: Evaluation of repellency against *Sitophilus zeamais* Motschulsky, *Cryptolestes ferrugineus* (Stephens) and *Tenebrio molitor* (L.). **Journal of Stored Products Research**, v. 45, n. 2, p. 125–132, 2009.
- COSTA, A.F. **Farmacognosia**. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian. 6ed. v.3, p. 1-37, 2002.
- COSTA, J. M. G.; BORGES, S. V.; HIJO, A. A. C. T.; SILVA, E. K.; MARQUES, G. R.; CIRILLO, M. Â.; AZEVEDO, V. M. DE. Matrix structure selection in the microparticles of essential oil oregano produced by spray dryer. **Journal of Microencapsulation**, v. 30, n. 8, p. 717–727, 2013.
- COSTA, M. L. N.; GONÇALVES, D. DA S. F.; MACHADO, J. DA C. Controle de *Fusarium verticillioides* em sementes de milho com o óleo essencial de gengibre. **Summa Phytopathologica**, v. 46, n. 3, p. 250–254, 2020.
- DARADKA, H. M.; SALEEM, A.; OBAID, W. A. Antifungal Effect of Different Plant Extracts against Phytopathogenic Fungi *Alternaria alternata* and *Fusarium oxysporum* Isolated from Tomato Plant. **Journal of Pharmaceutical Research International**, v. 33, n. 31a, p. 188-197, 2021.
- DESAI, K. G. H.; PARK, H. J. Encapsulation of vitamin C in tripolyphosphate cross-linked chitosan microspheres by spray drying. **Journal of Microencapsulation**, v. 22, n. 2, p. 179–192, 2005.
- DEVI, N.; SARMAH, M.; KHATUN, B.; MAJI, T. K. Encapsulation of active ingredients in polysaccharide–protein complex coacervates. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 239, p. 136–145, 2017.
- DOEBLEY, J. Molecular evidence for gene flow among *Zea* species. **BioScience**, v. 40, n. 6, p. 443–448, 1990.
- DRUSCH, S.; MANNINO, S. Patent-based review on industrial approaches for the microencapsulation of oils rich in polyunsaturated fatty acids. **Trends in Food Science & Technology**, v. 20, n. 6–7, p. 237–244, 2009.
- DUARTE, J. O.; MATTOSO, M. J.; GARCIA, J. C. **Economia da produção**. 2010.
Disponível em:
https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/milho/arvore/CONTAG01_8_168200511157.html. Acesso em: 01/03/ 2020.
- DUARTE, P. F. **Encapsulamento do óleo essencial de citronela (*Cymbopogon winterianus*) por spray drynig utilizando materiais de parede**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, 2019.
- DUGUTA, M. T.; CHERYAN, D. B. *An Introduction and Various Phytochemical Studies of Cinnamomum malabattrum*: A Brief Review. **Pharmacognosy Journal**, v. 13, n. 3, p. 792-797, 2021.
- DUMAS, J.; PELIGOT, H. **Sur l’Huile de Cannelle, l’Acide Hippurique, e l’Acide Sébacique**. Annales de chimie et de physique, v. 57, p. 305–334, 1834.

- DUSSAULT, D.; VU, K. D.; LACROIX, M. In vitro evaluation of antimicrobial activities of various commercial essential oils, oleoresin and pure compounds against food pathogens and application in ham. **Meat Science**, v. 96, n. 1, p. 514–520, 2014.
- ELBADAWI, A. A.; ALSABAH, Y. A.; ABUELHASSAN, H. H. Physical and Electrical Properties of Gum Arabic. **Gum Arabic**, p. 75–91, 2018.
- EMBLETON, J. K.; TIGHE, B. J. Polymers for biodegradable medical devices XI. Microencapsulation studies: characterization of hydrocortisone-loaded poly-hydroxybutyrate-hydroxyvalerate microspheres. **Journal of Microencapsulation**, v. 19, n. 6, p. 737–752, 2002.
- FALCÃO, L. **Atividade larvicida do óleo essencial de cymbopogon winterianus jowitt e seu éster contra aedes aegypti (linnaeus,1762) e toxicidade em diferentes modelos experimentais**. 2018. p.57. Dissertação (Mestrado em Ecologia) - Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, 2018
- FANCELLI, A. L. Manejo baseado na fenologia aumenta a eficiência de insumos e produtividade. Cadeia produtiva do milho. **Revista Visão Agrícola**. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Ano 9, n. 13, p. 25, 2015.
- FÁVARO-TRINDADE, C. S.; PINHO, S. C.; ROCHA, G. A. Revisão: microencapsulação de ingredientes alimentícios (2008). **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 11, n. 2, p. 103–112, 2008.
- FELIX, P. H. C. **Microencapsulação de óleo essencial de canela por atomização com emprego de diferentes materiais de parede**. UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, 2014.
- FASSIO, D. M. R.; SOUZA, A. B. M.; MEDEIROS, S. T.; THOMÉ, R. P. Otimização da infraestrutura logística na mitigação de perdas na pós-colheita de grãos. In: **Perdas e desperdício de alimentos: estratégias para redução**. Brasília, DF: Câmara dos Deputados, v.1, p. 115-131, 2018.
- FERNANDES, R. V. DE B.; BORGES, S. V.; BOTREL, D. A. Gum arabic/starch/maltodextrin/inulin as wall materials on the microencapsulation of rosemary essential oil. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, p. 524–532, jan. 2014.
- FERNANDES, R. V. DE B.; BORGES, S. V.; SILVA, E. K.; SILVA, Y. F.; SOUZA, H. J. B.; CARMO, E. L.; BOTREL, D. A. Study of ultrasound-assisted emulsions on microencapsulation of ginger essential oil by spray drying. **Industrial Crops and Products**, v. 94, p. 413–423, 2016.
- FERNANDES, R.; CARMO, E.; BORGES, S.; BOTREL, D.; SILVA, Y.; SOUZA, H. Comportamento de óleo essencial de alecrim microencapsulado por spray drying em diferentes umidades relativas. **Revista Ciência Agrícola**, v. 14, n. 1, p. 73, 7 2017.
- FARONI, LÊDA R.A.; HELENO, F.F.; ÁVILA, M.B.R. Resíduos de Pesticidas em Grãos no Brasil In: **Pós-Colheita de Grãos: Logística e Segurança Alimentar do Produtor ao Consumidor**.1 ed. Londrina: ABRAPÓS, v.6, p. 44-52, 2014.
- FREIBERG, S.; ZHU, X. X. Polymer microspheres for controlled drug release. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 282, n. 1-2, p. 1–18, 2004.

- FRIEDMAN, M.; KOZUKE, N.; HARDEN, L. A. Cinnamaldehyde content in foods determined by gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, n. 11, p. 5702–5709, 2000.
- GALLO, D.; NAKANO, O.; SILVEIRA NETO, S.; CARVALHO, R. P. L.; BATISTA, G. C.; BERTI FILHO, E.; PARRA, J. R. P.; ZUCCHI, R. A.; ALVES, S. B.; VENDRAMIN, J. D.; MARCHINI, L. C.; LOPES, J. R. S.; OMOTO, C. **Entomologia agrícola**. Piracicaba: FEALQ, p. 920, 2002.
- GARCIA, L.C. **Microencapsulação por *spray-drying* de óleo essencial de manjeriço**. 2013. 179f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.
- GHABRAIE, M.; VU, K. D.; HUQ, T.; KHAN, A.; LACROIX, M. Antilisterial effects of antibacterial formulations containing essential oils, nisin, nitrite and organic acid salts in a sausage model. **Journal of Food Science and Technology**, v. 53, n. 6, p. 2625–2633, 2016.
- GILL, A. O.; HOLLEY, R. A. Mechanisms of Bactericidal Action of Cinnamaldehyde against *Listeria monocytogenes* and of Eugenol against *L. monocytogenes* and *Lactobacillus sakei*. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 70, n. 10, p. 5750–5755, 2004.
- GONELI, A. L. D. Novas tecnologias aplicadas à pós-colheita para mitigação de perdas qualitativas e quantitativas. In: **Perdas em transporte e armazenagem de grãos: panorama atual e perspectivas**. Brasília, DF: Conab, p. 75-86, 2021.
- GONÇALVES, V. D. M.; HUERTA, M.; FREITAG, R. A. Potencial de plantas acaricidas no controle de carrapatos *Rhipicephalus (Boophilus) microplus*. **Revista de Ciência Veterinária e Saúde Pública**, v. 3, n. 1, p. 14, 2016.
- GONG, C.; LEE, M. C.; GODEC, M.; ZHANG, Z.; ABBASPOURRAD, A. Ultrasonic encapsulation of cinnamon flavor to impart heat stability for baking applications. **Food Hydrocolloids**, v. 29, p. 105316, 2020.
- GOTTARDO, F. M. **Microencapsulação de óleos essenciais de orégano e canela combinados com ação sobre *Listeria monocytogenes* em produto cárneo**. 2021. p. 31-43. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, 2021.
- GOUDOUM, A.; TINKEU, L. S. N.; NGASSOUM, M. B.; MBOFUNG, C. M. Persistence of active compounds of essential oils of *Clausena anisata* (rutaceae) and *Plectranthus glandulosus* (labiateae) used as insecticides on maize grains and flour. **African Journal of Food, Agriculture, Nutrition and Development**, v. 13, n. 1, p. 7325-7338, 2013.
- HADACECK, F.; GREGER, H. Testing of antifungal natural products: methodologies, comparability of results and assay choice. **Phytochemistry Anal**, v. 11, n. 3, p. 137-147, 2000.
- HERNANDEZ NOPSA, J. F.; DAGLISH, G. J.; HAGSTRUM, D. W.; LESLIE, J. F.; PHILLIPS, T. W.; SCOGGIO, C.; THOMAS-SHARMA, S.; WALTER, G. H.; GARRETT, K. A. Ecological Networks in Stored Grain: Key Postharvest Nodes for Emerging Pests, Pathogens, and Mycotoxins. **BioScience**, v. 65, n. 10, p. 985–1002, 2015.
- HU, Q.; LI, X.; CHEN, F.; WAN, R.; YU, C.; LI, J.; DENG, Z. Microencapsulation of an

- Essential Oil (Cinnamon Oil) by Spray Drying: Effects of Wall Materials and Storage Conditions on Microcapsule Properties. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 44, n. 11, p. 14805-14816, 2020.
- 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, n. 4, p. 289–298, 1997.
- HUERTAS, R. A. P. Revisión: Microencapsulación de Alimentos. **Revista Facultad Nacional de Agronomía Medellín**, v. 63, n. 2, p. 5669–5684, 2010.
- IAL (Instituto Adolfo Lutz). **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. Coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea. 4. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, p. 1020, 2008.
- ISMAN, M. B. Plant essential oils for pest and disease management. **Crop Protection**, v. 19, n. 8–10, p. 603-608, 2000.
- ISMAN, M. B. Botanical insecticides, deterrents, and repellents in modern agriculture and an increasingly regulated world. **Annual Review of Entomology**, v. 51, n. 1, 45–66, 2006.
- ISMAN, M. B.; GRIENEISEN, M. L. Botanical insecticide research: many publications, limited useful data. **Trends in Plant Science**, v. 19, n. 3, p. 140–145, 2014.
- IZADI, M.; JORF, A. S. M.; NIKKHAH, M.; MORADI, S. Antifungal activity of hydrocolloid nano encapsulated *Carum copticum* essential oil and *Peganum harmala* extract on the pathogenic fungi *Alternaria alternata*. **Physiological and Molecular Plant Pathology**, v. 116, p. 101714, 2021.
- JACKSON, L. S.; LEE, K. Microencapsulation and food industry. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v.24, n.4, p. 289-297, 1991.
- JAFARI, S. M.; ASSADPOOR, E.; HE, Y.; BHANDARI, B. Encapsulation Efficiency of Food Flavours and Oils during Spray Drying. **Drying Technology**, v. 26, n. 7, p. 816-835, 2008.
- JANKOWSKA, M.; LAPIED, B.; JANKOWSKI, W.; STANKIEWICZ, M. The unusual action of essential oil component, menthol, in potentiating the effect of the carbamate insecticide, bendiocarb. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 158, p. 101–111, 2019.
- JANKOWSKA, M.; ROGALSKA, J.; WYSZKOWSKA, J.; STANKIEWICZ, M. Molecular Targets for Components of Essential Oils in the Insect Nervous System—A Review. **Molecules**, v. 23, n. 1, p. 34, 2017.
- JARDIM, I. C. S. F.; ANDRADE, J. DE A.; QUEIROZ, S. C. DO N. DE. Resíduos de agrotóxicos em alimentos: uma preocupação ambiental global - Um enfoque às maçãs. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 996–1012, 2009.
- JESSICA ELIZABETH, D. L. T.; GASSARA, F.; KOUASSI, A. P.; BRAR, S. K.; BELKACEMI, K. Spice use in food: Properties and benefits. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 57, n. 6, p. 1078–1088, 2015.
- JUÁREZ, Z. N.; BACH, H.; BÁRCENAS-POZOS, M. E.; HERNÁNDEZ, L. R. Impact of

- the Persistence of Three Essential Oils with Antifungal Activities on Stored Wheat Grains, Flour, and Baked Products. **Foods**, v. 10, n. 2, p. 213-222, 2021.
- KAČÁNIOVÁ, M.; GALOVIČOVÁ, L.; VALKOVÁ, V.; TVRDÁ, E.; TERENTJEVA, M.; ŽIAROVSKÁ, J.; KUNOVÁ, S.; SAVITSKAYA, T.; GRINSHPAN, D.; ŠTEFÁNIKOVÁ, J.; FELSÖCIOVÁ, S.; VUKOVIC, N.; KOWALCZEWSKI, P. Ł. Antimicrobial and antioxidant activities of *Cinnamomum cassia* essential oil and its application in food preservation. **Open Chemistry**, v. 19, n. 1, p. 214–227, 2021.
- KARIM, F. T.; SARKER, Z. MD.; GHAFOOR, K.; AL-JUHAIMI, F. Y.; JALIL, R.; AWANG, M. B.; AMID, M.; HOSSAIN, MD. S.; KHALIL, H. P. S. A. Microencapsulation of fish oil using Hydroxypropyl Methylcellulose as a carrier material by spray drying. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 40, p. 140-153, 2016.
- KIM, S.-I.; ROH, J.-Y.; KIM, D.-H.; LEE, H.-S.; AHN, Y.-J. Insecticidal activities of aromatic plant extracts and essential oils against *Sitophilus oryzae* and *Callosobruchus chinensis*. **Journal of Stored Products Research**, v. 39, n. 3, p. 293–303, 2003.
- KNAAK, N; FIUZA, L. M. Potencial dos óleos essenciais de plantas no controle de insetos e microorganismos. **Neotropical Biology & Conservation**, v. 5, n. 2, p. 120-132, 2010.
- KOUL, O.; WALIA, S.; DHALIWAL, G. S. Essential Oils as Green Pesticides: Potential and Constraints. **Biopesticides International**, v. 4, n. 1, p. 63–84, 2008.
- KULKARNI, A. A.; SELLAMUTHU, P. S.; ANITHA, A. P. M.; MADHAVAN, T. In vitro and in silico evaluation of antifungal activity of cassia (*Cinnamomum cassia*) and holy basil (*Ocimum tenuiflorum*) essential oils for the control of anthracnose and crown-rot postharvest diseases of banana fruits. **Chemical papers**, v. 75, p. 2043-2057, 2021.
- LAUXEN, F.R. **Estudo do efeito repelente, inseticida e antifúngico do óleo essencial de *Baccharis trimera* (Less.) DC e *Baccharis articulata* (Lam.) Pers. no controle de insetos e fungos em grãos armazenados.** 2012. p.64. Dissertação (Mestrado em Ecologia) - Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, 2012.
- LEE, E.-J.; KIM, J.-R.; CHOI, D.-R.; AHN, Y.-J. Toxicity of Cassia and Cinnamon Oil Compounds and Cinnamaldehyde-Related Compounds to *Sitophilus oryzae* (Coleoptera: Curculionidae). **Journal of Economic Entomology**, v. 101, n. 6, p. 1960–1966, 2008.
- LEE, J-E.; SEO, S-M.; HUH, M-J.; LEE, S-C.; PARK, I-K. Reactive oxygen species mediated-antifungal activity of cinnamon bark (*Cinnamomum verum*) and lemongrass (*Cymbopogon citratus*) essential oils and their constituents against two phytopathogenic fungi. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 168, p. 104644, 2020.
- LEE, R.; BALICK, M. J. Sweet wood—cinnamon and its importance as a spice and medicine. **EXPLORE**, v. 1, n. 1, p. 61–64, 2005.
- LEMOS, Y. P. **Microencapsulação de óleo de buriti por coacervação complexa em matrizes de gelatina/alginato.** 2017. p. 54. Dissertação (Mestrado em Engenharia de alimentos) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto, 2017.
- LIMA, I. DE O.; OLIVEIRA, R. DE A. G.; LIMA, E. DE O.; FARIAS, N. M. P.; SOUZA, E. L. DE. Atividade antifúngica de óleos essenciais sobre espécies de *Candida*. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 16, n. 2, p. 197–201, 2006.

- LIMA, M. P.; ZOGHBI, M. G. B.; ANDRADE, E. H. A.; SILVA, T. M. D.; FERNANDES, C. S. Constituintes voláteis das folhas e dos galhos de *Cinnamomum zeylanicum* Blume (Lauraceae). **Acta Amazonica**, v. 35, n. 3, p. 363-366, 2005.
- LING, L.; FENG, S.; TU, Y.; YANG, C.; JIANG, K.; MA, W.; CHEN, X. Preservation activity of Artemisia essential oils and a monomer in treating pepper bacterium and fungus diseases. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 45, n. 6, 2021.
- LÓPEZ, A.; CASTRO, S.; ANDINA, M. J.; URES, X.; MUNGUÍA, B.; LLABOT, J. M.; ELDER, H.; DELLACASSA, E.; PALMA, S.; DOMÍNGUEZ, L. Insecticidal activity of microencapsulated *Schinus molle* essential oil. **Industrial Crops and Products**, v. 53, p. 209–216, 2014.
- LÓPEZ-MATA, M. A.; RUIZ-CRUZ, S.; DE JESÚS ORNELAS-PAZ, J.; DEL TORO-SÁNCHEZ, C. L.; MÁRQUEZ-RÍOS, E.; SILVA-BELTRÁN, N. P.; CIRA-CHÁVEZ, L. A.; BURRUEL-IBARRA, S. E. Mechanical, Barrier and Antioxidant Properties of Chitosan Films Incorporating Cinnamaldehyde. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 2, p. 452–461, 2018.
- LORINI, I.; KRZYZANOWSKI, F. C.; FRANÇA-NETO, J. DE B.; HENNING, A. A.; HENNING, F. A. **Manejo Integrado de Pragas de Grãos e Sementes Armazenadas**. Embrapa Soja, 2015.
- LUONG-VAN, E. K.; MADANAGOPAL, T. T.; ROSA, V. **Mechanisms of graphene influence on cell differentiation**. *Materials Today Chemistry*, v. 16, p. 100250, 2020.
- MACIEL, L.M.; TUNES, L.V.M. A importância no controle de qualidade nas sementes de milho. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 5, p. 49934, 2021.
- MADENE, A.; JACQUOT, M.; SCHER, J.; DESOBRY, S. Flavour encapsulation and controlled release - a review. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 41, n. 1, p. 1–21, 2006.
- MAIA, M. F.; MOORE, S. J. Plant-based insect repellents: a review of their efficacy, development and testing. **Malaria Journal**, v. 10, n. S1, p. S11, 2011.
- MAKIMORI, R. Y.; ENDO, E. H.; MAKIMORI, J. W.; ZANQUETA, E. B.; UEDA-NAKAMURA, T.; LEIMANN, F. V.; GONÇALVES, O. H.; DIAS FILHO, B. P. Preparation, characterization and antidermatophytic activity of free- and microencapsulated cinnamon essential oil. **Journal de Mycologie Médicale**, v. 30, n. 2, p. 100933, 2020.
- MALTODEXTRIN. Disponível em: <<https://www.chemblink.com/products/9050-36-6.htm>>. Acesso em: 17 out. 2021.
- MANNAA, M.; KIM, K. D. Influence of temperature and water activity on deleterious fungi and mycotoxin production during grain storage. **Mycobiology**, v. 45, p. 240–254, 2017.
- MAPA-MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **AGROFIT – Sistema de agrotóxicos fitossanitários**. Disponível em: <http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit_cons/!ap_praga_detalhe_cons?p_id_cultura_praga=3233>. Acesso em: 17 fev. 2020.
- MARKELLOU, E.; KALAMARAKIS, A. E.; KASSELAKI, A. M.; DAFERMOS, N.;

- TOUFEXI, E.; LEIFERT, C.; KARMAOUNA, F.; KONSTANTINIDOU-DOLTSINIS, S. **Potential use of botanical fungicides against grey mould and powdery mildew in greenhouse grown vegetables** Proceedings of the IOBC/WPRS Working Group “Integrated Control in Protected Crops”. **Anais...Dijon: International Organization for Biological and Integrated Control of Noxious Animals and Plants (OIBC/OILB), West Palaearctic Regional Section (WPRS/SROP), 2009.**
- MATHEW, S.; ABRAHAM, T. E. In vitro antioxidant activity and scavenging effects of *Cinnamomum verum* leaf extract assayed by different methodologies. **Food and Chemical Toxicology**, v. 44, n. 2, p. 198–206, 2006.
- MCCLEMENTS, D. J. Critical review of techniques and methodologies for characterization of emulsion stability. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 47, n. 7, p. 611–649, 27 set. 2007.
- MELO, A. M. DE; TUROLA BARBI, R. C.; SOUZA, W. F. C. DE; LUNA, L. C.; SOUZA, H. J. B.; LUCENA, G. L.; QUIRINO, M. R.; SOUSA, S. Microencapsulated lemongrass (*Cymbopogon flexuosus*) essential oil: A new source of natural additive applied to Coalho cheese. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 44, n. 10, 2020.
- MENDES, L. S. DOS S. **Estudo químico e atividade larvicida frente ao aedes aegypti do óleo essencial das folhas de *Cinnamomum Zeylanicum Breyn* (canela)**. Maranhão: Universidade Federal do Maranhão, 2012.
- MENDES, J. U. L.; SILVEIRA, F. F.; CAVALCANTI, S. L. L.; OLIVEIRA, L. K. R.; RIBEIRO, F. A.; SOUSA, R. F. Determinação da difusividade térmica de um compósito natural visando classifica-lo como isolante térmico. In: **20° CBECIMAT – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos materiais**, Joinville, 2012. Disponível em: <http://www.metallum.com.br/20cbecimat/trabalhos-completos-cbecimat.php>, Acesso em 20 de novembro de 2020.
- MESTERHÁZY, A.; OLÁH, J.; POPP, J. Losses in the Grain Supply Chain: Causes and Solutions. **Sustainability**, v. 12, n. 6, p. 2342, 2020.
- MEYER, B.; FERRIGNI, N.; PUTNAM, J.; JACOBSEN, L.; NICHOLS, D.; MCLAUGHLIN, J. Brine shrimp: a convenient general bioassay for active plant constituents. **Journal of Medicinal Plant Research**, v. 45, n. 5, p. 31-34, 1982.
- MISHRA, P.; MISHRA, S.; MAHANTA, C. L. Effect of maltodextrin concentration and inlet temperature during spray drying on physicochemical and antioxidant properties of amla (*Embllica officinalis*) juice powder. **Food and Bioproducts Processing**, v. 92, n. 3, p. 252–258, 2014.
- MITHÖFER, A.; BOLAND, W. Plant Defense Against Herbivores: Chemical Aspects. **Annual Review of Plant Biology**, v. 63, n. 1, p. 431–450, 2012.
- MOSSI, A. J.; ZANELLA, C. A.; KUBIAK, G.; LERIN, L. A.; CANSIAN, R. L.; FRANDALOSO, F. S.; TREICHEL, H. Essential oil of *Ocotea odorifera*: An alternative against *Sitophilus zeamais*. **Renewable Agriculture and Food Systems**, v. 29, n. 02, p. 161–166, 2013.
- NAQQASH, M. N.; GÖKÇE, A.; BAKHSH, A.; SALIM, M. Insecticide resistance and its molecular basis in urban insect pests. **Parasitology Research**, v. 115, n. 4, p. 1363–1373,

2016.

National Center for Biotechnology Information. "PubChem Compound Summary for CID 6850781, Cassia oil". **PubChem**, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Cassia-oil>. Accessed 27 março 2021.

NENAAH, G. E.; IBRAHIM, S. I. A.; AL-ASSIUTY, B. A. Chemical composition, insecticidal activity and persistence of three Asteraceae essential oils and their nanoemulsions against *Callosobruchus maculatus* (F.). **Journal of Stored Products Research**, v. 61, p. 9–16, 2015.

NERIO, L. S.; OLIVERO-VERBEL, J.; STASHENKO, E. E. Repellent activity of essential oils from seven aromatic plants grown in Colombia against *Sitophilus zeamais* Motschulsky (Coleoptera). **Journal of Stored Products Research**, v. 45, n. 3, p. 212–214, 2009.

NIJDAM, J. J.; LANGRISH, T. A. G. The effect of surface composition on the functional properties of milk powders. **Journal of Food Engineering**, v. 77, n. 4, p. 919–925, 2006.

NOGHABI, M. S.; MOLAVEISI, M. Microencapsulation optimization of cinnamon essential oil in the matrices of gum Arabic, maltodextrin, and inulin by spray-drying using mixture design. **Journal of food process engineering**, v. 43, n. 2, e13341, 2019.

NOGHABI, M. S.; MOLAVEISI, M. The effect of wall formulation on storage stability and physicochemical properties of cinnamon essential oil microencapsulated by spray drying. **Chemical Papers**, v. 74, n. 10, p. 3455–3465, 2020.

NWANADE, C. F.; WANG, M.; WANG, T.; ZHANG, X.; ZHAI, Y.; ZHANG, S. The acaricidal activity of cinnamon essential oil: current knowledge and future perspectives. **International Journal of Acarology**, v. 47, n. 5, p. 446-450, 2021.

OJEDA-SANA, A. M.; VAN BAREN, C. M.; ELECHOSA, M. A.; JUÁREZ, M. A.; MORENO, S. New insights into antibacterial and antioxidant activities of rosemary essential oils and their main components. **Food Control**, v. 31, n. 1, p. 189–195, 2013.

OSORIO-TOBÓN, J. F.; SILVA, E. K.; MEIRELES, M. A. A. **Nanoencapsulation of flavors and aromas by emerging technologies**. In: Encapsulations. Elsevier, p. 89–126, 2016.

PAPACHRISTOS, D. P.; STAMOPOULOS, D. C. Repellent, toxic and reproduction inhibitory effects of essential oil vapours on *Acanthoscelides obtectus* (Say) (Coleoptera: Bruchidae). **Journal of Stored Products Research**, v. 38, n. 2, p. 117–128, 2002.

PARK, J.-H., & LEE, H.-S. Toxicities of Eucalyptus dives Oil, 3-Carvomenthenone, and Its Analogues against Stored-Product Insects. **Journal of Food Protection**, v. 8. n 4, 653–658, 2018.

PARRA, A.L., Comparative study of the assay of *Artemia salina* and the estimate of the medium lethal dose (LD50) in mice, to determine oral acute toxicity of plant extracts. **Phytomedicine**, v.8., p.395-400, 2001.

PASCUAL-VILLALOBOS, M.J. Evaluation of insecticidal activity of *Chrysanthemum coronarium* L., plant extracts. **Boletín de Sanidad**, v. 22, p. 411–420, 1996.

- PATEL, R. P.; PATEL, M. P.; SUTHAR, A. M. Spray drying technology: an overview. **Indian Journal of Science and Technology**, v. 2, n. 10, p. 44–47, 2009.
- PATRIARCA, A.; PINTO, V.F. Prevalence of mycotoxins in foods and decontamination. **Current Opinion in Food Science**, v. 14, p. 50-60, 2017.
- PAVELA, R.; BENELLI, G. Essential Oils as Ecofriendly Biopesticides? Challenges and Constraints. **Trends in Plant Science**, v. 21, n. 12, p. 1000–1007, 2016.
- PAVELA, R. History, presence and perspective of using plant extracts as commercial botanical insecticides and farm products for protection against insects – a review. **Plant Protection Science**, v. 52, n. No. 4, p. 229–241, 2016b.
- PEREIRA, C. A. M.; MAIA, J. F. Estudo da atividade antioxidante do extrato e do óleo essencial obtidos das folhas de alfavaca (*Ocimum gratissimum* L.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 3, p. 624–632, 2007.
- PIERATTINI, E. C.; BEDINI, S.; VENTURI, F.; ASCRIZZI, R.; FLAMINI, G.; BOCCHINO, R.; GIRARDI, J.; GIANNOTTI, P.; FERRONI, G.; CONTI, B. Sensory Quality of Essential Oils and Their Synergistic Effect with Diatomaceous Earth, for the Control of Stored Grain Insects. **Insects**, v. 10, n. 4, p. 114, 2019.
- PLAZA, P.; TORRES, R.; USALL, J.; LAMARCA, N.; VIÑAS, I. Evaluation of the potential of commercial post-harvest application of essential oils to control citrus decay. **The Journal of Horticultural Science and Biotechnology**, v. 79, n. 6, p. 935–940, 2004.
- POTHAKAMURY, U. R.; BARBOSA-CÁNOVA, G. V. Fundamental aspects of controlled release in foods. **Trends in Food Science & Technology**, v. 6, n. 12, p. 397-406, 1995.
- PRATES, H. T.; SANTOS, J. P. Óleos essenciais no controle de pragas de grãos armazenados. In: **Armazenagem de grãos**. Campinas: IBG, p. 443–461. 2002.
- PRESTES, I.; ROCHA, L.; NUÑEZ, K.; SILVA, N. Fungi and mycotoxins in corn grains and their consequences. **Scientia Agropecuaria**, v. 10, n. 4, p. 559–570, 2019.
- PROCÓPIO, S. O. DE; VENDRAMIN, J. D.; RIBEIRO, J. I. J. R.; SANTOS, J. B. DOS. Bioatividade de diversos pós de origem vegetal em relação *Sitophilus zeamais* MOST. (CLEOPTERA: Curculionidae). **Ciência e Agrotecnologia**, v. 27, n. 6, p. 1231-1236, 2003.
- RAMLAL, S.; KHAN, A.; RAMSEWAK, R.; MOHAMMED, F. Bioactivity of essential oils from five spices against *Sitophilus zeamais* Motschulsky (Coleoptera: Curculionidae). **Tropical Agriculture**, v. 97, n. 1, p. 67-81, 2020.
- RATTAN, R. S. Mechanism of action of insecticidal secondary metabolites of plant origin. **Crop Protection**, v. 29, n. 9, p. 913–920, 2010.
- RAVEAU, R.; FONTAINE, J.; LOUNÈS-HADJ, S. Essential oils as potential alternative biocontrol products against plant pathogens and weeds: A review. **Foods**, v.9, n.3, p.365, 2020.
- REGNAULT-ROGER, C.; VINCENT, C.; ARNASON, J. T. Essential Oils in Insect Control: Low-Risk Products in a High-Stakes World. **Annual Review of Entomology**, v. 57, n. 1, p. 405–424, 2012.

- REINECCIUS, G. A. The Spray Drying of Food Flavors. **Drying Technology: An International Journal**, v. 22, n. 6, p. 1289-1324, 2004.
- REIS, J. B. **Analytical study, evaluation of toxicity and activity molluscidal of the essential oil *Cinnamomum zeylanicum blume* (Shin) front the snail *Biomphalaria glabrata* (SAY, 1818)**. 2012. 86 f. Dissertação (Mestrado em QUIMICA) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2012.
- REIS, K. L.; BARBOSA-TESSMANN, I. P. Genetic variability of *Aspergillus flavus* isolated from commercial peanut and bulgur wheat in Southern Brazil and antifungal activity of essential oils against some of the isolates. **Genetics and Molecular Research**, v. 20, n. 2, p. 18787- 18804, 2021.
- RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de Alimentos**. São Paulo: Edgard Blücher: Instituto Mauá de Tecnologia, p. 182. 2004.
- RIBEIRO, I. A. T. DE A.; DA SILVA, R.; DA SILVA, A. G.; MILET-PINHEIRO, P.; PAIVA, P. M. G.; NAVARRO, D. M. DO A. F.; DA SILVA, M. V.; NAPOLEÃO, T. H.; CORREIA, M. T. DOS S. Chemical characterization and insecticidal effect against *Sitophilus zeamais* (maize weevil) of essential oil from *Croton rudolphianus* leaves. **Crop Protection**, v. 129, p. 105043, 2020.
- RIBEIRO-SANTOS, R.; ANDRADE, M.; DE MELO, N. R.; DOS SANTOS, F. R.; NEVES, I. DE A.; DE CARVALHO, M. G.; SANCHES-SILVA, A. Biological activities and major components determination in essential oils intended for a biodegradable food packaging. **Industrial Crops and Products**, v. 97, p. 201–210, 2017.
- RIBEIRO-SANTOS, R.; ANDRADE, M.; MADELLA, D.; MARTINAZZO, A. P.; DE AQUINO GARCIA MOURA, L.; DE MELO, N. R.; SANCHES-SILVA, A. Revisiting an ancient spice with medicinal purposes: Cinnamon. **Trends in Food Science & Technology**, v. 62, p. 154–169, 2017b.
- ROCHA, M. P.; TAVEIRA, J. H. DA S.; PRADO, S. M. A.; ATAÍDE, M. V. Sistema de armazenamento e incidência dos principais fungos produtores de micotoxinas em grãos. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 7, p. 50176–50193, 2020.
- RODKLONGTAN, A.; CHITPRASERT, P. Combined effects of holy basil essential oil and inlet temperature on lipid peroxidation and survival of *Lactobacillus reuteri* KUB-AC5 during spray drying. **Food Research International**, v. 100, p. 276–283, 2017.
- RODRIGUES, I.; HANDL, J.; BINDER, E. M. Mycotoxin occurrence in commodities, feeds and feed ingredients sourced in the Middle East and Africa. **Food Additives and Contaminants: Part B**, v. 4, n. 3, p. 168–179, 2011.
- RODRÍGUEZ, J.; MARTÍN, M. J.; RUIZ, M. A.; CLARES, B. Current encapsulation strategies for bioactive oils: From alimentary to pharmaceutical perspectives. **Food Research International**, v. 83, p. 41–59, 2016.
- ROEL, A. R. Utilização de plantas com propriedades inseticidas: uma contribuição para o desenvolvimento rural sustentável. **Interações Revista Internacional de Desenvolvimento Local**, v. 1, n. 2, p. 43–50, 2001.
- ROHWER, J. G. Lauraceae. In: KUBITZKI, K.; ROHWER, J. G.; BITTRICH, V. (eds) **The families and genera of vascular plants**. Magnoliid, hamamelid and caryophyllid families.

- Berlin, Springer - Verlag, v. 2, p. 336-391, 1993.
- SAITO, M. L.; POTT, A.; FERRAZ, J. M. G.; NASCIMENTO, R. D. S. Avaliação de plantas com atividade deterrente alimentar em *Spodoptera frugiperda* (J.E. Smith) e *Anticarsia gemmatalis* Hubner. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 14, 2004.
- SANTOS, J. C. DOS; FARONI, L. R. D.; SIMÕES, R. DE O.; PIMENTEL, M. A. G.; SOUSA, A. H. Toxicidade de inseticidas piretróides e organofosforados para populações brasileiras de *Sitophilus zeamais* (Coleoptera: Curculionidae). **Bioscience Journal**, v. 25, n. 6, p. 75–81, 2009.
- SANTOS, J. P. Inovações técnicas para armazenamento de milho na propriedade familiar. In: **XXVI Congresso Nacional de Milho e Sorgo**. EMBRAPA, Milho e Sorgo. Minas Gerais, p. 2, 2006.
- SCHIPER, L.P. **Segredos e virtudes das plantas medicinais**. Rio de Janeiro: Reader's Digest Brasil, 1999.
- SCHMIDT, G. H.; STRELOKE, M. Effect of *Acorus calamus* (L.) (Araceae) oil and its main compound β -asarone on *Prostephanus truncatus* (Horn) (Coleoptera: Bostrichidae). **Journal of Stored Products Research**, v. 30, n. 3, p. 227–235, 1994.
- SHAO, W.; PAN, X.; LIU, S.; TENG, F.; YUAN, S.; Microencapsulation of algal oil using spray drying technology. **Food Technology Biotechnology**, v. 56, n. 1, p. 65-70, 2018.
- SHEN, F.; HUANG, Y.; JIANG, X.; FANG, Y.; LI, P.; LIU, Q.; HU, Q.; LIU, X. On-line prediction of hazardous fungal contamination in stored maize by integrating Vis/NIR spectroscopy and computer vision. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 229, p. 118012, 2020.
- SHISHIR, M. R. I.; XIE, L.; SUN, C.; ZHENG, X.; CHEN, W. Advances in micro and nano-encapsulation of bioactive compounds using biopolymer and lipid-based transporters. **Trends in Food Science & Technology**, v. 78, p. 34–60, 2018.
- SILVA, E. K.; FERNANDES, R. V. DE B.; BORGES, S. V.; BOTREL, D. A.; QUEIROZ, F. Water adsorption in rosemary essential oil microparticles: Kinetics, thermodynamics and storage conditions. **Journal of Food Engineering**, v. 140, p. 39–45, 2014.
- SILVA-SANTOS, A.; ANTUNES, A. M. DE S.; BIZZO, H. R.; D'AVILA, L. A.; SOUZA-SANTOS, L. C.; SOUZA, R. C. Analysis of uses of essential oils and terpenics/terpenoids compounds by pharmaceutical industry through USPTO granted patents. **Revista Brasileira de Plantas Medicinais**, v. 10, n. 1, p. 8–15, 2008.
- SINGH, G.; MAURYA, S.; DELAMPASONA, M. P.; CATALAN, C. A. N. A comparison of chemical, antioxidant and antimicrobial studies of cinnamon leaf and bark volatile oils, oleoresins and their constituents. **Food and Chemical Toxicology**, v. 45, n. 9, p. 1650–1661, 2007.
- SONKER, N.; PANDEY, A. K.; SINGH, P. Efficiency of *Artemisia nilagirica* (Clarke) Pamp. essential oil as a mycotoxicant against postharvest mycobiota of table grapes. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 95, n. 9, p. 1932–1939, 2014.
- SOTELO-BAUTISTA, M.; BELLO-PEREZ, L. A.; GONZALEZ-SOTO, R. A.; YAÑEZ-

- FERNANDEZ, J.; ALVAREZ-RAMIREZ, J. OSA-maltodextrin as wall material for encapsulation of essential avocado oil by spray drying. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 41, n. 2, p. 235–242, 2020.
- SOUZA, V. G. L.; RODRIGUES, C.; FERREIRA, L.; PIRES, J. R. A.; DUARTE, M. P.; COELHO, I.; FERNANDO, A. L. In vitro bioactivity of novel chitosan bionanocomposites incorporated with different essential oils. **Industrial Crops and Products**, v. 140, p. 111563, 2019.
- STEJSKAL, V.; HUBERT, J.; AULICKY, R.; KUCEROVA, Z. Overview of present and past and pest-associated risks in stored food and feed products: European perspective. **Journal of Stored Products Research**, v. 64, p. 122–132, 2015.
- SULEIMAN, R.; WILLIAMS, D.; NISSEN, A.; BERN, C. J.; ROSENTRATER, K. A. Is flint corn naturally resistant to *Sitophilus zeamais* infestation? **Journal of Stored Products Research**, v. 60, p. 19–24, 2015.
- SUN, Q.; SHANG, B.; WANG, L.; LU, Z.; LIU, Y. Cinnamaldehyde inhibits fungal growth and aflatoxin B1 biosynthesis by modulating the oxidative stress response of *Aspergillus flavus*. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 100, n. 3, p. 1355–1364, 2016.
- SUN, X. D.; SU, P.; SHAN, H. Mycotoxin Contamination of Maize in China. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 16, n. 5, p. 835-849, 2017.
- SUTHISUT, D.; FIELDS, P. G.; CHANDRAPATYA, A. Contact Toxicity, Feeding Reduction, and Repellency of Essential Oils from Three Plants from the Ginger Family (Zingiberaceae) and their Major Components Against *Sitophilus zeamais* and *Tribolium castaneum*. **Journal of Economic Entomology**, v. 104, n. 4, p. 1445-1454, 2011.
- TAJKARIMI, M. M.; IBRAHIM, S. A.; CLIVER, D. O. Antimicrobial herb and spice compounds in food. **Food Control**, v. 21, n. 9, p. 1199-1218, 2010.
- TAVARES, M. A. C.; VENDRAMIM, J. D. Bioatividade da Erva-de-Santa-Maria, *Chenopodium ambrosioides* L., sobre *Sitophilus zeamais* Mots. (Coleoptera: Curculionidae). **Neotropical Entomology**. Londrina, v. 34, n. 2, p. 319-323, 2005.
- TI, E. S.; TA, E. D.; AM, A. E. A. Investigation of fungus associated within cooccurrence of aflatoxins and ochratoxin a in cereals from Egypt. **MOJ Toxicology**, v. 5, n. 3, p. 92–99, 2019.
- TORRES, C.; SILVA, G.; TAPIA, M.; RODRÍGUEZ, J. C.; FIGUEROA, I.; LAGUNES, A.; SANTILLÁN, C.; ROBLES, A.; AGUILAR, S.; TUCUCH, I. Insecticidal activity of *Laurelia sempervirens* (Ruiz & Pav.) Tul. Essential oil against *Sitophilus zeamais* Motschulsky. **Chilean journal of agricultural research**, v. 74, n. 4, p. 421–426, 2014.
- TOURNAS, V. H.; NIAZI, N. S. Potentially toxigenic fungi from selected grains and grain products. **Journal of Food Safety**, v. 38, n. 1, 2017.
- TREVIZAN, L. R. P.; BAPTISTA, G. C. DE. Resíduos de deltametrina em grãos de trigo e em seus produtos processados, determinados por cromatografia gasosa. **Scientia Agricola**, v. 57, n. 2, p. 199–203, 2000.
- TRIPATHI, A. K.; UPADHYAY, S.; BHUIYAN, M.; BHATTACHARYA, P. R. A review on prospects of essential oils as biopesticide in insect-pest management. **Journal of**

Pharmacognosy and Phytotherapy, v. 1, n. 5, p. 052–063, 2009.

- UTCHARIYAKIAT, I.; SURASSMO, S.; JATURANPINYO, M.; KHUNTAYAPORN, P.; CHOMNAWANG, M. T. Efficacy of cinnamon bark oil and cinnamaldehyde on anti-multidrug resistant *Pseudomonas aeruginosa* and the synergistic effects in combination with other antimicrobial agents. **BMC Complementary and Alternative Medicine**, v. 16, n. 1, p. 158, 2016.
- VALKOVÁ, V.; ĎÚRANOVÁ, H.; GALOVIČOVÁ, L.; VUKOVIC, N. L.; VUKIC, M.; KAČÁNIOVÁ, M. In Vitro Antimicrobial Activity of Lavender, Mint, and Rosemary Essential Oils and the Effect of Their Vapours on Growth of *Penicillium* spp. in a Bread Model System. **Molecule**, v. 26, n. 13, p. 3859, 2021.
- VEDOVATTO F.; VALÉRIO JÚNIOR, C.; ASTOLFI, V.; MIELNICZKI, P. A. A.; ROMAN, S. S.; PAROUL, N.; CANSIAN, R. L. Essential oil of *Cinnamodendron dinisii* Schwanke for the control of *Sitophilus zeamais* Motschulsky (Coleoptera: Curculionidae). **Revista brasileira de plantas medicinais**, v. 17, n. 4, p.1055-1060, 2015.
- VÉLEZ, M.; BARBOSA, W. F.; QUINTERO, J.; CHEDIAK, M.; GUEDES, R. N. C. Deltamethrin- and spinosad-mediated survival, activity and avoidance of the grain weevils *Sitophilus granarius* and *S. zeamais*. **Journal of Stored Products Research**, v. 74, p. 56–65, 2017.
- VÉLEZ, M.; BERNARDES, R. C.; BARBOSA, W. F.; SANTOS, J. C.; GUEDES, R. N. C. Walking activity and dispersal on deltamethrin- and spinosad-treated grains by the maize weevil *Sitophilus zeamais*. **Crop Protection**, v. 118, p. 50–56, 2019.
- VILLAVERDE, J. J.; SEVILLA-MORÁN, B.; SANDÍN-ESPAÑA, P.; LÓPEZ-GOTI, C.; ALONSO-PRADOS, J. L. Biopesticides in the framework of the European Pesticide Regulation (EC) No. 1107/2009. **Pest Management Science**, v. 70, n. 1, p. 2–5, 2014.
- VOCE SABE DIFERENCIAR CANELA VERDADEIRA DE CASSIA APRENDA AGORA E NÃO ERRE MAIS. Disponível em: <<http://somosverdes.com.br/voce-sabe-diferenciar-canela-verdadeira-de-cassia-aprenda-agora-e-nao-erre-mais/>> Acesso em: 17 fev. 2020.
- VORIS, D. G. R.; AFONSO, C. H. V.; FILHO, C. A. C.; ALMEIDA, F.; CONCEIÇÃO, O. J.; BRITO, D. Q. M.; MORAES, C. S.; LIMA, K. S. C.; LIMA, J. B. P.; MIRAND, M. G.; LIMA, A. L. S.; AVELAR, K. E. S.; FRIEDE, R.; LIMA, A. L. S. Estudos Etnofarmacológicos de óleos essenciais com atividade larvicida contra o Mosquito *Aedes Aegypt*. **SEMIOSES (RIO DE JANEIRO)**, v. 11, p. 86-94, 2017.
- WANDREY, C.; BARTKOWIAK, A.; HARDING, S. E. Materials for Encapsulation. In: **Encapsulation Technologies for Active Food Ingredients and Food Processing**. New York, NY: Springer New York, p. 31–100, 2010.
- WANG, H.; YANG, Z.; YING, G.; YANG, M.; NIAN, Y.; WEI, F.; KONG, W. Antifungal evaluation of plant essential oils and their major components against toxigenic fungi. **Industrial Crops and Products**, v. 120, p. 180–186, set. 2018.
- WANG, Y.; DAI, P.-P.; GUO, S.-S.; CAO, J.-Q.; PANG, X.; GENG, Z.-F.; SANG, Y.-L.; DU, S.-S. Supercritical carbon dioxide extract of *Cinnamomum cassia* bark: toxicity and repellency against two stored-product beetle species. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 22, p. 22236–22243, 2018b.

- WANG, Y.; ZHANG, L.-T.; FENG, Y.-X.; ZHANG, D.; GUO, S.-S.; PANG, X.; GENG, Z.-F.; XI, C.; DU, S.-S. Comparative evaluation of the chemical composition and bioactivities of essential oils from four spice plants (Lauraceae) against stored-product insects. **Industrial Crops and Products**, v. 140, p. 111640, 2019.
- Wu, F. Global impacts of aflatoxin in maize: trade and human health. **World Mycotoxin Journal**, v. 8, n. 2, p. 137–142, 2015.
- XIE, Y.; HUANG, Q.; WANG, Z.; CAO, H.; ZHANG, D. Structure-activity relationships of cinnamaldehyde and eugenol derivatives against plant pathogenic fungi. **Industrial Crops and Products**, v. 97, p. 388–394, 2017.
- YANG, J.; XIAO, J.; DING, L. An investigation into the application of konjac glucomannan as a flavor encapsulant. **European Food Research and Technology**, v. 229, n. 3, p. 467–474, 2009.
- YANG, Y.; ISMAN, M. B.; TAK, J.-H. Insecticidal Activity of 28 Essential Oils and a Commercial Product Containing *Cinnamomum cassia* Bark Essential Oil against *Sitophilus zeamais* Motschulsky. **Insects**, v. 11, n. 8, p. 474, 2020.
- YFANTI, P.; PATAKIOUTAS, G.; DOUMA, D.; LEKKA, M. In Vitro Antifungal Activity of *Satureja horvatii* ssp. *macrophylla* Against 3 Tomato Phytopathogenic Fungi. **Natural Product Communications**, v. 16, n. 7, p. 1–7, 2021.
- YOON, M.-Y.; CHA, B.; KIM, J.-C. Recent Trends in Studies on Botanical Fungicides in Agriculture. **The Plant Pathology Journal**, v. 29, n. 1, p. 1–9, 2013.
- YUN, J.; FAN, X.; LI, X. Inactivation of *Salmonella enterica* serovar Typhimurium and Quality Maintenance of Cherry Tomatoes Treated with Gaseous Essential Oils. **Journal of Food Science**, v. 78, n. 3, p. 458–464, 2013.
- ZHANG, M.; LI, Y.; BI, Y.; WANG, T.; DONG, Y.; YANG, Q.; ZHANG, T. 2-Phenylethyl Isothiocyanate Exerts Antifungal Activity against *Alternaria alternata* by Affecting Membrane Integrity and Mycotoxin Production. **Toxins (Basel)**, v. 12, n. 2, p. 124, 2020.
- ZELLER, B.; SALEEB, F.; LUDESCHER, R. Trends in development of porous carbohydrate food ingredients for use in flavor encapsulation. **Trends in Food Science & Technology**, v. 9, n. 11-12, p. 389–394, 1998.

APÊNDICE

Apêndice A: Resultados do coeficiente de correlação de Pearson para os tratamentos de óleo essencial livre e encapsulado em placas e em mini-silos, para as variáveis concentração de óleo essencial e Índice de Preferência.

Tabela 23: Coeficiente de correlação de Pearson para avaliar as interações entre as concentrações de OE de *C. cassia*, livre e encapsulado em placas e os respectivos Índices de Preferência.

	OE livre		OE encapsulado	
	Concentração	IP	Concentração	IP
	0,05	-0,6	15	-0,49
	0,17	-0,7	20	-0,82
	0,35	-0,9	50	-0,88
			90	-0,96
Pearson	0,99		0,76	

Tabela 24: Coeficiente de correlação de Pearson para avaliar as interações entre as concentrações de OE de *C. cassia*, livre e encapsulado em mini-silos e os respectivos Índices de Preferência.

	OE livre		OE encapsulado	
	Concentração	IP	Concentração	IP
	0,87	-1	30	-0,57
	0,087	-0,8	75	-0,76
			150	-0,88
			250	-0,96
Pearson	0,99		0,94	

Apêndice B: Questionário Anônimo de Análise Sensorial

Informações para o(a) participante voluntário(a):

Você está convidado(a) a responder este questionário que faz parte de uma pesquisa sob execução das doutorandas Mariane Minozzo e Bruna Puton sob a orientação dos professores Dr. Rogério Luis Cansian e Dr^a. Natália Paroul. Caso você concorde em participar da pesquisa, leia com atenção os seguintes pontos: a) se preferir você não precisa identificar-se; (b) você é livre para, a qualquer momento, recusar-se a responder às perguntas que lhe ocasionem constrangimento de qualquer natureza; c) você pode deixar de participar da pesquisa e não precisa apresentar justificativas para isso; d) sua identidade será mantida em sigilo; f) caso você queira, poderá ser informado(a) de todos os resultados obtidos com a pesquisa, independentemente do fato de mudar seu consentimento em participar da pesquisa. **Esse Projeto foi analisado e aprovado pelo Comitê de Ética da URI Erechim (Fone: (54) 3520-9000. r. 9191), sob o número CAAE: 22739319.4.0000.5351.**

Questionário:

Teste de diferença do controle	
Nome:	Data:
Instruções:	
Você está recebendo uma amostra controle (C) e 3 amostras codificadas de farinha de milho. Por favor, remova o plástico sobre as amostras e inale o odor das amostras da esquerda para a direita e compare cada amostra com o controle , indicando se o odor é mais ou menos intenso que o controle.	
1 - Extremamente mais intenso que o controle.	
2 – Muito mais intenso que o controle.	
3 – Regularmente mais intenso que o controle.	
4 – Ligeiramente mais intenso que o controle.	
5 – Nenhuma diferença do controle.	
6 - Ligeiramente menos intenso que o controle.	
7 – Regularmente menos intenso que o controle.	
8 – Muito menos intenso que o controle.	
9 – Extremamente menos intenso que o controle.	
Número da amostra	Valor
Observações:	

Apêndice C: Avaliação da diferença sensorial entre as amostras tratadas com OE livre e encapsulado, de *C. cassia*

Tabela 25: Análise de variância (ANOVA) para amostras de farinha de milho, sem tratamento térmico.

Fontes Variação	GL	SQ	SQM	Fcalc	% pF	Ftab 5%	Ftab 1%
Amostra (A)	2	119,82	59,91	126,31	0,00	3,16	4,99
Provador (P)	29	19,29	0,67	1,40	13,60	1,66	2,05
Resíduo (R)	58	27,51	0,47				
Total (T)	89	166,62					

Tabela 26: Análise de variância (ANOVA) para amostras de farinha de milho, após tratamento térmico.

Fontes Variação	GL	SQ	SQM	Fcalc	% pF	Ftab 5%	Ftab 1%
Amostra (A)	2	13,65	6,83	5,69	0,58	3,18	5,04
Provador (P)	26	52,17	2,01	1,67	5,71	1,71	2,14
Resíduo (R)	52	62,35	1,20				
Total (T)	80	128,17					