



**BÁRBARA MIRELLI DE MELO E CASTRO**

**TRANSFERÊNCIA DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO  
DE CÉRIO PARA *Spodoptera frugiperda* VIA DIETA  
ARTIFICIAL**

**LAVRAS-MG  
2018**

**BÁRBARA MIRELLI DE MELO E CASTRO**

**TRANSFERÊNCIA DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE CÉRIO PARA  
*Spodoptera frugiperda* VIA DIETA ARTIFICIAL**

Dissertação apresentada à  
Universidade Federal de Lavras, como  
parte das exigências do Programa de  
Pós-Graduação em Entomologia, área  
de concentração em Entomologia, para  
a obtenção do título de “Mestre”.

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rosangela Cristina Marucci  
Orientadora  
Prof. Dr. Geraldo Andrade Carvalho  
Coorientador

**LAVRAS – MG  
2018**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo (a) próprio(a) autor(a).

Castro, Bárbara Mirelli de Melo e.

Transferência de nanopartículas de óxido de cério para via dieta artificial / Bárbara Mirelli de Melo e Castro. - 2018.

62 p. : il.

Orientador(a): Rosangela Cristina Marucci.

Coorientador(a): Geraldo Andrade Carvalho.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2018.

Bibliografia.

1. Nitrato de cério. 2. Nanotecnologia. 3. Lagarta-do-cartucho. I. Marucci, Rosangela Cristina. II. Carvalho, Geraldo Andrade. III. Título.

**BÁRBARA MIRELLI DE MELO E CASTRO**

**TRANSFERÊNCIA DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE CÉRIO PARA  
*Spodoptera frugiperda* VIA DIETA ARTIFICIAL**

Dissertação apresentada à  
Universidade Federal de Lavras, como  
parte das exigências do Programa de  
Pós-Graduação em Entomologia, área  
de concentração em Entomologia, para  
a obtenção do título de “Mestre”.

APROVADA em 23 de abril de 2018.

Dr<sup>a</sup>. DeJane Alves Santos

Dr<sup>a</sup>. Maria Fernanda Gomes Villalba Peñaflo

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rosangela Cristina Marucci  
Orientadora

Prof. Dr. Geraldo Andrade Carvalho  
Coorientador

**LAVRAS – MG  
2018**

## **AGRADECIMENTOS**

À Universidade Federal de Lavras, pela oportunidade concedida.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudos.

À professora Rosangela C. Marucci, pela orientação, incentivo e estímulo à pesquisa científica e ao professor Geraldo A. Carvalho, pelo apoio, compreensão e amizade.

Ao Hudson W. P. Carvalho e à Joyce R. P. Santos, pela realização das análises de detecção e à DeJane S. Alves, pelo auxílio nas análises estatísticas.

Aos professores do Departamento de Entomologia, pelos ensinamentos transmitidos durante o curso.

Aos membros do Laboratório de Seletividade e Controle Biológico e aos funcionários do Departamento de Entomologia, pelos bons momentos de convivência. Em especial, a D. Irene, por todo carinho.

Aos meus pais, que nunca mediram esforços para que eu chegasse até aqui e à minha irmã Virgínia, pelo carinho e amizade.

Ao meu noivo Leone, por toda a ajuda, incentivo, amor e apoio.

À Fernanda, Camila e Amanda, pela agradável companhia e amizade e ao querido amigo Pedro, agradeço sinceramente pela amizade, companhia e a boa vontade em ajudar na condução dos ensaios.

A todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Sinceramente agradeço.

## RESUMO GERAL

Nanopartículas de óxido de cério (nano-CeO<sub>2</sub>) em função de suas extensas aplicações tecnológicas, em indústrias de cosméticos, degradação de compostos orgânicos, processamento e embalagem de alimentos, desinfecção e nanomedicina têm despertado preocupação a respeito de seus efeitos no ambiente. Assim, o objetivo do presente estudo foi verificar o efeito de nano-CeO<sub>2</sub> incorporadas em dieta artificial sobre características biológicas e nutricionais de *Spodoptera frugiperda*. As nano-CeO<sub>2</sub> foram incorporadas à dieta artificial oferecida às lagartas (1, 10, 100 e 1000 mg de Ce L<sup>-1</sup>), além do micro-CeO<sub>2</sub> (1000 mg Ce L<sup>-1</sup>), Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (1000 mg Ce L<sup>-1</sup>) e água (controle). Variáveis biológicas foram avaliadas na primeira geração, na qual houve exposição às nano-CeO<sub>2</sub> e na segunda geração, sem exposição. Análises de detecção de cério foram realizadas por meio de espectroscopia por fluorescência de raio X. Complementarmente, índices nutricionais foram determinados utilizando o método gravimétrico. O cério foi detectado nas lagartas que se alimentaram de micro-CeO<sub>2</sub>, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> e nano-CeO<sub>2</sub> (10, 100 e 1000 mg L<sup>-1</sup>), assim como nas fezes das lagartas que ingeriram nano-CeO<sub>2</sub> a 1000 mg L<sup>-1</sup>. Também houve presença de cério nos ovos de *S. frugiperda* oriundos de lagartas expostas às nano-CeO<sub>2</sub> (1000 mg L<sup>-1</sup>), comprovando a transferência de Ce na forma de nano entre gerações. As lagartas alimentadas com nano-CeO<sub>2</sub> e Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> apresentaram menor peso de pupas e a viabilidade dos ovos foi reduzida com adição de nano-CeO<sub>2</sub> (100 mg L<sup>-1</sup>). Além disso, foi observada redução do peso de pupas na segunda geração de *S. frugiperda*, confirmando o efeito transgeracional das nano-CeO<sub>2</sub> e Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Verificou-se que nas dietas com adição de nano-CeO<sub>2</sub> ocorreram alterações nos parâmetros nutricionais. O presente trabalho produziu informações associadas aos efeitos de nano-CeO<sub>2</sub> sobre uma espécie de invertebrado presente em ambiente agrícola, principal via de exposição ambiental para nano-CeO<sub>2</sub>, proporcionando perspectivas para novos estudos com essa e outras espécies de pragas.

**Palavras-chave:** Nitrato de cério. Nanotecnologia. Nanopartícula metálica. Lagarta-do-cartucho.

## ABSTRACT

Nanoparticles of cerium oxide (nano-CeO<sub>2</sub>) due to their extensive technological applications in cosmetics industries, degradation of organic compounds, food processing and packaging, disinfection and nanomedicine have raised concern about its effects on the environment. The aim of the present study was to evaluate the effect of nano-CeO<sub>2</sub> on biological and nutritional characteristics of *Spodoptera frugiperda* after dietary exposure. Nano-CeO<sub>2</sub> (1, 10, 100 and 1000 mg Ce L<sup>-1</sup>), micro-CeO<sub>2</sub> (1000 mg Ce L<sup>-1</sup>), Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (1000 mg Ce L<sup>-1</sup>) and water (control) were incorporated into the artificial diet and offered to caterpillars. Biological variables were evaluated in the first generation, in which the nano-CeO<sub>2</sub> was exposed and in the second generation, without exposure. Cerium detection analyzes were performed by X-ray fluorescence spectroscopy. Nutritional indices were determined using the gravimetric method. Cerium was detected in the caterpillars that fed micro-CeO<sub>2</sub>, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> and nano-CeO<sub>2</sub> (10, 100 and 1000 mg L<sup>-1</sup>), as well as in feces of caterpillars that ingested nano-CeO<sub>2</sub> at 1000 mg L<sup>-1</sup>. There was also presence of cerium in the eggs of *S. frugiperda* from caterpillars exposed to nano-CeO<sub>2</sub> (1000 mg L<sup>-1</sup>), proving the transfer of Ce in form of nanoparticles between generations. Caterpillars that fed nano-CeO<sub>2</sub> and Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> presented lower pupal weights and egg viability was reduced with the addition of nano-CeO<sub>2</sub> (100 mg L<sup>-1</sup>). In addition, pupae weight reduction was observed in the second generation of *S. frugiperda*, confirming the transgenerational effect in nano-CeO<sub>2</sub> and Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. It was verified that in the diets with nano-CeO<sub>2</sub> addition, changes in nutritional parameters occurred. The present study produced information associated with the effects of nano-CeO<sub>2</sub> on an invertebrate species present in the agricultural environment, the main route of environmental exposure for nano-CeO<sub>2</sub>, providing perspectives for new studies with this and other pest species.

**Palavras-chave:** Cerium nitrate. Nanotechnology. Metal nanoparticle. Fall armyworm.

## SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL .....	8
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	16
ARTIGO Transferência de nanopartículas de óxido de cério para <i>Spodoptera frugiperda</i> via dieta artificial .....	24
Resumo.....	25
Introdução .....	26
Material e Métodos .....	27
Preparo da suspensão estoque e análise DLS.....	27
Insetos .....	27
Exposição de <i>S. frugiperda</i> a nano-CeO <sub>2</sub> .....	28
Efeito do nano-CeO <sub>2</sub> sobre índices nutricionais de <i>S. frugiperda</i> .....	29
Detecção do cério .....	30
Estatística .....	30
Resultados .....	31
Análise DLS .....	31
Exposição de <i>S. frugiperda</i> a nano-CeO <sub>2</sub> .....	31
Efeito do nano-CeO <sub>2</sub> sobre índices nutricionais de <i>S. frugiperda</i> .....	36
Detecção de cério .....	38
Discussão.....	40
Informações de Apoio .....	45
Agradecimentos.....	45
Referências Bibliográficas .....	45



## INTRODUÇÃO GERAL

### 1 Nanomateriais

A nanotecnologia é a ciência que estuda partículas ou aglomerados com dimensões entre 1 e 100 nm, ou seja, a tecnologia que manipula de maneira controlada a matéria com dimensões extremamente pequenas (MARTINS & TRINDADE, 2012). Assim, é uma área de conhecimento complexa que leva em consideração não só a dimensão de um objeto, buscando também propriedades e características de um material que somente podem ser obtidas em nanoescala e que variam de um material para outro (SCHULZ, 2013).

Os nanomateriais possuem tamanho de partículas com 1 a 100 nm em uma ou mais dimensões e são compostos de uma variedade de derivados de carbono, metais e óxidos de metais (NAIR et al., 2010), incluindo nanotubos de carbono (BENNETT et al., 2013), nanopartículas de prata (GUO et al., 2015), ouro (WU et al., 2018), cobre (GAWANDE et al., 2016), alumínio (MANDAL et al., 2016), ferro (MANNA et al., 2018), sílica, dióxido de titânio (KUMAR & SHARMA, 2018), zinco, óxido de zinco (ASEMI & GHANAATSHOAR, 2018) e óxido de cério (FERREIRA et al., 2016). As nanopartículas apresentam áreas de superfície muito maiores que suas partículas homólogas de maior tamanho e, geralmente, exibem maior capacidade de reatividade e interação com sistemas biológicos (KHOT et al., 2012).

Nos últimos anos, o desenvolvimento da nanotecnologia em conjunto com a biotecnologia, permitiu uma diversidade de aplicações dos nanomateriais em diferentes campos da ciência, como química, física, biologia e engenharia (PASCHOALINO; MARCONE; JARDIM, 2010). Dessa forma, o uso de produtos comerciais contendo nanomateriais é cada vez mais crescente, sendo as principais aplicações em cosméticos (SUTER et al., 2016), degradação de compostos orgânicos (CHEN et al., 2005), processamento e embalagem de alimentos (BRADLEY; CASTLE; CHAUDHRY, 2011), desinfecção (PASCHOALINO & JARDIM, 2008) e nanomedicina (SANTOS et al., 2014). Nos últimos 20 anos, ocorreu grande desenvolvimento e utilização da nanotecnologia na indústria eletrônica, automotiva, de energia, na medicina e no setor agrícola (VANCE et al., 2015).

Em relação à produção agrícola, tem-se buscado verificar os efeitos de diferentes nanopartículas sobre a germinação de sementes e crescimento das plantas (KHOT et al., 2012). Segundo Shah & Belozerova (2009), nanopartículas metálicas podem aumentar a taxa de germinação de sementes de alface (*Lactuca sativa* L.). Além disso, um estudo de Zheng et al. (2005) mostrou que nano-TiO<sub>2</sub> podem aumentar a absorção de nutrientes inorgânicos, acelerar a degradação de substâncias orgânicas e aumentar a taxa fotossintética de plantas de espinafre (*Spinacia oleracea* L.). No entanto, os efeitos das nanopartículas nas plantas podem ser negativos, uma vez que podem causar fitotoxicidade (LIN & XING, 2007).

O uso bem sucedido de nanopartículas de prata na área médica como agente antifúngico e antibacteriano possibilitou novos estudos sobre possíveis aplicações no controle de fitopatógenos (GOSWAMI et al., 2010). Há relatos do uso de nanosílica lipofílica modificada, que é absorvida pelos lipídios cuticulares do tegumento dos insetos, danificando a camada de cera e induzindo a morte por dessecação (BARIK; SAHU; SWAIN, 2008). No entanto, para garantir a segurança à saúde e ao ambiente, mais estudos sobre esses compostos tornam-se necessários (JO; KIM; JUNG, 2009).

O uso de nanoformulação em pesticidas tem sido pesquisado na tentativa de reduzir os efeitos adversos, tanto no ambiente quanto nos seres humanos, em relação à aplicação de compostos neurotóxicos (SHI et al., 2010). A utilização de nanosensores à base de nanomateriais para detectar resíduos de pesticidas e avaliação de sua degradação também apresenta grande potencial. Dessa forma, apesar de o uso de nanomateriais ser relativamente novo na área agrícola, o potencial de exploração é cada vez maior (KHOT et al., 2012).

Entre os nanomateriais explorados, as nanopartículas de óxido de cério (nano-CeO<sub>2</sub>) têm recebido muita atenção devido às suas aplicações. Possuem propriedades ópticas, alta estabilidade térmica, condutividade iônica (CASALI et al., 2014) e baixo potencial de oxidação-redução (PIRMOHAMED et al., 2010). São usadas na catálise e como aditivos de combustíveis, planarização químico-mecânica (CMP), aplicações biomédicas, revestimentos e tintas (DAHLE & ARAI, 2015; KELLER & MCFERRAN, 2013).

Assim, devido ao fato de que os nanomateriais apresentam inúmeras aplicações, sua liberação no ambiente é constante, sendo o seu impacto sobre o ecossistema, como os efeitos toxicológicos em organismos terrestres e aquáticos, ainda não foi muito estudado (DAHLE & ARAI, 2015).

## **2 Efeito do nano-CeO<sub>2</sub>**

As nanopartículas de dióxido de cério (nano-CeO<sub>2</sub>) apresentam alta capacidade reativa e catalítica, o que faz com que possuam muitas aplicações industriais (XU & QU, 2014), resultando em um uso comercial generalizado. Sendo assim, as nano-CeO<sub>2</sub> estão incluídas na lista da Organização de Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD, 2013), que indica a necessidade prioritária de testes ecotoxicológicos, já que seu impacto sobre o ecossistema ainda não foi bem estudado (DAHLE & ARAI, 2015).

As principais formas de contaminação do ambiente por nano-CeO<sub>2</sub> são: uso como componente de óleo diesel que pode causar emissões, resultando em acúmulo nos solos; introdução em aterros sanitários como resíduos de eletrônicos; a reutilização de biossólidos provenientes de tratamento de águas residuais e descarga de águas residuais de fábricas de cerâmica (KELLER & LAZAREVA, 2013). A contaminação por nano-CeO<sub>2</sub> nas áreas agrícolas pode ocorrer devido à aplicação de biossólido de águas residuais no solo. Assim como ocorre com outras nanopartículas metálicas, como TiO<sub>2</sub>, ZnO<sub>2</sub> e Ag, acredita-se que a aplicação de biossólidos provenientes de tratamento de águas residuais em solos agrícolas seja uma das maiores vias de exposição ambiental para as nano-CeO<sub>2</sub> (CORNELIS et al., 2011; KELLER & LAZAREVA, 2013). Segundo Keller & Lazareva (2013), cerca de 60% a 86% de nanopartículas provenientes de engenharia, incluindo as nano-CeO<sub>2</sub>, terão seu destino final em aterros e solos.

Dessa forma, a contaminação do ambiente com nanomateriais produzidos artificialmente por meio da adição de biossólidos a campos agrícolas é uma realidade (KELLER & LAZAREVA, 2013) que pode resultar em acúmulo, afetando não só os herbívoros, mas também os organismos dos demais níveis tróficos da cadeia alimentar (HAWTHORNE et al., 2014). Portanto, a compreensão das consequências da exposição das plantas aos nanomateriais é de extrema importância, já que podem caracterizar uma

via de entrada de tais compostos na cadeia alimentar (DAS et al., 2009; ROCO et al., 2011).

Com a disposição de nanomateriais no ambiente, surge a preocupação sobre os possíveis impactos gerados sobre organismos em função da exposição direta e/ou indireta. Alguns nanomateriais têm a capacidade de atravessar barreiras naturais dentro de um organismo, apesar da toxicidade ser desconhecida (RAGNAILL et al., 2011). Além disso, em se tratando de toxicidade é preciso considerar a diversidade de formas dos nanomateriais, ou seja, como as partículas podem se apresentar após o contato com o ambiente ou com organismos vivos (LOVERN; STRICKLER; KLAPER, 2007; PASCHOALINO; MARCONE; JARDIM, 2010).

Foi constatado acúmulo e transferência trófica de nano-CeO<sub>2</sub> através de cadeias alimentares terrestres. O cério é capaz de se acumular nos órgãos vegetativos e reprodutivos da soja (*Glycine max* L.) (HERNANDEZ-VIEZCAS et al., 2013; PRIESTER et al., 2012), tomate (*Solanum lycopersicum* L.) (WANG et al., 2012), pepino (*Cucumis sativus* L.) (ZHAO et al., 2013), arroz (*Oryza sativa* L.) (RICO et al., 2013) e coentro (*Coriandrum sativum* L.) (MORALES et al., 2013). O potencial de biotransformação de nanomateriais em plantas varia em função tanto do tipo de nanopartícula quanto da espécie de planta, bem como de fatores ainda desconhecidos. No entanto, acúmulo e translocação nas plantas ocorrem e, portanto, podem ser rota importante para a transferência de nanomateriais para a cadeia alimentar, representando uma forma de exposição e risco aos seres humanos e outras espécies (GARDEA-TORRESDAY, 2014).

Os nanomateriais podem induzir mudanças fisiológicas, bioquímicas e genéticas nas plantas, alterando características agrônômicas como crescimento, produção de biomassa, número de folhas e teor de clorofila, o que pode ter influência na produção (GARDEA-TORRESDAY, 2014). Estudos de exposição do tomateiro a nano-CeO<sub>2</sub> resultaram em um aumento do peso de tomates em 10% (WANG et al., 2012), o que não ocorreu no caso da soja, onde a exposição a nano-CeO<sub>2</sub> não ocasionaram em mudanças no rendimento da cultura (PRIESTER et al., 2012). Em pepino, nano-CeO<sub>2</sub> na concentração de 800 ppm não afetaram negativamente o crescimento da planta, troca de gases ou teor de clorofila, mas causaram redução de 31,6% no rendimento (ZHAO

et al., 2013). No estudo feito por Rico et al. (2013) a exposição do arroz à nano-CeO<sub>2</sub> mostrou modificações no perfil de ácidos graxos e teor de amido. Assim, é possível que nanomateriais alterem o perfil nutricional das plantas, e conseqüentemente, tal fato pode afetar os herbívoros.

Vários estudos demonstraram o potencial de transferência trófica de nano-CeO<sub>2</sub> entre organismos microscópicos ou invertebrados em sistemas aquáticos (FERRY et al., 2009; KULACKI et al., 2012). Também existem relatos sobre a transferência trófica terrestre e a biomagnificação dos nanomateriais. Hawthorne et al. (2014) constataram a transferência de nano-CeO<sub>2</sub> entre níveis tróficos, passando do solo para a abobrinha (*Cucurbita pepo* L.), posteriormente para o herbívoro *Acheta domesticus* (Linnaeus, 1758) (Orthoptera: Gryllidae) e por fim para as aranhas (Araneae: Lycosidae), ao se alimentarem dos grilos. Outro exemplo foi o estudo realizado por Majumdar et al. (2016), em que nano-CeO<sub>2</sub> presentes no feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) foram transferidas para *Epilachna varivestis* (Mulsant, 1850) (Coleoptera: Coccinellidae) por meio da alimentação, e posteriormente, para *Podisus maculiventris* (Say, 1832) (Hemiptera: Pentatomidae) após estes insetos se alimentarem de *E. varivestis*. No entanto, em nenhum destes estudos foi avaliado o efeito das nano-CeO<sub>2</sub> na biologia e em índices nutricionais desses artrópodes.

Resultados semelhantes foram observados para nanopartículas de outros metais, como é o caso de nano-Au. Judy et al. (2011, 2012) verificaram a transferência trófica de nano-Au de plantas de tomate e tabaco (*Nicotiana tabacum* L.) para *Manduca sexta* (Linnaeus, 1763) (Lepidoptera: Sphingidae), apesar de não terem sido encontrados sinais indicativos da toxicidade do nano-Au a insetos e nem fitotoxicidade para plantas. Outro estudo identificou o potencial de transferência de nano-Au de um solo contaminado para *Eisenia fetida* (Savigny, 1826) (Crassiclitellata: Lumbricidae) e subsequentemente para rãs da espécie *Rana catesbeiana* (Shaw, 1802) (Anura: Ranidae) (UNRINE et al., 2012). Desta forma, foi demonstrado o potencial de transferência trófica e acúmulo/biomagnificação de nanomateriais em sistemas terrestres.

Efeitos tóxicos sobre sobrevivência e capacidade reprodutiva de espécies de invertebrados terrestres como *Caenorhabditis elegans* (Maupas, 1900) (Rhabditida: Rhabditidae) expostos a nano-CeO<sub>2</sub> já foram observados (ROH et al., 2010; ZHANG et

al., 2011; ARNOLD et al., 2013; COLLIN et al., 2014). Em estudo realizado por Zhang et al. (2011) foi observada redução de 12% na expectativa de vida média de *C. elegans* após exposição a nano-CeO<sub>2</sub>, que ocorreu mesmo na concentração mais baixa (1 nM), considerada concentração ambiental relevante, por estar no intervalo de 1 e 100 nM. Assim como foi constatado em outros estudos (LIN et al., 2006; PARK et al., 2008). Zhang et al. (2011) verificaram que as nano-CeO<sub>2</sub> estavam envolvidas com a produção de espécies reativas de oxigênio (ERO), induzindo um dano oxidativo que está relacionado aos mecanismos de toxicidade. O excesso destes radicais livres apresenta efeitos prejudiciais, como a peroxidação dos lipídios de membrana e agressão às proteínas de tecidos, às enzimas, carboidratos e DNA (HUSAIN et al., 1987; BARREIROS et al., 2006).

Em estudos realizados com *E. fetida* exposta a nano-CeO<sub>2</sub>, não houve redução na sobrevivência ou na reprodução, porém foram observadas alterações histológicas (LAHIVE et al., 2014). Segundo Malev et al. (2017), a exposição de *Porcellio scaber* (Latreille, 1804) (Isopoda: Crustacea) a nano-CeO<sub>2</sub> em dieta natural causou redução na taxa de alimentação e aumento dos níveis de peroxidação lipídica, que é considerado um indicador bioquímico de efeitos adversos de ERO. Também foi constatado que as nano-CeO<sub>2</sub> foram biologicamente mais potentes quando comparadas a outras nanopartículas de óxidos de metal.

No entanto, existem poucas informações disponíveis até o momento sobre o efeito de nano-CeO<sub>2</sub> sobre invertebrados terrestres, principalmente utilizando dieta artificial como forma de exposição, permitindo assim que as condições para a realização dos bioensaios se tornem mais controladas em uma etapa inicial de trabalho. Apesar do conhecimento já adquirido, ainda existem informações escassas relativas à assimilação e efeitos dos nanomateriais tanto nos vegetais, como nos herbívoros e inimigos naturais (KHOT et al., 2012).

### 3 *Spodoptera frugiperda*

A lagarta-do-cartucho, *Spodoptera frugiperda* (J.E. Smith, 1797) (Lepidoptera: Noctuidae) é um inseto polífago, amplamente distribuído nas regiões tropicais e subtropicais das Américas, causando prejuízos a diversas culturas (CRUZ et al., 1995).

No Brasil, esta praga está presente em todas as regiões, principalmente em função da presença de fonte de alimentação diversificada e disponível o ano todo, além das condições climáticas favoráveis (SARMENTO et al., 2002).

Apesar da polifagia, o inseto apresenta preferência por algumas espécies de plantas, principalmente poáceas como milho, trigo, sorgo e arroz. Pode causar danos também às culturas do feijoeiro, amendoim, batata doce, batata, repolho, espinafre, tomateiro, couve, abóbora e algodoeiro. Assim, mais de 186 espécies de plantas são relatadas como hospedeiras desse inseto-praga (CASMUZ, 2010).

No Brasil, é considerada praga chave da cultura do milho, apesar de causar significativos prejuízos a outras culturas, como arroz e algodoeiro. Por apresentar alta capacidade reprodutiva e de dispersão e múltiplas gerações por ano, ocorre em várias culturas, principalmente em lavouras de milho e de algodão ao longo do ano (BUSATO et al., 2002; FERNANDES et al., 2002; BARROS et al., 2005; FARIAS et al., 2014). A cópula ocorre à noite e cada fêmea pode colocar cerca de 2.000 ovos por postura, os quais são dispostos em camadas sobrepostas, podendo ter escamas das asas sobre seus córions. A eclosão da lagarta pode ocorrer em três a quatro dias após a oviposição e o período larval varia de 12 a 30 dias. A lagarta passa por um período de pré-pupa no solo, que dura de um a cinco dias e o período pupal de 8 a 25 dias (CRUZ et al., 1995).

O consumo e a conversão alimentar são fundamentais para o crescimento, desenvolvimento e reprodução dos insetos (PARRA, 2009). As variações nutricionais de um alimento, assim como as pressões de seleção que o meio exerce sobre uma população, resultam em adaptação para consumo e utilização desse alimento (SLANSKY & SCRIBER, 1985). Assim, a quantidade e qualidade do alimento consumido por uma lagarta têm influência na sobrevivência, taxa de crescimento, tempo de desenvolvimento, peso final e, em alguns casos, sobre os adultos, afetando sua fecundidade, fertilidade e dispersão (PARRA, 1991; PARRA, 2009). Nesse sentido, estudos a respeito de efeitos de substâncias sobre insetos podem ser avaliados por meio da determinação de índices nutricionais quando aplicados em dietas (OLIVEIRA et al., 1990; PARRA, 2009), o que se aplica às nanopartículas.

Conforme mencionado anteriormente, existem grandes chances de disposição de nano-CeO<sub>2</sub> em ambientes agrícolas e conseqüentemente transferência por meio de planta hospedeira de *S. frugiperda* que esteja contaminada por nano-CeO<sub>2</sub>. Ao se alimentar, os insetos podem sofrer ação negativa em sua biologia e comportamento. Esse inseto apresenta mais de 50 inimigos naturais (CRUZ, 2009), assim, a exposição de *S. frugiperda* a nanopartículas pode afetar níveis superiores da cadeia trófica.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARNOLD, M.C.; BADIREDDY, A.R.; WIESNER, M.R.; DI GIULIO, R.T.; MEYER, J.N. Cerium oxide nanoparticles are more toxic than equimolar bulk cerium oxide in *Caenorhabditis elegans*. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 65, n. 2, p. 224–233, 2013.

ASEMI, M.; GHANAATSHOAR, M. Studying the effect of the controlled off-stoichiometry on the properties of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> nanoparticles for DSSC applications. **Journal of Materials Science. Materials in Electronics**, p.1-11, 2018.

BARIK, T.K.; SAHU, B.; SWAIN, V. Nanosilica — from medicine to pest control. **Parasitology Research**, v. 103, n. 2, p. 253–258, 2008.

BARREIROS, A.L.B.S.; DAVID, J.M.; DAVID, J.P. Estresse oxidativo: relação entre geração de espécies reativas e defesa do organismo. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 113-123, 2006.

BARROS, R.G.; ALBERNAZ, K.C.; TAKATSUKA, F.S.; CZEPAK, C.; FERNANDES, P.M.; TOFOLI, G.R. Eficiência de inseticidas no controle de *Spodoptera frugiperda* (J. E. Smith 1797) (Lepidoptera: Noctuidae) na cultura do algodoeiro. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 35, n. 3, p. 179-182, 2005.

BENNETT, S.W.; ADELEYE, A.; JI, Z.; KELLER, A.A. Stability, metal leaching, photoactivity and toxicity in freshwater systems of commercial single wall carbon nanotubes. **Water Research**, v. 47, n. 12, p. 4074–4085, 2013.

BRADLEY, E.L.; CASTLE, L.; CHAUDHRY, Q. Applications of nanomaterials in food packaging with a consideration of opportunities for developing countries. **Trends in Food Science & Technology**, v. 22, n. 11, p. 604–610, 2011.

BUSATO, G.R.; GRÜTZMACHER, A.D.; GARCIA, M.S.; GIOLO, F.P.; MARTINS, A.F. Consumo e utilização de alimento por *Spodoptera frugiperda* (J.E. Smith) (Lepidoptera: Noctuidae) originária de diferentes regiões do Rio Grande do Sul, das culturas do milho e do arroz irrigado. **Neotropical Entomology**, v. 31, n. 4, p. 525-529, 2002.

CASALI, G.P.; MAZZO, T.; LONGO, E.; MUCCILLO, R. Síntese e propriedades fotoluminescentes do óxido de cério dopado com magnésio. **Cerâmica**, v. 60, n. 355, p. 371–378, 2014.

CASMUZ, A.; JUÁREZ, M. L.; SOCÍAS, M. G.; MURÚA, M. G.; PRIETO, S.; MEDINA, S.; WILLINK, E.; GASTAMINZA, G. Revisión de los hospederos del gusano cogollero del maíz, *Spodoptera frugiperda* (Lepidoptera: Noctuidae). **Rev. Soc. Entomol. Argent.**, 2010, v. 69, n. 3-4, p. 209-231, 2010.

CHEN, Y.; CRITTENDEN, J.C.; HACKNEY, S.; SUTTER, L.; HAND, D.W. Preparation of a novel TiO<sub>2</sub>-based p-n junction nanotube photocatalyst. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 5, p.1201-1208, 2005.

COLLIN, B.; OOSTVEEN, E.; TSYUSKO, O.V.; UNRINE, J.M. Influence of natural organic matter and surface charge on the toxicity and bioaccumulation of functionalized ceria nanoparticles in *Caenorhabditis elegans*. **Environmental Science & Technology**, v. 48, n. 2, p. 1280–1289, 2014.

CORNELIS, G.; RYAN, B.; MCLAUGHLIN, M.J.; KIRBY, J.K.; BEAK, D.; CHITTLEBOROUGH, D. Solubility and batch retention of CeO<sub>2</sub> nanoparticles in soils. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 7, p. 2777–2782, 2011.

CRUZ, I. A lagarta do cartucho na cultura do milho. EMBRAPA-CNPMS: Sete Lagoas, 1995.

CRUZ, I. Métodos de criação de agentes entomófagos de *Spodoptera frugiperda*. In: V. H. P. BUENO, ed. **Controle biológico de pragas: produção massal e controle de qualidade**. Lavras: UFLA, p. 237-275, 2009.

DAHLE, J.T.; ARAI, Y. Environmental geochemistry of cerium: Applications and toxicology of cerium oxide nanoparticles. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 12, n. 2, p. 1253-1278, 2015.

DAS, M.; SAXENA, N.; DWIDEVI, P.D. Emerging trends of nanoparticles application in food technology: Safety paradigms. **Nanotoxicology**, v. 3, n. 1, p. 10–18, 2009.

FARIAS, J.R.; ANDOW, D.A.; HORIKOSHI, R.J.; SORGATTO, R.J.; FRESIA, P.; SANTOS, A.C.; OMOTO, C. Field-evolved resistance to Cry 1F maize by *Spodoptera frugiperda* (Lepidoptera: Noctuidae) in Brazil, **Crop Protection**, v. 64, n. 2, p. 150-158, 2014.

FERNANDES, M.G.; BUSOLI, A.C.; BARBOSA, J.C. Amostragem sequencial de *Spodoptera frugiperda* (J.E. Smith, 1797) (Lepidoptera, Noctuidae) em algodoeiro. **Revista Brasileira de Agrociência**, v. 8, n. 3, p. 213-218, 2002.

FERREIRA, N.S.; ANGÉLICA, R.S.; MARQUES, V.B.; DE LIMA, C.C.O.; SILVA, M.S. Cassava-starch-assisted sol-gel synthesis of CeO<sub>2</sub> nanoparticles. **Materials Letters**, v. 165, n. 1, p.139-142, 2016.

FERRY, J.L.; CRAIG, P.; HEXEL, C.; SISCO, P.; FREY, R.; PENNINGTON, P.L.; FULTON, M.H.; SCOTT, I. G.; DECHO, A.W.; KASHIWADA, S.; MURPHY, C.J.; SHAW, T.J. Transfer of gold nanoparticles from the water column to the estuarine food web. **Nature Nanotechnology**, v. 4, n. 7, p. 441–444, 2009.

GARDEA-TORRESDEY, J.L.; RICO, C.M.; WHITE, J. C. Trophic transfer, transformation, and impact of engineered nanomaterials in terrestrial environments. **Environmental Science & Technology**, v. 48, n. 5, p. 2526–2540, 2014.

GAWANDE, M.B ; GOSWAMI, A.; FELPIN, F.; ASEFA, T.; HUANG, X.; SILVA, R.; ZOU, X.; ZBORIL, R.; VARMA, R.S. Cu and Cu-Based Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis. **Chemical reviews**, v. 116, n. 6, p.3722-811, 2016.

GOSWAMI, A.; ROY, I.; SENGUPTA, S.; DEBNATH, N. Novel applications of solid and liquid formulations of nanoparticles against insect pests and pathogens. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 3, p. 1252–1257, 2010.

GUO, H.; ZHANG, Z.; XING, B.; MUKHERJEE, A.; MUSANTE, C.; WHITE, J.C.; HE, L. Analysis of silver nanoparticles in antimicrobial products using surface-enhanced raman spectroscopy (SERS). **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 7, p. 4317–4324, 2015.

HAWTHORNE, J.; ROCHE, R. T.; XING, B.; NEWMAN, L.A.; MA, X.; MAJUMDAR, S.; GARDEA-TORRESDEY, J.; WHITE, J. C. Particle-size dependent accumulation and trophic transfer of cerium oxide through a terrestrial food chain. **Environmental Science & Technology**, v. 48, n. 1, p. 13102-13109, 2014.

HERNANDEZ-VIEZCAS, J.A.; CASTILLO-MICHEL, H.; ANDREWS, J.C.; COTTE, M.; RICO, C.; PERALTA-VIDEA, J.R.; GE, Y.; PRIESTER, J.H.; HOLDEN, P.A.; GARDEA-TORRESDEY, J.L. *In situ* synchrotron X-ray fluorescence mapping and speciation of CeO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles in soil cultivated soybean (*Glycine max*). **ACS Nano**, v. 7, n. 2, p. 1415–1423, 2013.

HUSAIN, S.R.; CILLARD, J.; CILLARD, P.; Hydroxyl radical scavenging activity of flavonoids. **Phytochemistry**, v. 26, n. 1, p. 2489, 1987.

JO, Y.K.; KIM, B.H.; JUNG, G. Antifungal Activity of silver ions and nanoparticles on phytopathogenic fungi. **Plant disease**, v. 93, n. 10, p. 1037–1043, 2009.

JUDY, J.D.; UNRINE, J.M.; BERTSCH, P.M. Evidence for biomagnification of gold nanoparticles within a terrestrial food chain. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 2, p. 776–781, 2011.

JUDY, J.D.; UNRINE, J.M.; RAO, W.; BERTSCH, P.M. Bioaccumulation of gold nanomaterials by *Manduca sexta* through dietary uptake of surface contaminated plant tissue. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 22, p. 12672–12678, 2012.

KELLER, A.A.; LAZAREVA, A. Predicted releases of engineered nanomaterials: From global to regional to local. **Environmental Science & Technology**, v. 1, n. 1, p. 65–70, 2013.

KELLER, A.A.; MCFERRAN, S. Global life cycle releases of engineered

nanomaterials. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15, n. 6, p. 1692, 2013.

KHOT, L.R.; SANKARAN, S.; MAJA, J.M.; EHSANI, R.; SCHUSTER, E.W. Applications of nanomaterials in agricultural production and crop protection: A review. **Crop Protection**, v. 35, n. 1, p. 64–70, 2012.

KULACKI, K.J.; CARDINALE, B.J.; KELLER, A.A.; BIER, R.; DICKSON, H. How do stream organisms respond to, and influence, the concentration of titanium dioxide nanoparticles? A mesocosm study with algae and herbivores. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.31, n. 10, p. 2414–2422, 2012.

KUMAR, R.S.; SHARMA, T. Stability and rheological properties of nanofluids stabilized by SiO<sub>2</sub> nanoparticles and SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposites for oilfield applications. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 539, n. 1, p.171-183, 2018.

LAHIVE, E.; JURKSCHAT, K.; SHAW, B.J.; HANDY, R.D.; SPURGEON, D. J.; SVENDSEN, C. Toxicity of cerium oxide nanoparticles to the earthworm *Eisenia fetida*: subtle effects. **Environmental Chemistry**, v. 11, n. 3, p. 268–278, 2014.

LIN, W.; HUANG, Y.; ZHOU, X.; MA, Y. Toxicity of cerium oxide nanoparticles in human lung cancer cells Int. **Journal of Toxicology**, v. 25, n.6, p. 451– 457, 2006.

LIN, D.; XING, B. Phytotoxicity of nanoparticles: inhibition of seed germination and root growth. **Environmental Pollution**, v. 150, n. 2, p. 243-250, 2007.

LOVERN, S.B.; STRICKLER, J.R.; KLAPER, R. Behavioral and physiological changes in *Daphnia magna* when exposed to nanoparticle suspensions (titanium dioxide, nano-C60, and C60HxC70Hx). **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 12, p. 4465–70, 2007.

MALEV, O.; TREBSE, P.; PIECHA, M.; NOVAK, S.; BUDIC, B.; DRAMICANIN, M.D.; DROBNE, D. Effects of CeO<sub>2</sub> nanoparticles on terrestrial isopod *Porcellio scaber*: Comparison of CeO<sub>2</sub> biological potential with other nanoparticles, **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 72, n. 2, p.303–311, 2017.

MAJUMDAR, S.; TRUJILLO-REYES, J.; HERNANDEZ-VIEZCAS, J.A.; WHITE, J.C.; PERALTA-VIDEA, J.R.; GARDEA-TORRESDEY, J. L. Cerium biomagnification in a terrestrial food chain: Influence of particle size and growth stage. **Environmental Science & Technology**, v.50, n. 13, p.6782–6792, 2016.

MANNA, P.K.; NICKEL, R.; WROCZYNSKYJ, Y.; YATHINDRANATH, V.; LI, J.; LIU, S.; THLIVERIS, J.A.; KLONISCH, T.; MILLER, D.W.; VAN LIEROP, J. Simple, hackable, size-selective, amine-functionalized Fe-Oxide nanoparticles for biomedical applications. **Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids**, v. 34, n. 8, p.2748-2757, 2018.

MANDAL, A.; KATHEEM FARHAN, M.; SASTRY, T. Effect of reinforced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles on collagen nanobiocomposite from chrome-containing leather waste for biomedical applications. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 18, n. 3, p.765-773, 2016.

MARTINS, M.A.; TRINDADE, T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1434–1446, 2012.

MORALES, M.I.; RICO, C.M.; HERNANDEZ-VIEZCAS, J.A.; NUNEZ, J.E.; BARRIOS, A.C.; TAFOYA, A.; FLORES-MARGES, J.P.; PERALTA-VIDEA, J.R.; GARDEA-TORRESDEY, J.L. Toxicity assessment of cerium oxide nanoparticles in cilantro (*Coriandrum sativum* L.) plants grown in organic soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 26, p. 6224– 6230, 2013.

NAIR, R.; VARGHESE, S.H.; NAIR, B.G.; MAEKAWA, T.; YOSHIDA, Y.; KUMAR, D.S. Nanoparticulate material delivery to plants. **Plant Science**, v. 179, n. 3, p. 154–163, 2010.

OCED - Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico, 2013.

OLIVEIRA L.J.; PARRA, J.R.P.; CRUZ, I. Nutrição quantitativa da lagarta-do-cartucho em milho cultivado para três níveis de alumínio. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 25, n.1, p. 235-241, 1990.

PARK, E.; CHOI, J.; PARK, Y.; PARK, K. Oxidative stress induced by cerium oxide nanoparticles in cultured BEAS-2B cells. **Toxicology**, v. 245, n. 1, p. 90– 100, 2008.

PARRA, J.R.P. Consumo e utilização de alimentos por insetos. In: Panizzi, A. R.; Parra, J. R. P. **Ecologia nutricional de insetos e suas aplicações no manejo de pragas**. Manole: São Paulo, p. 9-66, 1991.

PARRA, J.R.P. Índices nutricionais para medir consumo e utilização de alimentos por insetos, In: Panizzi, A. R.; Parra, J. R. P. (Eds.). **Bioecologia e nutrição de insetos – base para o manejo integrado de pragas**. Embrapa: Brasília, p 37-90, 2009.

PASCHOALINO, M.P. ; JARDIM, W.F. Indoor air disinfection using a polyester supported TiO<sub>2</sub> photo-reactor. **Indoor Air**, v. 18, n. 6, p.473-479, 2008.

PASCHOALINO, M.P.; MARCONE, G.P.S.; JARDIM, W.F. Os nanomateriais e a questão ambiental. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 421–430, 2010.

PIRMOHAMED, T.; DOWDING, J.M.; SINGH, S.; WASSERMAN, B.; HECKERT, E.; KARAKOTI, A.S.; KING, J.S., SEAL, S.; SELF, W.T. Nanoceria exhibit redox state-dependent catalase mimetic activity. **Chemical Communications**, v. 46, n. 16, p. 2736–2738, 2010.

PRIESTER, J.H.; GE, Y.; MIELKE, R.E.; HORST, A.M.; COLE MORITZ, S.; ESPINOSA, K.; GELB, J.; WALKER, S.L.; NISBET, R.M.; AN, Y.J.; SCHIMEL, J.P.; PALMER, R.G.; HERNANDEZ-VIEZCAS, J.A.; ZHAO, L.; GARDEA-TORRESDEY, J.L.; HOLDEN, P.A. Soybean susceptibility to manufactured nanomaterials: Evidence for food quality and soil fertility interruption. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 109, n. 37, p. 2451–2456, 2012.

POGUE, G.M. A world revision of the genus *Spodoptera* Guenée (Lepidoptera: Noctuidae). **Memoirs of the American Entomological Society**, v. 43, n. 1, p. 1-202, 2002.

RAGNAILL, M.N.; BROWN, M.; YE, D.; BRAMINI, M.; CALLANAN, S.; LYNCH, I.; DAWSON, K. A. Internal benchmarking of a human blood – brain barrier cell model for screening of nanoparticle uptake and transcytosis. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 77, n. 3, p. 360–367, 2011.

RICO, C.M.; MORALES, M.I.; BARRIOS, A.C.; MCCREARY, R.; HONG, J.; LEE, W.Y.; NUNEZ, J.; PERALTA-VIDEA, J.R.; GARDEA-TORRESDEY, J.L. Effect of cerium oxide nanoparticles on the quality of rice (*Oryza sativa* L.) grains. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 47, p. 11278–11285, 2013.

ROCO, M.C.; MIRKIN, C.A.; HERSAM, M.C. Nanotechnology research directions for societal needs in 2020. **Science Policy Reports Series**; Springer: New York, 40 p., 2011.

ROH, J.Y.; PARK, Y.K.; PARK, K.; CHOI, J. Ecotoxicological investigation of CeO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the soil nematode *Caenorhabditis elegans* using gene expression, growth, fertility, and survival as endpoints. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 29, n. 2, p. 167–172, 2012.

SANTOS, H.A.; MÄKILÄ, E.; AIRAKSINEN, A.J.; BIMBO, L.M.; HIRVONEN, J. Porous silicon nanoparticles for nanomedicine: Preparation and biomedical applications. **Nanomedicine**, v. 9, n. 4, p.535-554, 2014.

SARMENTO, R.A.; AGUIAR, R.W.S.; AGUIAR, R.A S.S.; VIEIRA, S.M.J.; OLIVEIRA, H.G.; HOLTZ, A.M. Revisão da biologia, ocorrência e controle de *Spodoptera frugiperda* (Lepidoptera, Noctuidae) em milho no Brasil. **Bioscience Journal**, v. 18, n. 2, p. 41-48, 2002.

SCHULZ, P.A. Nanomateriais e a interface entre nanotecnologia e ambiente. **Vigilância Sanitária em Debate**, v. 1, n. 4, p. 53–58, 2013.

SHAH, V.; BELOZEROVA, I. Influence of metal nanoparticles on the soil microbial community and germination of lettuce seeds. **Water, air, and soil pollution**, v. 197, n. 1, p.143-148, 2009.

SHI W.J.; SHI W.W.; GAO S.Y.; LU Y.T.; CAO Y.S.; ZHOU P. Effects of nanopesticide chlorfenapyr on mice. **Journal Toxicological & Environmental Chemistry**, v. 92, n. 10, p. 1901-1907, 2010.

SLANSKY, F., SCRIBER, J.M. Food consumption and utilization. In: Kerkut, A.A., Gilbert, L.I. Eds. **Comprehensive Insect Physiology, Biochemistry and Pharmacology**. Pergamon Press: Oxford, p. 87–163, 1985.

SUTER, F.; SCHMID, D.; WANDREY, F.; ZÜLLI, F. Heptapeptide-loaded solid lipid nanoparticles for cosmetic anti-aging applications. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 108, n. 1, p.304-309, 2016.

UNRINE, J.M.; SHOULTS-WILSON, W.A.; ZHURBICH, O.; BERTSCH, P.M.; TSYUSKO, O.V. Trophic transfer of Au nanoparticles from soil along a simulated terrestrial food chain. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 17, 9753–9760, 2012.

VANCE, M.E.; KUIKEN, T.; VEJERANO, E.P.; MCGINNIS, S.P.; HOCELLA JR., M.F.; REJESKI, D.; HULL, M.S. Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 6, n. 6, p. 1769–1780, 2015.

WANG, Q.; MA, X.M.; ZHANG, W.; PEI, H.C.; CHEN, Y.S. The impact of cerium oxide nanoparticles on tomato (*Solanum lycopersicum* L.) and its implications for food safety. **Metallomics**, v, 4,n. 10, p.1105– 1112, 2012.

WU, J.; ZHANG, Y. ; WANG, T. ; XIN, Y. ; MA, D. Au nanoparticles and graphene oxide co-loaded graphitic carbon nitride: Synthesis and photocatalytic application. **Materials Research Bulletin**, v. 100, n. 1, p. 282-288, 2018.

XU, C.; QU, X. Cerium oxide nanoparticle: a remarkably versatile rare earth nanomaterial for biological applications. **NPG Asia Mater**, v. 6, n. 90, p. 1–16, 2014.

ZHANG, H.; HE, X.; ZHANG, Z.; ZHANG, P.; LI, Y.; MA, Y.; KUANG, Y.; ZHAO, Y.; CHAI, Z. Nano-CeO<sub>2</sub> exhibits adverse effects at environmental relevant concentrations. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 8, p. 3725-3730, 2011.

ZHENG, L., HONG, F., LU, S., LIU, C. Effect of nano-TiO<sub>2</sub> on strength of naturally aged seeds and growth of spinach. **Biological Trace Element Research**, v. 104, n. 1, p. 83-91, 2005.

ZHAO, L.; SUN, Y.; HERNANDEZ-VIEZCAS, J.A.; SERVIN, A.D.; HONG, J.; NIU, G.; PERALTA-VIDEA, J.R.; DUARTE-GARDEA, M.; GARDEA-TORRESDEY, J.L. Influence of CeO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles on cucumber physiological markers and bioaccumulation of Ce and Zn: A life cycle study **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 49, p. 11945– 11951, 2013.



**ARTIGO****Transferência de nanopartículas de óxido de cério para *Spodoptera frugiperda* via dieta artificial**

<sup>1</sup>Bárbara M M Castro, <sup>2</sup>Joyce R P Santos-Rasera, <sup>3</sup>Dejane S Alves, <sup>1</sup>Geraldo A Carvalho,  
<sup>2</sup>Hudson W P Carvalho, <sup>1</sup>Rosangela C Marucci

<sup>1</sup>Departamento de Entomologia, Universidade Federal de Lavras, Câmpus Universitário  
Caixa Postal 3037, Lavras, Minas Gerais, 37200-000, Brasil

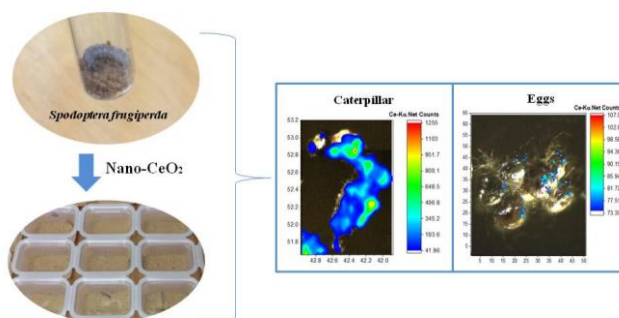
<sup>2</sup>Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Av. Centenário  
nº 303, Piracicaba, São Paulo, 13416-000, Brasil

<sup>3</sup>Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Francisco Beltrão, Linha Santa  
Bárbara s/n, Francisco Beltrão, Paraná, 85601-970, Brasil

(O artigo será transcrito para língua inglesa e encaminhado para publicação no  
Periódico Environmental Science & Technology)

## Resumo

Nanopartículas de óxido de cério (nano-CeO<sub>2</sub>), devido às suas aplicações industriais, têm despertado preocupação sobre seus efeitos ecotoxicológicos, cujas maiores vias de exposição ocorrem em solos agrícolas. O objetivo do presente trabalho foi avaliar o efeito da exposição de *Spodoptera frugiperda* a nano-CeO<sub>2</sub> via dieta artificial sobre características biológicas e nutricionais e a detecção do Ce nos insetos. As nano-CeO<sub>2</sub> foram incorporadas à dieta (1, 10, 100 e 1000 mg de Ce L<sup>-1</sup>), além do micro-CeO<sub>2</sub> e Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (1000 mg Ce L<sup>-1</sup>) como outras formas de cério. Nano-CeO<sub>2</sub> além de serem consumidas, afetaram reduziram parâmetros biológicos, como peso de pupas e viabilidade de ovos, assim como afetaram parâmetros nutricionais de *S. frugiperda*. Foram constatados efeitos transgeracionais de nano-CeO<sub>2</sub>, uma vez que o cério foi detectado em ovos de *S. frugiperda* provenientes de insetos que se alimentaram de nano-CeO<sub>2</sub> na concentração 1000 mg L<sup>-1</sup> durante a fase jovem. Os resultados obtidos evidenciam o efeito ecotoxicológico de nano-CeO<sub>2</sub> em um inseto terrestre amplamente distribuído em regiões agrícolas.



## Introdução

Com o desenvolvimento da nanotecnologia, grande número de nanomateriais começa a ser utilizado em indústrias. Como resultado, os nanomateriais são cada vez mais disponibilizados no meio ambiente. Devido às suas propriedades únicas, como menor tamanho, maior área superficial e maior reatividade, surgiram preocupações sobre os potenciais riscos ecotoxicológicos.<sup>1,2</sup>

As nanopartículas de dióxido de cério (nano-CeO<sub>2</sub>) são nanomateriais bastante utilizados por possuírem muitas aplicações industriais<sup>3</sup>, apresentando alta capacidade reativa e catalítica. Tal fato resulta no uso comercial generalizado, o que justifica sua presença na lista da Organização de Cooperação e Desenvolvimento Econômico<sup>4</sup>, indicando a necessidade prioritária de testes ecotoxicológicos, já que seu impacto sobre o ecossistema ainda não foi bem elucidado.<sup>5</sup>

O aumento dos níveis de nano-CeO<sub>2</sub> é esperado no solo por meio da deposição atmosférica de catalisadores de escapamento, bem como pela utilização de biossólidos e reciclagem de lamas de esgoto.<sup>6,7,8,9</sup> No entanto, a aplicação de tais biossólidos em solos agrícolas é uma das mais importantes vias de exposição ambiental às nano-CeO<sub>2</sub>.<sup>7</sup> Essa contaminação é uma realidade<sup>10,11</sup> que pode resultar em acúmulo, afetando não só os herbívoros, mas também organismos dos demais níveis tróficos.

Embora existam poucas informações a respeito de como as nano-CeO<sub>2</sub> interagem com os organismos em um sistema biológico, já foi constatada a absorção por plantas<sup>12</sup>, translocação<sup>13,14,15</sup> e biomagnificação<sup>16</sup> de nano-CeO<sub>2</sub>, o que pode gerar um potencial risco de absorção e transferência dentro das cadeias alimentares.<sup>13,14,16,17,18</sup>

Considerando o sistema de produção agrícola, entre os lepidópteros que atingem elevada densidade populacional, destaca-se a lagarta-do-cartucho, *Spodoptera frugiperda* (J.E. Smith, 1797) (Lepidoptera: Noctuidae). Espécie polífaga que se alimenta em mais de 186 espécies hospedeiras.<sup>19</sup> Dessa forma, existe a possibilidade de que uma das mais de 186 plantas hospedeiras, seja contaminada por nano-CeO<sub>2</sub>, uma vez que o ambiente agrícola é sua principal via de exposição<sup>7</sup>, e posteriormente consumida por *S. frugiperda*. Além disso, por ser um inseto que apresenta um complexo de inimigos naturais<sup>20,21</sup>, qualquer efeito em sua biologia pode afetar a cadeia tritrófica.

Em outras espécies de insetos, já foi relatada a ocorrência de acúmulo e transferência trófica de nano-CeO<sub>2</sub>.<sup>17,18</sup>

A maioria dos trabalhos publicados sobre efeitos de nano-CeO<sub>2</sub> diz respeito aos organismos aquáticos.<sup>22,23,24</sup> Já existem relatos sobre os efeitos tóxicos em espécies de invertebrados terrestres<sup>25,26,27,28,29</sup>, porém as informações disponíveis em literatura até o momento sobre o efeito de nano-CeO<sub>2</sub> sobre artrópodes são escassas.

Sabendo-se que nano-CeO<sub>2</sub> podem interagir com plantas<sup>18</sup>, e como forma de controlar ao máximo as condições nos bioensaios nessa fase do trabalho, utilizou-se a dieta artificial padrão usada na criação de *S. frugiperda* adicionada de nano-CeO<sub>2</sub> e procurou-se responder a três questões: i) nano-CeO<sub>2</sub> adicionado à dieta artificial é transferido para os diferentes estágios de desenvolvimento de *S. frugiperda* e afeta aspectos biológicos? ii) ocorre efeito transgeracional do cério em *S. frugiperda*? e iii) nano-CeO<sub>2</sub> é consumido e excretado por *S. frugiperda*?

Assim, o objetivo do presente estudo foi verificar o efeito de nano-CeO<sub>2</sub> sobre características biológicas e nutricionais de *S. frugiperda*, bem como a detecção do Ce nos insetos, após exposição por dieta artificial.

## **Material e Métodos**

### **Preparo da suspensão estoque e análise DLS**

A suspensão estoque foi preparada em água deionizada com Sonic dismembrator (Modelo 705, Fischer Scientific, EUA) a 95 W, amplitude de 50 J para 2 ciclos de 3 min cada e intervalo de 30 segundos por ciclo. A concentração da dispersão foi de 10000 mg Ce L<sup>-1</sup>.

Nano-CeO<sub>2</sub> em água deionizada nas concentrações de 1000; 100; 10 e 1 mg Ce L<sup>-1</sup> foram utilizadas nas análises de dispersão de luz dinâmica (DLS) usando um Zetasizer Nano (Malvern Instruments, U.K). O DLS foi empregado para avaliar o raio hidrodinâmico das nanopartículas suspensas (SI).

### **Insetos**

Os insetos utilizados nos bioensaios foram provenientes da criação de manutenção do Laboratório de Ecotoxicologia e MIP do Departamento de Entomologia

da Universidade Federal de Lavras (UFLA), que foi desenvolvida em salas climatizadas ( $25\pm 2$  °C,  $70\pm 10\%$  UR e 12 h de fotofase). Lagartas de *S. frugiperda* foram alimentadas com dieta artificial<sup>30</sup> e os adultos receberam como alimento solução aquosa de mel a 10%.<sup>20</sup>

### **Exposição de *S. frugiperda* a nano-CeO<sub>2</sub>**

A suspensão estoque de nano-CeO<sub>2</sub> foi previamente homogeneizada por meio de ultrassonificação (Cristófoli<sup>®</sup>) em 10 ciclos de um minuto com intervalo de um minuto entre cada ciclo. Após diluição, as nano-CeO<sub>2</sub> foram incorporadas à dieta artificial nas concentrações de 1, 10, 100 e 1000 mg Ce L<sup>-1</sup>, de acordo com resultados prévios em literatura.<sup>29</sup> Também foram utilizados como outras formas de cério o óxido de cério micrométrico (micro-CeO<sub>2</sub>) na concentração de 1000 mg Ce L<sup>-1</sup> e nitrato de cério [Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] CeO<sub>2</sub> solúvel na concentração de 1000 mg Ce L<sup>-1</sup>, sendo o tratamento controle constituído de água destilada, totalizando sete tratamentos.

A incorporação do tratamento foi realizada ao final do preparo da dieta, quando esta atingiu temperatura próxima a 55°C. Depois de solidificada, a dieta foi cortada em pedaços de mesmo tamanho (2,5 cm de altura x 1,5 cm de diâmetro) e transferida para tubos de vidro (8 cm de altura x 2,5 cm de diâmetro), onde foi inoculada uma lagarta de 48 h de idade de *S. frugiperda*, proveniente da segunda postura de laboratório mantida em dieta artificial sem tratamento. O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, com 60 repetições por tratamento, sendo cada lagarta isolada considerada uma repetição. As características biológicas avaliadas foram a duração das fases larval e pupal, peso das pupas com 48 h de idade, sobrevivência dos insetos durante as fases larval e pupal e razão sexual dos adultos ( $rs = n^{\circ}$  de fêmeas/ $n^{\circ}$  de fêmeas +  $n^{\circ}$  de machos).

Após a emergência, casais de *S. frugiperda* com variação máxima de idade de 24 horas foram individualizados em gaiola de PVC (10 cm de altura x 10 cm de diâmetro) e alimentados com solução aquosa de mel a 10%. O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado com dez repetições por tratamento, sendo cada repetição constituída por um casal. Foram determinados os períodos de pré-oviposição e oviposição, a longevidade e fecundidade. Todos os ovos provenientes do primeiro dia

de postura de cada casal foram utilizados para as análises de detecção do Ce e, aqueles referentes ao segundo dia de postura, foram usados para a determinação da viabilidade. Visando avaliar a transferência do nano-CeO<sub>2</sub> para espécimes da segunda geração, realizou-se um outro bioensaio com lagartas de 48 h de idade de *S. frugiperda*, provenientes dos ovos das mariposas sobreviventes do bioensaio anterior. Foi utilizada a dieta artificial<sup>30</sup>, porém sem a adição do CeO<sub>2</sub>. O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, com 48 repetições por tratamento. Cada repetição foi constituída por uma lagarta mantida de forma isolada em tubos de vidro (8 cm de altura x 2,5 cm de diâmetro). As características biológicas avaliadas foram duração da fase larval, peso das pupas com 48 h de idade e sobrevivência dos insetos durante a fase larval.

#### **Efeito do nano-CeO<sub>2</sub> sobre índices nutricionais de *S. frugiperda***

Para confirmar a assimilação de nano-CeO<sub>2</sub> por meio do consumo da dieta pelas lagartas, foram utilizados os mesmos procedimentos e tratamentos testados para primeira geração de *S. frugiperda*. A única diferença foi que neste caso, os pedaços de dieta foram previamente pesados, transferidos para recipientes plásticos de 50 mL e inoculados com uma lagarta de 48 h de idade.

O bioensaio foi realizado em sala climatizada (25±2°C, 70±10% UR e 12 h de fotofase). O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, com sete tratamentos e 48 repetições, sendo cada uma formada por uma lagarta mantida isolada. Alíquotas das dietas referentes a cada tratamento permaneceram nas mesmas condições em que foi conduzido o bioensaio para estimativa da perda de água. Após 18 dias de alimentação das lagartas, os índices nutricionais foram determinados por meio do método gravimétrico. Assim, alíquotas de dieta, lagartas e fezes foram submetidas a processo de liofilização para a determinação do peso seco. Por ser um valor muito baixo, o peso inicial dos insetos foi desprezado. Os parâmetros nutricionais foram calculados (SI).<sup>31,32</sup>

### **Detecção do cério**

As análises de detecção do cério foram realizadas no Laboratório de Instrumentação Nuclear do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP). Os mapas de intensidade de fótons de Ce foram elaborados por meio da técnica de micro fluorescência de raio X ( $\mu$ -XRF, equipamento EDAX, Orbis PC, USA). As amostras de dieta, fezes e insetos foram colocadas separadamente em porta-amostra e cubeta, sobre um filme kapto de 7,5  $\mu$ . Os parâmetros utilizados nas análises de lagartas e ovos foram 30 Kv, 500  $\mu$ A, 1000  $\mu$ s, 30 micrômetros e filtro de Al. Foi utilizada uma matriz 32x25 para as lagartas e uma matriz 64x50 para os ovos. Para as amostras de dietas, fezes, pupas e adultos foi utilizado linescan por  $\mu$ -XRF, 30 Kv, 700  $\mu$ A, 50000  $\mu$ s, 30 micrômetros, filtro de Al e 16 pontos. O filtro de Al filtra a energia emitida dos outros elementos de número atômico abaixo do Al e, dessa maneira, melhora a relação sinal-ruído do cério.

### **Estatística**

Os dados foram, inicialmente, submetidos a testes de normalidade (Shapiro-Wilk) e homocedasticidade (Bartlett). Para as variáveis períodos de pré-oviposição e oviposição, e número de ovos foi realizada ANOVA e teste de médias (Scott-Knott). A razão sexual foi submetida ao teste qui-quadrado. Os demais dados foram comparados por meio da análise de variância e ajuste de modelos lineares generalizados (GLM), usando a distribuição de erros mais adequada à variável resposta.<sup>33</sup> As análises foram realizadas utilizando-se o programa estatístico R<sup>®</sup> (R Development Core Team, 2016) e o pacote estatístico “multcomp”.<sup>34</sup>

Os dados de sobrevivência dos insetos foram submetidos à análise de sobrevivência, aplicando-se o modelo de Weibull, por meio do pacote “survival”<sup>35</sup> do software R<sup>®</sup> (R Development Core Team, 2016). Após a seleção do modelo matemático mais adequado por meio da análise de resíduos, realizou-se a análise de contraste para verificar a semelhança entre os tratamentos empregados.

## Resultados

### Análise DLS

O DLS foi empregado para avaliar o raio hidrodinâmico das nanopartículas suspensas. A análise DLS mostra que nano-CeO<sub>2</sub> nas concentrações avaliadas formaram agregados, uma vez que os valores foram superiores a 25 nm, que é o tamanho das nano-CeO<sub>2</sub> utilizadas (Tabela 1).

Tabela 1. Raio hidrodinâmico das nano-CeO<sub>2</sub> suspensas, determinado pelo espalhamento dinâmico de luz (DLS).

Concentração de CeO <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Tamanho (nm)
1	220 ± 67
10	110 ± 40
100	110 ± 34
1000	266 ± 56

### Exposição de *S. frugiperda* a nano-CeO<sub>2</sub>

A incorporação de nano-CeO<sub>2</sub>, micro-CeO<sub>2</sub> e Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> à dieta não reduziu a sobrevivência (g.l. = 6; p = 0,6) de *S. frugiperda* durante a fase larval da primeira geração (Figura 1).

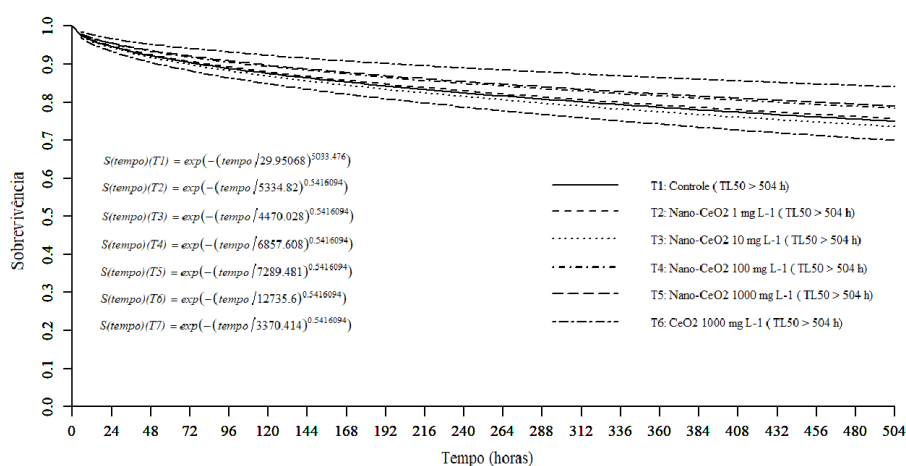


Figura 1. Curvas de sobrevivência de *Spodoptera frugiperda* durante a fase larval após exposição à dieta artificial com incorporação de nano-CeO<sub>2</sub> em diferentes concentrações, micro-CeO<sub>2</sub> e Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (mg L<sup>-1</sup>), sendo:  $S(t) = \exp(-(tempo / \lambda)^{\alpha})$ .



Não houve alteração na duração das fases larval (g.l. = 295;  $F = 1,5672$ ;  $p = 0,2837$ ) e pupal (g.l. = 133;  $p = 0,2863$ ) e na razão sexual dos adultos ( $X^2 = 157,52$ ,  $df = 150$ ,  $p = 0,3208$ ) de *S. frugiperda* provenientes da primeira geração de lagartas que se alimentaram de nano-CeO<sub>2</sub>, micro-CeO<sub>2</sub> e Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> em dieta artificial (Tabela 2).

Tabela 2. Efeito do nano-CeO<sub>2</sub> em diferentes concentrações, micro-CeO<sub>2</sub> e Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, incorporados à dieta artificial, sobre duração das fases larval e pupal e razão sexual dos adultos de *Spodoptera frugiperda* da primeira geração (25±2 °C, 70±10% UR e 12 h de fotofase).

CeO <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Duração da fase larval (dias) <sup>1</sup>	Duração da fase pupal (dias) <sup>1</sup>	Razão sexual <sup>2</sup>
0	20,61±0,23	11,20±0,25	0,55±0,10
Nano-CeO <sub>2</sub> 1	21,31±0,32	11,80±0,39	0,38±0,10
Nano-CeO <sub>2</sub> 10	20,82±0,25	11,35±0,23	0,64±0,08
Nano-CeO <sub>2</sub> 100	21,32±0,41	10,85±0,23	0,49±0,08
Nano-CeO <sub>2</sub> 1000	20,50±0,28	11,00±0,35	0,48±0,14
Micro-CeO <sub>2</sub> 1000	21,08±0,28	11,00±0,22	0,38±0,09
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> 1000	21,41±0,44	11,30±0,26	0,47±0,09

<sup>1</sup>Médias em cada coluna não diferem entre si a 5% de significância utilizando modelo linear generalizado.

<sup>2</sup>Médias em cada coluna não diferem entre si a 5% de significância utilizando teste qui quadrado.

No entanto, lagartas alimentadas com dieta artificial contendo as diferentes concentrações de nano-CeO<sub>2</sub> e Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> apresentaram menor peso médio de pupas (g.l. = 292;  $p = 0,0232$ ) em comparação ao controle (água) e micro-CeO<sub>2</sub> (Figura 2).

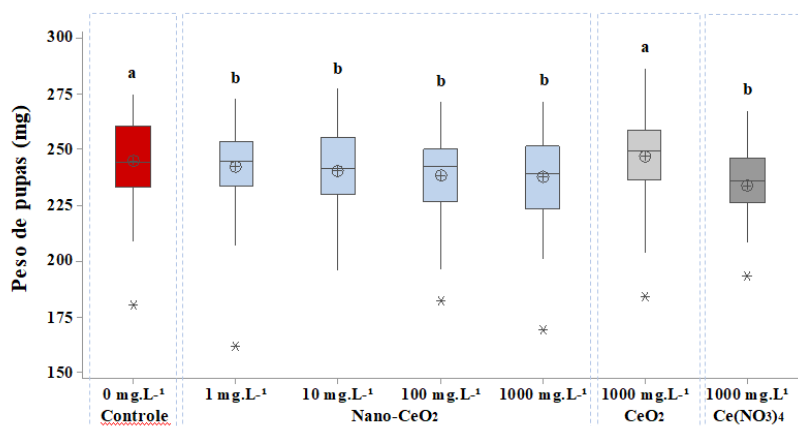


Figura 2. Peso de pupas (mg) da primeira geração de *Spodoptera frugiperda* após exposição à dieta artificial com incorporação de nano-CeO<sub>2</sub> em diferentes concentrações, micro-CeO<sub>2</sub> e Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (mg L<sup>-1</sup>) (25±2 °C, 70±10% UR e 12 h de fotofase).

Os adultos provenientes de lagartas alimentadas com as dietas tratadas com CeO<sub>2</sub> não apresentaram diferenças significativas na fecundidade das fêmeas (g.l. = 6; F = 1,1393; p = 0,3503) e nem nos períodos de pré-oviposição (g.l. = 6; F = 0,6346; p = 0,7019), oviposição (g.l. = 6; F = 0,6401; p = 0,6977) e longevidade (g.l. = 133; p = 0,9836) (Tabela 3). No entanto, a viabilidade dos ovos (g.l. = 61; p = 0,0156) foi reduzida em 60% com adição de nano-CeO<sub>2</sub> na concentração de 100 mg L<sup>-1</sup> (Figura 3).

Tabela 3. Efeito do nano-CeO<sub>2</sub> em diferentes concentrações, micro-CeO<sub>2</sub> e Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, incorporados à dieta artificial, sobre a longevidade, períodos de pré-oviposição e oviposição, e número de ovos por fêmea de *Spodoptera frugiperda* da primeira geração (25±2 °C, 70±10% UR e 12 h de fotofase).

CeO <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Longevidade (dias) <sup>1</sup>	Período de pré oviposição (dias) <sup>2</sup>	Período de oviposição (dias) <sup>2</sup>	Número de ovos/fêmea <sup>2</sup>
0	12,65 ±0,33	5,10±0,53	5,80±0,83	1448,0±191,4
Nano-CeO <sub>2</sub> 1	12,00 ±0,97	4,33±0,73	7,67±0,88	1434,8±257,6
Nano-CeO <sub>2</sub> 10	12,85 ±0,38	4,90±0,55	6,1±0,60	1326,6±185,6
Nano-CeO <sub>2</sub> 100	13,20 ±0,76	5,30±0,72	6,89±1,17	911,0±214,8
Nano-CeO <sub>2</sub> 1000	12,75 ±0,59	5,50±0,69	6,33±0,93	1132,6± 186,9
Micro-CeO <sub>2</sub> 1000	13,45 ±0,77	4,60±0,54	7,50±0,75	1524,9±202,9
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> 1000	14,05 ±0,88	4,20±0,53	7,67±1,11	1408,5±168,75

<sup>1</sup>Médias em cada coluna não diferem entre si a 5% de significância utilizando modelo linear generalizado.

<sup>2</sup>Médias em cada coluna não diferem entre si a 5% de significância utilizando teste de Scott-Knott.

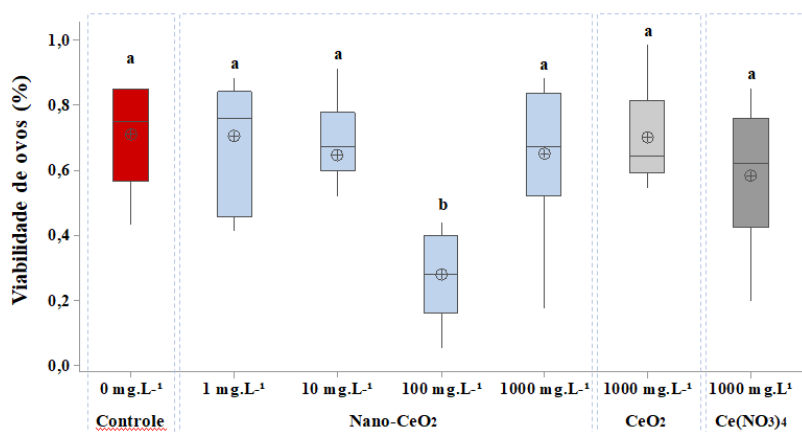


Figura 3. Viabilidade de ovos (%) da primeira geração de *Spodoptera frugiperda* após exposição das lagartas à dieta artificial com incorporação de nano-CeO<sub>2</sub> em diferentes concentrações, micro-CeO<sub>2</sub>e Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (mg L<sup>-1</sup>) (25±2 °C, 70±10% UR e 12 h de fotofase).

O cério não foi detectado em nenhuma fase de desenvolvimento da segunda geração de *S. frugiperda*, cuja alimentação foi a dieta sem incorporação de CeO<sub>2</sub>. Não foi observada redução na sobrevivência (g.l. = 6; p= 0,33) (Figura 4) e duração da fase

larval (g.l. = 247;  $F = 1,2596$ ;  $p = 0,2767$ ) da segunda geração de *S. frugiperda*. No entanto, foi observada redução do peso médio de pupas da segunda geração (deviance = 1,8139; g.l. = 235;  $p = 0,0022^{-13}$ ) provenientes dos insetos da primeira geração que se alimentaram de dieta com nano-CeO<sub>2</sub> nas concentrações de 1 e 100 mg L<sup>-1</sup> e com Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> quando comparados à dieta sem incorporação de CeO<sub>2</sub> (Figura 5).

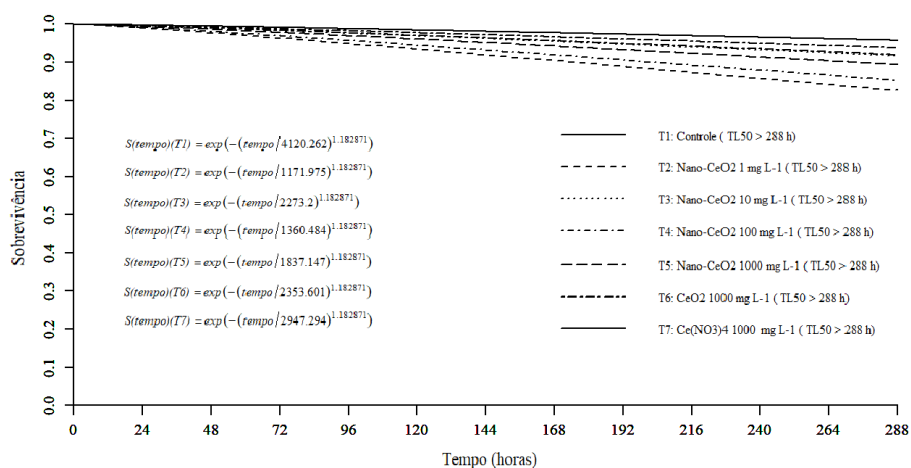


Figura 4. Curvas de sobrevivência de *Spodoptera frugiperda* durante a fase larval da segunda geração, cujas lagartas da primeira geração foram expostas à dieta artificial com incorporação de nano-CeO<sub>2</sub> em diferentes concentrações, micro-CeO<sub>2</sub> e Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (mg L<sup>-1</sup>) ( $25 \pm 2$  °C,  $70 \pm 10\%$  UR e 12 h de fotofase), sendo:  $S(t) = \exp(-(\text{tempo}/\lambda)\alpha)$ .

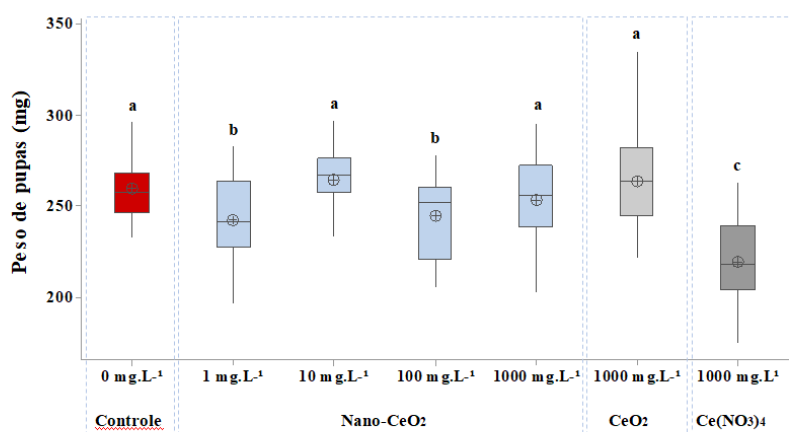


Figura 5. Peso de pupas (mg) da segunda geração de *Spodoptera frugiperda*, cujas lagartas da primeira geração foram expostas à dieta artificial com incorporação de nano-CeO<sub>2</sub> em diferentes concentrações, micro-CeO<sub>2</sub> e Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (mg L<sup>-1</sup>) ( $25 \pm 2$  °C,  $70 \pm 10\%$  UR e 12 h de fotofase).

### Efeito do nano-CeO<sub>2</sub> sobre índices nutricionais de *S. frugiperda*

Após 18 dias de alimentação nas dietas com CeO<sub>2</sub>, o peso das lagartas (g.l. = 329; F = 18,113; p = 0,0018) de *S. frugiperda* aumentou. As lagartas que se alimentaram de dieta com incorporação de nano-CeO<sub>2</sub>, micro-CeO<sub>2</sub> e Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> apresentaram peso médio maior do que o observado na dieta sem CeO<sub>2</sub> (controle) (Figura 6).

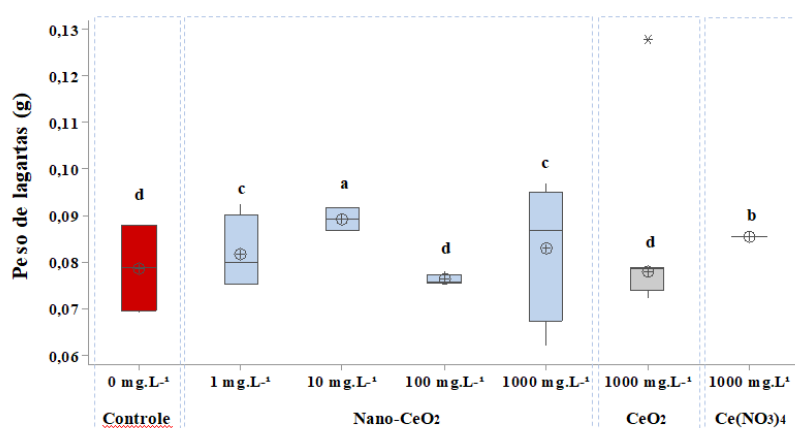


Figura 6. Efeito de dietas com nano-CeO<sub>2</sub> em diferentes concentrações, micro-CeO<sub>2</sub> e Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> sobre o peso de lagartas de *S. frugiperda*, após 18 dias de alimentação (25±2 °C, 70±10% UR e 12 h de fotofase).

O índice de consumo (g.l. = 329; p= 0,0022<sup>-13</sup>) das lagartas de *S. frugiperda* foram alterados após 18 dias de alimentação nas dietas com CeO<sub>2</sub>. O índice de consumo dos insetos que se alimentaram de nano-CeO<sub>2</sub> foi duas vezes maior do que aquele constatado no controle e tratamentos com micro-CeO<sub>2</sub> e Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (Figura 7).

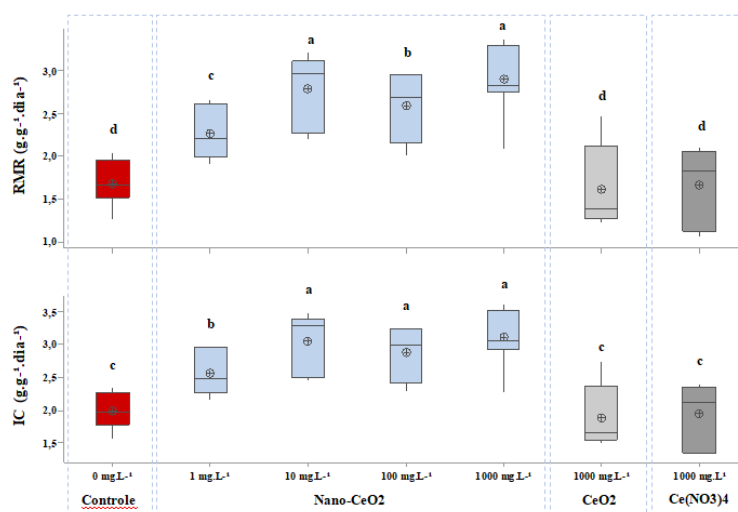


Figura 7. Efeito de dietas com nano-CeO<sub>2</sub> em diferentes concentrações, micro-CeO<sub>2</sub> e Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> sobre o índice de consumo (IC) e taxa metabólica relativa (RMR) (g/g/dia) de *S. frugiperda*, após 18 dias de alimentação (25±2 °C, 70±10% UR e 12 h de fotofase).

Verificou-se que nas dietas com adição de nano-CeO<sub>2</sub> ocorreu aumento na quantidade de alimento ingerido, que foi gasto em metabolismo, por miligrama de peso corpóreo (RMR) (g.l. = 329; p= 0,0022<sup>-13</sup>), quando comparado às dietas adicionadas de micro-CeO<sub>2</sub> e Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> e o controle (Figura 7). No entanto, houve redução na porcentagem do alimento ingerido pelo inseto que foi efetivamente transformado em biomassa (ECI) (g.l. = 329; F = 88,126; p= 0,0022<sup>-13</sup>) e na porcentagem do alimento digerido que foi convertido em biomassa do inseto (ECD) (g.l. = 329; F = 93,555; p= 0,0022<sup>-13</sup>). Os índices custo metabólico (g.l. = 329; F = 93,555; p= 0,0022<sup>-13</sup>) e digestibilidade (g.l. = 329; F = 128,52; p= 0,0022<sup>-13</sup>) foram maiores nas dietas com incorporação de nano-CeO<sub>2</sub> indicando consumo, metabolização e digestibilidade de nano-CeO<sub>2</sub> pelas lagartas de *S. frugiperda* (Figura 8).

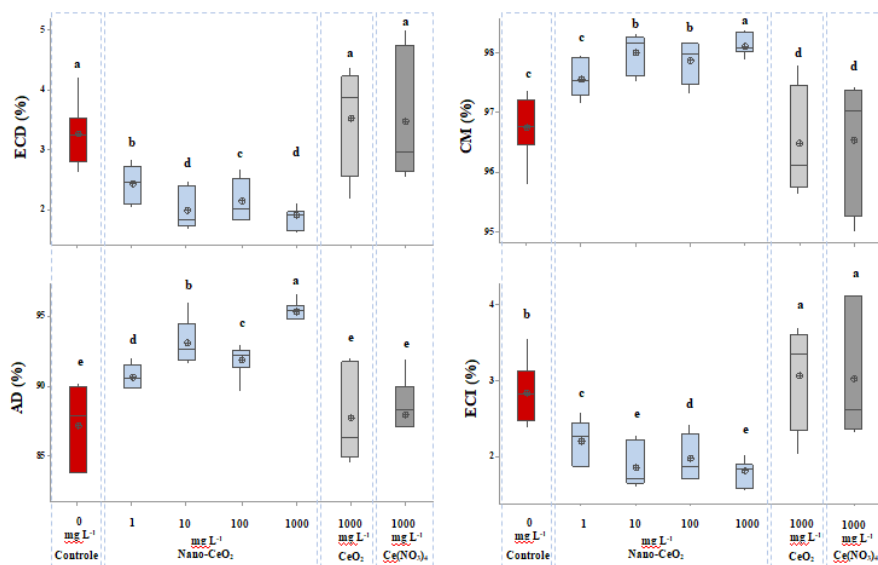


Figura 8. Efeito de dietas com nano-CeO<sub>2</sub> em diferentes concentrações, micro-CeO<sub>2</sub> e Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> sobre a eficiência de conversão do alimento ingerido (%ECI), digestibilidade aparente (%AD), eficiência de conversão do alimento digerido (%ECD) e custo metabólico (%CM) de lagartas de *Spodoptera frugiperda* (25±2 °C, 70±10% UR e 12 h de fotofase).

#### Detecção de cério

Foi detectada a presença de cério nas lagartas que se alimentaram de dieta contendo nano-CeO<sub>2</sub> nas concentrações de 10 (SI), 100 (SI) e 1000 mg L<sup>-1</sup> (Figura 9), assim como de micro-CeO<sub>2</sub> (SI) e Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (SI).

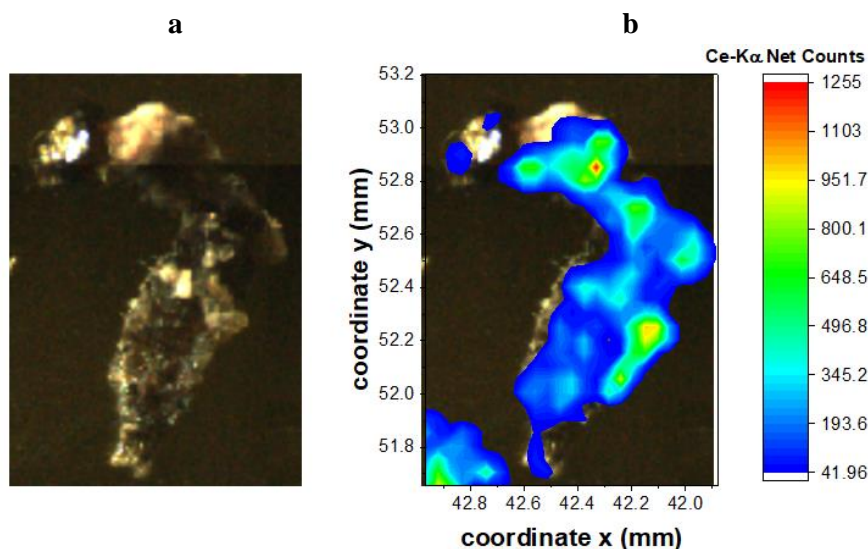


Figura 9 (a) Lagarta de *Spodoptera frugiperda* mantida em dieta com incorporação de 1000 mg L<sup>-1</sup> de nano- CeO<sub>2</sub>. (b) Distribuição espacial quantitativa de Ce assimilado pela lagarta.

A análise das fezes das lagartas da primeira geração que ingeriram dieta com nano-CeO<sub>2</sub> na concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup> indicou presença de cério (Figura 10); o mesmo não ocorreu nas demais concentrações, assim como não foi constatada sua presença nas pupas e adultos de *S. frugiperda* da primeira geração.

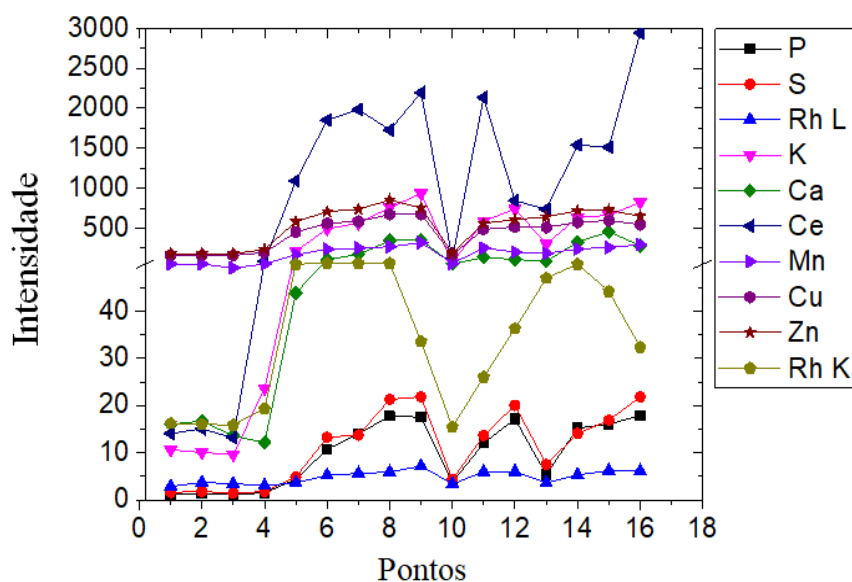


Figura 10. Intensidade de distribuição em pontos de Ce em fezes de lagartas de *Spodoptera frugiperda* mantidas em dieta com incorporação de 1000 mg L<sup>-1</sup> de nano- CeO<sub>2</sub>.



No entanto, houve presença de cério nos ovos de *S. frugiperda* oriundos de lagartas expostas à dieta com nano-CeO<sub>2</sub> (1000 mg L<sup>-1</sup>), comprovando a transferência de Ce entre gerações de *S. frugiperda* (Figura 11).

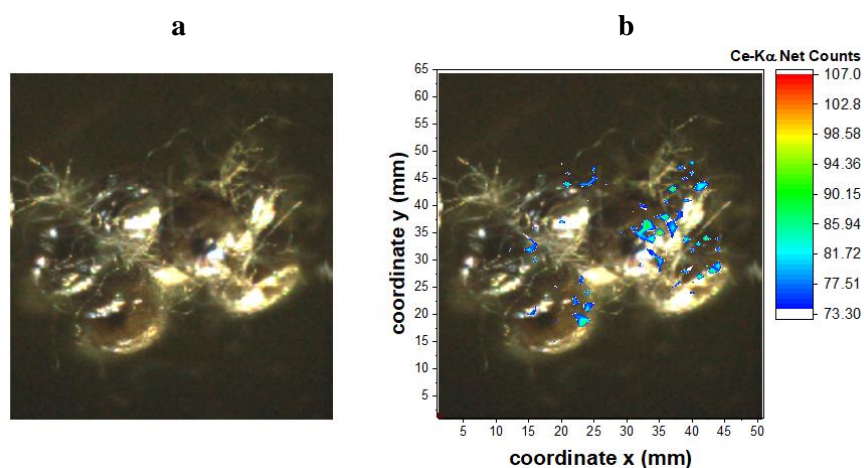


Figura 11. (a) Massa de ovos provenientes de adultos de *Spodoptera frugiperda* cujas lagartas foram mantidas em dieta com incorporação de 1000 mg L<sup>-1</sup> de nano-CeO<sub>2</sub>. (b) Distribuição espacial quantitativa de cério em ovos de *S. frugiperda*.

## Discussão

De acordo com Borm et al.<sup>36</sup> e Oberdörster et al.<sup>37</sup> as nanopartículas cuja área superficial por unidade de massa é maior que as partículas maiores, são biologicamente mais potentes. Em espécies como *Artemia salina* (Linnaeus, 1758) (Anostraca: Artemiidae) e *Caenorhabditis elegans* (Maupas, 1900) (Rhabditida: Rhabditidae), nano-CeO<sub>2</sub> foi mais tóxico quando comparado ao micro-CeO<sub>2</sub>, demonstrando um efeito dependente do tamanho<sup>25,27,38</sup>. Os resultados do presente estudo confirmam que para *S. frugiperda*, o CeO<sub>2</sub> também apresenta efeito dependendo do tamanho da partícula, já que os tratamentos utilizando nano-CeO<sub>2</sub> causaram redução do peso de pupas, enquanto o tratamento com micro-CeO<sub>2</sub> foi semelhante ao controle. Van Hoecke et al.<sup>22</sup> utilizando nano-CeO<sub>2</sub> de três tamanhos diferentes (14, 20 e 29 nm) mostraram que mesmo entre as nanopartículas, a toxicidade crônica aumenta com a diminuição do diâmetro da partícula. Tal fato também ocorre com nanomateriais de outra natureza, como dióxido de titânio, em que observaram-se diferenças nos parâmetros de alimentação e atividade enzimática de *Porcellio scaber* (Latreille, 1804) (Isopoda:

Crustacea) expostos a diferentes tamanhos de partículas<sup>39</sup>. Outra explicação para os efeitos negativos de menores partículas encontrados em *S. frugiperda* seria uma possível produção de espécies reativas de oxigênio ERO, que induz um dano oxidativo e que está relacionado a mecanismos de toxicidade.<sup>26,29,40,41</sup>

Os resultados aqui discutidos corroboram com alguns encontrados por Zhang et al.<sup>26</sup>, Arnold et al.<sup>27</sup> e Collin et al.<sup>28</sup>, em que nano-CeO<sub>2</sub> não reduziram a sobrevivência de outros invertebrados terrestres. No presente estudo, as nano-CeO<sub>2</sub> também não reduziram a duração das fases larval e pupal, razão sexual e longevidade de *S. frugiperda*. Segundo o trabalho de Roh et al.<sup>25</sup>, a exposição de *C. elegans* a nano-TiO<sub>2</sub> reduziu a sobrevivência e o crescimento, enquanto que nano-CeO<sub>2</sub> diminuiu a fertilidade. No entanto, em estudos com espécies de minhoca, *Eisenia fetida* (Savigny, 1826) (Crassiclitellata: Lumbricidae) e *P. scaber*, a exposição às concentrações de nano-CeO<sub>2</sub> não reduziu a sobrevivência ou a sua reprodução<sup>29,42</sup>. Apesar da ausência de efeitos negativos na sobrevivência e reprodução de *E. fetida*, foram realizadas observações histológicas, que mostraram perda de cutícula da parede do corpo e perda de integridade do epitélio intestinal que podem indicar possíveis efeitos deletérios após exposições a longo prazo<sup>42</sup>.

Assim como nano-CeO<sub>2</sub>, o Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> adicionado à dieta artificial, também ocasionou redução do peso de pupas de *S. frugiperda*, em estudo realizado por Lahive et al.<sup>42</sup>, para *E. fetida* a toxicidade iônica do cério foi maior que nas formas particuladas de CeO<sub>2</sub> na mesma concentração de exposição ao solo. Minhocas expostas ao nitrato de cério apresentaram redução na sobrevivência e na reprodução. Nesse caso, foram utilizadas diferentes concentrações de nitrato de cério e seus efeitos foram relacionados à concentração e à redução do pH do solo, resultante da adição de nitrato de cério. A diminuição no pH do solo aumenta a liberação de íons de cério<sup>43</sup>, favorecendo a biodisponibilidade para os organismos. Portanto, a queda do pH associada ao aumento da concentração de cério resultou no estresse observado nas minhocas expostas ao cério. Dessa forma, o nitrato de cério pode estar relacionado com a diminuição de pH, além de apresentar alta solubilidade<sup>42</sup>. Assim, como já foi observado no solo, a redução de pH devido a adição de nitrato de cério pode ter ocorrido também com a dieta, o que

explicaria os efeitos de redução no peso de pupas observados em *S. frugiperda*, já que as lagartas estavam em contato direto com a dieta.

Com base no resultado de redução do peso médio de pupas da primeira geração de *S. frugiperda* exposta à dieta com nano-CeO<sub>2</sub>, esperava-se um efeito negativo na fertilidade dos adultos, já que segundo Penco & Martin<sup>44</sup>, existe uma relação entre o peso de pupas e fertilidade de adultos. No entanto, verificou-se que nano-CeO<sub>2</sub> não reduziram os períodos de pré-oviposição e oviposição, bem como o número de ovos por fêmea. Neste caso, a viabilidade dos ovos só foi reduzida com adição de nano-CeO<sub>2</sub> na concentração de 100 mg L<sup>-1</sup>, porém o mesmo não ocorreu para 1000 mg L<sup>-1</sup>, o que pode ser explicado pela análise DLS, que mostra que as nano-CeO<sub>2</sub> na concentração de 100 mg L<sup>-1</sup> apresentam os menores tamanhos de agregados. Assim como foi observado por Malev et al.<sup>29</sup> utilizando nano-TiO<sub>2</sub> e nano-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, alguns efeitos tóxicos causados por estes nanomateriais podem não ser dependentes da concentração e sim do tamanho da partícula.

Por meio da espectroscopia por fluorescência de raios X, a presença do cério pôde ser detectada nas fezes apenas para as lagartas que ingeriram dieta com nano-CeO<sub>2</sub> na concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup> da primeira geração. Tal fato indica que na maior concentração de nano-CeO<sub>2</sub> também pode ter ocorrido uma maior excreção do cério, minimizando neste tratamento alguns efeitos negativos, como o caso da redução na viabilidade dos ovos provenientes das lagartas que se alimentaram de nano-CeO<sub>2</sub> na concentração de 100 mg L<sup>-1</sup>.

A presença de cério nos ovos de *S. frugiperda* oriundos de lagartas expostas à dieta com nano-CeO<sub>2</sub> (1000 mgL<sup>-1</sup>), caracteriza a transferência deste elemento na forma de nanopartículas entre os estágios de desenvolvimento do inseto. Vários estudos demonstraram o potencial de transferência trófica de nanomateriais entre organismos microscópicos ou invertebrados em sistemas aquáticos e terrestres.<sup>45,46,16,17</sup> Uma vez que o cério foi transferido para os ovos de *S. frugiperda*, existe a possibilidade da sua transferência para o terceiro nível trófico, podendo assim, afetar predadores e parasitoides de ovos de *S. frugiperda*.

Uma constatação inesperada do presente trabalho foi a redução do peso de pupas na segunda geração de *S. frugiperda*, mesmo sem que as lagartas tenham entrado em

contato com o cério via dieta artificial. Este efeito oriundo da exposição das lagartas da primeira geração ao nano-CeO<sub>2</sub> e Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, pode confirmar um efeito transgeracional do cério em *S. frugiperda*. Assim como ocorreu na primeira geração, tais resultados também mostram que, no caso deste inseto, na ocorrência de efeitos negativos em características biológicas, estes não foram dependentes da concentração.

A fim de comprovar o consumo do cério, parâmetros nutricionais foram avaliados. Parte-se do princípio de que o índice de consumo é caracterizado como a quantidade de alimento que o inseto consome por miligrama de peso corpóreo por dia, e que um dos fatores que podem proporcionar o aumento nesse índice é a utilização de alimentos inadequados nutricionalmente<sup>47</sup>. O maior consumo observado em dietas com nano-CeO<sub>2</sub> em todas as concentrações quando comparado aos demais tratamentos, pode ser considerado uma resposta compensatória das lagartas de *S. frugiperda* a inadequações nutricionais ou uma estratégia de defesa.<sup>29,48</sup> Em trabalhos avaliando o efeito de nano-CeO<sub>2</sub> sobre *P. scaber* após exposição em dieta natural, nas maiores concentrações de nano-CeO<sub>2</sub> (2000 e 5000 µg mL<sup>-1</sup>), a alimentação foi reduzida. Por outro lado, quando exposto a concentração mais baixa (1000 µg mL<sup>-1</sup>), observou-se aumento da taxa de alimentação, porém, nessa concentração ocorreram aumentos nos valores de peroxidação lipídica (LP), o que é interpretado como um efeito adverso.<sup>29</sup> Drobne et al.<sup>39</sup> também relataram aumento da taxa de alimentação acompanhado por aumento da atividade da catalase, considerado um mecanismo de defesa.

As lagartas de *S. frugiperda* alimentadas com as dietas com adição de nano-CeO<sub>2</sub> utilizaram maior quantidade de alimento para manter o seu metabolismo (mg/mg de peso corporal/dia), além de apresentarem menor capacidade de utilizar eficientemente o alimento ingerido para o crescimento. Uma diminuição do ECI indica que uma maior quantidade de alimento está sendo utilizada para obtenção de energia e uma pequena parte para a conversão em biomassa.<sup>49</sup> A ECI pode variar com a digestibilidade e com o valor nutricional do alimento, com a ingestão de nutrientes e com as quantidades proporcionais da porção digerível do alimento que são, em parte, convertidas em substâncias corpóreas e metabolizadas para a produção de energia de manutenção.<sup>47</sup> Sendo assim, as possíveis causas das diferenças obtidas na eficiência da utilização do alimento pelas lagartas de *S. frugiperda* podem ser atribuídas a um ou

mais dos vários fatores citados anteriormente, os quais estão relacionados à presença de nano-CeO<sub>2</sub> na dieta.

A eficiência de conversão do alimento digerido, ou seja, a porcentagem de alimento assimilado que é convertido em substância corpórea também foi menor nas dietas com adição de nano-CeO<sub>2</sub>. A eficiência de conversão não depende diretamente da digestibilidade, porém também varia com o valor nutricional do alimento e com o nível de ingestão de nutrientes.<sup>47</sup> A ECD diminui com o aumento da porção de alimento assimilado para a produção de energia.<sup>50</sup> Essa relação inversa pode ser constatada no presente trabalho, em que lagartas de *S. frugiperda* alimentadas com dietas adicionadas de nano-CeO<sub>2</sub> apresentaram maior valor de RMR e menor de ECD.

Segundo Reynolds et al.<sup>51</sup>, os insetos podem aumentar o tempo de retenção do alimento, a fim de maximizar a absorção de nutrientes, o que justifica o aumento na digestibilidade das dietas com adição de nano-CeO<sub>2</sub>. Embora as dietas com nano-CeO<sub>2</sub> tenham apresentado os maiores valores de digestibilidade, resultaram em baixos índices de ECI e ECD. É possível que a redução dos índices de ECI e ECD observada em lagartas que se alimentaram das dietas com nano-CeO<sub>2</sub> se deva à inibição da conversão de alimento ingerido e convertido em biomassa. A inibição da conversão de alimento em biomassa pode ser atribuída à presença de alguma substância que bloqueia a utilização de nutrientes<sup>47</sup>, sendo nesse caso nano-CeO<sub>2</sub>.

A maior porcentagem de alimento digerido que foi transformada em energia ocorreu com lagartas que se alimentaram com as dietas com adição de nano-CeO<sub>2</sub>. As lagartas que se alimentaram de dieta com micro-CeO<sub>2</sub> e Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> e sem adição de nano-CeO<sub>2</sub> utilizaram menos alimento para produzir energia metabólica. Segundo Parra<sup>48</sup>, maior custo metabólico pode ser atribuído à presença de substâncias nos alimentos que afetam de alguma forma a fisiologia do inseto. Embora lagartas alimentadas com dietas tratadas com nano-CeO<sub>2</sub> tenham apresentado custo metabólico superior, tiveram ganho de peso quando comparadas àquelas que se alimentaram com o tratamento controle e dietas com micro-CeO<sub>2</sub> e Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Possivelmente, isto ocorreu devido ao fato de que a maior quantidade de energia despendida pelas lagartas tenha sido compensada pelo maior consumo. Segundo Gardea-Torresday et al.<sup>18</sup>, é possível que os nanomateriais

tenham a capacidade de alterar o perfil nutricional das plantas. Dessa forma, tal fato pode ter ocorrido também com a dieta artificial.

Portanto, os resultados atuais contribuem para o conhecimento relacionado aos efeitos de nano-CeO<sub>2</sub> em invertebrados terrestres expostos por meio da alimentação, bem como abre portas para novos estudos na área. Em resumo, nano-CeO<sub>2</sub>, além de serem consumidas, afetam negativamente alguns parâmetros biológicos e nutricionais de *S. frugiperda*, além de apresentar efeitos transgeracionais. Caso este inseto seja exposto a nano-CeO<sub>2</sub> no ambiente, existe a possibilidade de afetar negativamente a cadeia trófica. Além disso, a detecção de cério em ovos e lagartas de *S. frugiperda* provenientes de insetos que se alimentaram de nano-CeO<sub>2</sub> durante a fase jovem, mostra a possibilidade do composto ser transferido para predadores e parasitoides de ovos, o que exige novos estudos para confirmação.

### **Informações de Apoio**

Breves descrições com o conteúdo dos arquivos fornecidos como Informações de apoio. Mais detalhes sobre configuração experimental, caracterização de nanopartículas e resultados de detecção.

### **Agradecimentos**

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelos apoios financeiros “Young Investigators Awards” (2015 / 05942-0) e “Multiuser Equipment Program” (2015 / 19121-8).

### **Referências Bibliográficas**

- (1) Nel, A.; Xia, T.; Madler, L.; Li, N. Toxic potential of materials at the nanolevel. *Science* **2006**, *311* (5761), 622– 627.
- (2) Zhao, Y.; Xing, G.; Chai, Z. Nanotoxicology: Are carbon nanotubes safe? *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3* (4), 191– 192.
- (3) Xu, C.; Qu, X. Cerium oxide nanoparticle: a remarkably versatile rare earth nanomaterial for biological applications. *NPG Asia Mater* **2014**, *6* (90), 1–16.

- (4) OCED - Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico, **2013**.
- (5) Dahle, J.T.; Arai, Y. Environmental geochemistry of cerium: Applications and toxicology of cerium oxide nanoparticles. *Int J Environ Res Public Health* **2015**, *12* (2), 1253–278.
- (6) Moller, P.; Morteani, G.; Dulski, P. Anomalous gadolinium, cerium, and yttrium contents in the adige and isarco river waters and in the water of their tributaries (Provinces Trento and Bolzano/Bozen, NE Italy). *Acta hydrochim. hydrobiol* **2003**, *31* (3), 225–239.
- (7) Cornelis, G.; Ryan, B.; Mclaughlin, M.J.; Kirby, J.K.; Beak, D.; Chittleborough, D. Solubility and batch retention of CeO<sub>2</sub> nanoparticles in soils. *Environ. Sci. Technol* **2011**, *45* (7), 2777–2782.
- (8) Batley, G.E.; Halliburton, B.; Kirby, J.K.; Doolette, C.L.; Navarro, D.; McLaughlin, M.J.; Veitch, C. Characterization and ecological risk assessment of nanoparticulate CeO<sub>2</sub> as a diesel fuel catalyst. *Environ Toxicol Chem* **2013**, *32* (8), 1896–1905.
- (9) Keller, A.A.; Lazareva, A. Predicted releases of engineered nanomaterials: From global to regional to local. *Environ Sci Technol. Lett* **2014**, *1* (1), 65–70.
- (10) Das, M.; Saxena, N.; Dwidevi, P.D. Emerging trends of nanoparticles application in food technology: Safety paradigms. *Nanotoxicology* **2009**, *3* (1), 10–18.
- (11) Roco, M.C.; Mirkin, C.A.; Hersam, M.C. *Nanotechnology Research Directions for Societal Needs in 2020*; Science Policy Reports Series; Springer: New York, **2011**.
- (12) Hernandez-Viezcas, J.A.; Castillo-Michel, H.; Andrews, J.C.; Cotte, M.; Rico, C.; Peralta-Videa, J.R.; Ge, Y.; Priester, J.H.; Holden, P.A.; Gardea-Torresdey, J.L. *In situ* synchrotron X-ray fluorescence mapping and speciation of CeO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles in soil cultivated soybean (*Glycine max*). *ACS Nano* **2013**, *7* (2), 1415–1423.
- (13) Priester, J.H.; Ge, Y.; Mielke, R.E.; Horst, A.M.; Cole Moritz, S.; Espinosa, K.; Gelb, J.; Walker, S.L.; Nisbet, R.M.; An, Y.J.; Schimel, J.P.; Palmer, R.G.; Hernandez-Viezcas, J.A.; Zhao, L.; Gardea-Torresdey, J.L.; Holden, P.A. Soybean susceptibility to manufactured nanomaterials: Evidence for food quality and soil fertility interruption. *Proc Natl Acad Sci USA* **2012**, *109* (37), 2451–2456.
- (14) Wang, Q.; Ma, X.M.; Zhang, W.; Pei, H.C.; Chen, Y.S. The impact of cerium oxide nanoparticles on tomato (*Solanum lycopersicum* L.) and its implications for food safety. *Metallomics* **2012**, *4* (10), 1105–1112.

- (15) Zhao, L.; Sun, Y.; Hernandez-Viezcas, J.A.; Servin, A.D.; Hong, J.; Niu, G.; Peralta-Videa, J.R.; Duarte-Gardea, M.; Gardea-Torresdey, J.L. Influence of CeO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles on cucumber physiological markers and bioaccumulation of Ce and Zn: A life cycle study *J Agric Food Chem* **2013**, *61* (49), 11945–11951.
- (16) Majumdar, S.; Trujillo-reyes, J.; Hernandez-Viezcas, J. A.; White, J. C.; Peralta-Videa, J. R.; Gardea-Torresdey, J. L. Cerium biomagnification in a terrestrial food chain: Influence of particle size and growth stage. *Environ Sci Technol* **2016**, *50* (13), 6782–6792.
- (17) Hawthorne, J.; De la Torre Roche, R.; Xing, B.; Newman, L. A.; Ma, X.; Majumdar, S.; Gardea-Torresdey, J.; White, J. C. Particle-size dependent accumulation and trophic transfer of cerium oxide through a terrestrial food chain. *Environ Sci Technol* **2014**, *48* (22), 13102–13109.
- (18) Gardea-Torresdey, J. L.; Rico, C. M.; White, J. C. Trophic transfer, transformation, and impact of engineered nanomaterials in terrestrial environments. *Environ Sci Technol* **2014**, *48* (5), 2526–2540.
- (19) Casmuz, A.; Juárez, M. L.; Socías, M. G.; Murúa, M. G.; Prieto, S.; Medina, S.; Willink, E.; Gastaminza, G. Revisión de los hospederos del gusano cogollero del maíz, *Spodoptera frugiperda* (Lepidoptera: Noctuidae). *Rev. Soc. Entomol. Argent.*, **2010**, *69* (3-4), 209-231.
- (20) Cruz, I. *A lagarta do cartucho na cultura do milho*. EMBRAPA-CNPMS: Sete Lagoas, **1995**.
- (21) Cruz, I. Insetos benéficos. In: Cruz, I. *Manual de identificação das pragas de milho e de seus agentes de controle biológico*. Embrapa SCT: Brasília, **2008**, p. 121–190.
- (22) Van Hoecke, K.; Quik, J. T. K.; Mankiewicz-Boczek, J.; De Schamphelaere, K. C.; Elsaesser, A.; Van der Meeren, P. Fate and effects of CeO<sub>2</sub> nanoparticles in aquatic ecotoxicity tests. *Environ Sci Technol* **2009**, *43* (12), 4537–4546.
- (23) Artells, E.; Issartel, J.; Auffan, M.; Borschneck, D.; Thill, A.; Tella, M.; Brousset, L.; Rose, J.; Bottero, J-Y.; Thie'ry, A. Exposure to cerium dioxide nanoparticles differently affect swimming performance and survival in two daphnid species. *PLoS ONE* **2013** *8* (8), 1–11.
- (24) Manier, N.; Bado-Nilles, A.; Delalain, P.; Aguerre-Chariol, O.; Pandard, P. Ecotoxicity of non-aged and aged CeO<sub>2</sub> nanomaterials towards freshwater microalgae. *Environ Pollut* **2013**, *180* (1), 63–70.
- (25) Roh, J. Y.; Park, Y. K.; Park, K.; Choi, J. Ecotoxicological investigation of CeO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the soil nematode *Caenorhabditis elegans* using gene expression, growth, fertility, and survival as endpoints. *Environ Toxicol Pharmacol* **2012**, *29* (2), 167–172.



- (26) Zhang, H.; He, X.; Zhang, Z.; Zhang, P.; Li, Y.; Ma, Y.; Kuang, Y.; Zhao, Y.; Chai, Z. Nano-CeO<sub>2</sub> exhibits adverse effects at environmental relevant concentrations. *Environ Sci Technol* **2011**, *45* (8), 3725–3730.
- (27) Arnold, M. C.; Badireddy, A. R.; Wiesner, M.R.; Di Giulio, R. T.; Meyer, J. N. Cerium oxide nanoparticles are more toxic than equimolar bulk cerium oxide in *Caenorhabditis elegans*. *Arch Environ Contam Toxicol* **2013**, *65* (2), 224–233.
- (28) Collin, B.; Oostveen, E.; Tsyusko, O. V.; Unrine, J. M. Influence of natural organic matter and surface charge on the toxicity and bioaccumulation of functionalized ceria nanoparticles in *Caenorhabditis elegans*. *Environ Sc. Technol* **2014**, *48* (2), 1280–1289.
- (29) Malev, O.; Trebse, P.; Piecha, M.; Novak, S.; Budic, B.; Dramicanin, M. D.; Drobne, D. Effects of CeO<sub>2</sub> Nanoparticles on terrestrial isopod *Porcellio scaber*: Comparison of CeO<sub>2</sub> biological potential with other nanoparticles. *Arch Environ Contam Toxicol* **2017**, *72* (2), 303–311.
- (30) Greene, G.L.; Leppla, N.C.; Dickerson, W.A. Velvetbean caterpillar: a rearing procedure and artificial medium. *J Econ Entomol* **1976**, *69* (4), 487–488.
- (31) Waldbauer, G. P. The consumption and utilization of food by insect. *Adv In Insect Phys* **1968**, *5* (1), 229–288.
- (32) Slansky, F., Scriber, J.M. Food consumption and utilization. In: Kerkut, A.A., Gilbert, L.I. Eds. *Comprehensive Insect Physiology, Biochemistry and Pharmacology*. Pergamon Press: Oxford, **1985**; p. 87–163.
- (33) Crawley, M. J. Statistical computing: an introduction to data analysis using S-plus. Chichester, *John Wiley & Son*. **2002**.
- (34) Hothorn, T.; Bretz, F.; Westfall, P. Simultaneous inference in general parametric models, *Biom J* **2008**, *50* (3), 346–363.
- (35) Kalbfleisch, J. D.; Prentice, R. L. *The statistical analysis of failure-time data*, 2 Ed. Wiley : New York, **2002**.
- (36) Borm, P. J. A.; Robbins, D.; Haubold, S.; Kuhlbusch, T.; Fissan, H.; Donaldson, K.; Schins, R.; Stone, V.; Kreyling, W.; Lademann, J.; Krutmann, J.; Warheit, D.; Oberdorster, E. The potential risks of nanomaterials: a review carried out for ECETOC. *Part Fibre Toxicol* **2006**, *3* (1), 1–35.
- (37) Oberdörster, G.; Stone, V.; Donaldson, K. Toxicology of nanoparticles: a historical perspective. *Nanotoxicology* **2007**, *1* (1), 2–25.
- (38) Sugantharaj David, E.; Madurantakam Royam, M.; Rajamani Sekar, S.; Manivannan, B.; Jalaja Soman, S.; Mukherjee, A.; Natarajan, C. Toxicity, uptake, and

accumulation of nano and bulk cerium oxide particles in *Artemia salina*. *Environ Sci Pollut Res Int* **2017**, *24* (31), 24187–24200.

(39) Drobne, D.; Jemec, A.; Pipan-Tkalec, Z. In vivo screening to determine hazards of nanoparticles: nanosized TiO<sub>2</sub>. *Environ Pollut* **2009**, *157* (4), 1157–1164.

(40) Lin, W.; Huang, Y.; Zhou, X.; Ma, Y. Toxicity of cerium oxide nanoparticles in human lung cancer cells. *Int J Toxicol* **2006**, *25* (6) 451–457.

(41) Park, E.; Choi, J.; Park, Y.; Park, K. Oxidative stress induced by cerium oxide nanoparticles in cultured BEAS-2B cells. *Toxicology* **2008**, *245* (1) 90–100.

(42) Lahive, E.; Jurkschat, K.; Shaw, B. J.; Handy, R. D.; Spurgeon, D. J.; Svendsen, C. Toxicity of cerium oxide nanoparticles to the earthworm *Eisenia fetida*: subtle effects. *Environ Chem* **2014**, *11* (3), 268–278.

(43) Cao, X.; Chen, Y.; Wang, X.; Deng, X. Effects of redox potential and pH value on the release of rare earth elements from soil. *Chemosphere* **2001**, *44* (4), 655–661.

(44) Penceo, N. L.; Martin, P. B. Development and reproduction of fall armyworms on several wild grasses. *Environ Entomol* **1981**, *10* (6), 999–1002.

(45) Ferry, J. L.; Craig, P.; Hexel, C.; Sisco, P.; Frey, R.; Pennington, P. L.; Fulton, M. H.; Scott, I. G.; Decho, A. W.; Kashiwada, S.; Murphy, C. J.; Shaw, T. J. Transfer of gold nanoparticles from the water column to the estuarine food web. *Nat Nanotechnol* **2009**, *4* (7), 441–444.

(46) Kulacki, K. J.; Cardinale, B. J.; Keller, A. A.; Bier, R.; Dickson, H. How do stream organisms respond to, and influence, the concentration of titanium dioxide nanoparticles? A mesocosm study with algae and herbivores. *Environ Toxicol Chem* **2012**, *31* (10), 2414–2422.

(47) Parra, J. R. P. Índices nutricionais para medir consumo e utilização de alimentos por insetos, In: Panizzi, A. R.; Parra, J. R. P. (Eds.). *Bioecologia e nutrição de insetos – base para o manejo integrado de pragas*. Embrapa: Brasília, **2009**, p 37-90.

(48) Parra, J. R. P. Consumo e utilização de alimentos por insetos. In: Panizzi, A. R.; Parra, J. R. P. *Ecologia nutricional de insetos e suas aplicações no manejo de pragas*. Manole: São Paulo, **1991**, p.9-66.

(49) Koul, O.; Daniewski, W.M.; Multani, J.S.; Gumulca, M.; Singh, G. Antifeedant effects of the Limonoids from *Entandrophragma candolei* (Meliaceae) on the gram pod borer, *Helicoverpa armigera* (Lepidoptera: Noctuidae). *J Agric Food Chem* **2003**, *51* (25), 7271-7275.

(50) Wheeler, D.A.; Isman, M.B. Antifeedant and toxic activity of *Trichilia americana* extract against the larvae of *Spodoptera litura*. *Entomol Exp Appl* **2001**, *98* (1), 9-16.

(51) Reynolds, S.E.; Nottingham, S.F.; Stephens, A.E. Food and water economy and its relation to growth in fifth instar larvae of tobacco hornworm, *Manduca sexta*. *J Insect Physiol* **1985**, *31* (2), 119-127.

**Transferência de nanopartículas de óxido de cério para *Spodoptera frugiperda* via dieta artificial**

<sup>1</sup>Bárbara M M Castro, <sup>2</sup>Joyce R P Santos-Rasera, <sup>3</sup>Dejane S Alves, <sup>1</sup>Geraldo A Carvalho,  
<sup>2</sup>Hudson W P Carvalho, <sup>1</sup>Rosangela C Marucci

<sup>1</sup>Departamento de Entomologia, Universidade Federal de Lavras, Câmpus Universitário  
Caixa Postal 3037, Lavras, Minas Gerais, 37200-000, Brasil

<sup>2</sup>Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Av. Centenário  
nº 303, Piracicaba, São Paulo, 13416-000, Brasil

<sup>3</sup>Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Francisco Beltrão, Linha Santa  
Bárbara s/n, Francisco Beltrão, Paraná, 85601-970, Brasil

\* Autor correspondente. E-mail: [barbarammcastro@hotmail.com](mailto:barbarammcastro@hotmail.com); Tel.: +55 35  
984685696

As Informações de Apoio contêm 5 páginas e 4 figuras, Figura S1 a S4.

## **Informações de Apoio**

### **Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) das suspensões**

Independentemente do tamanho de partícula individual de 25 nm, em dispersão aquosa, as nanopartículas são agregadas e variaram de  $110 \pm 34$  nm até  $266 \pm 56$  nm (Tabela 1). A agregação ocorre devido a forças atraentes de Van der Waals, e esse comportamento foi previamente verificado por outros pesquisadores<sup>1</sup>. Devido à baixa solubilidade das nano-CeO<sub>2</sub>, o tamanho dos agregados é um parâmetro importante, uma vez que, eventualmente, podem ultrapassar as barreiras do tecido poroso do inseto<sup>2</sup>.

### **Efeito do nano-CeO<sub>2</sub> sobre índices nutricionais de *S. frugiperda***

Os parâmetros nutricionais foram calculados<sup>3,4</sup>, considerando  $t$  = duração do período de alimentação (dias);  $F$  = peso das fezes produzidas (g) durante  $t$ ;  $B$  = ganho de peso pelas lagartas (g) durante  $t$ ;  $I$  = peso do alimento ingerido (g) durante  $t$  (alimento fornecido – sobra de alimento);  $I - F$  = alimento assimilado (g) durante  $t$ ;  $M = I - F - B$ , alimento metabolizado durante período de alimentação (g). Os principais índices nutricionais determinados foram:

- índice de consumo (IC) (g/g/dia) =  $I/Bm \times t$ ;
- taxa metabólica relativa (RMR) (g/g/dia) =  $M/Bm \times t$ ;
- eficiência de conversão do alimento ingerido (%ECI) =  $B/I \times 100$ ;
- digestibilidade aproximada (%AD) =  $(I-F)/I \times 100$ ;
- eficiência de conversão do alimento digerido (%ECD) =  $B/I-F \times 100$ ;
- custo metabólico (%CM) =  $100 - ECD$ .

### Detecção do óxido de cério em *S. frugiperda*<sup>i</sup>

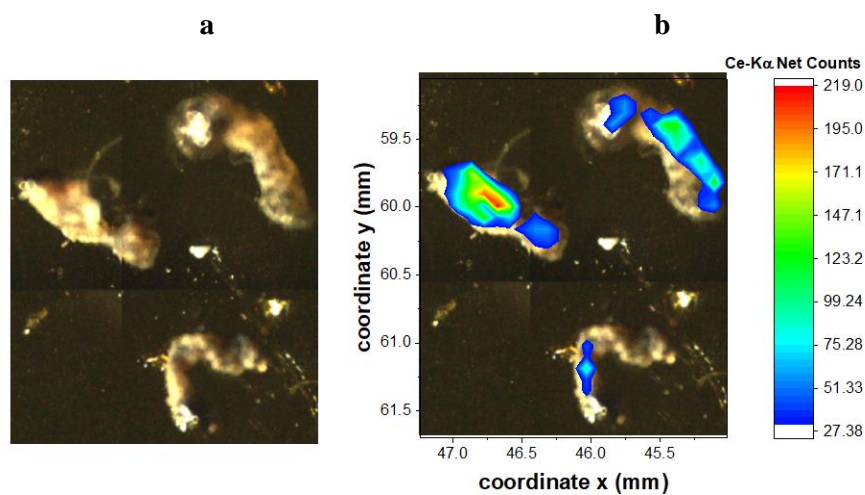


Figura S1 (a) Lagartas de *Spodoptera frugiperda* mantidas em dieta com incorporação de 10 mg L<sup>-1</sup> de nano-CeO<sub>2</sub>. (b) Distribuição espacial quantitativa de Ce assimilado pelas lagartas.

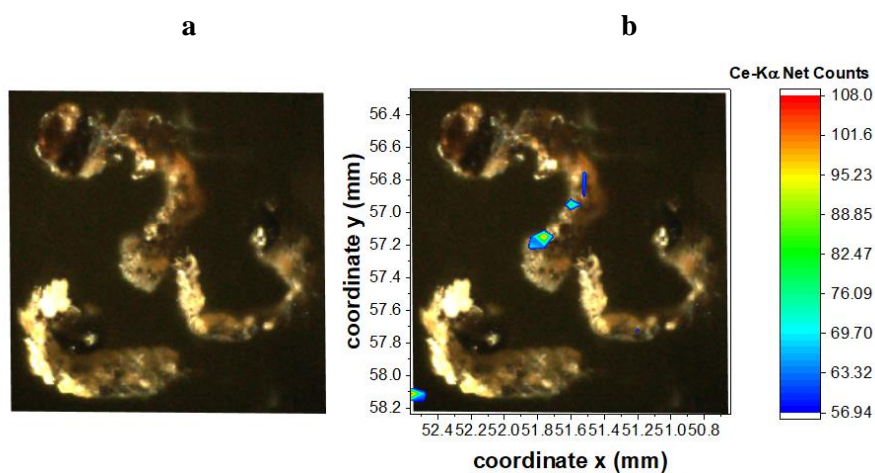


Figura S2 (a) Lagartas de *Spodoptera frugiperda* mantidas em dieta com incorporação de 100 mg L<sup>-1</sup> de nano-CeO<sub>2</sub>. (b) Distribuição espacial quantitativa de Ce assimilado pelas lagartas.

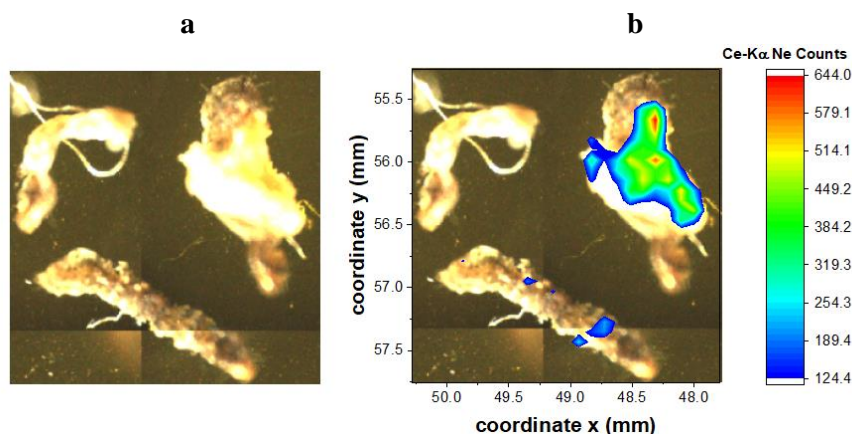


Figura S3 (a) Lagartas de *Spodoptera frugiperda* mantidas em dieta com incorporação de 1000 mg L<sup>-1</sup> de Micro- CeO<sub>2</sub>. (b) Distribuição espacial quantitativa de Ce assimilado pelas lagartas.

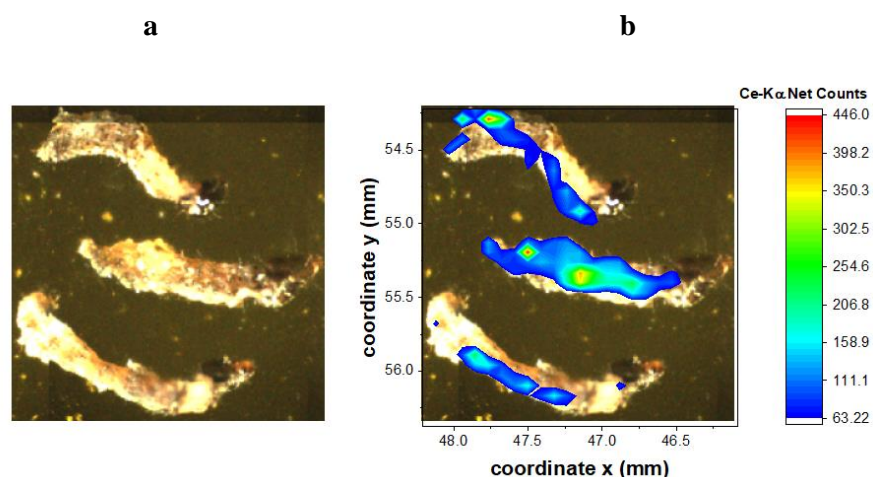


Figura S4 (a) Lagartas de *Spodoptera frugiperda* mantidas em dieta com incorporação de 1000 mg L<sup>-1</sup> de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. (b) Distribuição espacial quantitativa de Ce assimilado pelas lagartas.

#### Referências bibliográficas

- (1) Pusey, P.N. Dynamic light scattering. In: Lindner P, Zemb Th. (Eds.), *Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*. The Netherlands: North-Holland, Amsterdam, **2002**; p. 203.
- (2) Brunner, T.J.; Wick, P.; Manser, P.; Spohn, P.; Grass, R.N.; Limbach, L.K.; Bruinink, A.; Stark, W.J. 2006. In vitro cytotoxicity of oxide nanoparticles: comparison to asbestos, silica, and the effect of particle solubility. *Environmental Science & Technology* **2006**, 40 (14), 4374–4381.
- (3) Waldbauer, G. P. The consumption and utilization of food by insect. *Adv In Insect Phys* **1968**, 5 (1), 229–288.

(4) Slansky, F., Scriber, J.M. Food consumption and utilization. In: Kerkut, A.A., Gilbert, L.I. (Eds.) *Comprehensive Insect Physiology, Biochemistry and Pharmacology*. Pergamon Press: Oxford, **1985**; p 87–163.

---