



# UFAL

INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

**POLÍMEROS HÍBRIDOS PARA A OBTENÇÃO DE SISTEMAS DE LIBERAÇÃO  
CONTROLADA DE REPELENTE VOLÁTIL PARA O DESENVOLVIMENTO DE  
PROTÓTIPO DE CONTROLE DO *AEDES AEGYPTI***

**Universidade Federal de Alagoas**

**Campus A. C. Simões  
Tabuleiro do Martins  
57072-970 - Maceió-AL**

YGOR MENDES DE OLIVEIRA

**POLÍMEROS HÍBRIDOS PARA A OBTENÇÃO DE SISTEMAS DE LIBERAÇÃO  
CONTROLADA DE REPELENTE VOLÁTIL PARA O DESENVOLVIMENTO DE  
PROTÓTIPO DE CONTROLE DO *AEDES AEGYPTI***

Dissertação de Mestrado  
apresentado como requisito para  
obtenção do título de Mestre em  
Ciências pela Universidade Federal  
de Alagoas.

**Orientadora:** Profa. Dra. Fabiane  
Caxico de Abreu Galdino

MACEIÓ - AL  
2018

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale – CRB4 - 661

O48p Oliveira, Ygor Mendes de Oliveira.

Polímeros híbridos para a obtenção de sistemas de liberação controlada de repelente volátil para o desenvolvimento de protótipo de controle do *Aedes aegypti* / Ygor Mendes de Oliveira. – 2018.

62f. : il.

Orientadora: Fabiane Caxico de Abreu Galdino.

Dissertação (mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2018.

Bibliografia. f. 57-62.

1. Polímeros híbridos. 2. *Aedes aegypti*. 3. Adsorção. I. Título.

CDU: 544.723.21/.3



# PPGQB

Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões  
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins  
57072-970, Maceió-AL, Brasil  
Fone: (82) 3214-1144  
Email: ppgqb.ufal@gmail.com

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da comissão julgadora da defesa de dissertação de mestrado de **YGOR MENDES DE OLIVEIRA**, intitulada: **“Polímeros híbridos para a obtenção de Sistema de liberação controlada de repelente volátil para o desenvolvimento de protótipo de controle do Aedes Aegypti”**, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, no dia 20 de junho de 2018, às 9h30, na sala de reuniões do IQB/UFAL.

### COMISSÃO JULGADORA

*Fabiane Caxico de Abreu Galdino*  
Prof. Dra. Fabiane Caxico de Abreu Galdino  
(Orientadora - PPGQB/IQB/UFAL)

*Antônio Albuquerque de Souza*  
Prof. Dr. Antônio Albuquerque de Souza  
(UFAL)

*Diógenes Meneses dos Santos*  
Prof. Dr. Diógenes Meneses dos Santos  
(PPGQB/UFAL)

*Cenira Monteiro de Carvalho*  
Prof. Dra. Cenira Monteiro de Carvalho  
(PNPD/UFAL)

A minha família,  
por todo apoio e incentivo aos estudos,  
a qual amo profundamente.

## AGRADECIMENTO

Agradeço a Deus e a minha família, por todo incentivo aos estudos, e pelo apoio em todas as minhas decisões. Em especial à minha mãe e ao meu pai, que nunca me deixaram desistir mesmo nos momentos mais difíceis, agradeço por toda dedicação e todo esforço na minha formação.

Agradeço ao meu irmão Yago, por todo apoio e todo carinho que sempre recebi.

As minhas tias Telma e Vilma, onde sempre que precisei me auxiliaram e me trouxeram palavras de incentivo e de muito amor.

Aos meus queridos amigos da UFAL, Lane, Maryana, Jéssica, Michele, Duda, Guimarães, João por serem aqueles com quem vivi momentos especiais nessa trajetória, e tenho certeza que levarei essas amizades pra vida.

Aos meus amigos de Laboratório Marílya, Renata, Jadriane, Angladis na qual sempre me ajudaram e me incentivaram a seguir em frente, em especial a minha eterna co-orientadora Carol.

À minha querida orientadora, professora Dra. Fabiane Caxico, por toda paciência, compreensão e apoio em vários momentos nessa trajetória, desde a graduação até hoje no mestrado, não me deixando fraquejar nem desanimar.

Aos membros da banca avaliadora pela disponibilidade e o aceite do convite em avaliar este trabalho, que marca uma etapa tão importante na minha carreira profissional.

À Universidade Federal de Alagoas, por toda estrutura disponibilizada para realização desse trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da UFAL e ao CNPq pela bolsa de pesquisa.

## RESUMO

O vírus *Zika* é um flavivírus transmitido pelo mosquito *Aedes aegypti* que também transmite a dengue e a *Chikungunya*. As atuais formas de controle desse vetor ocorrem através da eliminação do criadouro do mosquito, uso de inseticidas, repelentes, dentre outros. O presente trabalho desenvolve novos materiais adsorventes a base de nanosílica e biomateriais (híbridos) com capacidade de liberar controladamente repelente do mosquito *Aedes aegypti*. Os materiais sintetizados foram caracterizados por técnicas de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), análises termogravimétricas (TG), Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET) e testados junto ao óleo essencial de citronela, repelente de eficácia comprovada. Os materiais apresentaram isotermas do tipo IV, com histerese do tipo H1, característico de materiais mesoporosos e apresentaram diâmetros de poro com tamanho entre 50Å a 80 Å. Observa-se que os materiais a base de sílica-quitosana-glutaraldeído secos em estufa (SQGE) e sílica-quitosana-glutaraldeído seco a vácuo (SQGV) apresentaram uma liberação mais controlada do óleo essencial de citronela, com uma taxa de liberação de 0,49 mg/h e capacidade de adsorção de 335,2 e 304,1 mg/g. Com isso foram realizados os testes de bioensaios onde se utilizou um olfatômetro horizontal de dupla escolha de vidro (tubo em Y). Observou-se que o teste foi significativo entre o adsorvente SQGE com citronela e o repelente comercial com uma confiabilidade de 99,9% após 3 horas de liberação. O mesmo foi observado após 4 horas de liberação, com uma confiabilidade de 99,99%. O adsorvente SQGE se manteve estável durante as 4 horas de bioensaio, já o repelente comercial perdeu a eficiência após 2 horas de liberação. Com isso, pretende-se produzir um protótipo para liberar controladamente repelente volátil para que possam contribuir no controle do mosquito *Aedes aegypti* nas áreas urbanas do Brasil.

**Palavras-chave:** Adsorventes, Repelentes Voláteis, Biopolímeros

## ABSTRACT

The Zika virus is a flavivirus spread by the *Aedes aegypti* mosquito that also transmits Dengue and Chikungunya diseases. The current forms of control of this vector are through elimination of mosquito breeding, use of insecticides, repellents and others. The present work develops new adsorbent materials based on nanosilica and biomaterials (hybrids) capable of releasing a mosquito repellent for *Aedes aegypti*. The materials synthesized were characterized by Fourier Transform Infrared (FTIR), thermogravimetric analysis (TG), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Brunauer, Emmett and Teller (BET) analysis and tested with citronella essential oil, a recognized repellent. The materials presented type IV isotherms, with type H1 hysteresis, characteristic of mesoporous materials and presented pore diameters with size between 50Å and 80Å. It is observed that materials based on dry silica-chitosan-glutaraldehyde in greenhouse (SCGG) and dry silica-chitosan-glutaraldehyde in vacuum (SCGV) showed a more controlled release of citronella essential oil. Thus, the bioassay test was performed using a horizontal double-choice olfactometer (Y-tube). It was observed that the test was most significant between the SCGG adsorbent with citronella and the commercial repellent after 3 hours of release. The same was observed after 4 hours of release, but with highest level of significance. The adsorbent SCGG remained stable during the 4 hours of bioassay, since the commercial repellent lost its active after 2 hours of release. Therefore, the production of a prototype to release controlled volatile repellent is proposed to control the *Aedes aegypti* mosquito in urban areas of Brazil.

**Keywords:** Adsorbents, Volatile Repellents, Biopolymers.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Representação do processo de adsorção, onde A representa o adsorvato e M(SUP.) representa o adsorvente. .... 12
- Figura 2** - Espécies químicas presentes na sílica. .... 16
- Figura 3** - Modos de interação dos grupos silanóis com a água. .... 16
- Figura 4** - Desidratação da superfície da sílica com a formação de grupos siloxanos.17
- Figura 5** - Estrutura molecular da quitosana com suas ligações de hidrogênios..... 18
- Figura 6** - Classificação das Isotermas de adsorção por Brunauer..... 22
- Figura 7** - Desenho esquemático do olfatômetro em " Y ". .... 25
- Figura 8** - Análise de área superficial por BET dos materiais sintetizados (a) SQ (b) SQNaOH (c) SQGV e (d) SQGE..... 32
- Figura 9** - Espectroscopia na região do infravermelho dos compostos: (a) Glutaraldeído, Sílica, Quitosana e o material SQGV, (b) Óleo essencial de Citronela ..... 35
- Figura 10** - (a) Estrutura molecular do citronelal, componente do óleo essencial de citronela (*Cymbopogon citratus*) (b) Estrutura molecular do Glutaraldeído.36
- Figura 11** - Espectroscopia na região do infravermelho dos compostos: (a) SQ, (b) SQNaOH, (c) SQGV e (d) SQGE na presença de citronela a 5%, após 8 dias de liberação. .... 37
- Figura 12** - Reticulação da cadeia polimérica da quitosana pela reação com o glutaraldeído. .... 39
- Figura 13** - MEV para quitosana com diferentes ampliações: (a) 495x, (b) 3999x.... 40
- Figura 14** - MEV para SQ com diferentes ampliações: (a) 999x, (b) 3999x. .... 41

<b>Figura 15</b> - MEV com diferentes ampliações: SQGE (a) 407x ; (b) 1000x; SQGV (c) 999x e (d)2020x. ....	41
<b>Figura 16</b> - MEV para SQNaOH com diferentes ampliações: (a) 999x, (b) 2000x. ...	42
<b>Figura 17</b> - Curvas da análise termogravimétrica de TGA/DTG e DTA para (a) SQ + C (b) SQNaOH + C (c) SQGE+C (d) SQGV+C. ....	44
<b>Figura 18</b> - Curvas termogravimétricas de liberação das amostras SQ, SQGE, SQGV, SQNaOH todos com citronela a 5%. ....	46
<b>Figura 19</b> - Curvas referentes ao aquecimento dos materiais SQ, SQNaOH, SQGE e SQGV na presença da citronela.....	47
<b>Figura 20</b> - Curvas de liberação do repelente volátil a partir de 2000 segundos com sua respectiva regressão linear.....	48
<b>Figura 21</b> - Curvas de liberação em balança analítica. ....	50
<b>Figura 22</b> - Sistema de olfatometria em Y. ....	52
<b>Figura 23</b> - Dados estatísticos do teste de escolha. ....	54

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Diferenças entre adsorção física e adsorção química. ....	14
<b>Tabela 2</b> - Reagentes e solventes utilizados.....	27
<b>Tabela 3</b> - propriedades texturais dos materiais: SQ, SQGE, SQGV e SQNaOH. ...	33
<b>Tabela 4</b> - Principais bandas vibracionais dos materiais puros e SQGE. ....	34
<b>Tabela 5</b> - Propriedades físico-químicas do citronelal, óleo essencial de citronela. .	36
<b>Tabela 6</b> - Dados das perdas de massa dos materiais. ....	44
<b>Tabela 7</b> - Constantes de liberação. ....	50
<b>Tabela 8</b> - Porcentagem de inibição de aterrissagem utilizando SQGE. ....	52
<b>Tabela 9</b> - Porcentagem de inibição de aterrissagem utilizando SQGE com óleo essencial de citronela 5%. ....	53
<b>Tabela 10</b> - Porcentagem de inibição de aterrissagem utilizando repelente comercial à base de óleo essencial de citronela 5%. ....	53

## LISTA DE ABREVIATURAS SÍMBOLOS E SIGLAS

ANOVA	Análise de Variância
ATG	Análise Térmica Gravimétrica
ATR	Attenuated Total Reflectance
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
DTG	Termogravimetria Derivada
FTIR	Fourier-Transform Infrared spectroscopy
IA	Inibição de Aterrisagem
$S_{BET}$	Área pelo método BET
$S_{ex}$	Área externa
$S_{Micro}$	Área dos Microporos
SQGV	Sílica e Quitosana reticulada com Glutaraldeído seca à vácuo
SQGE	Sílica e Quitosana reticulada com Glutaraldeído seca à Estufa
SQ	Sílica e Quitosana seca à vácuo
SQNaOH	Sílica e Quitosana tratada com hidróxido de sódio e seca à vácuo
GD	Grau de Desacetilação
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
$V_{Micro}$	Volume do Microporo
$V_{total}$	Volume Total

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	11
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	12
<b>2.1</b>	<b>Adsorção</b> .....	12
<b>2.2</b>	<b>Tipos de adsorção</b> .....	13
<b>2.3</b>	<b>Materiais adsorventes</b> .....	15
<b>2.4</b>	<b>Materiais Híbridos Orgânicos/Inorgânicos</b> .....	21
<b>2.5</b>	<b>Adsorção no Equilíbrio Químico</b> .....	22
<b>2.6</b>	<b>Bioensaio</b> .....	23
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	26
<b>3.1</b>	<b>Geral</b> .....	26
<b>3.2</b>	<b>Específico</b> .....	26
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	27
<b>4.1</b>	<b>Reagentes e solventes</b> .....	27
<b>4.2</b>	<b>Preparação dos materiais</b> .....	27
4.2.1	Sílica-Quitossana (SQ) .....	27
4.2.2	Sílica-Quitossana-Glutaraldeído (SQG).....	28
4.2.3	Sílica-Quitossana-Hidróxido de sódio (SQNaOH).....	28
<b>4.3</b>	<b>Caracterização dos materiais</b> .....	29
<b>4.4</b>	<b>Estudos de liberação de óleo de citronela</b> .....	30
<b>4.5</b>	<b>Bioensaios comportamentais em olfâmetro do tipo Y</b> .....	30
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	32
<b>5.1</b>	<b>Caracterização dos materiais</b> .....	32
5.1.1	Análise Textural .....	32
5.1.2	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	34
5.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	39
5.1.4	Análises Termogravimétricas .....	42
<b>5.2</b>	<b>Estudo de liberação do óleo essencial de citronela</b> .....	46
<b>5.3</b>	<b>Bioensaio</b> .....	51
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	55
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	56

## 1 INTRODUÇÃO

O vírus *Zika* é um flavivírus (ordem Flaviviridae) transmitido pelo mosquito *Aedes aegypti*. O vírus foi isolado de uma fêmea de macaco Rhesus febril na Floresta *Zika*, daí o nome do vírus, localizada próximo de Entebbe na Uganda (KARABATSOS, 1985). Esse vírus é relacionado ao vírus da febre amarela e dengue, também transmitidos pelo mosquito *Aedes aegypti* e que causam febre hemorrágica.

O vírus *Zika* tem causado doença febril, acompanhada por discreta ocorrência de outros sintomas gerais, tais como cefaleia, exantema, mal estar, edema e dores articulares, por vezes intensas. No entanto, apesar da aparente benignidade da doença, mais recentemente na Polinésia Francesa e no Brasil, quadros mais severos, incluindo comprometimento do sistema nervoso central (síndrome de Guillain-Barré, mielite transversa e meningite), associados ao *Zika* têm sido comumente registrados, o que mostra quão pouco conhecida ainda é essa doença (WEAVER et al., 2016, OEHLER et al., 2014, ZANLUCA, 2015).

Reconhecida quase simultaneamente, em fevereiro de 2015 intensamente no nordeste brasileiro, mostrando uma capacidade de dispersão impressionante, somente vista no *Chikungunya* nos últimos dois anos nas Américas (OEHLER et al., 2014).

Há vários anos a dengue tem sido um problema de ordem pública no Brasil. *Zika* e *Chikungunya* somaram-se a dengue desde 2015 e tem causado mortes e sérios problemas à saúde na população. A principal estratégia adotada é o uso maciço de inseticidas e larvicidas que não se demonstraram eficazes bem como são tóxicos. A esperança de uma vacina contra o *Zika* é fato, mas pode ainda levar anos para ser utilizada. Desta forma, a busca por novas estratégias simples e rápida para eliminar o mosquito transmissor da *Zika* tem sido incessante, já que muitas mortes vêm sendo registrada, bem como o comprometimento a qualidade de vida de muitas pessoas principalmente aquelas vítimas da *Chikungunya*, que vem debilitando-as após meses ou anos.

Diversos materiais adsorventes vêm sendo apresentados na literatura como, por exemplo, adsorventes de feromônios, com o intuito de liberar controladamente esses compostos muito voláteis. Esse procedimento tem melhorado significativamente os efeitos de aplicação e controle de pragas no campo. Nesse

sentido, nosso trabalho pretende utilizar dessa estratégia para o controle do *Aedes aegypti*.

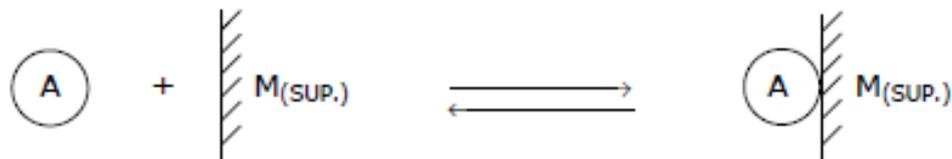
As recentes investigações no âmbito da química de materiais para aplicações na área de adsorção têm-se baseado na premissa de que estes materiais podem ser sintetizados e funcionalizados de forma a interagirem especificamente com alguns compostos.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Adsorção

O fenômeno da adsorção é um processo de equilíbrio entre duas fases, simples (Figura 1), na qual a superfície onde ocorre o acúmulo das moléculas chama-se adsorvente e a substância que acumulada é denominada adsorvato (ADAMSON; GAST, 2001). A tendência de aumento de concentração e acumulação de uma substância sobre a superfície do adsorvente é o que caracteriza o processo de adsorção.

**Figura 1** - Representação do processo de adsorção, onde A representa o adsorvato e M(SUP.) representa o adsorvente.



Fonte: CHAVES, 2009.

Os processos adsorptivos sobre sólidos são de grande interesse na química, de forma mais específica na área da físico-química. Quando as duas fases entram em contato, o componente presente na mistura, podendo estar na forma líquida, se difunde e é transferido para a superfície do adsorvente. Com isso, ocorre a transferência de componentes da fase líquida ou gasosa para a superfície do sólido adsorvente, ocorrendo apenas um fenômeno físico de separação, isto é, uma transferência de massa. Quando o contato entre as duas fases ocorre, o soluto

chamado de “adsorvato” se desloca por difusão da fase fluída até a interface líquido-sólido, isso ocorre devido a diferença de concentração entre a solução e a superfície do adsorvente. Ao atingir a superfície, o soluto difunde-se através dos microporos do adsorvente e finalmente é adsorvido pelos sítios ativos. Onde a capacidade de remoção do adsorvato está diretamente relacionada com a área superficial disponível no material adsorvente e com o tamanho da molécula do soluto (McCABE; SMITH; HARRIOT, 2001).

A intensidade da energia superficial, a qual é responsável pelos fenômenos de adsorção, depende diretamente da estrutura molecular do adsorvente, assim como da solubilidade do soluto, da temperatura, do pH do meio, entre outros fatores. Um fator de grande relevância é quanto finamente dividido está o sólido adsorvente, isto é, quanto menor o diâmetro das partículas, maior será a capacidade em adsorver as moléculas presentes no meio, isso ocorre devido à maior facilidade do soluto em difundir-se por todo o adsorvente (VASQUES et al., 2009).

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente por meio de isothermas, através de equações matemáticas utilizadas para determinar, em termos quantitativos, a adsorção de solutos por sólidos a temperaturas constantes. Em outras palavras, ela descreve a quantidade de um determinado soluto adsorvido por uma superfície adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do soluto (MOSCOFIAN; SILVA; AIROLDI, 2008). A técnica utilizada para gerar os dados de adsorção é, a princípio, bastante simples, pois uma quantidade conhecida do soluto é adicionada ao sistema contendo uma quantidade conhecida de adsorvente. Admite-se que a diferença entre a quantidade adicionada e a remanescente na solução encontra-se adsorvida na superfície do adsorvente.

Já o processo de dessorção ocorre de maneira inversa e sob condições diferentes ao processo de adsorção. A dessorção pode ocorrer por mudanças na temperatura e pH ou até mesmo pela adição de algum solvente orgânico. Onde as interações entre adsorvato e a superfície do material adsorvente podem envolver a formação de ligações covalentes ou forças físicas como Van der Waals ou eletrostáticas (WU, 1997).

## **2.2 Tipos de adsorção**

O fenômeno de adsorção ocorre devido aos átomos da superfície do material apresentarem características diferentes aos do interior do sólido, o que gera sítios

com energias diferentes na superfície. Com isso, a tendência natural de neutralizar este tipo de ação, gera uma determinada energia superficial. As ligações formadas a partir deste tipo de energia superficial podem ser fortes ou fracas (SLEIJKO, 1985).

A depender da força das ligações entre o material adsorvente e as moléculas que estão sendo adsorvidas, podem ocorrer dois tipos principais de adsorção: a física também conhecida como fisissorção e a química também chamada de quimissorção. A adsorção física ocorre apenas em função de um campo de forças de natureza física entre o adsorvato e o adsorvente. As forças de interações são geralmente de fraca intensidade, ocorrendo por meio de atração de Van der Waals, nesse caso por se tratar de um equilíbrio fraco o sistema é reversível, uma vez que a energia necessária para a dessorção é baixa. Já a adsorção química, ocorre a partir da reação entre o adsorvato e o adsorvente, ou seja, ocorre com o arranjo de elétrons, levando a formação de ligação química. Nesse caso, é levada em consideração a natureza das espécies envolvidas, pois esse é fator que permitirá ou não a ocorrência da ligação química. Esse processo geralmente necessita de uma energia de ativação (altas temperaturas) e frequentemente é um processo irreversível (VASQUES et al., 2011; SLEIJKO, 1985).

**Tabela 1** - Diferenças entre adsorção física e adsorção química.

<b>Adsorção física</b>	<b>Adsorção química</b>
✓ Causada por forças de van der Waals	✓ Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes
✓ Não há transferência de elétrons	✓ Há transferência de elétrons
✓ Calor de adsorção = 2 – 6 Kcal/mol	✓ Calor de adsorção = 10 – 200 Kcal/mol
✓ Fenômeno geral para qualquer espécie	✓ Fenômeno específico e seletivo
✓ A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo a temperatura de adsorção	✓ A camada adsorvida só removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da de adsorção
✓ Formação de multicamadas abaixo da temperatura crítica	✓ Somente há formação de monocamadas
✓ Acontece somente abaixo da temperatura crítica	✓ Acontece também a altas temperaturas
✓ Lenta ou rápida	✓ Instantânea
✓ Adsorvente quase não afetado	✓ Adsorvente altamente modificado na superfície

**Fonte:** Adaptado de TEIXEIRA, 2001.

### 2.3 Materiais adsorventes

Inicialmente, para elaborar um processo de adsorção é necessário realizar a escolha de um adsorvente adequado para finalidade desejada. Nesse caso, deve-se saber, por exemplo, a capacidade de adsorção, sua seletividade, a possibilidade de reutilização e estabilidade química do material a ser utilizado, entre outras propriedades (BELTER, 1985).

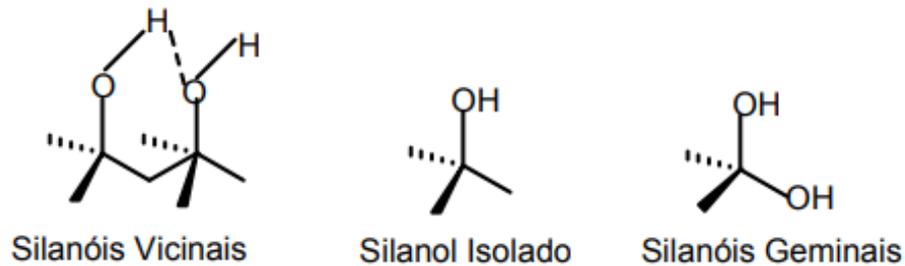
Atualmente, existem inúmeros materiais porosos que podem ser utilizados como adsorventes, com isso é importante caracterizá-los. Devido a grande variedade de métodos e técnicas para caracterização, se faz necessário uma comparação entre eles. Com isso, devem-se levar em consideração alguns parâmetros ao trabalhar com partículas finas, tais como, o tamanho das partículas, a área superficial, o volume e tamanho dos poros (WEBB, 1997).

A sílica tem sido comumente utilizada como material adsorvente, como por exemplo, em suporte em fase estacionária em cromatografia líquida de alta eficiência. Segundo SNYDER (1997) isso se dá devido a sua característica rígida, o que permite a construção de colunas com leitos homogêneos e estáveis sob altas pressões. Além disso, apresenta grande área superficial e uma grande estabilidade química diante dos diversos solventes. Outro ponto a ser considerado é a grande variedade de diâmetros de poros e tamanhos de partículas. Sua estrutura apresenta grupos silanóis, o que possibilita a modificação da sua superfície aumentando assim sua seletividade. Neste caso, as hidroxilas agem como centros de adsorção molecular ou podem ser centros de reação formando ligações Si-O-X, onde X pode ser um átomo de metal ou um grupo orgânico durante a interação com os adsorventes capazes de formar uma ligação de hidrogênio com os grupos OH.

As diferentes atividades adsorptivas desses materiais ocorrem devido aos diferentes tipos de grupos silanóis presente na superfície da sílica. Os grupos silanóis isolados são considerados mais ativos. Contudo, as sílicas podem conter quantidades relativas dos diferentes silanóis em sua superfície (Figura 2). Com isso, em uma sílica que contém o máximo de hidroxilação da superfície, há um maior número de silanóis associados, isso ocorre porque os grupos silanóis se unem pela ligação de hidrogênio estando assim mais próximos uns dos outros. Esse

comportamento faz com que seja reduzida a acidez da superfície da sílica (ZHURAVLEV, 2000).

**Figura 2** - Espécies químicas presentes na sílica.

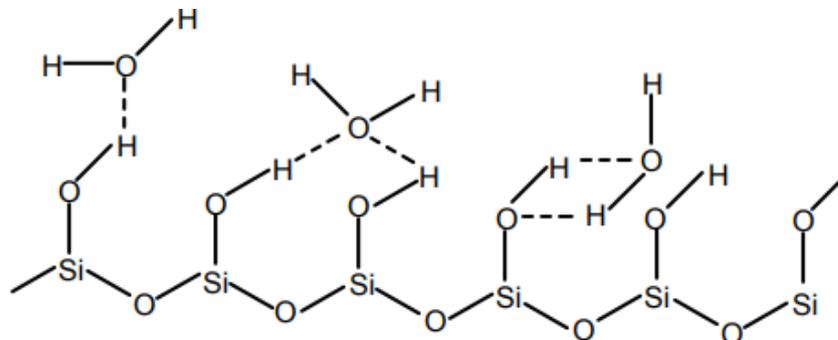


**Fonte:** ZHURAVLEV, 2000.

A necessidade de distinguir as propriedades dos materiais adsorventes levou ao desenvolvimento de diversas técnicas para avaliação de seus parâmetros. Os parâmetros de caracterização mais comumente utilizados são: o tamanho da partícula, a forma da partícula, o tamanho dos poros e sua distribuição, a área específica, o volume específico do sistema de poros, distribuição das espécies superficiais, dentre outras.

Como os grupos silanóis são os principais responsáveis pela reatividade da superfície da sílica (AIROLDI; FARIAS, 2000), é preferível que eles estejam livres de possíveis interações antes de participarem de reações químicas específicas. Com isso, se faz necessário a realização de uma importante etapa que consiste na ativação da superfície da sílica por meio de aquecimento, a fim de remover moléculas de água que possam estar adsorvidas, como esquematizado na figura 3.

**Figura 3** - Modos de interação dos grupos silanóis com a água.

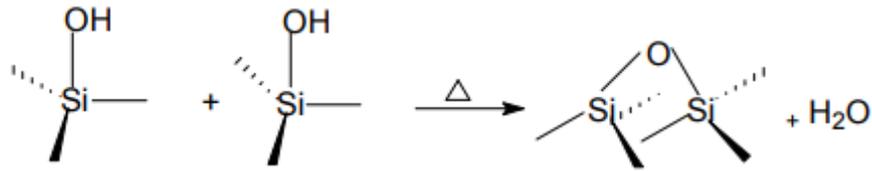


**Fonte:** AIROLDI, 2000.

Contudo, alguns cuidados devem ser tomados no processo de ativação da sílica, pois processos de aquecimento acima de 200 °C podem provocar reações de

condensação dos grupos silanóis formando grupos siloxanos, tornando-a menos reativa. Essa reação está esquematizada na figura 4.

**Figura 4** - Desidratação da superfície da sílica com a formação de grupos siloxanos.

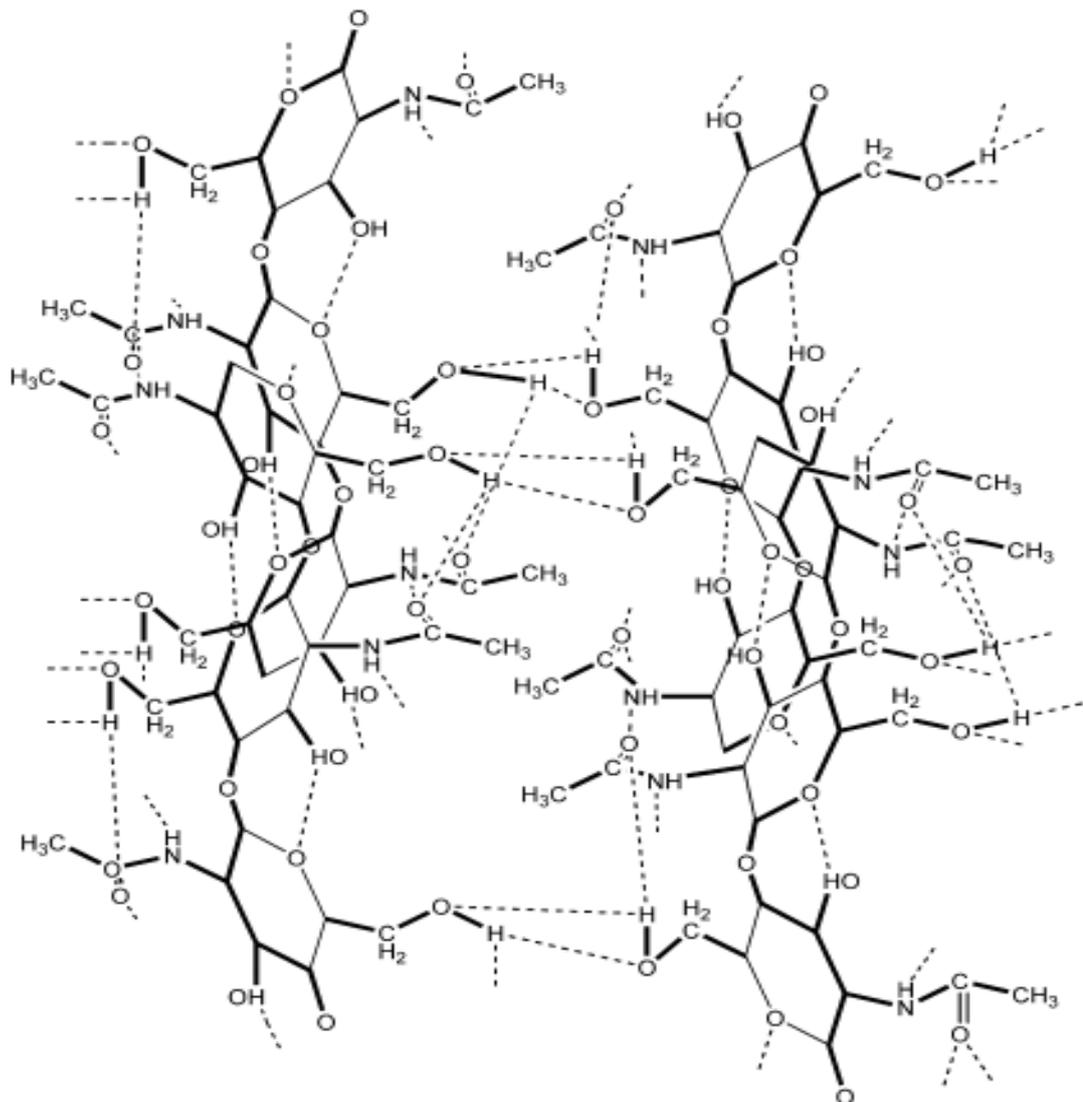


Fonte: SCOTT,1993.

McKay e colaboradores (1997) empregaram a sílica gel para a remoção de corantes básicos. Contudo, alguns problemas foram relatados como, reações paralelas de oxidação e a colmatção da coluna de adsorção devido ao material particulado.

A quitosana (Figura 5) é um polissacarídeo biodegradável, onde apresenta um caráter catiônico, isso ocorre devido à presença de grupos aminos em sua estrutura. É um copolímero formado por unidades de 2-desoxi-N-acetil-D-glucosamina e 2-desoxi-D-glucosamina unidas por ligações glicosídicas  $\beta$ -1-4, sendo obtida pela desacetilação da quitina. É encontrado de forma abundante na natureza, principalmente no exoesqueleto de crustáceos de onde geralmente são extraídos, podendo ainda ser retirados de insetos e até mesmo alguns fungos (LARANJEIRA et al 2009).

**Figura 5** - Estrutura molecular da quitosana com suas ligações de hidrogênio.

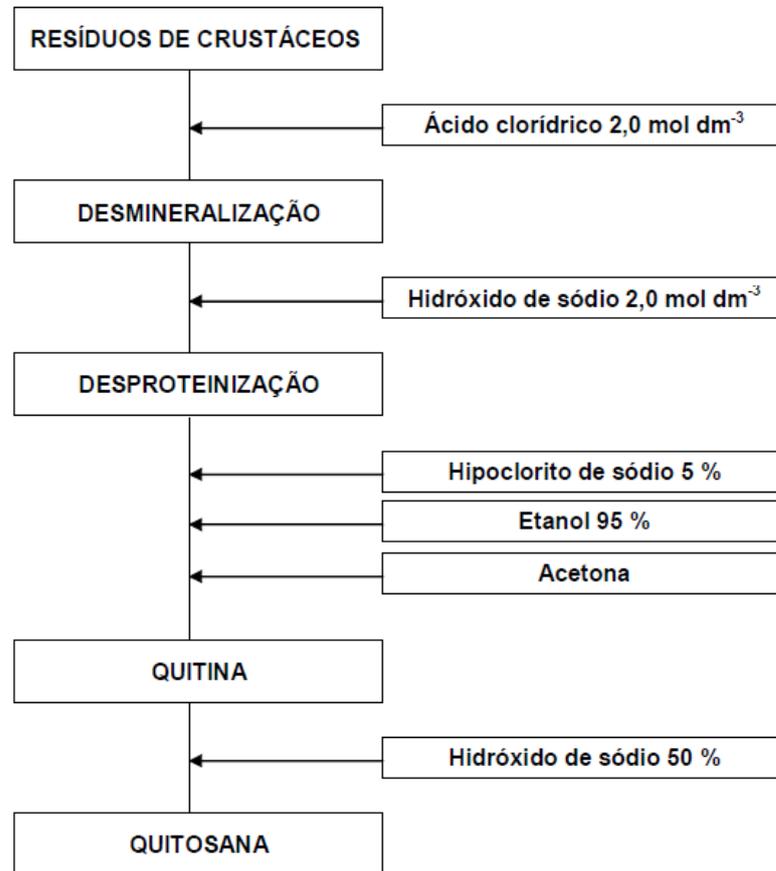


Fonte: Pillai, 2009.

É possível encontrar no mercado quitosanas com diferentes faixas de massa molecular e grau de desacetilação (40% - 98%), os quais variam de acordo com as condições de polimerização e desacetilação (Esquema 1). O grau de desacetilação e a massa molecular são os principais fatores que afetam o tamanho, a formação de partículas e a agregação. A quitosana é considerada uma base fraca apresentando um  $pK_a$  entre 6,2 e 7,0, o que a torna solúvel em ácidos fracos ( $pH < 6,5$ ), ocorrendo através da protonação dos grupos  $NH_2$ . O ácido acético, por exemplo, é geralmente o solvente mais utilizado na solubilização da quitosana. Por outro lado, ela se torna insolúvel em pH neutro e alcalino, devido a desprotonação dos grupamentos aminos

presente em sua molécula, com isso o polímero perde suas cargas (GEORGE; ABRAHAM, 2006; LARANJEIRA, 2009).

**Esquema 1** - Diagrama da obtenção da quitosana.



**Fonte:** OLIVEIRA, 2011.

A quitosana tem mostrado grande potencial, não apenas por ter sua origem do reaproveitamento de um recurso natural, mas também por ser um biomaterial funcional, com alto potencial de aplicação em diversas áreas, seja na medicina, engenharia, em sistemas de liberação controlada, entre outras. Isso ocorre devido a uma série de propriedades desse material como, por exemplo, a biodegradabilidade sendo naturalmente decomposta por ação de enzimas; a biocompatibilidade já que sua metabolização no organismo humano origina produtos inofensivos, como amino açúcares, que podem ser facilmente absorvidos; a hidrofiliabilidade; e pode ser considerada não tóxica. Podendo ser utilizada em forma de esferas, filmes e até mesmo géis e ser obtida partindo de diversas fontes naturais a um custo baixo (DASH et al., 2011; PILLAI; PAUL; SHARMA, 2009). A importância atribuída a esse

biopolímero pode ser comprovada através do grande volume de publicações e patentes.

Em algumas aplicações industriais da quitosana e de seus derivados, é necessário que este material esteja insolúvel em meio ácido, condição esta que a quitosana normalmente é solúvel. Por isso, faz-se necessário a busca de métodos que possibilitem superar essa desvantagem. E a reticulação desse biopolímero é uma estratégia eficiente para superar essa desvantagem, em virtude disso, tem-se estudado muito os processos de reticulação. Na reticulação da quitosana cadeias poliméricas adjacentes são interligadas por meio de um reagente específico denominado agente reticulante (KUMBAR et al, 2002). Para que uma determinada substância se comporte como um agente reticulante, no caso da quitosana, é necessário que este possua funções químicas capaz de interagir com grupamentos amino e hidroxilas presentes na estrutura deste polissacarídeo.

Um determinado reagente com atividade reticulante pode se ligar ao polissacarídeo por meio de dois pontos em sua estrutura, sendo denominado reticulante bifuncional. Assim como, um determinado reagente que apresente a possibilidade de ligação por três ou mais pontos em sua estrutura, nesse caso o reticulante é denominado polifuncional. Os mais diferentes reagentes têm sido utilizados de forma eficiente na reticulação da quitosana, como por exemplo, ácido sulfúrico e o composto natural genipina. Contudo, o glutaraldeído tem sido o agente reticulante mais comumente utilizado na literatura, com extensa aplicação em reações com a quitosana (KUMBAR et al, 2002; LARANJEIRA, 2009; VIEIRA; BEPPU, 2006).

O glutaraldeído (pentanodial) possui grande facilidade em reagir com aminas primárias disponíveis. Devido a essa propriedade, tem se utilizado em reações de reticulação da quitosana. Por ser um dialdeído, ele atua como um reticulante bifuncional. No caso da reticulação da quitosana por meio do glutaraldeído ocorre inicialmente o bloqueio da amina primária pela formação de uma base de Schiff (formadas pela condensação de uma função amina primária com uma carbonila). Nesse caso ocorre através de interações intermoleculares, em que as ligações covalentes são formadas para que se estabeleça uma rede tridimensional. Por outro lado, se o grupo  $\text{NH}_2$  estiver quimicamente protegido, a função aldeído reagirá com o grupamento hidroxila da estrutura da quitosana. O agente de proteção pode ainda ser removido, restaurando assim a função amina, isso resulta em uma quitosana

reticulada com elevado teor de grupamentos amino livres (ELNASHAR, 2010; VIEIRA; BEPPU, 2006).

Marini e colaboradores (2014) descreveram o desenvolvimento de nanopartículas biodegradáveis revestidas com quitosana, visando à liberação transdérmica do terpinen-4-ol. Onde foram desenvolvidos três diferentes sistemas de nanopartículas, dentre elas nanopartículas de zeína, nanopartículas de zeína na presença de promotores de permeação e nanopartículas de zeína revestidas com quitosana.

Wan et al (2002) e Janegitz et al (2007) utilizaram esse polissacarídeo com eficiência na remoção de íons metálicos presentes em soluções aquosas. Já no trabalho de Hasan (2008) e em Kim e colaboradores (2008) aplicaram a quitosana na sorção de tintas e corantes utilizados nas indústrias têxteis e de papel.

Kreutzfeld e colaboradores (2015) desenvolveram um material a partir da reutilização do PET proveniente de garrafas descartáveis, utilizando a técnica de eletrofição para produção de um não-tecido, onde incorporou-se óleo de citronela para agregar propriedades funcionais de repelência a insetos.

Já Simões e colaboradores (2011) utilizaram partículas de SiO<sub>2</sub>-quitosana previamente ativadas por epícloridrina para imobilizar a lipase microbiana de *Candida rugosa*. Onde obtiveram um bom desempenho desse suporte a base de SiO<sub>2</sub>-quitosana, resultando em um derivado com características bioquímicas e cinéticas adequadas para emprego na hidrólise de óleos vegetais.

## **2.4 Materiais Híbridos Orgânicos/Inorgânicos**

Os híbridos Orgânicos-Inorgânicos são materiais formados pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos e que dão origem a materiais com características diferentes daqueles que lhe deram origem, mas que refletem a natureza química dos blocos formadores, combinando a estabilidade térmica dos materiais inorgânicos com as características químicas dos compostos orgânicos (MLADENOVSKA et al., 2007). A maior fração do material é geralmente chamada de suporte e esses materiais são macroscopicamente homogêneos, pois a dispersão dos componentes ocorre em nível molecular (DEY et al, 2008).

Os híbridos podem ser classificados de acordo com a composição relativa dos constituintes, da natureza das interações ou ainda pelas ligações químicas

envolvidas entre eles. Neste caso, um parâmetro bastante importante é composição química, pois a sua variação conseqüentemente acarreta na formação de materiais com propriedades diferentes.

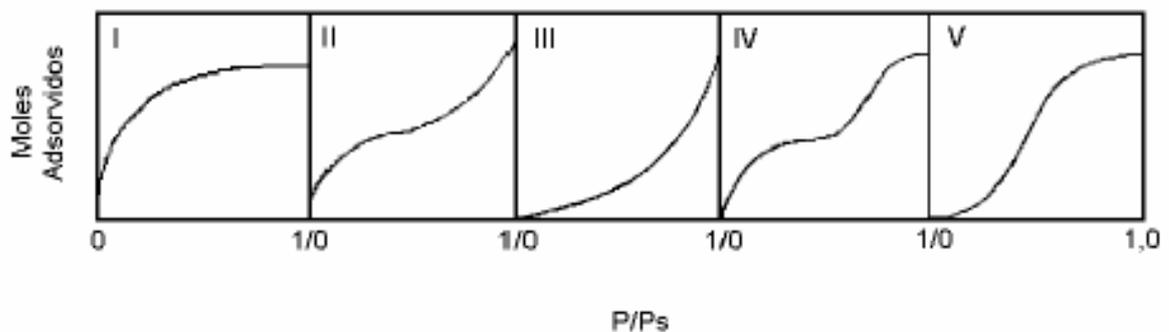
Segundo Mamede et al (2005) os materiais híbridos podem ser divididos em duas classes principais a partir da natureza química da interface orgânico/inorgânico: a classe I, onde os constituintes interagem através de ligações de hidrogênio, forças de van der Waals ou ligações iônicas; classe II, onde a interface orgânico/inorgânico é predominantemente covalente. Como isso, o constituinte orgânico imobilizado no material apresenta mais resistência à lixiviação por solventes, apresentando uma maior estabilidade térmica.

A grande estabilidade química e termodinâmica, associada às propriedades ópticas possibilita a utilização desses materiais em diversos setores da ciência como, por exemplo, no desenvolvimento de biomateriais, em catálise, bem como na confecção de membranas e até mesmo sensores químicos.

## 2.5 Adsorção no Equilíbrio Químico

O equilíbrio da adsorção acontece após um determinado tempo em que um adsorvente está em contato com um fluido. A partir disso, podem ser obtidos vários tipos de isotermas. Segundo Brunauer (1940) a maioria das isotermas para adsorção física pode ser classificada em cinco tipos de isotermas, esse agrupamento é conhecido como classificação de BET, essas isotermas estão representadas na figura 6.

**Figura 6** - Classificação das Isotermas de adsorção por Brunauer.



**Fonte:** Brunauer, 1940.

Onde,  $P/P_s$ , é a pressão total sobre a pressão parcial do gás, onde foi realizado o estudo de equilíbrio.

As isotermas do tipo I são características de sólidos microporosos, onde o tamanho dos poros são menores que 2 nm, onde os poros não são muito maiores que a molécula do adsorbato. Isso ocorre porque, ao utilizar esses adsorventes, há uma saturação o que corresponde à ocupação completa dos microporos. Em alguns casos, onde as atrações entre o adsorbente e o adsorbato não são muito grandes, a isoterma do tipo I também é observada. Por outro lado, a isoterma do tipo IV sugere a formação de duas camadas na superfície do poro, apresentando poros entre 2 a 50 nm e macroporos > 50 nm, ou seja, poros muito maiores do que as moléculas do adsorbato. Isotermas do tipo II e III são comumente observadas em adsorventes com tamanhos de poros acima de 50 nm. Nesse tipo sistema ocorre adsorção em multicamadas e depois condensação capilar (RUTHVEN, 1984; BRUNAUER, 1940).

Diversos modelos matemáticos têm sido utilizados para descrever o comportamento das isotermas no equilíbrio químico. Diversos trabalhos na literatura relatam o modelo de Langmuir como o mais utilizado. O modelo de Langmuir é baseado no pressuposto de que a força de interação entre as moléculas adsorvidas são irrelevantes, onde cada sítio poderá ser ocupado apenas por uma molécula do adsorbato. Desta forma, todas as moléculas são adsorvidas sobre um número fixo e definido de sítios. E para condições com altas concentrações de soluto, a equação prever uma capacidade de adsorção teórica por meio de monocamadas (ALMEIDA, 2003).

## 2.6 Bioensaio

Alguns compostos fitoquímicos são comumente utilizados como atraentes ou repelentes do mosquito *Aedes aegypti*. Pode-se encontrar em algumas plantas, compostos voláteis que são detectáveis pelas antenas ou tarsos dos insetos, os quais podem gerar efeitos comportamentais (MACIEL et al., 2010). Dessa forma, substâncias extraídas de plantas, como o óleo essencial de citronela, por exemplo, podem ser utilizadas como repelente impedindo assim as transmissões por picadas, outros compostos podem ainda servir como isca para captura de mosquitos adultos, o que torna esses compostos uma ferramenta importante no combate desse mosquito transmissor.

Alguns trabalhos na literatura avaliam a atividade repelente dos compostos produzidos por plantas. Venkatachalam e colaboradores (2001) evidenciaram a

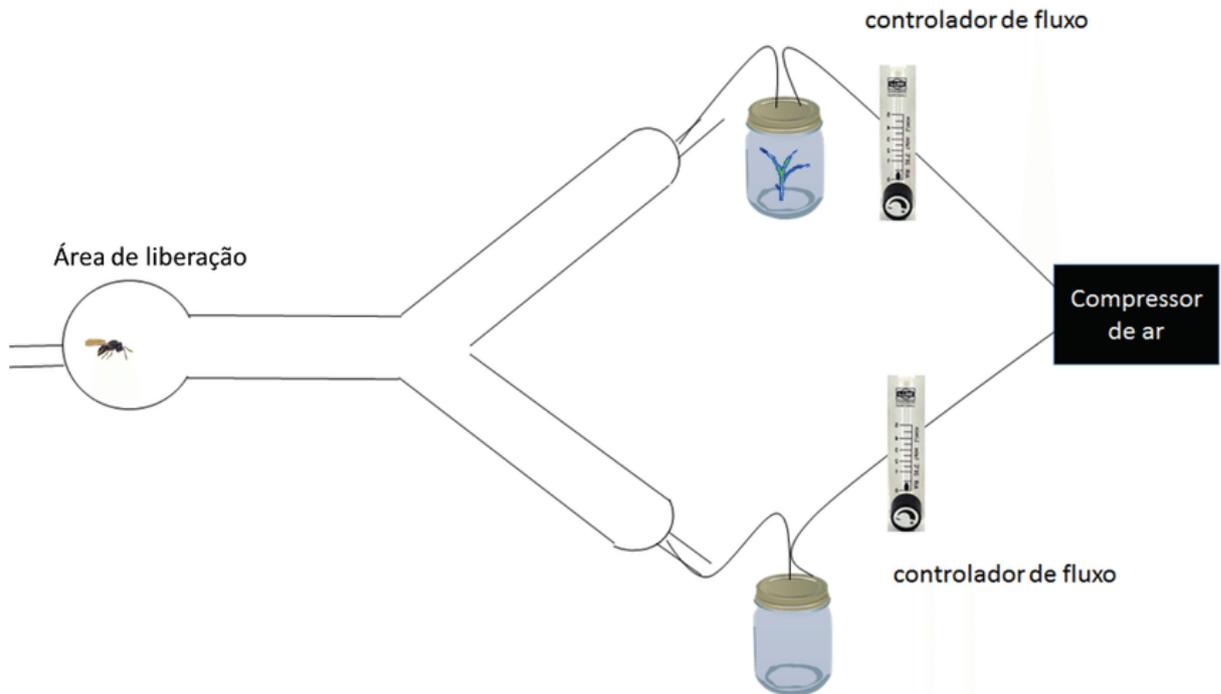
repelência de extrato metanólico das folhas de *Ferronia alephantum* contra o mosquito *Aedes aegypti*, onde se observou 100% de repelência nas concentrações de 1.0 mg/mL por 2 horas. Em outro estudo, em Govindarajan et al (2011) estudou a repelência de extratos metanólicos de *Ervatamia coronaria* e *Caesalpinia pulcherrima* para combater o mosquito *Aedes aegypti*, onde obteve 100% de repelência em 180 min para *Ervatamia coronaria* e 150 min para *Caesalpinia pulcherrima*, na concentração de 5.0 mg/mL.

Os bioensaios comportamentais são de grande relevância no estudo da função dos odores no sistema de comunicação dos insetos, o que permite estudar a resposta motora a um determinado estímulo. Um exemplo são os bioensaios realizados com aparelhos de olfatometria, técnica muito importante no estudo comportamental dos insetos anemotáxicos, ou seja, que utilizam o fluxo de ar para orientação, como é o caso do mosquito *Aedes aegypti* (SANT'ANA et al, 2007).

Os aparelhos de olfatometria devem ser construídos necessariamente com materiais inertes para odor, como por exemplo, vidro, acrílico entre outros. Esses aparelhos possuem um determinado ponto para liberação da pluma com o estímulo e outro ponto para liberação do organismo a ser testado. Nesse caso, o comportamento é monitorado diretamente pelo observador, ou de forma indireta, por meio de filmagens. Existem alguns modelos de olfatômetro disponíveis, como por exemplo, o representado na Figura 7. Contudo, deve-se levar em consideração características do organismo de interesse e as questões que serão avaliadas no estudo. Outro fator relevante é a necessidade de um fluxo de ar filtrado, geralmente usa-se carvão ativado, onde se possa controlar a velocidade do fluxo que irá passar pela fonte contendo o estímulo, formando assim uma pluma que levará os compostos químicos em direção ao inseto (SANT'ANA et al, 2007; EIRAS et al 2001).

Nos estudos de bioensaio, as variáveis endógenas como idade, estado nutricional, entre outros, são levados em consideração assim como as variáveis exógenas, como temperatura, horário da avaliação, luminosidade e umidade relativa. Esse cuidado é importante para que não se comprometa a confiabilidade dos resultados (EIRAS et al 2001).

**Figura 7** - Desenho esquemático do olfatômetro em "Y".



**Fonte:** BORGES, 2017.

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Geral**

Sintetizar polímeros híbridos para o desenvolvimento de protótipo para controle do mosquito vetor das viroses *Zika*, *Chicungunya* e Dengue.

#### **3.2 Específico**

- Preparar polímeros híbridos formados a partir de biopolímeros modificados com grupos funcionais, nanosílica e agentes reticulantes;
- Caracterizar os materiais por análise termogravimétrica, FTIR, Microscopia e BET;
- Avaliar a capacidade adsorção de repelente volátil (citronela) nos materiais sintetizados utilizando técnicas espectroscópicas e TG;
- Estudar os processos físico-químicos de adsorção do repelente selecionado;
- Estudar a liberação controlada de repelente imobilizado nos diferentes materiais adsorventes.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

Neste trabalho, foi realizado o preparo dos materiais adsorventes e observadas as suas propriedades adsorptivas e de liberação do óleo essencial de citronela. Os materiais e reagentes utilizados estão descritos abaixo assim como a metodologia empregada neste processo.

### 4.1 Reagentes e solventes

Todos os reagentes utilizados (Tabela 2) foram de grau analítico e para preparação das soluções foi utilizado água deionizada (18 MΩ cm) obtida de um sistema de purificação Milli-Q da Millipore Inc.

**Tabela 2** - Reagentes e solventes utilizados.

<b>Composto Químico</b>	<b>Marca</b>
Quitosana GD 85%	TCI
Ácido Acético Glacial (CH <sub>3</sub> COOH) 99,7%	VETEC
Hidróxido de Sódio micropérolas (NaOH) 98%	VETEC
Sílica gel 0,035- 0,070 mm	Acros Organics
Álcool Etílico	VETEC
Glutaraldeído 50% (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )	VETEC

Fonte: Autor, 2018.

### 4.2 Preparação dos materiais

Inicialmente foi realizado o processo de ativação da sílica gel onde, colocou-se a sílica em uma estufa a 150 °C por 8 horas para remover moléculas de água que possam está adsorvidas. Em seguida foi levada ao dessecador a vácuo até o seu resfriamento total, a sílica gel ativada foi mantida em um béquer devidamente selado no dessecador até a sua utilização.

#### 4.2.1 Sílica-Quitosana (SQ)

Para o preparo do material SQ foi realizado a solubilização de 2,0 g de quitosana em 500 mL de ácido acético 2% (v/v). Em seguida, foram adicionados 10

g de sílica gel na solução de quitosana, deixando sob agitação por 48 horas. Transcorrido o tempo de agitação, o material foi centrifugado numa rotação de 10000 rpm durante 10 minutos a 25°C. O sobrenadante foi descartado e o sólido foi transferido para um funil com papel filtro qualitativo, ficando cerca de 30 minutos na filtração a vácuo. Em seguida esse material foi distribuído em placa de Petri onde permaneceu por 24 horas em um dessecador conectado a uma bomba sucção.

#### 4.2.2 Sílica-Quitosana-Glutaraldeido (SQG)

Para o preparo do material SQG foi realizado a solubilização de 2,0 g de quitosana em 500 mL de ácido acético 2% (v/v). Em seguida, foram adicionados 10 g de sílica gel na solução de quitosana, e 100 mL de glutaraldeido 20% deixando sob agitação por 48 horas. Por se tratar de um material viscoso não se realizou centrifugação, apenas a filtração em funil com papel filtro qualitativo. O material foi lavado com água deionizada, a fim de retirar o excesso de glutaraldeido. Em seguida, o material foi dividido em duas frações, sendo então secas por 2 métodos diferentes. A primeira fração foi distribuída em placa de Petri onde permaneceu em um dessecador por sucção à bomba por 24 horas (SQGV) e a segunda fração foi levado à estufa a 50°C por 12 horas (SQGE).

#### 4.2.3 Sílica-Quitosana-Hidróxido de sódio (SQNaOH)

Já o preparo do material SQNaOH foi realizado com a solubilização de 2,0 g de quitosana em 500 mL de ácido acético 2% (v/v). Em seguida, foram adicionados 10 g de sílica gel na solução de quitosana, e 50 mL de uma solução de NaOH 2%, deixando sob agitação por 48 horas. Após o tempo de agitação, o material foi centrifugado numa rotação de 10000 rpm durante 10 minutos a 25°C. O sobrenadante foi descartado e o sólido foi transferido para um funil com papel filtro qualitativo, ficando cerca de 30 minutos na filtração a vácuo. Em seguida esse material foi distribuído em placa de Petri onde permaneceu por 24 horas em um dessecador por sucção à bomba. Todos os materiais foram armazenados em tubos Falcon.

### 4.3 Caracterização dos materiais

Os materiais preparados (SQ, SQGV, SQGE, SQNaOH) assim como a quitosana pura, sílica gel e o glutaraldeído, foram caracterizadas por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) a fim de identificar grupamentos funcionais orgânicos que podem atuar como sítios de adsorção. Os espectros de FTIR foram obtidos por reflexão total atenuada (ATR), sendo realizado na Central Analítica – Instituto de Química e Biotecnologia – UFAL.

Realizaram-se também análises Termogravimétricas (TG) para avaliar o comportamento térmico dos materiais adsorventes. Tais análises foram realizadas na faixa de temperatura de 25 - 800 °C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e uma atmosfera dinâmica (20 mL/min) de nitrogênio e realizadas no laboratório de Catálise e Combustíveis – Departamento de Engenharia Química – UFAL.

Os experimentos para determinação da área dos materiais pelo conhecido método Brunauer, Emmett e Teller (BET) foram realizados na Universidade Federal de Pernambuco. As isotermas de adsorção e dessorção dos materiais sintetizados foram realizadas na temperatura do nitrogênio líquido (-196 °C). As amostras foram previamente tratadas a temperatura de 120 °C, permanecendo sob vácuo por cerca de 8 h. A área específica dos materiais foi calculada pelo método BET que se baseia na determinação de nitrogênio adsorvido a diferentes pressões a uma temperatura de -196°C. Já a distribuição do tamanho dos poros foi obtida usando-se o conhecido método Barret, Joyner e Halenda (BJH).

Por fim, a estrutura física do material foi determinada empregando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). As micrografias foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu VEGA3 com detectores de elétrons secundários (SE) a fim de se observar a morfologia e possíveis alterações com as modificações química e física dos adsorventes. Inicialmente as amostras foram metalizadas com ouro utilizando um sistema de revestimento (Quorum Technologies LTD, shford, modelo Q150R), sob corrente de 10 mA durante 8 minutos, em seguida micrografadas e analisadas. As análises foram realizadas no Instituto Federal de Alagoas – IFAL em colaboração com o professor Dr. Phabyanno Rodrigues.

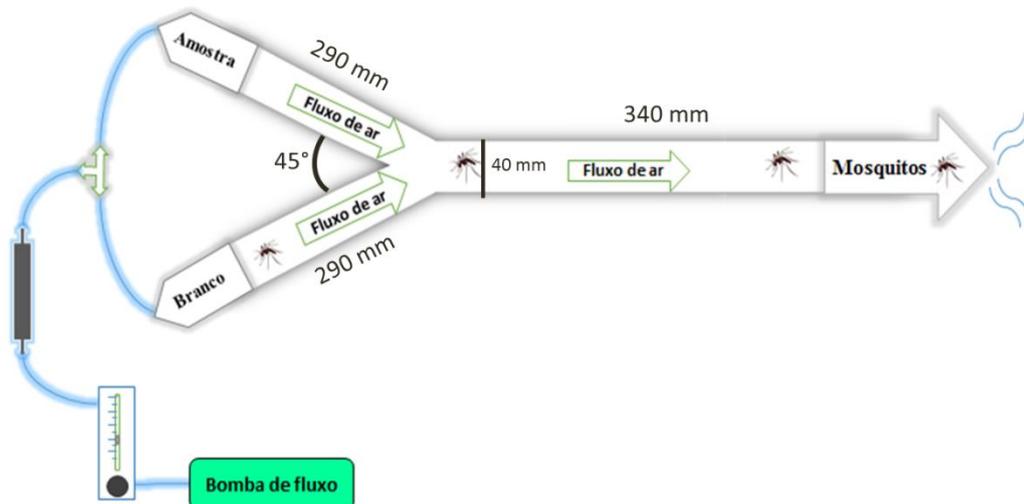
#### 4.4 Estudos de liberação de óleo de citronela

Os estudos de liberação foram realizados por análises Termogravimétricas (TG) realizadas na temperatura de 40°C e uma atmosfera dinâmica (20 mL/min) de nitrogênio. Foram realizados também o teste de liberação pela perda de massa em balança analítica, durante 8 dias.

#### 4.5 Bioensaios comportamentais em olfatômetro do tipo Y

O comportamento dos mosquitos frente aos tratamentos de durabilidade de repelência foi analisado através da metodologia desenvolvida por Oyarzun et al., 2009 com algumas modificações. Para tanto foi utilizado um olfatômetro, na forma de um tubo de vidro em Y (tronco, 340 mm; braços, 290 mm; 45° ângulo; diâmetro interno, 40 mm) conectado pelos braços a mangueiras de silicone, ligados a um fluxômetro, representado no esquema 2. O fluxo de ar, purificado por filtro de carvão ativo, dentro do olfatômetro foi de 1200 mL/min. O experimento ocorreu em uma sala com  $25 \pm 2$  °C e umidade relativa do ar em torno de 80 %, medido por um termo higrômetro.

**Esquema 2** - Representação do experimento de Bioensaio.



Fonte: Autor, 2018.

Em uma das conexões do tubo em Y, foi adicionado o material adsorvente contendo o óleo essencial de citronela a 5%, e na outra conexão o controle.

No bioensaio de olfatometria foram utilizados mosquitos *Aedes aegypti* obtidos da criação em laboratório, mantida no insetário do instituto de química e biotecnologia da UFAL, com aproximadamente 15 dias de idade, mantidos uniformemente em uma temperatura de  $25 \pm 2$  °C. Após a instalação de todo sistema de olfatometria, 10 mosquitos foram inseridos no tronco do olfatômetro e a partir daí esses indivíduos foram observados por 4 horas. Caso eles se deslocassem para o braço do tubo em Y que continha a amostra repelente, e permanecesse no local o resultado foi considerado positivo, caso contrário, negativo. Após o período pré-estabelecido, se o mosquito não escolhesse um caminho, ele era descartado. Foram testados, o material adsorvente SQGE sem a presença da citronela, na presença da citronela a 5%, assim como o teste com o repelente comercial a base de citronela. Esse processo foi realizado em quadruplicata.

Apenas foram contabilizados como resposta positiva o tratamento onde o mosquito permaneceu um período acima de duas horas. Todas as partes do olfatômetro foram limpas com detergente neutro, álcool e depois secos ao ar por 1 hora, quando ocorria a troca da amostra. Os resultados foram utilizados na equação desenvolvida pela WHO (2013).

$$IA (\%) = 100 \times \left[ \frac{Ca - Ta}{Ca} \right] \quad \text{[equação 1]}$$

Onde, IA é a porcentagem da inibição de aterrissagem, Ca é o número de mosquitos que aterrisam no espaço controle e Ta é o número de mosquitos que desembarcam no espaço de tratamento.

Os resultados obtidos através da equação foram submetidos à análise de variância (ANOVA), seguida do teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade, utilizando o Programa GraphPad Prism 6.0.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

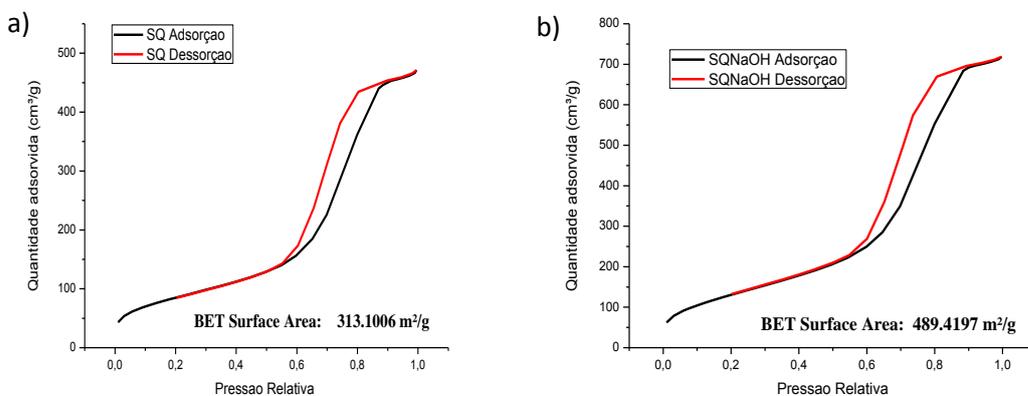
Neste item serão apresentados os resultados obtidos com a caracterização de materiais híbridos inorgânico-orgânico a base de sílica e quitosana verificando a influência de alguns parâmetros como a modificação química, diferentes métodos de secagem.

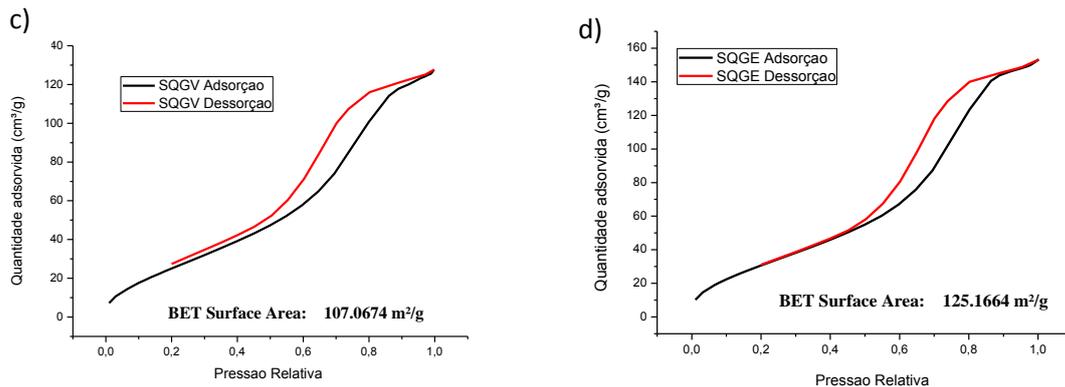
### 5.1 Caracterização dos materiais

#### 5.1.1 Análise Textural

A área superficial, volume do poro e a distribuição dos tamanhos dos poros para os materiais sintetizados foram medidos pelo conhecido método Brunauer, Emmett e Teller (BET) que é baseada na determinação de isotermas de adsorção de gás nitrogênio em baixas temperaturas e pressões. Os resultados obtidos são apresentados nas figuras 8 a-d e na tabela 3. Os valores obtidos indicam que os materiais SQ e SQNaOH apresentaram as maiores áreas, ou seja, 313 e 490 m<sup>2</sup>/g respectivamente. O mesmo aconteceu com o volume dos poros. Já entre os materiais SQGV e SQGE ocorreu uma pequena variação na área, no qual o método de secagem não interferiu de forma significativa. Quanto ao volume dos poros, praticamente não houve alterações.

**Figura 8** - Análise de área superficial por BET dos materiais sintetizados (a) SQ (b) SQNaOH (c) SQGV e (d) SQGE.





Fonte: Autor, 2018.

**Tabela 3** - Propriedades texturais dos materiais: SQ, SQGE, SQGV e SQNaOH.

Amostra	S (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )			V(cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	
	S <sub>BET</sub>	S <sub>Ex</sub>	S <sub>Micro</sub>	V <sub>Micro</sub>	V <sub>Total</sub>
SQ	313	331	363	0,0136	0,7293
SQGE	125	183	153	0,0329	0,2305
SQGV	107	167	133	0,0344	0,1927
SQNaOH	489	577	598	0,0507	1,1157

S<sub>BET</sub>: Área pelo método de BET; S<sub>Ex</sub>: área externa; S<sub>Micro</sub>: área dos microporos; V<sub>Micro</sub>: volume de microporos; V<sub>Total</sub>: Volume total dos poros.

Fonte: Autor, 2018.

Os adsorventes apresentaram diâmetros de poro que variam entre 50Å a 80 Å. Segundo Sing e colaboradores (1998) é possível classificar como materiais mesoporosos, os adsorventes com diâmetros de poros entre 20 e 500 Å.

Portanto, os tipos de isotermas demonstradas nas Figuras 8 a-d são características do tipo IV, com histerese do tipo H1, onde o ramo inferior representa a quantidade de gás adsorvida com o aumento da pressão relativa, já o ramo superior representa a quantidade de gás dessorvida pelo processo inverso. Isso ocorre por que processo de evaporação é diferente do processo de condensação devido à dificuldade do formato do poro. A histerese está relacionada com diferenças entre os processos de adsorção e dessorção. Histerese do tipo H1 é característica de adsorventes com uma estreita distribuição de poros e relativamente uniforme. (TEIXEIRA et al 2001; SING,1985).

### 5.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 9 (a) é possível observar os espectros de FTIR dos compostos (a) Glutaraldeído, Sílica, Quitosana e SQGV, e (b) do óleo essencial de citronela (3,7-dimetil 2,6- octadienal) e na tabela 4 estão representados as suas principais bandas vibracionais. No espectro da sílica gel pura são observadas bandas em 969 e 1.096  $\text{cm}^{-1}$ , relacionados com o estiramento Si-O (DEY, 2008). No espectro da quitosana, observam-se também bandas em 1.560  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídos à deformação do grupo  $\text{NH}_2$  da quitosana e bandas em 2.870  $\text{cm}^{-1}$  que são atribuídos a estiramento CH da quitosana. As bandas em 1.030 e 1.150  $\text{cm}^{-1}$  relacionam-se ao estiramento C-O presente na estrutura. No espectro do SQGE pode-se notar a presença das bandas da sílica e da quitosana com pequenos deslocamentos demonstrando interação entre os grupos funcionais presentes nesses compostos e formação de novo material. As bandas em 1.325 e 1.375  $\text{cm}^{-1}$  relacionam-se ao estiramento do tipo amida, a qual é formada na reação dos grupos amina da quitosana com o glutaraldeído (MANSUR, 2008).

**Tabela 4** - Principais bandas vibracionais dos materiais puros e SQGE.

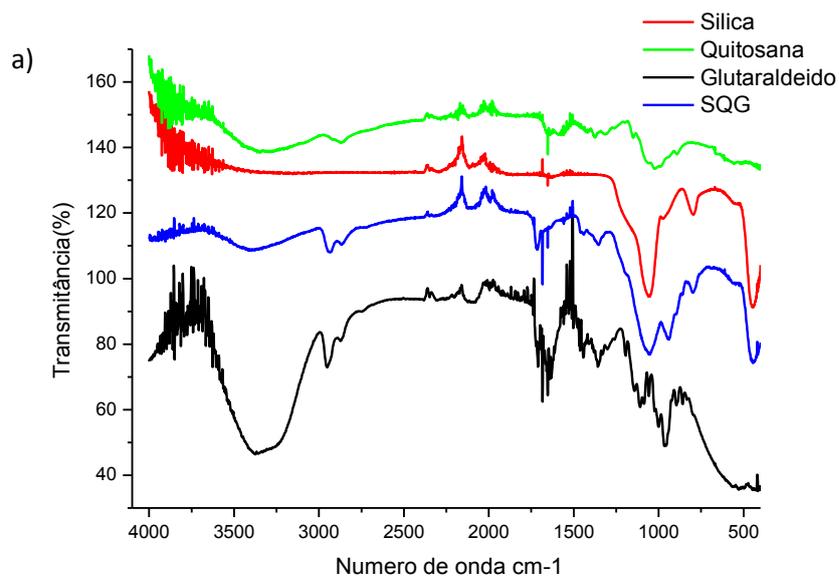
Material	$\nu(\text{cm}^{-1})$	Atribuições das principais bandas vibracionais
Sílica	969	Estiramento Si-O
	1069	Estiramento Si-O
Quitosana	2870	Estiramento C-H da quitosana
	1560	Deformação do grupo $\text{NH}_2$
	1030	Estiramento C-O
	1150	Estiramento C-O
Glutaraldeído	2944	Estiramento C-H propil
SQGE	1069	Estiramento Si-O
	1375	Estiramento amida (reação com glutaraldeído)
	1030	Estiramento C-O
	1150	Estiramento C-O
	2870	Estiramento C-H da quitosana
	2944	Estiramento C-H propil

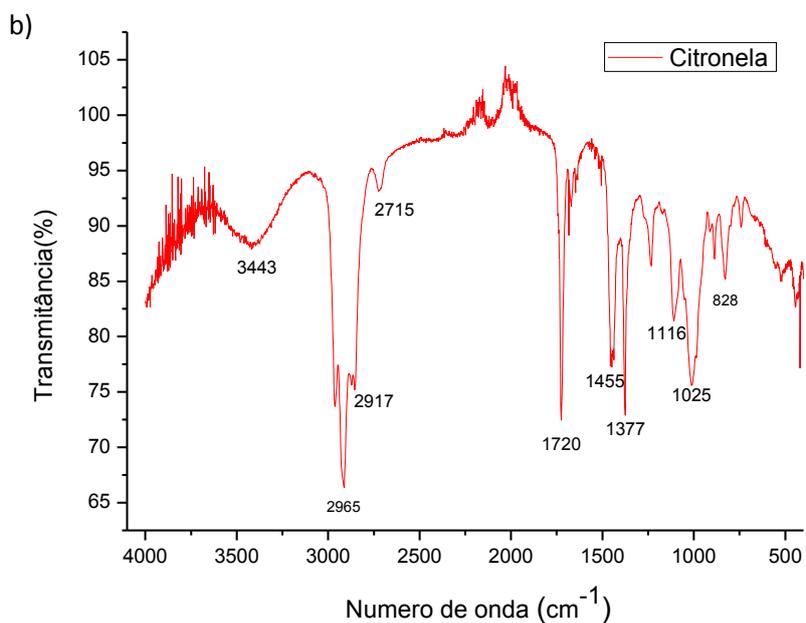
**Fonte:** Autor, 2018.

Já o espectro do óleo essencial de citronela (figura 9 b) apresenta bandas em 2.965 e 2.917  $\text{cm}^{-1}$  devido a presença do grupo  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  alifático, bem como a

banda em  $1.455\text{ cm}^{-1}$  característico da deformação angular  $(\text{CH}_2)_n$ , para  $n < 3$ . Observa-se também a banda em  $1.377\text{ cm}^{-1}$  característico de deformação angular dimetil  $(\text{CH}_3)$  geminal. Assim como a presença da banda em  $1.641\text{ cm}^{-1}$  característico de estiramento alceno  $(-\text{C}=\text{C}-)$ . O óleo essencial de citronela por ser um aldeído também apresenta bandas características deste grupo funcional, como o estiramento CH de aldeído em  $2.715\text{ cm}^{-1}$  e a banda característica do grupamento carbonila  $(\text{C}=\text{O})$  de aldeído em  $1.720\text{ cm}^{-1}$  (SILVESTRIN e ALECASTRO, 2007). Todos os grupos apresentados podem ser observados na figura 10 (a), onde está representada a cadeia molecular do óleo essencial de citronela e em (b) o glutaraldeído.

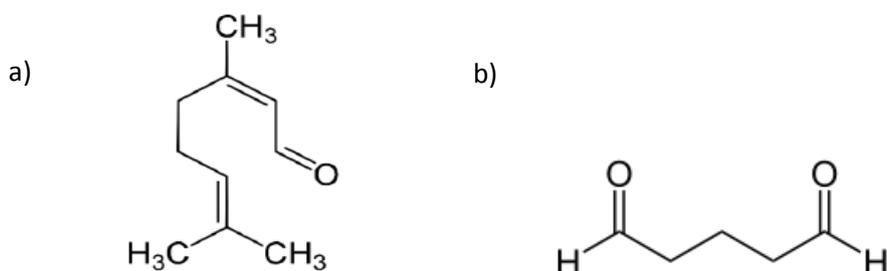
**Figura 9** - Espectroscopia na região do infravermelho dos compostos: (a) Glutaraldeído, Sílica, Quitosana e o material SQGV, (b) Óleo essencial de Citronela





Fonte: Autor, 2018

**Figura 10** - (a) Estrutura molecular do citronelal, componente do óleo essencial de citronela (*Cymbopogon citratus*) (b) Estrutura molecular do Glutaraldeído.



Fonte: CHEMSYNTHESIS, 2015.

**Tabela 5** - Propriedades físico-químicas do citronelal, óleo essencial de citronela.

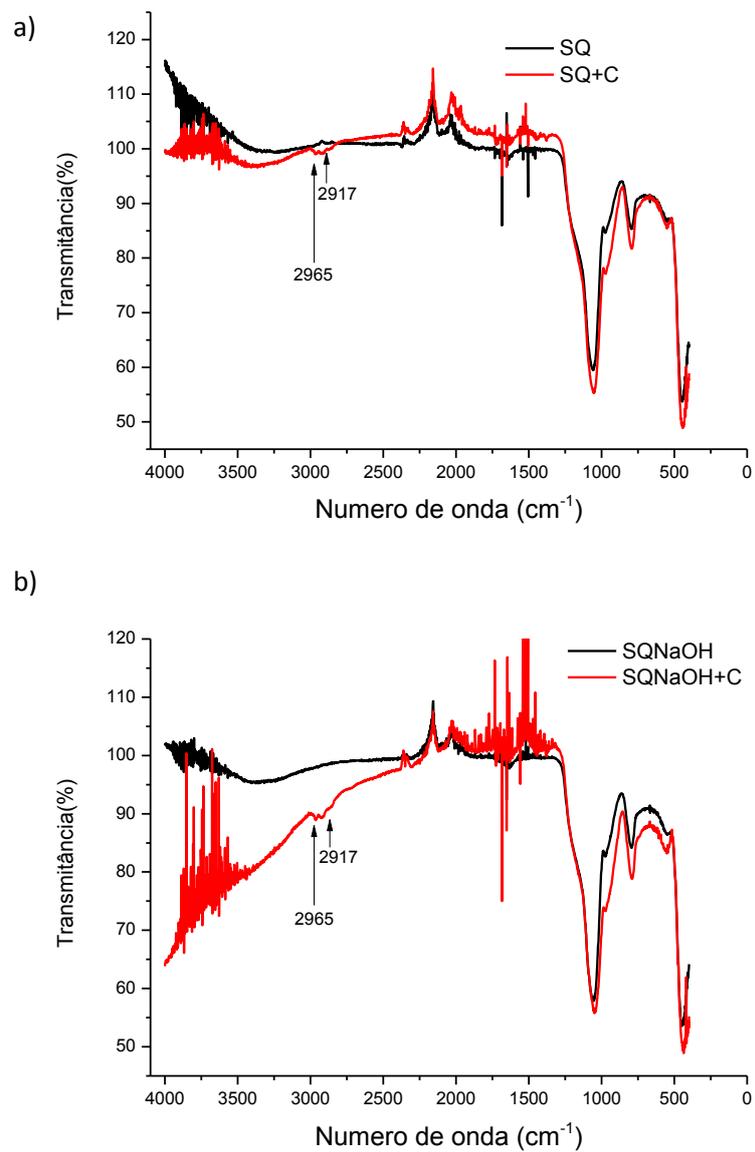
Fórmula molecular	Massa Molecular	Ponto de ebulição ( $^{\circ}\text{C}$ )	Densidade ( $\text{g L}^{-1}$ à $20^{\circ}\text{C}$ )
$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	154,25	201-207	0,851

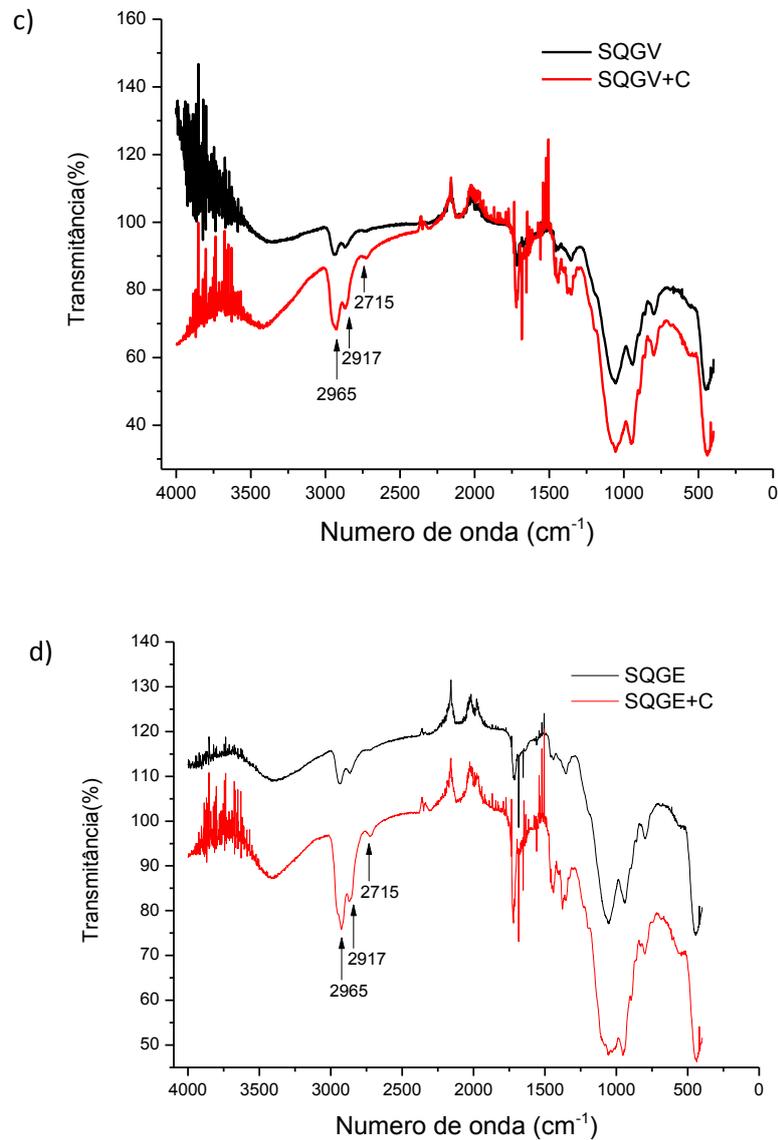
Fonte: Adaptado de EL ASBAHANI et al., 2015.

Verificou-se também pela técnica de FTIR a interação do óleo essencial de citronela com os materiais sintetizados, apresentado na figura 11. É possível observar a presença das bandas em  $2965$ ,  $2917$  e  $2715 \text{ cm}^{-1}$ , atribuídas a citronela

mesmo após 8 dias de liberação. Desta forma, a adsorção se mostrou mais eficiente utilizando o adsorvente SQGE, por esse motivo utilizou-se apenas esse material na liberação da citronela no bioensaio.

**Figura 11** - Espectroscopia na região do infravermelho dos compostos: (a) SQ, (b) SQNaOH, (c) SQGV e (d) SQGE na presença de citronela a 5%, após 8 dias de liberação.

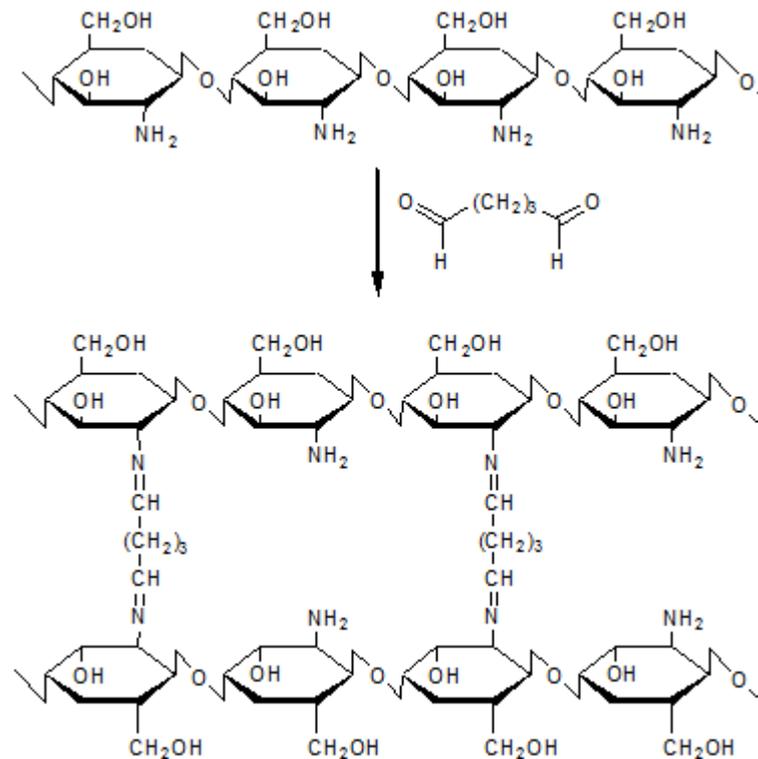




**Fonte:** Autor, 2018.

O método de secagem mostrou ser um fator determinante na capacidade de adsorção dos materiais desenvolvidos em SILVA (2017). Contudo, esse comportamento não se repetiu com os materiais SQGE e SQGV. A quitosana reticulada com glutaraldeído é resultado da formação de ligações covalentes entre grupos amino das cadeias do polímero e as funções aldeído do agente reticulante. Esse comportamento está representado na Figura 12.

**Figura 12** - Reticulação da cadeia polimérica da quitosana pela reação com o glutaraldeído.



**Fonte:** Silva, 2017.

A grande interação entre biopolímero e solventes polares é fortemente induzida pelos dipolos OH e NH<sub>2</sub> permanentes da molécula, que ao modificar esses dipolos, por meio de uma reação química conseqüentemente acarretará na alteração dessa interação. Além disso, a formação das ligações cruzadas impossibilita que as moléculas ligadas sejam separadas pela ação do solvente, o que resulta na diminuição da solubilidade. Nesse processo ainda ocorre um arranjo das cadeias poliméricas formando uma rede tridimensional, devido às ligações intermoleculares da quitosana modificada. Devido a isso ocorre uma perda de mobilidade prejudicando a capacidade de expansão das cadeias poliméricas, resultando na sua insolubilidade em meio ácido.

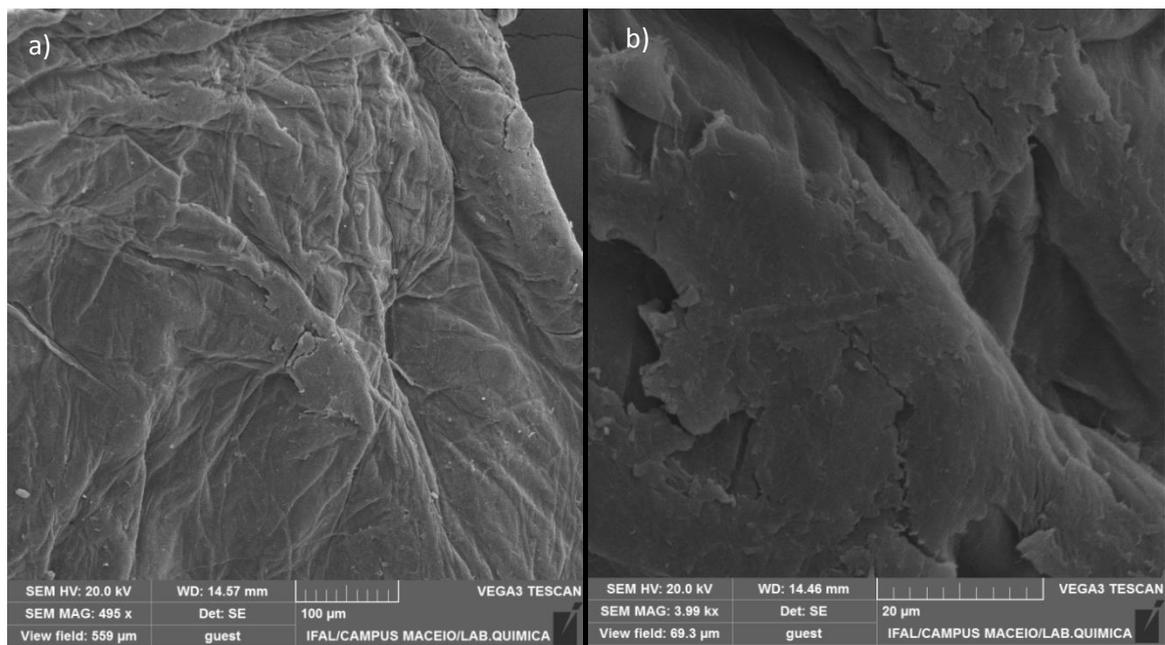
### 5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para os estudos de caracterização morfológica dos materiais (quitosana, SQ, SQGE, SQGV, SQNaOH), optou-se pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e os resultados são mostrados nas figuras 13-16. Observando estas microfotografias, percebe-se uma nítida diferença entre a quitosana pura (Figura 13) e os materiais preparados, onde a quitosana apresenta uma superfície

mais rugosa, assim como um aspecto mais poroso em relação aos outros materiais. Nos materiais híbridos, de modo geral, observa-se a presença de partículas de dimensões não uniformes, o que é comum no caso da sílica gel. E a incorporação da quitosana diminuiu a extensão dos espaços vazios entre as partículas, observados nos materiais SQ e SQNaOH. Por outro lado observa-se uma semelhança na superfície dos materiais SQGE e SQGV, o que já era esperado por se tratar do mesmo material, diferenciando apenas no método de secagem.

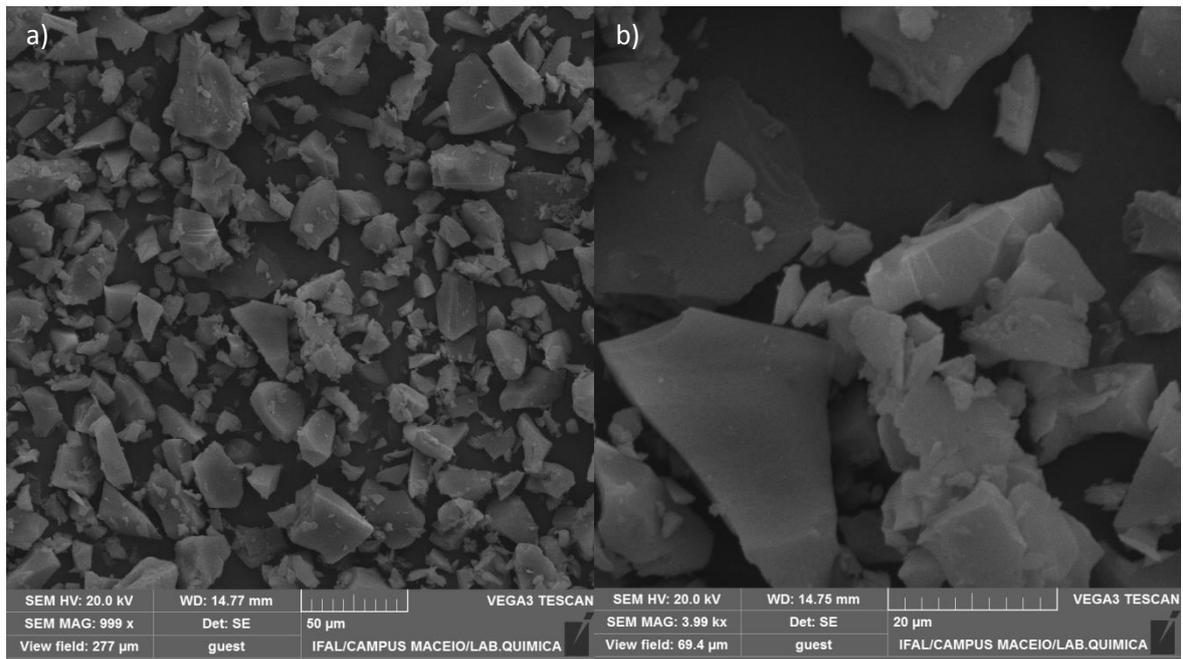
As microfotografias dos materiais SQGE e SQGV mostram que a presença do glutaraldeído atuou no sentido de agregar as partículas da sílica gel na quitosana. Neste estudo foi utilizada a sílica-gel para coluna cromatográfica 0,035- 0,070 mm (Acros Organics) e diâmetro do poro de 6 nm.

**Figura 13** - MEV para quitosana com diferentes ampliações: (a) 495x, (b) 3999x.



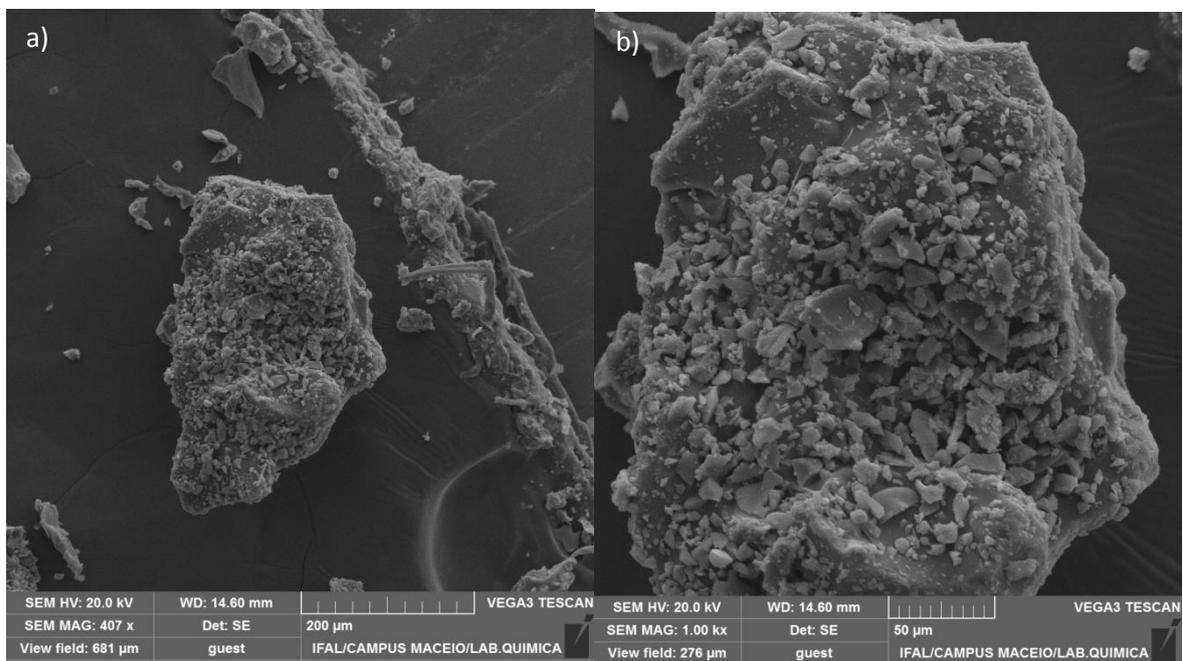
**Fonte:** Autor, 2018.

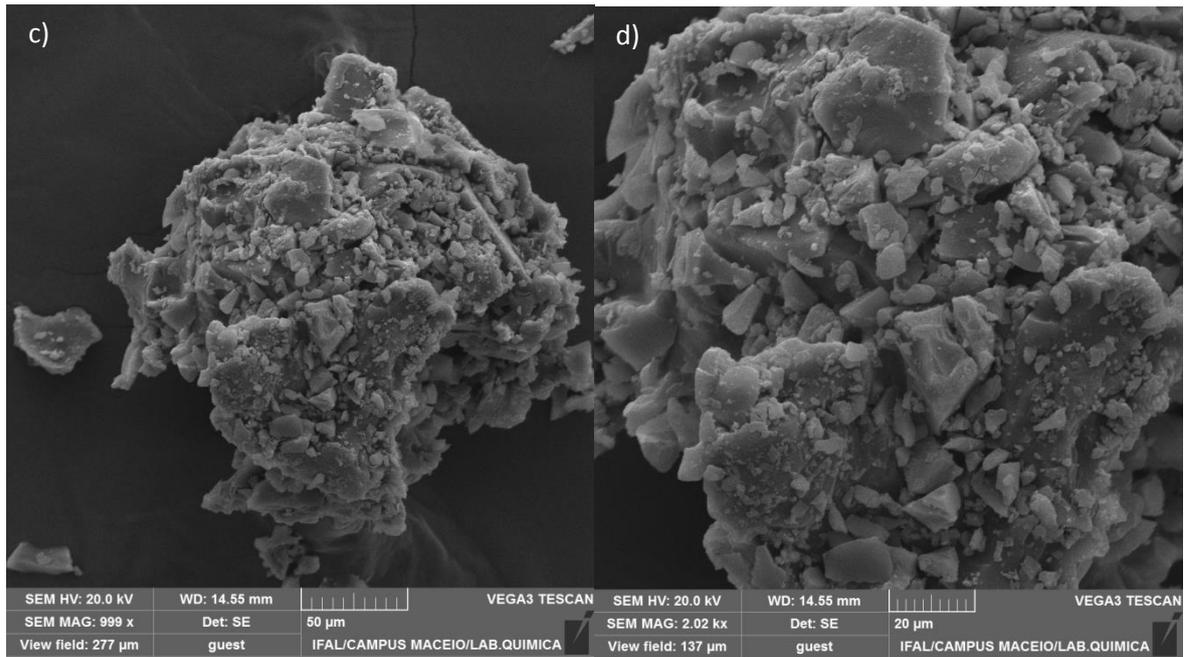
**Figura 14** - MEV para SQ com diferentes ampliações: (a) 999x, (b) 3999x.



**Fonte:** Autor, 2018.

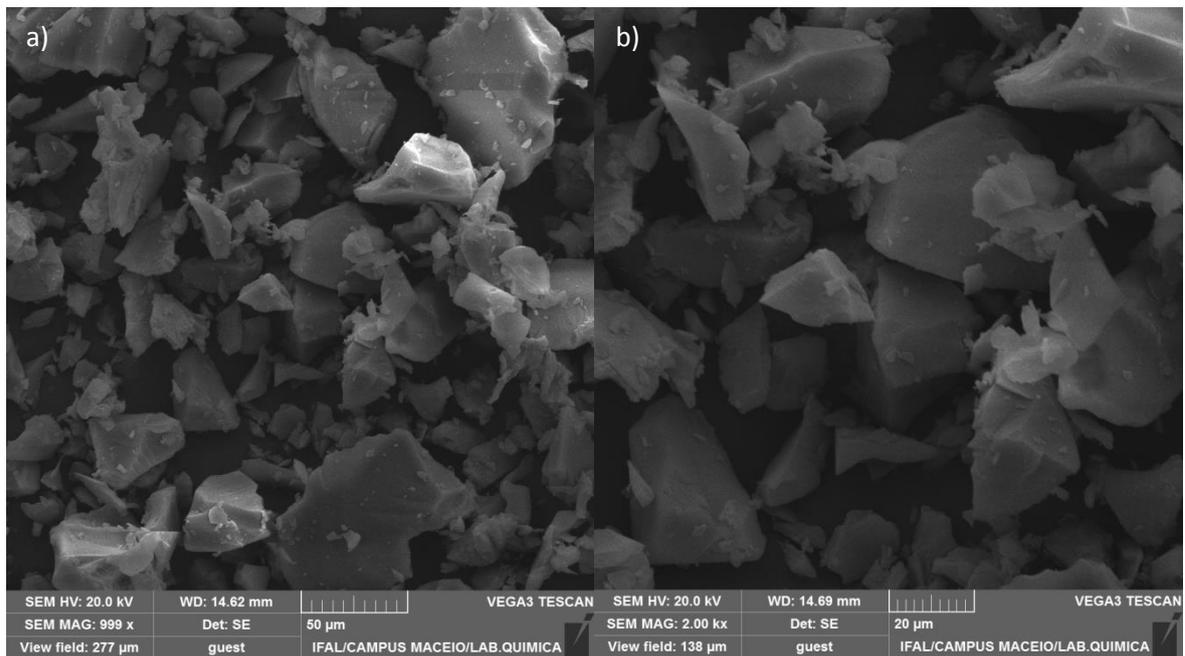
**Figura 15** - MEV com diferentes ampliações: SQGE (a) 407x ; (b) 1000x; SQGV (c) 999x e (d)2020x.





Fonte: Autor, 2018.

Figura 16 - MEV para SQNaOH com diferentes ampliações: (a) 999x, (b) 2000x.



Fonte: Autor, 2018.

#### 5.1.4 Análises Termogravimétricas

O comportamento térmico dos materiais (SQ, SQNaOH, SQGE e SQGV) foi avaliado por análise termogravimétrica. Na literatura constata-se que os compostos híbridos formados por quitosana e sílica apresentam decomposição térmica em três

estágios (SILVA et al., 2011; CESTARI, 2005). As curvas termogravimétricas (TG) e da primeira derivada (DTG) dos materiais sintetizados são mostradas na figura 17, e os dados de perda de massa são mostrados na Tabela 6.

Avaliando os aspectos das curvas de TGA e DTG dos materiais sintetizados observam-se pequenas diferenças entre si, o que sugere que os materiais apresentam algumas semelhanças em relação às suas composições químicas. E de fato isso ocorre, principalmente no caso do adsorvente SQGV e SQGE quando comparado com os materiais SQ e SQNaOH. Em todos os adsorventes analisados, a primeira etapa de perda de massa ocorreu entre 40 e 200 °C. Esse evento foi responsável pela perda de 30 a 45% da massa do material, sendo confirmada pela curva de DTG onde a temperatura em que esse fenômeno ocorre é de 135 °C. Isso é atribuído à liberação de vestígios de ácido acético, glutaraldeído, citronela fisicamente adsorvida nas superfícies dos materiais.

É possível também que a própria sílica contribua nos picos iniciais de perda de massa desses materiais, isso ocorre devido à presença dos grupos silanóis residuais presente na superfície da sílica gel que por sua vez não sofreram reação. Possibilitando que estes grupos sofram condensação entre si, liberando água como produto volátil (JESIONOWSKI, 2005).

O material SQGV apresenta uma maior quantidade de voláteis, citronela e água adsorvida, em relação aos demais materiais, conseqüentemente foi observada uma perda maior de massa inicial. Isso se deve aos grupos oxigenados e nitrogenados presentes na quitosana, os quais interagem com a água via ligações de hidrogênio.

Para os materiais SQ e SQNaOH a segunda perda de massa ocorreu de forma discreta a partir de 300 °C, com uma diminuição na massa de 4 a 6%, respectivamente. Esse evento é atribuído a alguma alteração da sílica devido a alta temperatura. Esse mesmo comportamento apareceu na terceira perda de massa para os materiais SQGV e SQGE com uma taxa de 10% de perda. Nesse caso, o segundo evento de perda de massa corresponde à decomposição da quitosana presente em maior quantidade nesses dois materiais devido a reticulação com glutaraldeído. É possível também, que na terceira perda de massa onde híbrido apresentou uma perda de 10% até a temperatura de 600° C esteja ocorrendo também uma fase de decomposição, através da desidratação dos anéis de

sacarídeos, despolimerização e decomposição das unidades do polímero orgânico, assim como a parte inorgânica do híbrido (SILVA, 2011).

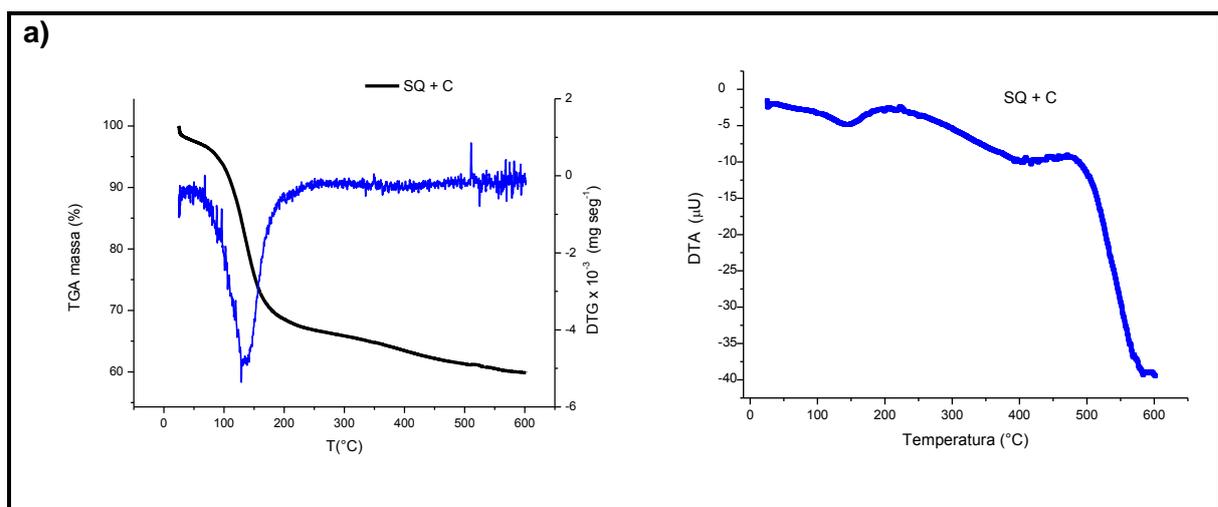
**Tabela 6** - Dados das perdas de massa dos materiais.

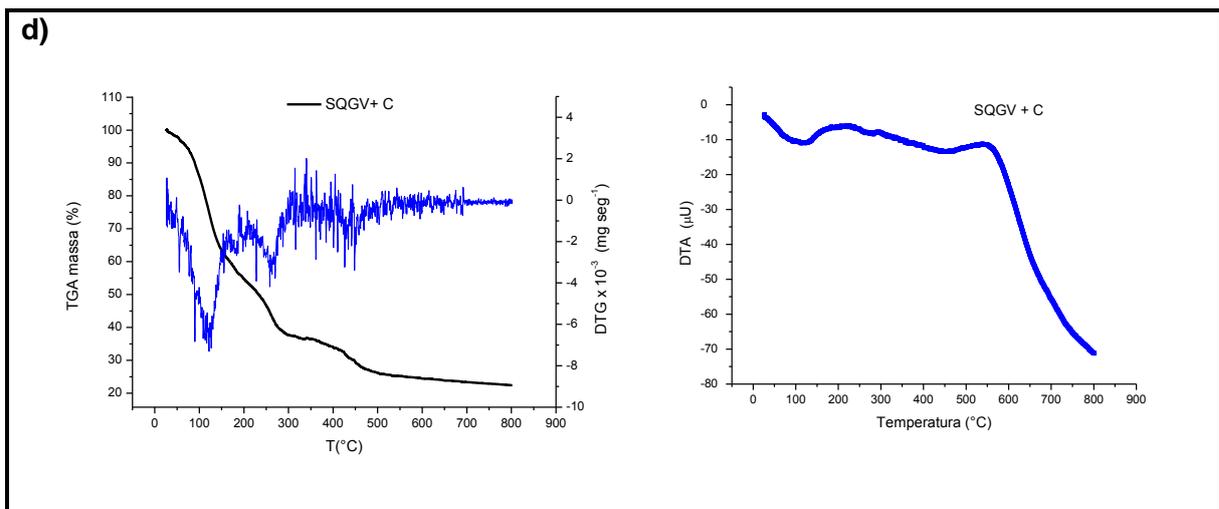
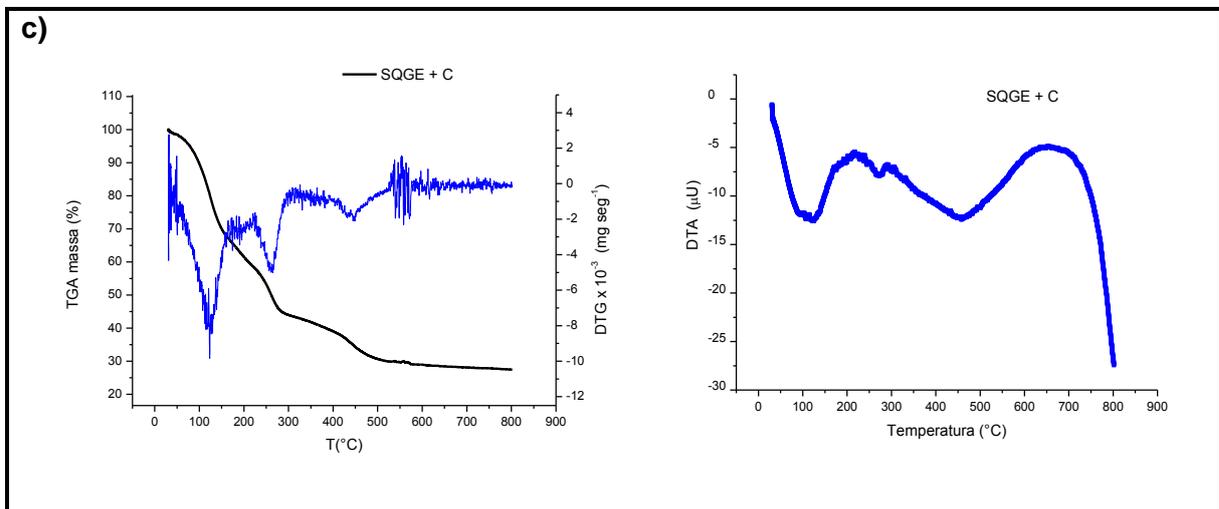
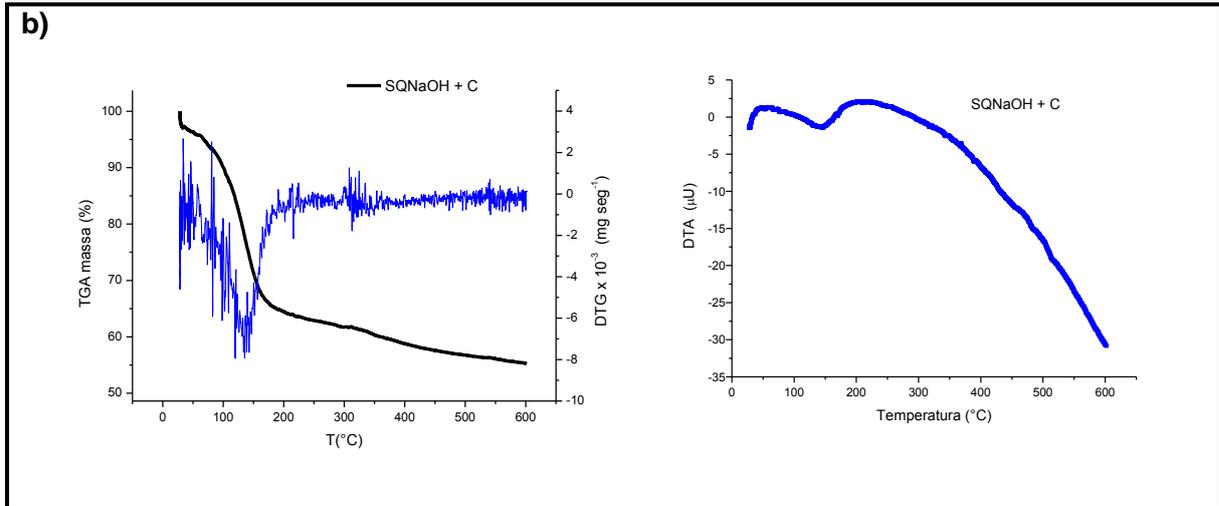
Material	1° perda de massa		2° perda de massa		3° perda de massa		TOTAL
	Perda de massa (%)	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Faixa de temperatura (°C)	
<b>SQ</b>	30	40 -200	6	300-500	-	-	36%
<b>SQGV</b>	40	40-200	15	200-260	10	300-500	65%
<b>SQGE</b>	35	40-200	15	200-260	10	300-500	60%
<b>SQNaOH</b>	30	40-200	4	300-500	-	-	34%

Fonte: Autor, 2018.

Com isso, os principais picos de perdas máximas de massa são observados entre 200 a 500°C, onde são relacionados com a decomposição térmica dos compostos orgânicos presentes na superfície da sílica gel. Contudo, observa-se um alargamento desses picos, o que evidencia a presença de vários tipos de compostos liberados simultaneamente, devido ao aquecimento progressivo dos materiais. Observa-se também que os pontos de máximo de perdas de massa se encontram em temperaturas semelhantes entre si.

**Figura 17** - Curvas da análise termogravimétrica de TGA/DTG e DTA para (a) SQ + C (b) SQNaOH + C (c) SQGE+C (d) SQGV+C.





Fonte: Autor, 2018.

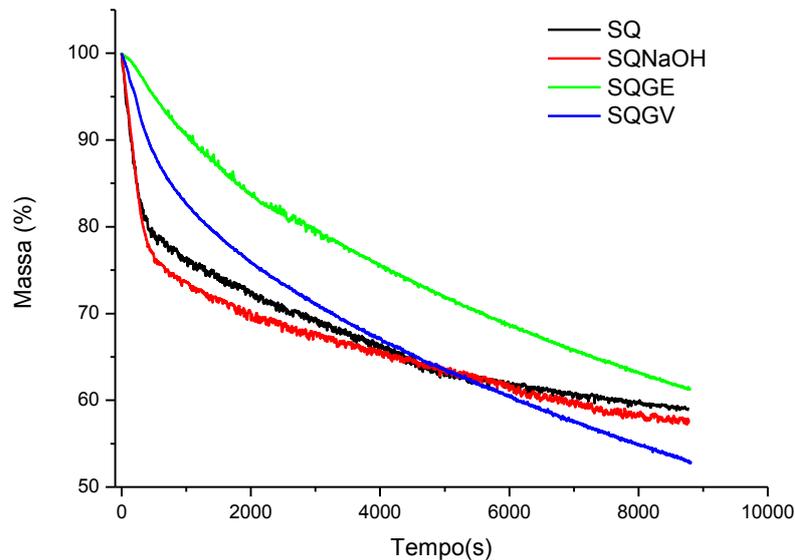
Avaliando os gráficos de DTA dos materiais SQGE e SQGV, observaram-se dois eventos distintos associados à perda de massa, um com perfil endotérmico com

máximo em 135 °C, referente a evaporação dos compostos voláteis e outro com perfil exotérmico, com máximo em 260°C referente a degradação da quitosana reticulada. Já para os materiais SQ e SQNaOH só observou-se o primeiro evento com perfil endotérmico em 135°C.

## 5.2 Estudo de liberação do óleo essencial de citronela

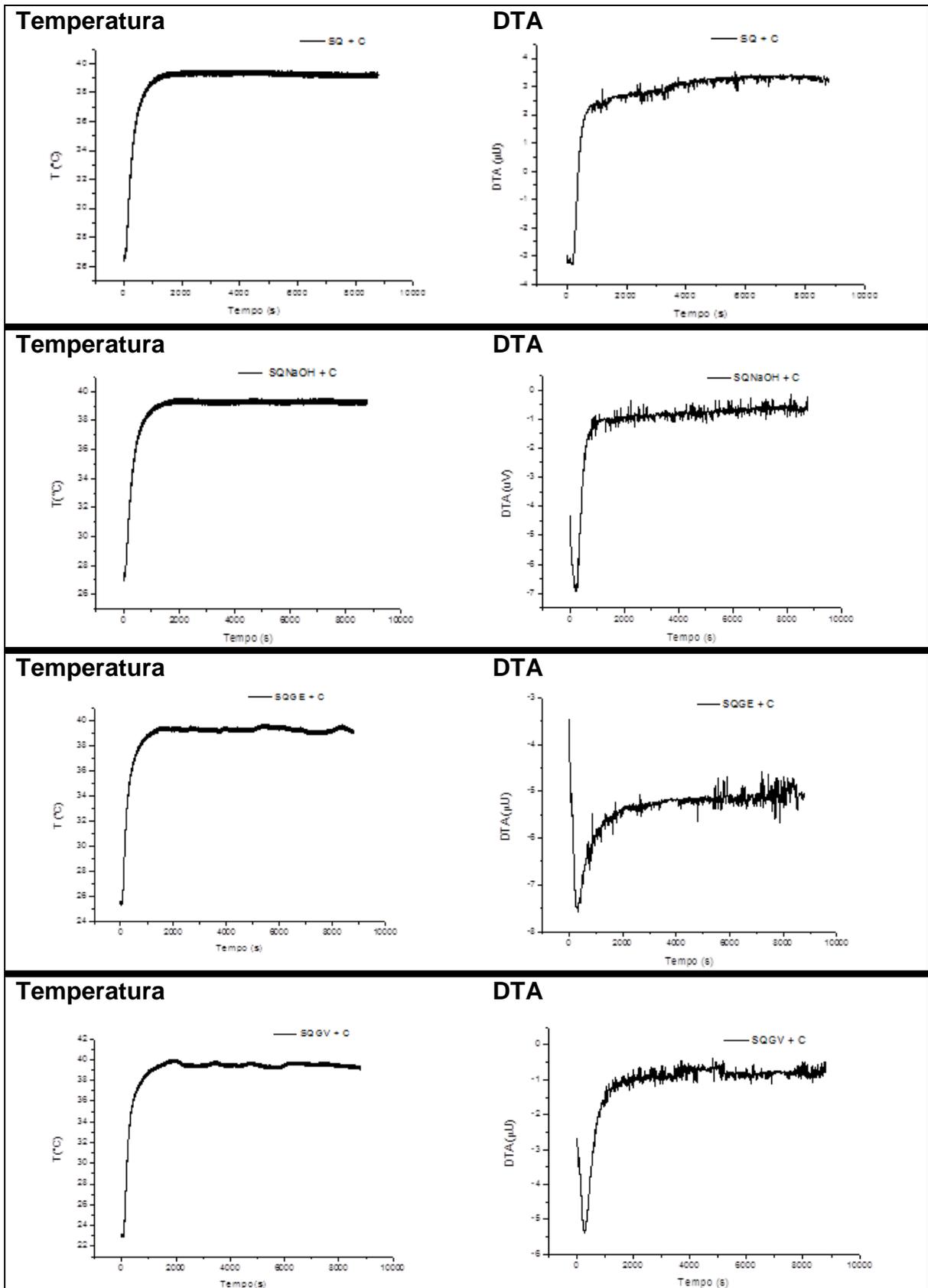
Os estudos de liberação realizados por análises Termogravimétricas em temperatura de 40°C estão representados na figura 18. A princípio a amostra foi preparada adicionando 8 mg de citronela a 20 mg do liberador. Com isso, 28,6% da massa da amostra correspondem a citronela. Observa-se que os materiais SQGE e SQGV apresentam uma liberação do óleo essencial de citronela de forma mais controlada, durante os 500 segundos de análise. Isso fica evidenciado pela diminuição abrupta das curvas referentes aos materiais SQ e SQNaOH nos primeiros 500 segundos de análise.

**Figura 18** - Curvas termogravimétricas de liberação das amostras SQ, SQGE, SQGV, SQNaOH todos com citronela a 5%.



**Fonte:** Autor, 2018.

**Figura 19** - Curvas referentes ao aquecimento dos materiais SQ, SQNaOH, SQGE e SQGV na presença da citronela.



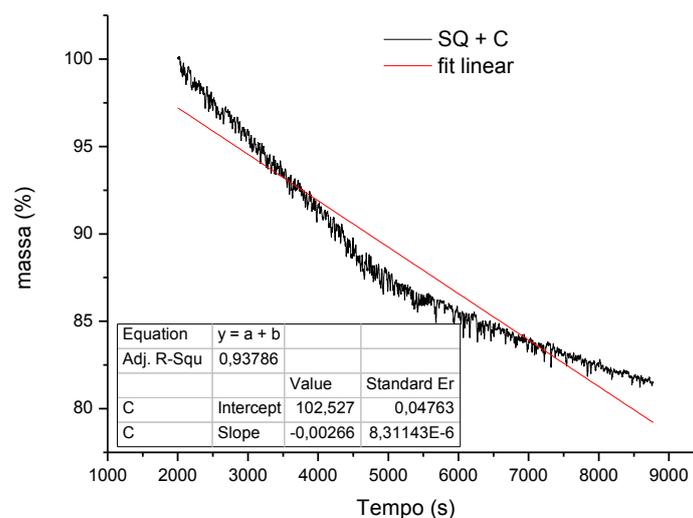
Fonte: Autor, 2018.

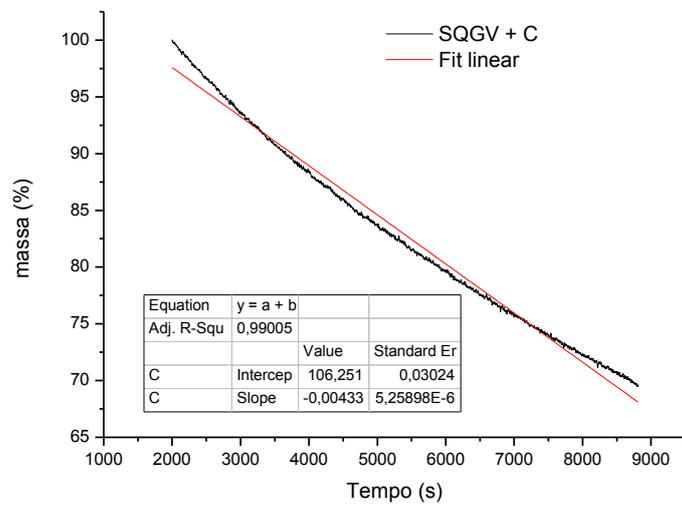
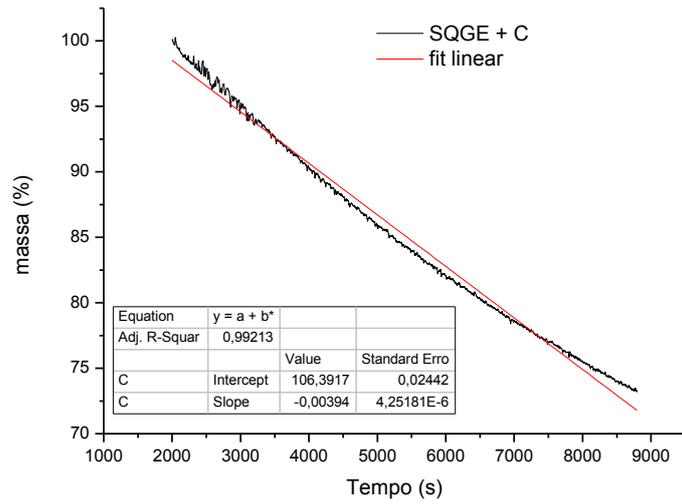
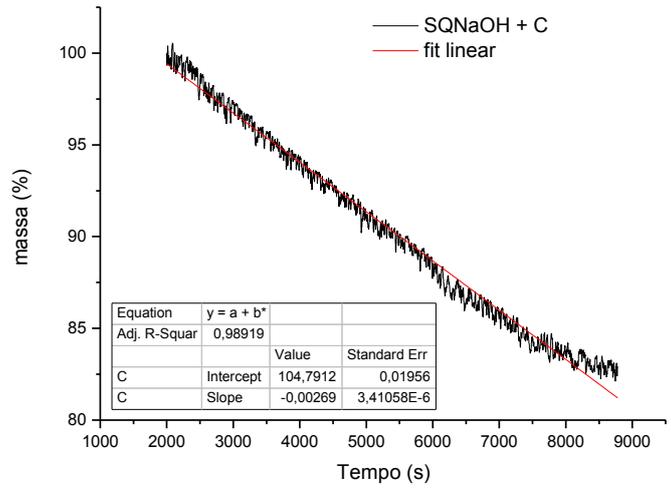
Os estudos de liberação do óleo essencial de citronela foram realizados por análise gravimétrica isotérmica com temperatura de aproximadamente 40 °C. De acordo com a figura 19 é possível notar que o processo de aquecimento para o material SQ + C é linear apresentando uma estabilidade a partir de 2000 segundos onde permaneceu em aproximadamente 40 °C. Já com o gráfico de DTA, observa-se um evento com características endotérmicas até 2000 segundos o que coincide com a estabilização da temperatura, isso indica a vaporização do repelente volátil que está absorvido no material. Contudo, o nosso interesse está no conteúdo adsorvido, com isso realizou-se um corte em 2000 segundos, para garantir que nenhum evento influencie na linearidade das curvas de liberação.

Considerando a curva somente a partir de 2000 segundos, região onde o processo de dessorção da citronela ocorre de forma mais linear, o que é característico de reações de ordem zero, calculou-se a constante para todos os materiais sintetizados pelo método gráfico (figura 20), onde k corresponde à inclinação da reta.

$$[A] = -kt + [A]_0 \quad \text{[Equação 2]}$$

**Figura 20** - Curvas de liberação do repelente volátil a partir de 2000 segundos com sua respectiva regressão linear.





Levando em consideração a massa de citronela adsorvida, e que a liberação ocorreu a partir de 2000 até 8800 segundos, calculou-se a capacidade de adsorção e taxa de liberação a 40°C para cada material. Esses valores estão descritos na tabela 7. Com isso, verificou-se que o material SQGE apresentou uma capacidade de adsorção de  $335,1 \text{ mg g}^{-1}$  e uma constante de  $4,25 \times 10^{-6} \% \text{ s}^{-1}$ .

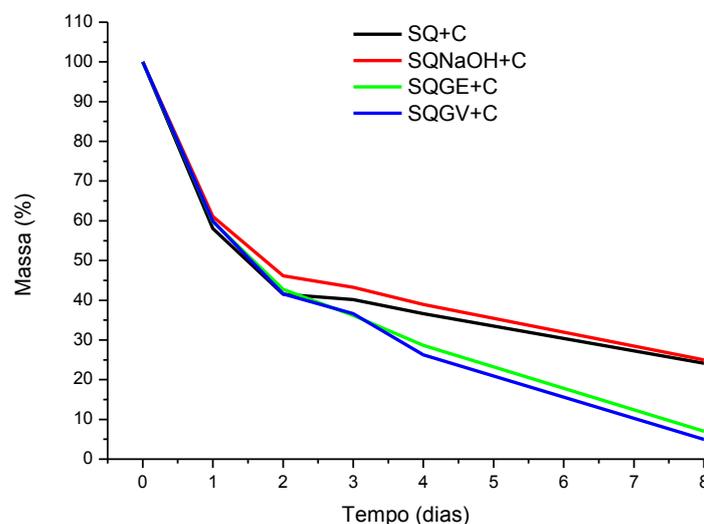
**Tabela 7** - Constantes de liberação.

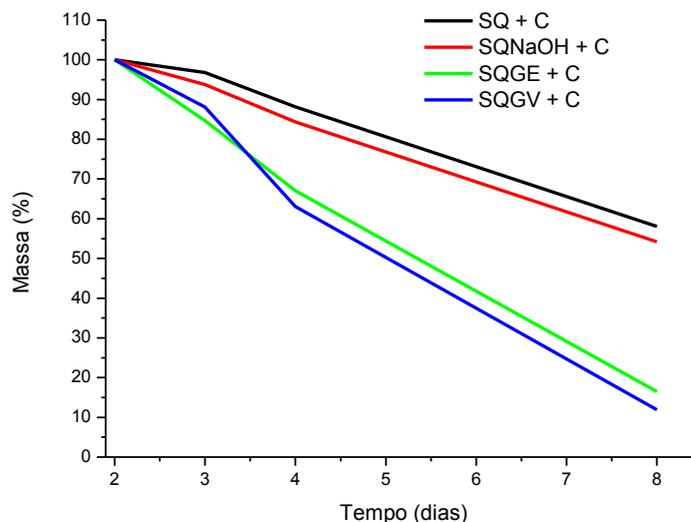
Material	Capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Taxa de liberação ( $\text{mg h}^{-1}$ ) a 40°C	Constante ( $\% \text{ s}^{-1}$ )
SQ	290,1	0,20	$8,31 \times 10^{-6}$
SQNaOH	279,0	0,17	$3,41 \times 10^{-6}$
SQGE	335,1	0,49	$4,25 \times 10^{-6}$
SQGV	304,2	0,49	$5,26 \times 10^{-6}$

Fonte: Autor, 2018.

Esse mesmo comportamento foi constatado analisando a curva de liberação por perda de massa em balança analítica, durante 8 dias (Figura 21). Observa-se que a curva torna-se mais linear a partir do 2º dia, o que está relacionado à massa adsorvida no material. Já a massa liberada antes do 2º dia refere-se ao conteúdo absorvido, isso é justificado pela diminuição abrupta no gráfico no início do experimento. Diante disso, utilizou-se apenas o material adsorvente SQGE nos estudos de bioensaios.

**Figura 21** - Curvas de liberação em balança analítica.



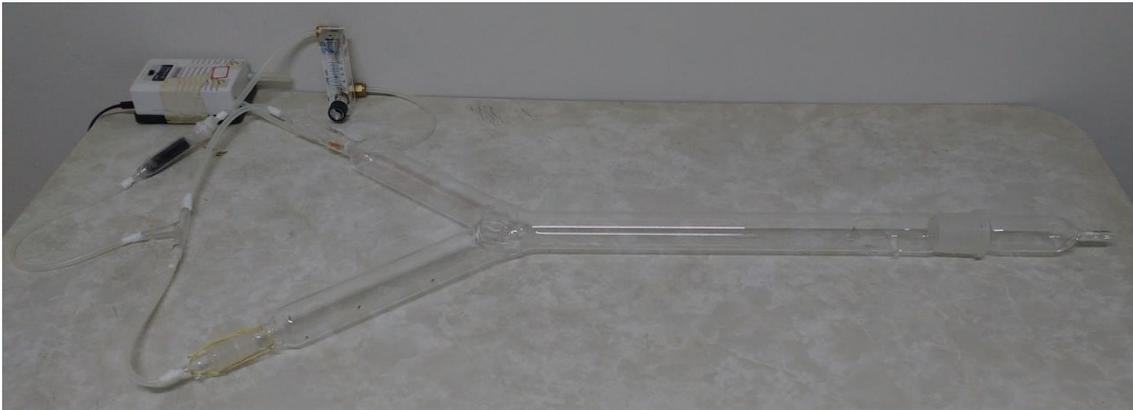


Fonte: Autor, 2018.

### 5.3 Bioensaio

Como o liberador SQGE apresentou a melhor capacidade de adsorção e excelente taxa de liberação para o óleo essencial de citronela, apenas esse material foi utilizado nos experimentos de bioensaio. Com isso, avaliou-se o comportamento dos mosquitos e a duração do efeito de repelência do óleo essencial de citronela a 5%, presente no liberador SQGE durante 4 horas. O fluxo de ar foi direcionado, através de mangueiras de polietileno, para as duas entradas do tubo em “Y” arrastando assim os voláteis neles contidos, a representação real do experimento pode ser observada na figura 22. A cada repetição inverteu-se a posição das mangueiras nas duas entradas do olfatômetro, para garantir maior confiabilidade nas repetições.

Durante cada experimento foi realizado o controle de temperatura e umidade, obtendo uma temperatura em torno de  $25 \pm 2$  °C e umidade relativa do ar em torno de 80 %. Evitou-se a circulação dentro da área de realização do experimento para evitar possíveis interferentes. No início do experimento era comum os mosquitos apresentarem agitação, isso provavelmente ocorreu devido à liberação da citronela absorvida no material, que tende a ser liberada rapidamente no início do processo, como observado nos testes de liberação por TG.

**Figura 22** - Sistema de olfatometria em Y.

**Fonte:** Autor, 2018.

Observou-se o comportamento dos insetos durante as 4 horas em cada um dos 12 experimentos de bioensaio. Os dados coletados foram utilizados para calcular a porcentagem de inibição de aterrissagem através da equação 1. Os resultados estão representados nas tabelas 7-9.

$$IA (\%) = 100 \times \left[ \frac{Ca-Ta}{Ca} \right] \quad [\text{equação 1}]$$

**Tabela 8** - Porcentagem de inibição de aterrissagem utilizando SQGE.

SQGE	Porcentagem da inibição de aterrissagem (%)			
	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4
<b>Duração</b>				
1h	83,3	100	33,3	75
2h	83,3	87,5	40	75
3h	85,7	71,4	40	71,4
4h	85,7	71,4	60	71,4

**Fonte:** Autor, 2018.

**Tabela 9** - Porcentagem de inibição de aterrissagem utilizando SQGE com óleo essencial de citronela 5%.

SQGE + Citronela	Porcentagem da inibição de aterrissagem (%)			
	Experimeto 1	Experimeto 2	Experimeto 3	Experimeto 4
<b>Duração</b>				
1h	100	100	100	100
2h	100	100	100	100
3h	100	100	100	100
4h	100	100	88,8	100

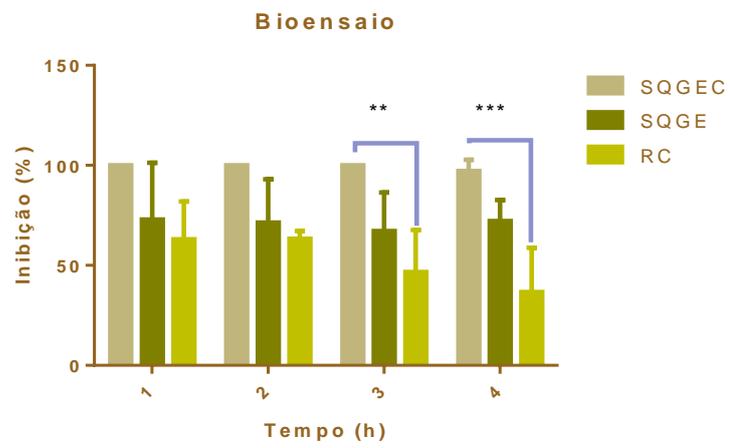
Fonte: Autor, 2018.

**Tabela 10** - Porcentagem de inibição de aterrissagem utilizando repelente comercial à base de óleo essencial de citronela 5%.

Repelente comercial	Porcentagem da inibição de aterrissagem (%)			
	Experimeto 1	Experimeto 2	Experimeto 3	Experimeto 4
<b>Duração</b>				
1h	60	85,7	66,6	40
2h	60	66,6	66,6	60
3h	20	40	66,6	60
4h	20	20	66,6	40

Fonte: Autor, 2018.

Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância, seguido do teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade (Figura 23). Pode-se observar que o teste foi significativo entre o liberador SQGE com o óleo essencial de citronela e o repelente comercial com um nível de confiabilidade de 99,9% (\*\*) após 3 horas de duração. O mesmo foi observado após 4 horas de liberação, porém com um nível de confiabilidade de 99,99% (\*\*\*). O material adsorvente SQGE se manteve estável durante as 4 horas de bioensaio, já o repelente comercial perdeu a eficiência após 2 horas de liberação.

**Figura 23** - Dados estatísticos do teste de escolha.

**Fonte:** Autor, 2018.

## 6 CONCLUSÃO

Os resultados apresentados mostram que a proposta de síntese, caracterização e estudo de liberação do óleo essencial de citronela por meio de processos adsorptivos utilizando materiais à base de quitosana e sílica gel, foi uma metodologia eficiente. Através das técnicas de caracterização foi possível evidenciar a formação dos materiais desejados, principalmente os aspectos que se referem à incorporação da quitosana a sílica por intermédio do agente reticulante glutaraldeído. Através dos espectros de FTIR, os materiais SQ e SQNaOH apresentaram algumas semelhanças entre si. Já os materiais SQGE e SQGV, apresentaram algumas mudanças nas bandas e nas curvas termogravimétricas confirmando a incorporação de grupamentos na quitosana por meio da reticulação com glutaraldeído, apresentando as melhores capacidades de adsorção e taxa liberação, além de constante de liberação satisfatória. Em todos os materiais a citronela se mostrou presente mesmo após 8 dias de liberação. Os resultados de MEV indicam possíveis sítios para adsorção.

Os bioensaios apresentaram resultados satisfatórios para liberação controlada do óleo essencial de citronela por meio do material adsorvente SQGE, no qual se mostrou estável mesmo após 4 horas de liberação.

Diante disso, será possível desenvolver um protótipo a base do material desenvolvido com o intuito de liberar controladamente esses compostos voláteis, auxiliando assim no controle do mosquito *Aedes aegypti*.

Como sugestão para trabalhos futuros é de grande importância realizar os testes de bioensaios com os demais materiais sintetizados, avaliar a possibilidade de reutilização do adsorvente, além de testar os materiais desenvolvidos na liberação controlada de atraentes voláteis.

## REFERÊNCIAS

- ADAMSON, A.W., GAST, A.P., **Physical Chemistry of Surfaces**, Wiley, New York, **2001**.
- AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. The use of organofuntionalized silica gel as sequestrating agent for metals. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 496–503, 2000.
- ALMEIDA, R. M. R. G. **Estudo da purificação do ácido clavulânico utilizando processo contínuo de adsorção**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.
- BELTER, P. A. **Ion Exchange Recovery of Antibiotics**. Moo-Young M ed. *Comprehensive Biotechnology*, v. 2, p.473-480, Pergamon Press, New York, 1985.
- BORGES, M. M. F. F. M. Metodologias para o estudo da defesa de memória (Priming) em plantas frente a estresse biótico. **Embrapa**, n. August, 2017.
- BRUNAUER, S. et al. On a theory of the Van der Waals adsorption of gases. **Journal of American Chemistry Society**, v. 62, p. 1723-1732, 1940.
- CHAVES, J. A. P. **Adsorção de corantes têxteis sobre quitosana: condições, modelagem e otimização**. Tese de Doutorado, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.
- DASH, M. et al. Chitosan - A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 36, n. 8, p. 981–1014, 2011.
- DEY, R. K., OLIVEIRA, F.J.V.E., AIROLDI, C., **Mesoporous sílica functionalized with diethylenetriamine moieties for metal removal and thermodynamics of cation-basic center interactions**. *Journal of Colloids and Surfaces*, v.324, p. 41-46, 2008.
- EIRAS, A.E., MAFRA-NETO. **Olfatometria Aplicada ao Estudo do Comportamento de Insetos**. Feromônios de Insetos – Biologia, química emprego no manejo de pragas. Ed. Holos. 2ª ed. 27 – 39. 2001.
- ELNASHAR, M. M. **Biopolymers**. Edited by Assoc. Magdy M. Croatia, 2010.

GEORGE, M.; ABRAHAM, T. E. Polyionic hydrocolloids for the intestinal delivery of protein drugs: Alginate and chitosan - a review. **Journal of Controlled Release**, v. 114, n. 1, p. 1–14, 2006.

GOVINDARAJAN, M. et al. Ovicidal and repellent activities of botanical extracts against *Culex quinquefasciatus*, *Aedes aegypti* and *Anopheles stephensi* (Diptera: Culicidae). **Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine**. 1: 43-48, 2011.

HASAN, M.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Adsorption of reactive dye onto cross-linked chitosan/oil palm ash composite beads. **Chemical Engineering Journal**, v. 136, n. 2–3, p. 164–172, 2008.

JESIONOWSKI, T.; BINKOWSKI, S.; KRYSZTAFKIEWICZ, A.; Adsorption of the selected organic dyes on the functionalized surface of precipitated silica via emulsion route. **Journal of Dyes and Pigments**, v.65, p. 267-279, 2005.

KARABATSOS, N., **International catalogue of arboviruses including certain other viruses of vertebrates**. American Society of Tropical Medicine and Hygiene, 3rd ed. San Antonio, 1147 p, 1985.

KIM, M. S.; KHANG, G.; LEE, H. B. Gradient polymer surfaces for biomedical applications. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 33, n. 1, p. 138–164, 2008.

KREUTZFELD, V. **Incorporação de agentes repelentes em Têxteis técnicos**. Resumo em anais XI congresso brasileiro de engenharia química, Unicamp, 2015..

KUMBAR, S. G., KULKARNI, A. R., AMINABHAVI, T. M. **Crosslinked chitosan microspheres for encapsulation of diclofenac sodium: Effect of crosslinking agent**. *Journal of Microencapsulation* 19. 173- 180, 2002.

LARANJEIRA, C. M. Quitosana: biopolímero funcional com potencial industrial biomédico. **Química Nova**, v. 32, n. 9, p. 2336–2340, 2009.

MACIEL, M. V. et al. **Extratos vegetais usados no controle de dípteros vetores de zoonoses**. *Ver. Bras. Pl. Med.* 12, 105-112, 2010.

MAMEDE, J. . N.; SANCHEZ DE ALMEIDA PRADO, L. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: Preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281–288, 2005.

MANSUR, H. S., SADAHIRA, C. M., SOUZA, A. N., MANSUR, A. A. P., FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde. **Material, Science and Engineering**. v.28, p. 539-548, 2008.

MARINI, V. G., S. M. M. BIODEGRADABLE NANOPARTICLES OBTAINED FROM ZEIN AS A DRUG DELIVERY SYSTEM FOR TERPINEN-4-OL. **Química Nova**, v. 37, n. 5, p. 839–843, 2014.

MCCABE, WARREN L, SMITH, J., HARRIOT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 6 th ed. v. 6, 2001.

MLADENOVSKA, K. et al. 5-ASA loaded chitosan-Ca-alginate microparticles: Preparation and physicochemical characterization. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 345, n. 1–2, p. 59–69, 2007.

MOSCOFIAN, A. S. O.; SILVA, C. R.; AIROLDI, C. Stability of layered aluminum and magnesium organosilicates. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 107, n. 1–2, p. 113–120, 2008.

OEHLER, E. et al. Zika virus infection complicated by Guillain-Barre syndrome--case report, French Polynesia, December 2013. **Euro surveillance : bulletin Européen sur les maladies transmissibles = European communicable disease bulletin**, v. 19, n. 9, p. 7–9, 2014.

OLIVEIRA, M. **O biopolímero quitosana, modificado quimicamente ou reticulado com metais, em forma de pó ou esfera, aplicado no estudo termoquímico da interação com cobre e aminas alifáticas**. UNICAMP, 2011.

OYARZUN, M. P. et al. Olfactory response of *Haematobia irritans* (Diptera: Muscidae) to cattle-derived volatile compounds. **J Med Entomol**, v. 46, n. 6, p. 1320–1326, 2009.

PILLAI, C. K. S.; PAUL, W.; SHARMA, C. P. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 34, n. 7, p. 641–678, 2009.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SANT'ANA, J., STEIN, K. **Extração e Identificação de Substâncias Bioativas de Insetos**. Produtos Naturais no Controle de Insetos. Editora UFSCar. 47–74. 2007.

SCOTT, R. P. W; SIMPSON, C. **Silica gel and bonded phases- Their production, properties and use in LC**. England, v. 5. p. 71-79, 1993.

SILVA, A. C. O. **Estudo de adsorção do corante reativo laranja 16 com quitosana e seus derivados**. Tese de Doutorado, Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2017., 2017.

SIMÕES, A. S. et al. Desempenho Da Matriz Híbrida Sio<sub>2</sub>-Quitosana Na Imobilização Da Lipase Microbiana De Candida Rugosa. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 33–38, 2011.

SING, K.S.W.; et al., **Reporting physiosorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity**. Pure Appl. Chem., 57:603-619, 1985.

Sing, K. S. W., **Adsorption Methods for the Characterization of Porous Materials**. Advances in Colloid and Interface Science, Vol. 76-77, pp. 3-11, 1998.

SLEIJKO, F. L. **Adsorption Technology: A Step-by-Step Approach to Process Evaluation and Application**. Marcel Dekker, Inc., New York, 1985.

SNYDER, L.R., KIRKLAND, J.J., GLAJCH, J.L., **Practical HPLC Method Development**, 2o ed., Wiley, New York, 1997.

TEIXEIRA, V.G.; COUTINHO, F.M.B. & GOMES, A.S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, 24:808- 818, 2001.

VASQUES, A. R. et al. Removal of Dyes from the Textile Industry by Adsorption in Fixed Bed Columns : A Sustainable Process **Chemical Product and Process Modeling**, v. 4, n. 4, 2009.

VASQUES, A. R. et al. Adsorção dos corantes RO16 , RR2 e RR141 utilizando lodo

residual da indústria têxtil. **Eng Sanit Ambient**, v. 16, p. 245–252, 2011.

VENKATACHALAM, M. R.; JEBANESAN, A. **Repellent activity of *Ferronia alephantum* Corr. (Rutaceae) leaf extract against *Aedes aegypti* (L.)** *Bioresource Technology*. 76: 287-288, 2001.

VIEIRA, R. S.; BEPPU, M. M. Interaction of natural and crosslinked chitosan membranes with Hg(II) ions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 279, n. 1–3, p. 196–207, 2006.

WAN NGAH, W. S.; ENDUD, C. S.; MAYANAR, R. Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. **Reactive and Functional Polymers**, v. 50, n. 2, p. 181–190, 2002.

WEAVER, S. C. et al. Zika virus: History, emergence, biology, and prospects for control. **Antiviral Research**, v. 130, p. 69–80, 2016.

WEBB, P.A., ORR, C., **Analytical Methods in Fine Particle Technology**. Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, 1997.

WORLD HEALTH ORGANIZATION; WHO PESTICIDE EVALUATION SCHEME. Guidelines for Efficacy Testing of Spatial Repellents. **Who**, p. 5-7-15-30-48, 2013.

WU, G. **Adsorption of Dyes on Nanosize Silica Particles**. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 195, p. 222-228, 1997.

ZANLUCA, C. et al., **The first report of autochthonous transmission of Zika virus in Brazil**. *Mem Inst Oswaldo Cruz*. 69-72, 2015.

ZHURAVLEV, L.T.; **The surface chemistry of amorphous silica**. *Physiochem. Eng Aspects*, 173, 1-38, 2000.

