

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

ÂNGLADIS VIEIRA DELFINO

**AVALIAÇÃO DE MATERIAIS A BASE DE QUITOSANA PARA O USO COMO
LIBERADORES DE COMPOSTOS BIOATIVOS VOLÁTEIS**

MACEIÓ – AL

2018

ÂNGLADIS VIEIRA DELFINO

**AVALIAÇÃO DE MATERIAIS A BASE DE QUITOSANA PARA O USO
COMO LIBERADORES DE COMPOSTOS BIOATIVOS VOLÁTEIS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Química e Biotecnologia da Universidade Federal de
Alagoas como parte dos requisitos necessários à
obtenção do título de doutor na área de Química.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Fabiane C. A. Galdino

Maceió – AL

2018



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 Tese do Doutorando **Angladis Vieira Delfino** intitulada: **“AVALIAÇÃO DE MATERIAIS A BASE DE QUITOSANA PARA O USO COMO LIBERADORES DE COMPOSTOS BIOATIVOS VOLÁTEIS”**, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, no dia 21 de junho de 2018, na sala de aulas do PROFQUI, 1º andar do bloco 13 (serviço social).

COMISSÃO JULGADORA:

Fabiane Caxico de A. Galdino

Profa. Dra. Fabiane Caxico de A. Galdino
(Orientadora – PPGQB/IQB/UFAL)

Antonio Osimar S. Silva

Prof. Dr. Antônio Osimar Sousa da Silva
(CTEC/UFAL)

Rusiene Monteiro de Almeida
Profa. Dra. Rusiene Monteiro de Almeida
(PPGQB/IQB/UFAL)

Antonio Albuquerque de Souza
Prof. Dr. Antônio Albuquerque de Souza
(IFAL)

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

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

D349a Delfino, Ângladis Vieira.

Avaliação de materiais a base de quitosana para uso como liberadores de compostos bioativos voláteis / Ângladis Vieira Delfino. – 2018.
92 f. : il. color.

Orientadora: Fabiane Caxico de Abreu Galdino.
Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2018.

Bibliografia: f. 87-92.

1. Compostos voláteis bioativos – Liberadores. 2. Quitosana. 4. Linter.
I. Título.

CDU: 543

Dedico

Aos meus pais Maria Edna Vieira Delfino
Aloisio Delfino pelo apoio e amor incondicional.

AGRADECIMENTOS

À Deus por tudo.

A minha família, os meus pais, Maria Edna Vieira Delfino e Aloisio Delfino, meus irmãos, Allyson Vieira Delfino e Adla Vieira Delfino pelo apoio incondicional, mesmo que muitas vezes não entendessem muito bem o se passava comigo.

À Prof^a. Dr^a. Fabiane Caxico de Abreu Galdino, pela confiança e por ter me acolhido no doutorado com todo o cuidado. Quero também agradecer por sido uma incentivadora, um exemplo de profissional e de pessoa... Obrigado.

A minha família do LEMAN pela amizade, apoio, e por tornar a cansativa rotina de um laboratório de pesquisa em momentos agradáveis. Especialmente a equipe “L” que é capaz de arrancar um sorriso mesmo nos piores momentos.

Aos colegas do instituto de Química e Biotecnologia, que contribuíram com sua amizade e incentivo para a realização deste trabalho.

Ao Grupo de Catálise e Reatividade Química do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas (GCaR/IQB/UFAL): Prof. D^o Mario Roberto Meneghetti e Luis Carlos Ferreira Oliveira.

A CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

A todos o meu muito OBRIGADO!

Se a princípio a ideia não é absurda, então
não há esperança para ela.

Albert Einstein

RESUMO

O uso de compostos bioativos voláteis tem recebido bastante atenção por parte da agroindústria, devido ao aumento do rigor nas legislações internacionais de importação de alimentos e ao aumento da conscientização quanto a contaminação do ambiente. Para que o uso destes compostos seja viável se faz necessário o desenvolvimento de matérias que possam fazer sua liberação controlada de modo a manter as concentrações ativas por um longo período de tempo, neste sentido várias pesquisas estão sendo realizadas para se desenvolver novos materiais que sejam maleáveis, biodegradáveis e de baixo custo. Para o desenvolvimento de novos materiais esse trabalho utilizou quitosana e linter como base e através de modificações físicas e químicas dessas matrizes foram desenvolvidos os novos liberadores. No total foram testados quatro materiais, Quitosana (**Q**), Esfera de Quitosana reticulada com Glutaraldeído seca por Liofilização (**QLio**), Esfera de Quitosana com Nanoesferas de Ouro ancoradas em Nanosílica reticulada com Glutaraldeído seca por Liofilização (**QLio_Au**) e um biocompósito Linter com Quitosana reticulada com Glutaraldeído e seca sob pressão reduzida (**LQG**). Os materiais foram caracterizados via Espectroscopia na região do Infravermelho (**FTIR**), análise textural (**BET**) e Análise Termogravimétrica (**TGA**) onde foram vistas diferenças importantes entre os materiais que ajudam a entender as diferenças de comportamento. Os compostos bioativos utilizados para os testes de liberação foram o Octanoato de Etila (**Oc**) por fazer parte da composição de vários feromônios conhecidos e a Citronela (**Ci**) por ter uma estrutura química semelhante ao Oc, porém com uma densidade eletrônica π maior, assim fornece dados interessantes da afinidade dos materiais. As análises de interação liberador-volátil mostraram que os voláteis interagiram bem com todos materiais, com destaque para **QLio** e **QLio_Au**. Os testes de liberação controlada mostraram que todos os materiais se comportam como bons liberadores e interagem melhor com compostos capazes de realizar interações de London mais fortes.

Palavras-chave: Liberadores; Voláteis Bioativos; Quitosana; Linter.

ABSTRACT

The use of volatile biological compounds has gained attention to the agribusiness field due to the increase of the rigor in the international legislation of food imports and the increase of the awareness about environmental contamination. In order to use these compounds, it is necessary to develop materials able to controlled release in order to maintain the active concentrations for a long period. In this sense, new materials that are malleable, biodegradable and low cost have been develop by several researches. For the development of new materials, this work employed chitosan and linter as raw resources, being new releasers developed through physical and chemical modifications. Four materials, Chitosan (**Q**), Chitosan Ball Cross-linked with Glutaraldehyde Dried by Freeze Drying (**QLio**), Chitosan Ball with Gold Nanospheres anchored in Nanosilica Crosslinked with Glutaraldehyde Dried by Freeze Drying (**QLio_Au**) and a Linter Biocomposite with Chitosan crosslinked with Glutaraldehyde and dried under reduced pressure (**LQG**). The materials were characterized by Infrared Spectroscopy (FTIR), textural analysis (**BET**) and Thermogravimetric Analysis (**TGA**), in which important modifications between the materials help to understand their different behavior. The bioactive compounds used for the liberation tests were Ethyl Octanoate (**Oc**), as a part of the composition of several known pheromones, and Citronella (**Ci**) for having a chemical structure similar to Oc with a higher electron density π , thus providing interesting data of the materials affinity. The liberation-volatile interaction studies showed that volatiles had good interaction with all materials, especially **QLio** and **QLio_Au**. Controlled release tests showed that all materials behave as good releasers and have better interaction with compounds capable of perform stronger London interactions.

Keywords: Releasers; Bioactive Volatiles; Chitosan; Linter.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Classificação dos infoquímicos com ênfase nos de maior interesse para o de controle de pragas.	23
Figura 2: A esquerda um septo de borracha comercial que é o principal material utilizado como liberador de feromônios atualmente; a direita um exemplo do uso deste tipo de liberador no campo utilizando uma armadilha do tipo adesivo para insetos pequenos.	27
Figura 3: Sistemas reservatório mais utilizados: à esquerda temos reservatórios do tipo garrafa e a direita do tipo tubo ependof.	28
Figura 4: Septos de plástico (verdes) e septos de borracha. Estes são dispositivos liberadores mais utilizados nos sistemas de MIP.	29
Figura 5: A sistema mononuclear. B um sistema polinuclear não uniforme. C um sistema matricial.	30
Figura 6: Estruturas químicas da CELULOSE, AMIDO, QUITINA e QUITOSANA.	32
Figura 7: Aumento da área superficial do material em função de seus poros e consequente aumento da capacidade de adsorção.	33
Figura 8: À esquerda tem-se a quitina depois de seu processo de extração e purificação e a direita sua estrutura química.	34
Figura 9: Glucosamina sendo protonada em meio ácido.	35
Figura 10: Esquema simplificado do beneficiamento do algodão que tem subproduto de baixo valor o Linter.	37
Figura 11: Estrutura química da Lignina, molécula responsável pelo aumento da afinidade do linter por compostos de alta densidade eletrônica.	38
Figura 12: Modelos de isotermas padrão de adsorção de BET.	40
Figura 13: Síntese resumida e esquematizada dos liberadores QLio e QLio_Au.	44

Figura 14: Síntese resumida e esquematizada do liberador LQG.	45
Figura 15: FTIR dos liberadores. Em preto, em Q azul QLio e em vermelho QLio_Au.	47
Figura 16: Espectro de FTIR do linter.....	49
Figura 17: Espectros de FTIR da quitosana (preto), do linter (vermelho) e do LQG (azul)...	49
Figura 18: Isotermas de adsorção de BET dos liberadores QLio e QLio_Au.....	50
Figura 19: Análises termogravimétricas da quitosana. TGA em preto e DTG em vermelho.	51
Figura 20: Análises termogravimétricas da quitosana. DTA em preto e DTG em vermelho.	52
Figura 21: Análises termogravimétricas do liberador QLio. Em preto TGA e em vermelho DTG.....	53
Figura 22: Análise de DTA do liberador QLio.....	54
Figura 23: Análises termogravimétricas do liberador QLio_Au. Em preto TGA e em vermelho DTG.....	55
Figura 24: Análise de DTA referente ao liberador QLio_Au.	55
Figura 25: Análises termogravimétricas dos precursores (quitosana e linter) e do biopolímero LQG. A esquerda são mostrados os gráficos de TGA e DTG e a direita os gráficos de DTA.	56
Figura 26: Análises termogravimétricas (TGA e DTG) do sistema liberador volátil Q+Oc.	58
Figura 27: Análise termogravimétrica (DTA) do sistema liberador volátil Q + Oc.	59
Figura 28: No primeiro gráfico é mostrado o gráfico do comportamento da temperatura durante o do processo de aquecimento da liberação isotérmica de Oc em Q. No segundo gráfico é mostrado o DTA do processo para monitoramento eventos térmicos.....	59
Figura 29: Isoterma do processo de liberação de Oc no liberador Q à 40 °C.....	61
Figura 30: Análise da última hora do processo de liberação controlada do sistema Q + Oc.	61

Figura 31: Determinação da constante de liberação através do método gráfico.....	62
Figura 32: Comparação das análises termogravimétricas (TGA) do liberador QLio com o sistema QLio–Oc.....	63
Figura 33: Comparação das análises termogravimétricas (DTG) do liberador QLio com o sistema QLio–Oc.....	64
Figura 34: Comparação das análises termogravimétricas (DTA) do liberador QLio com o sistema QLio–Oc.....	64
Figura 35: No primeiro gráfico é mostrado o gráfico do comportamento da temperatura durante o do processo de aquecimento da liberação isotérmica de Oc em QLio. No segundo gráfico é mostrado o DTA do processo para monitoramento eventos térmicos.....	65
Figura 36: Ensaio completo de liberação isotérmica controlada de Oc no liberador QLio	66
Figura 37: Curva de liberação isotérmica de Oc no liberador QLio subtraído o tempo de equilíbrio.....	67
Figura 38: Determinação da constante de liberação isotérmica de Oc no liberador QLio.....	67
Figura 39: Comparação da liberação isotérmica de Oc nos liberadores Q e QLio.	68
Figura 40: Em A tem-se as análises termogravimétricas (TGA e DTG) do liberador QLio e em B as análises termogravimétricas referente ao sistema QLio_Au + Oc.	69
Figura 41: Análise de DTA do sistema QLio_Au + Oc	69
Figura 42: No primeiro gráfico é mostrado o gráfico do comportamento da temperatura durante o do processo de aquecimento da liberação isotérmica de Oc em QLio_Au. No segundo gráfico é mostrado o DTA do processo para monitoramento eventos térmicos.	70
Figura 43: Ensaio completo de liberação isotérmica controlada de Oc no liberador QLio_Au.	71
Figura 44: Curva de liberação isotérmica de Oc no liberador QLio_Au subtraído o tempo de equilíbrio.....	72

Figura 45: Determinação por via gráfica da constante de liberação controlada de Oc no liberador QLio_Au.	72
Figura 46: Comparação dos perfis de liberação isotérmica de Oc nos liberadores Q, QLio e QLio_Au.	73
Figura 47: Análise termogravimétrica (TGA) do liberador LQG. A linha vermelha do gráfico destaca a primeira perda de massa do material.	74
Figura 48: Análise termogravimétrica de DTG do processo de degradação térmica do liberador LQG.	74
Figura 49: No gráfico A são mostradas as análises termogravimétricas (TGA e DTG) e em B a análise de DTA do sistema LQG + Oc.	75
Figura 50: No primeiro gráfico é mostrado o gráfico do comportamento da temperatura durante o do processo de aquecimento da liberação isotérmica de Oc em LQG. No segundo gráfico é mostrado o DTA do processo para monitoramento eventos térmicos.	76
Figura 51: No gráfico A é mostrado o ensaio completo de liberação isotérmica controlada de Oc no liberador LQG. Em B é mostrada a curva de liberação isotérmica de Oc no liberador LQG subtraído o tempo de equilíbrio.	77
Figura 52: No primeiro gráfico é mostrada a curva de liberação isotérmica de Oc no liberador LQG subtraído o tempo de equilíbrio. No segundo gráfico é mostrado a determinação por via gráfica da constante de liberação controlada de Oc em LQG	77
Figura 53: Comparação dos perfis de liberação isotérmica de Oc nos liberadores Q, QLio, QLio_Au e LQG.	78
Figura 54: Espectro de FTIR do Oc	79
Figura 55: Testes de permanência do Oc nos liberadores. Abaixo é comparado o espectro do liberador seco e depois de 48 h de impregnado com Oc e deixado em condições ambientes. Em todos os sistemas foi observado a presença de bandas relacionadas ao Oc depois de passado 48 h. Tais bandas são marcadas com setas nos espectros. Em A é observado o sistema Q_Oc, em B QLio_Oc, em C QLio_Au_Oc e em D LQG_Oc.	80

Figura 56: Abaixo são apresentadas as análises termogravimétricas de TGA, DTG e DTA dos sistemas Liberador + Ci, onde são observados que os eventos de evaporação do volátil ocorrem sempre em temperatura maior que a de seu ponto de fulgor evidenciando boa interação liberador volátil, com destaque para QLio e QLio_Au que apresentaram as maiores temperaturas. 82

Figura 57: Nos gráficos é mostrado o comportamento da temperatura durante o do processo de aquecimento da liberação isotérmica de Ci (linha preta) e a DTA do processo para monitoramento eventos térmicos nos quatro liberadores Q, QLio, QLio_Au e LQG..... 83

Figura 58: Comparação dos perfis de liberação isotérmica de Ci nos liberadores Q, QLio, QLio_Au e LQG..... 84

Figura 59: Determinação por via gráfica das constantes de liberação controlada de Ci nos liberadores Q, QLio, QLio_Au e LQG..... 85

Figura 60: Estrutura química tridimensional do Octanoato de Etila (Oc) e da Citronela (Ci).
..... 86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação entre os métodos de controles convencionais (agrotóxicos) e os MIPs.	25
Tabela 2: Composição do linter.....	38
Tabela 3: Parâmetros estruturais dos liberadores QLio e QLio_Au determinados por BET. .	51
Tabela 4: Capacidade de adsorção e constantes de liberação de Oc nos quatro liberadores testados nesse trabalho.....	78
Tabela 5: Capacidade de adsorção e constantes de liberação de Ci nos quatro liberadores testados nesse trabalho.....	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ci	Citronela
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
LQG	Linter quitosana glutaraldeido
Oc	Octanoato de etila
Q	Quitosana
QLio	Quitosana liofilizada
QLio_Au	Quitosana + nanosílica impregnada de nanoesferas de ouro e liofilizada
TGA	Análise Térmica Gravimétrica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS	21
2.1. Objetivo geral.....	21
2.2. Objetivos específicos	21
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	22
3.1. Semioquímicos.....	22
3.2. Utilização no manejo integrado de pragas (MIP)	23
3.3. Feromônios e o MIP.....	26
3.4. Dispositivos utilizados como liberadores de feromônio	27
3.5. Sistemas reservatórios.....	28
3.6. Sistemas matriciais.....	29
3.7. Sistemas Microencapsulados	29
3.8. Novos materiais	31
3.9. Quitina e Quitosana.....	34
3.10. Algodão.....	36
3.11. Linter.....	36
3.12. Caracterização de materiais liberadores.....	39
3.13. Métodos para avaliação da eficiência de dispositivos de liberação em laboratório	41
4. METODOLOGIA.....	43
4.1. Preparação dos liberadores	43
4.1.1. Preparação dos liberadores QLio e QLio_Au	43
4.2. Caracterização dos liberadores	45
4.3. Ensaio de liberação.....	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
5.1. Caracterização dos liberadores	47
5.1.1. Espectroscopia na região do infravermelho – FTIR.	47
5.1.2. Análise Textural.....	50
5.1.3. Análises termogravimétricas.....	51
5.2. Testes de liberação de octanoato de etila	57
5.2.1. Análise termogravimétrica do sistema Q + Oc.	58
5.2.2. Avaliação da liberação do Oc em Q à 40 °C.....	59
QLio.....	62

5.2.3.	Comportamento térmico do QLio + Oc.	63
5.2.4.	Avaliação da liberação do Oc em QLio à 40 °C	65
	QLio_Au.	68
5.2.5.	Comportamento térmico do sistema QLio_Au + Oc.	68
5.2.6.	Avaliação da liberação do Oc em QLio_Au à 40 °C.	70
	Linter quitosana glutaraldeído – LQG	73
5.2.7.	Comportamento térmico do biocompósito LQG.....	73
5.2.8.	Comportamento térmico do sistema LQG + Oc	74
5.2.9.	Avaliação da liberação do Oc em LQG à 40 °C.	75
5.2.10.	Testes de permanência	79
5.3.	Testes de liberação de Citronela	81
5.3.1.	Análise termogravimétrica dos sistemas Liberador + Ci.	81
5.3.2.	Avaliação da liberação dos sistemas Liberador + Ci a 40 °C.	83
5.3.3.	Determinação das constantes de liberação	85
6.	Conclusão	87
7.	Referências	88

1. INTRODUÇÃO

Com o aumento constante da população mundial a produção de alimentos tem que estar em constante evolução para produzir cada vez mais em espaços menores. No modelo atual de agricultura são utilizadas grandes áreas para a produção de monoculturas, assim essas áreas são desmatadas causando desequilíbrio na região. Com a implementação da monocultura há uma grande disponibilidade de alimento para alguma espécie, que reage reproduzindo-se de forma acelerada, aliado a isso o fato de o desequilíbrio erradicar seus predadores naturais, assim tem-se o ambiente perfeito para formação de uma praga.

Durante muito tempo o único método efetivo no controle de pragas era o uso de defensivos agrícolas, os pesticidas, que são formulações químicas tóxicas ao homem com o poder de eliminar as pragas, porém causam inúmeras contaminações. Com o uso crescente dos pesticidas os insetos praga adquiriram resistência aos compostos ativos, obrigando os produtores a fazerem mais aplicações, usarem doses maiores e compostos cada vez mais tóxicos. O aumento nas doses, a falta de seletividade e a toxicidade desses pesticidas causam diversos problemas, entre eles a contaminação dos lençóis freáticos e rios, danos a animais maiores que podem ser predadores de outros insetos causando novas pragas, maiores riscos as pessoas que manipulam esses defensivos e principalmente contaminação dos alimentos produzidos, que podem causar danos irreparáveis a saúde dos consumidores.

Neste contexto, métodos alternativos ao uso dos pesticidas têm se mostrado de grande interesse para a comunidade em geral, pois fornecem alimentos com níveis de contaminação baixos ou até zero, são mais seguros e muitas vezes mais econômicos que os métodos tradicionais. Nesse cenário se destacam os métodos de controle biológicos e suas variações.

Um método simples, barato e seguro para o controle de pragas é a utilização de feromônios para captura dos insetos, assim eles podem ser eliminados seletivamente e sem danos colaterais. Quando bem administrado esse método pode acabar com o uso de pesticidas no campo agregando valor ao produto final. Os feromônios são compostos secretados por um indivíduo que causa uma reação específica em outro, geralmente são compostos voláteis usados na comunicação dos insetos. Eles podem ser utilizados para o monitoramento e controle de pragas, mas para o funcionamento perfeito do sistema é necessário que o feromônio esteja

presente e em quantidade ativa pelo maior período possível, para isso eles devem ser agregados em materiais que os liberem de forma controlada.

O material usado para liberar os feromônios deve ser maleável, estável, manter as propriedades/proporções do volátil nas condições de uso durante todo o processo de liberação, apresentar cinética de dessorção/liberação de ordem zero com uma taxa liberação adequada a praga, ter baixo custo e ser biodegradável. Considerando esses prerequisites os biopolímeros naturais são bastantes promissores e entre eles pode-se destacar a quitosana que além de tudo apresenta boa capacidade de adsorção e é biocompatível.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo principal sintetizar e avaliar o potencial de materiais construídos a base de quitosana como liberador de compostos voláteis bioativos de baixo custo.

2.2. Objetivos específicos

- Preparar vários liberadores usando como base quitosana e linter;
- Caracterizar os biocompósito preparados por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Análise Térmica Gravimétrica (TGA);
- Realizar testes de liberação controlada de compostos bioativos voláteis usando os biocompósito como liberador;
- Determinar as constantes do processo de liberação.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Semioquímicos

Os insetos são capazes de se comunicar por sinais visuais, táteis, sonoros e químicos. O maior uso de uma estratégia está diretamente ligado a espécie do inseto e seu habitat. Entre os tipos de comunicação pode-se destacar a química, pois esta possui seletividade e alcance muito superior. A maioria das atividades comportamentais dos insetos como acasalamento, alimentação, defesa e organização depende da comunicação química, sendo assim sua sobrevivência está diretamente associada a este modelo de comunicação (PEREIRA, 2007; STÖKL; STEIGER, 2017)

A comunicação química é baseada na produção e excreção de determinada molécula ou conjunto de moléculas por um indivíduo, denominado emissor, que vai ser detectado por outro, o receptor, que pode ser ou não da mesma espécie, ao detectar esse conjunto de moléculas o receptor será estimulado a demonstrar um comportamento específico que irá variar de acordo com o tipo de moléculas excretadas. Estas moléculas recebem o nome de semioquímicos (SOUZA et al., 2015; VICKERS, 2017, 2018).

O prefixo semio deriva do grego *semêion* = sinal, assim semioquímico pode ser interpretado como sinal químico. Eles podem ser definidos como qualquer substância química envolvida na comunicação entre animais. São classificados com base no tipo de interação que promovem: interespecífica (ocorre entre espécies diferentes) são aleloquímicos e intraespecífica (ocorre entre indivíduos da mesma espécie) são denominados feromônios (EVENDEN; SILK, 2016; PERI et al., 2018) .

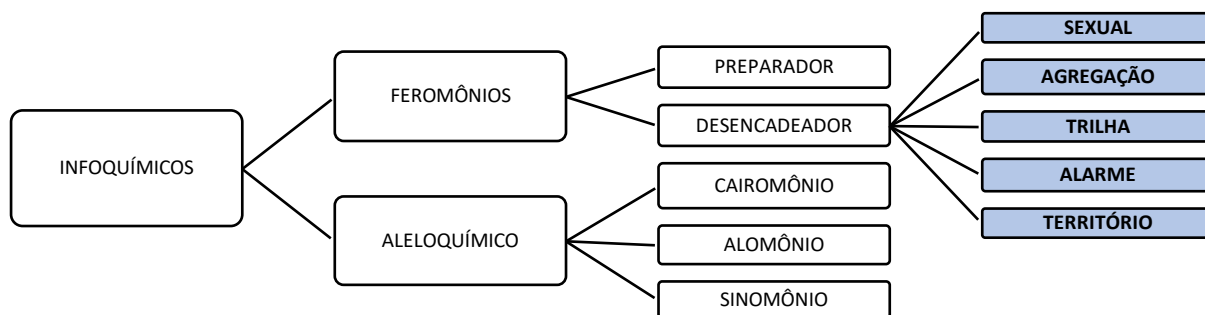
O termo feromônio vem do grego *pherein* = carregar e *horman* = estimular, carregar um estímulo. Foi proposta pela primeira vez por Karlson e Lüscher para classificar essa classe de substâncias que estimulam um comportamento ou processo específico em um indivíduo da mesma espécie. O primeiro isolado foi o Bombicol, um feromônio sexual produzido pela fêmea do bicho-da-seda, *Bombyx mori* (Lepidoptera: Bombycidae) isolado por Butenandt e colaboradores na década de 50 (BIZZO et al., 2009).

Geralmente os feromônios são misturas de compostos químicos com volatilidades diferentes, onde proporções variáveis são responsáveis por diferentes mensagens, assim os

insetos são capazes de enviar diversas informações complexas sem necessariamente ter novos compostos químicos envolvidos (AMO; BONADONNA, 2018). As propriedades físico-químicas dos feromônios, como persistência e estabilidade, dependem das características das moléculas que o compõem. Proporções diferentes podem causar efeitos distintos, assim para que a informação seja transmitida corretamente a proporção deve ser respeitada. (BIZZO et al., 2009; WILBURN et al., 2015).

Feromônios são divididos em duas classes menores, os desencadeadores que agem diretamente no sistema nervoso central e provocam uma mudança de comportamento imediata e os preparadores que interferem em seu processo de desenvolvimento (EVENDEN; SILK, 2016; PERI et al., 2018). A Figura 1 sintetiza as classificações dos infoquímicos.

Figura 1: Classificação dos infoquímicos com ênfase nos de maior interesse para o de controle de pragas.



Fonte: adaptado de (SHANI, 2000).

As subclasses de feromônios mais utilizados na agroindústria são os sexuais e os de agregação, pois eles conseguem juntar uma grande quantidade de insetos sendo ideais para uso em armadilhas, seja para monitoramento ou controle (ZARBIN et al., 2007).

3.2. Utilização no manejo integrado de pragas (MIP)

Um inseto é considerado uma praga agrícola quando sua população ultrapassa os limites populacionais normais. Esse aumento geralmente está associado à baixa diversidade local que proporciona a falta de competição e de predadores naturais, assim as monoculturas estabelecem condições propícias para o desenvolvimento de pragas, pois além de apresentar uma baixíssima biodiversidade tem alimento fácil e abundante, tornando assim o ambiente ideal para a reprodução do inseto (BIZZO et al., 2009; SOUZA et al., 2015).

Os problemas com insetos nas lavouras começaram no momento que o homem deixou o extrativismo e começou a produzir os alimentos em larga escala. Desde então foram iniciados esforços para o controle e/ou erradicação dessas pragas. Várias estratégias foram empregadas, em um primeiro momento foi feita uma seleção de variedades das cultivares mais resistentes, mas essa estratégia não obteve êxito, pois as plantas que apresentavam uma resistência natural geralmente possuíam baixa produtividade ou um sabor que desagradava os consumidores (BIZZO et al., 2009).

Em um segundo momento foi introduzido o uso dos defensivos agrícolas, agroquímicos ou agrotóxicos, esse momento ficou conhecido como revolução verde, pois a produtividade teve um grande aumento com a eliminação praticamente total dos insetos. Porém alguns indivíduos apresentavam resistência e com a reprodução desses indivíduos foi formada uma nova geração de insetos resistentes. Assim esse sistema tornou-se ineficiente e induziu os produtores a aplicarem doses acima da recomendada trazendo problemas de contaminação ambiental e alimentar (BIZZO et al., 2009).

No terceiro momento foi adotado um calendário fixo para o controle de pragas, onde eram feitas aplicações periódicas de agroquímicos independente da presença da praga, este momento foi chamado de fase do calendário. Por culpa da resistência adquirida na fase anterior, para obter os resultados esperados as aplicações exigiam doses cada vez maiores e/ou com moléculas mais tóxicas. Este modelo fracassou, pois causava danos à saúde, ao meio ambiente e possuía um custo elevado (BIZZO et al., 2009).

Diante da análise de todos esses momentos foi elaborado um novo modelo de combate a pragas, denominado Manejo Integrado de Pragas (MIP), nesse modelo os insetos-pragas são estudados de modo amplo e sistemático. Ele preza pela reunião de uma grande quantidade de informações para se definir a melhor maneira de combater o problema, fazendo o uso de todas as ferramentas de combate disponíveis, de modo a dar ênfase nos insetos-praga e utilizar o mínimo de insumos agrícolas para reduzir os danos ambientais, sociais, econômicos e à saúde (MAFRA-NETO et al., 2014; TREMATERRA, 1997; ZARBIN et al., 2007). Na tabela 1 abaixo é mostrada uma comparação entre os agrotóxicos e o MIP com uso de feromônios, nela pode ser visto que o MIP possui um custo bem menor pelo baixo uso de produtos químicos, porém apresenta a necessidade de vários estudos para que se obtenha bons resultados.

Tabela 1: Comparação entre os métodos de controles convencionais (agrotóxicos) e os MIPs.

FEROMÔNIOS	AGROTÓXICOS
Ação seletiva às pragas	Ação seletiva às pragas Destruição não seletiva de insetos
Não há distúrbio do equilíbrio biológico	Distúrbio do equilíbrio (eliminação da maioria dos insetos)
Não poluentes	Causa contaminação ambiental
Não tóxicos	Tóxicos para humanos e outros animais
Instáveis, decompõem-se no campo	Muitos são estáveis
Não existem dados sobre ocorrência de resistência	Desenvolvimento de resistência
Quantidades mínimas necessárias para atrair um único inseto (10^{-15} – 10^{-18} g)	Grande quantidade necessária (10^{-6} g para destruir um único inseto)
Necessidade de desenvolver estudos básicos sobre inseto-praga e as interações com o ambiente para o método ser eficiente	Sem necessidade imediata de desenvolver estudos básicos sobre inseto-praga e as interações com o ambiente para o método ser eficiente
Exigência de metodologias complexas para obtenção de feromônios com alta pureza estereoquímica	Não há necessidade de pureza estereoquímica
Necessidade de desenvolver metodologia de liberação no campo, etapa complexa	Liberação simples e eficiente
Compostos isolados e identificados podem não promover resposta satisfatória em campo	Pouca ou nenhuma possibilidade de não se ter resposta satisfatória no campo

Fonte: (GOULART et al., 2015).

No Brasil o MIP é amplamente utilizado pelos exportadores de alimentos, pois os países de primeiro mundo exigem alimentos com baixos níveis de agrotóxicos. O MIP utiliza simultaneamente várias estratégias para o controle da praga, como: variedades resistentes, agroquímicos específicos, modificações genéticas, predadores e monitoramento/captura com feromônios. Vale salientar que os feromônios de maior interesse para a agricultura são os de

agregação e os sexuais, pois esses têm maior potencial de juntar os indivíduos de interesse (BIZZO et al., 2009; GOULART et al., 2015).

3.3. Feromônios e o MIP

O uso de feromônios no MIP visa detectar e quantificar a densidade de inseto-praga na cultura com o intuito de verificar quando essa população atingiu o nível de causar prejuízos financeiros, dando suporte a decisão de quando é o momento correto de intervir com métodos agressivos, assim o uso de inseticidas se restringe apenas ao momento onde ele é essencial, trazendo benefícios econômicos e ambientais. Dependendo do inseto há ainda a possibilidade de ser feita uma coleta em massa. Nesse método feromônios atrativos são colocados em gaiolas grandes com o intuito de prender o maior número possível de indivíduos, como consequência pode-se ter o controle ou eliminação da praga na cultura, dispensando o uso de agroquímicos, produzindo assim alimentos de qualidade superior e, conseqüentemente, com maior valor agregado (BIZZO et al., 2009; GOULART et al., 2015; MAFRA-NETO et al., 2014; SHANI, 2000; TREMATERRA, 1997).

Para que a técnica de captura por armadilha seja bem sucedida tem-se que tomar alguns cuidados: deve-se ter uma armadilha que permita a captura eficiente dos insetos e o feromônio deve ser liberado de forma gradual para proporcionar um longo período de captura. Como os feromônios são compostos voláteis é preciso que eles sejam depositados em materiais adsorventes que apresentem interação suficientemente forte para que eles sejam liberados de forma controlada. Como a composição dos feromônios é multivariada não existe material que faça liberação de forma efetiva para todas as classes, logo para a expansão do uso eficiente do MIP é de extrema importância estudos para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades/afinidades distintas, para assim cobrir uma grande gama de classes de feromônios e conseqüentemente de pragas. Atualmente o material mais utilizado com esse fim são septos de borracha, mostrados na Figura 2 (FLINT; DOANE; GOULART et al., 2015).

Figura 2: A esquerda um septo de borracha comercial que é o principal material utilizado como liberador de feromônios atualmente; a direita um exemplo do uso deste tipo de liberador no campo utilizando uma armadilha do tipo adesivo para insetos pequenos.



Fonte: Autor, 2018.

3.4. Dispositivos utilizados como liberadores de feromônio

Para que o uso de feromônios seja efetivo é necessário que ele permaneça ativo no campo e/ou armadilha pelo maior tempo possível e que mantenha concentrações efetivas para a atração do inseto alvo. Por serem voláteis os feromônios não devem ser aplicados de forma direta, como é feito com os defensivos agrícolas, pois seriam eliminados em um curto espaço de tempo graças a ação do tempo (vento, chuva, sol e variações de temperatura) (COX, 2004; SUCKLING, 2000). É de interesse do produtor que o combate aos insetos-praga seja feito durante todo ciclo da cultura, logo é de grande valia ter feromônios que atuem em todo ciclo de vida do inseto e estes devem permanecer em concentração ativa por longos períodos. Manter essa concentração é o maior desafio para o uso de feromônios no MIP, para tal deve-se investir no desenvolvimento de novos dispositivos/materiais.

Para ser um bom liberador o material precisa apresentar boa interação com o feromônio de modo que sua liberação se mantenha igual independentemente da quantidade adsorvida, ou seja, sua cinética de liberação deve ser de ordem zero. Deve adaptar-se bem as condições encontradas no campo (variações de temperatura, umidade, vento, chuva, exposição à radiação) mantendo essa cinética de liberação constante. Deve manter a proporção ideal dos componentes que compõem o feromônio, ser simples de manusear, ter baixo custo e ser biodegradável. Os liberadores que são comercializados atualmente podem ser divididos em três grupos: sistemas reservatórios, matriciais e microencapsulados (COX, 2004; SUCKLING, 2000).

3.5. Sistemas reservatórios

Sistemas reservatórios são bem simples, consistem em um núcleo onde fica armazenado o feromônio, revestido de algum material polimérico (o mais usado é o polietileno) que permita a passagem controlada do princípio ativo (WELTER et al., 2005, BASF, A.; *et al.*, 1992), nesses sistemas a cinética de liberação é de primeira ordem e a velocidade de liberação desejada é obtida pela variação da espessura da parede do recipiente. Os sistemas reservatórios mais comuns são do tipo “garrafa” e “tubo ependof”, Figura 3. Neles o feromônio é aplicado solubilizado em hexano, em seguida espera-se o hexano evaporar e fecha-se o frasco, preferencialmente sob um pouco de pressão positiva.

Figura 3: Sistemas reservatório mais utilizados: à esquerda temos reservatórios do tipo garrafa e a direita do tipo tubo ependof.



Fonte: Autor, 2018.

Em sistemas reservatórios a liberação do princípio ativo ocorre pelas paredes do recipiente, no entanto, dependendo da composição do feromônio a liberação é feita por um orifício na tampa, esse procedimento deve ser feito quando na composição do feromônio há a presença de muitos compostos de alta polaridade, como ácidos carboxílicos alifáticos, pois eles não conseguem atravessar as paredes do recipiente.

Por ser um processo de primeira ordem esse tipo de sistema tem sua velocidade de liberação dependente da quantidade de feromônio presente, assim sua liberação tem um comportamento não linear, quanto menor a quantidade de princípio ativo no frasco mais lenta será a liberação (BASF, A.; *et al.*, 1992).

3.6. Sistemas matriciais

Sistemas matriciais são constituídos por uma rede polimérica de uma ou mais substâncias químicas que interagem com o feromônio e modulam sua liberação, assim o feromônio é adsorvido no material e sua velocidade de liberação é controlada pelas interações liberador–feromônio e pela velocidade de difusão do feromônio no material (PHERO TECH INC. (Delta, Canada). David A. Wakarchuck., 2000; J. MUÑOZ-PALLARES et al., 2001; YAMAMOTO; SAGUCHI; NAGURA, 1990).

Atualmente, os dispositivos matriciais mais utilizados são os septos de plástico ou borracha, Figura 4, neles o feromônio é diluído em um solvente apropriado e em seguida aplicado em um orifício no septo, a partir deste momento o solvente vai evaporar e o feromônio já começa a ser liberado (GOULART et al., 2015).

Figura 4: Septos de plástico (verdes) e septos de borracha. Estes são dispositivos liberadores mais utilizados nos sistemas de MIP.



Fonte: Autor, 2018.

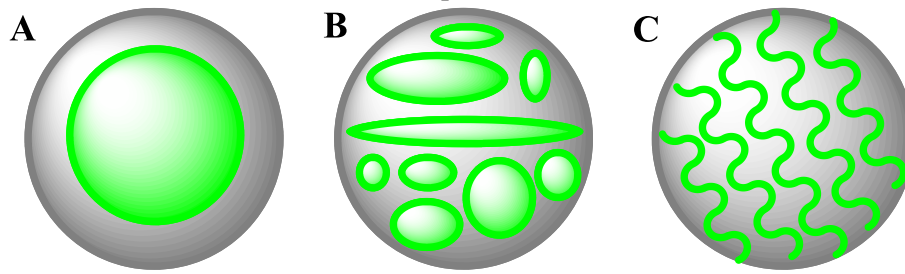
Esse sistema possui uma cinética de liberação de primeira ordem, logo a concentração de feromônio no ambiente varia com o tempo. Este tipo de dispositivo é bastante eficiente, porém não suporta grandes quantidades de feromônio fazendo com que sejam necessárias várias aplicações.

3.7. Sistemas Microencapsulados

Os sistemas de liberação microencapsulados consistem em aprisionar micro gotículas de feromônios em matrizes poliméricas, as mais comuns são: poliamida, poliuréia, gelatina, goma arábica, éster de celulose e copolímeros de anidrido estireno-maléico (RAYAN, 2002).

Esse sistema se assemelha muito aos sistemas matricial e reservatório só que em dimensões reduzidas. Eles são classificados de acordo com a maneira que o feromônio fica encapsulado na matriz, quando o sistema possui uma única câmara é denominado mononuclear; quando possui vários núcleos é chamado polinuclear; e quando o feromônio fica retido na matriz do material (como explicado nos sistemas matriciais) é nomeado de matricial. A figura 5 ilustra mostra de forma didática os sistemas de liberação de feromônios microencapsulados: em A tem-se uma imagem referente à um sistema mononuclear onde o volátil se concentra em local único; em B um sistema polinuclear onde o volátil se concentra em vários locais de forma não necessariamente uniforme; e em C um sistema matricial onde o volátil se distribui nos canais presentes no liberador.

Figura 5: A sistema mononuclear. B um sistema polinuclear não uniforme. C um sistema matricial.



Fonte: Autor, 2018.

Normalmente em sistemas microencapsulados o sistema liberador–feromônio é sintetizado em uma única etapa, onde as micro gotas de feromônio são aprisionadas dentro do polímero que tem a função de proteger e promover a liberação de forma controlada do feromônio. Os processos mais comuns de produção desse conjunto são a coacervação e a policondensação interfacial (CHEN; FANG; ZHANG, 2007).

A coacervação é um processo de precipitação mútua e controlada em que ao precipitar a substância de interesse fica encapsula. Nesse processo o material a ser encapsulado deve estar no meio de coarcevação e deve ser imiscível na solução que contém o agente encapsulante, coacervato. Essa mistura é agitada de modo a formar micro gotas do material a ser encapsulado na solução de encapsulador, logo após um eletrólito com carga oposta é adicionada ao meio, a fim de recobrir as micro gotas do encapsulado e promover a formação de microgotas com o material de interesse no seu interior. Logo após é adicionado um surfactante para estabilizar as microcápsulas e um agente precipitante para que haja a precipitação do material final em fase sólida.

Esse método de encapsulação exige muito cuidado, pois qualquer alteração no meio reacional como pH, concentração, temperatura, velocidade de agitação, entre outros, faz com que a encapsulação não ocorra como o esperado. Este é um processo físico-químico onde não há formação de ligações químicas.

A policondensação interfacial é bastante semelhante ao processo de coacervação, porém aqui os monômeros se polimerizam de forma química, condensam, para formar as microcápsulas com o núcleo de princípio ativo (JYOTHI et al., 2010).

Independentemente do modo de preparo, os liberadores microencapsulados são os que tem uma síntese mais elaborada e processo de liberação é difícil de interromper, isso impede que eles sejam preparados e armazenados para uso posterior tornando sua comercialização inviável. Para aplicação no campo é preferível o uso de liberadores onde o princípio ativo possa ser adicionado ao liberador no momento do uso, logo os sistemas reservatório e matricial são comumente mais utilizados.

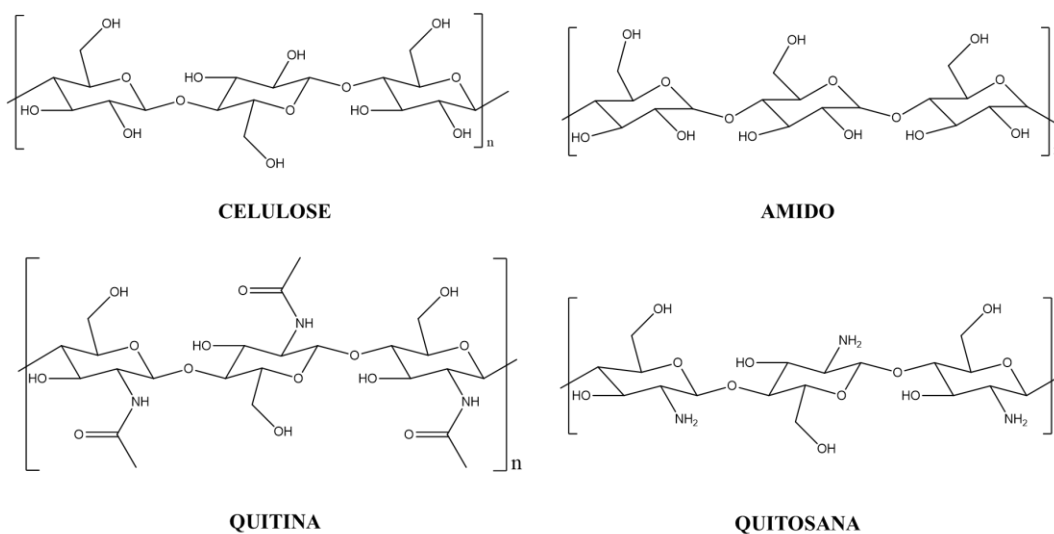
3.8. Novos materiais

Os liberadores de feromônios mais utilizados atualmente são fabricados a partir de polímeros plásticos, sendo assim não são biodegradáveis. Encontrar materiais de fácil manuseio, que tenham eficiência de liberação igual ou superior aos materiais usados atualmente e que não gerem rejeitos ao ambiente é de grande interesse, pois essas características tornam o processo do MIP ainda mais limpo e verde.

Nesse contexto os polímeros naturais têm chamado a atenção dos pesquisadores, pois apresentam composição, estrutura e propriedades interessantes (como boa capacidade de adsorção e biodegradabilidade), que são atrativas para serem testados e/ou modificados para o uso como liberadores controlados de feromônios. Dentre os polímeros naturais que se encaixam nessa proposta pode-se citar algodão (celulose) e amido, que já são de uso cotidiano a milênios, e a quitosana que apresenta uma estrutura bastante funcionalizada, com vários sítios passíveis de interação e modificação química. Abaixo, na figura 6 é possível observar a estrutura química dessas moléculas (celulose, amido, quitina e quitosana) e nela podemos notar que apesar de terem propriedades físicas distintas suas estruturas são bem semelhantes, observa-se que todos possuem a mesma molécula base, diferenciando-se apenas pela forma que estão ligadas

(celulose-amido) ou por algum grupo funcional diferente (celulose-quitina-quitosana) e com uma vasta gama de possibilidades de modificação.

Figura 6: Estruturas químicas da CELULOSE, AMIDO, QUITINA e QUITOSANA.



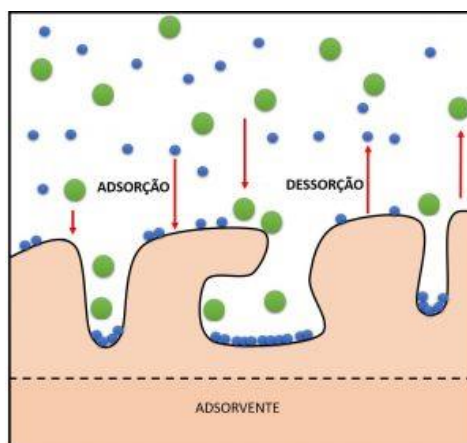
Fonte: Adaptado de (CATÃO, 2012).

Ao analisar as estruturas dos biopolímeros celulose, amido, quitina e quitosana mostrados na figura 6 é possível perceber que os 4 biopolímeros são formados por unidades muito parecidas, onde a celulose e o amido são formados pelo mesmo monômero (glucosamina) e difere apenas na forma como o monômero está ligado, já a quitina e a quitosana tem como base a celulose diferindo pela troca de alguns grupos funcionais. Estas mudanças, relativamente pequenas do ponto de vista molecular, causam mudanças bem expressivas nas propriedades físicas, químicas e biológicas dos materiais.

As características químicas, morfológicas e biocompatibilidade apresentadas pelos biopolímeros despertam o interesse da comunidade científica para possíveis aplicações em diversas funções (CATÃO, 2012), neste contexto estudos vem sendo desenvolvidos nas mais diferentes áreas, dentre elas uma que merece destaque é o uso destes materiais em química ambiental, onde desempenham a função de adsorventes para a retirada de corantes em efluentes têxteis (KIMURA et al., 1999).

A adsorção é um processo onde há interação entre moléculas/partículas de uma solução com um material sólido. O sistema mais comum de adsorção ocorre entre um fluido que contém uma ou mais partículas capazes de interagir com um sólido, de modo que essas partículas fiquem retidas em sua superfície. Ao fluido dar-se o nome de **adsorvato** e ao sólido **adsorvente**. Como a adsorção é um fenômeno de superfície quanto maior a área superficial do adsorvente melhor ele será (ALMEIDA, 2003; CHAVES et al., 2009; OLIVEIRA, 2003; VASQUES et al., 2011). Na Figura 7 é ilustrado como os poros aumentam a área superficial do adsorvente e conseqüentemente aumenta o potencial de adsorção. Nela pode-se ver que a adsorção é uma interação dependente de contato, que os compostos adsorvidos podem ser desorvidos se receberem os estímulos corretos e mostra também como os poros são capazes de aumentar a área do material.

Figura 7: Aumento da área superficial do material em função de seus poros e conseqüente aumento da capacidade de adsorção.



Fonte: (GPQUIM)

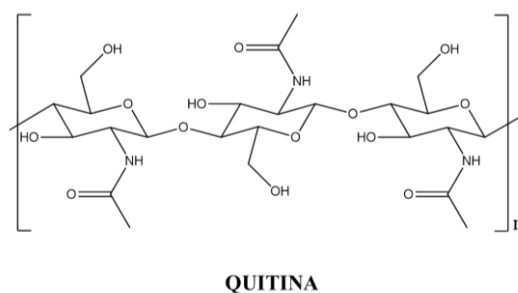
O processo de absorção difere da adsorção pelo fato que as moléculas absorvidas interagem pouco com o material absorvente, de modo que são facilmente retiradas; na adsorção as partículas do adsorvato interagem de forma química (quando há formação de ligações químicas entre o adsorvente e adsorvato) e/ou física (quando a interação se dá por forças intermoleculares ou eletrostáticas) com o adsorvente, sendo que a adsorção química é mais forte e específica. A retirada do adsorvato, **desorção**, só é possível com o fornecimento de energia ao sistema que pode ser por aumento da temperatura ou diminuição da pressão (SCHNELE; BROWN, 2000).

Os materiais usados como liberadores de feromônios em sistemas matriciais podem ser entendidos como adsorventes onde as interações atrativas entre ele e o adsorvato são físicas, assim a dessorção é facilitada, podendo inclusive ser controlada através da mudança dos grupos químicos presentes na superfície do material. Entre os biopolímeros, a quitosana e a celulose são bastante promissoras no uso como liberadores, pois possuem uma enorme biodisponibilidade, baixo custo, são biodegradáveis, de fácil manipulação, funcionalizáveis, possuem elevadas áreas superficiais e comprovado potencial de adsorção de várias moléculas.

3.9. Quitina e Quitosana

A origem semântica da palavra quitina, vem do grego *khitón*, que significa carapaça ou revestimento de proteção. Ela é um polissacarídeo natural branco, duro, inelástico, nitrogenado encontrado no exoesqueleto de diversos animais invertebrados extraído principalmente dos crustáceos marinhos, camarão e caranguejo. Sua extração da carapaça é feita através da desmineralização e desproteínização com soluções diluídas de HCl e NaOH, seguida de descoloração com permanganato de potássio e ácido oxálico, o produto dessa extração é mostrado na Figura 8 onde ver-se a quitina em sua forma comercial e ao lado sua estrutura química. A quitina é o segundo polímero natural mais abundante do mundo ficando atrás apenas da celulose (RINAUDO, 2006).

Figura 8: À esquerda tem-se a quitina depois de seu processo de extração e purificação e a direita sua estrutura química.



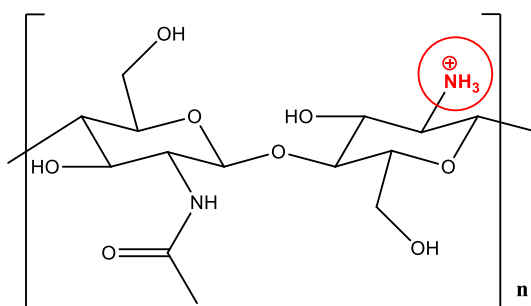
Fonte: Adaptado de (RINAUDO, 2006).

Quando a quitina passa por um processo de desacetilação de ao menos 50 % dos monômeros ela é chamada de quitosana. Não há diferenças visuais consideráveis entre quitina e quitosana. A desacetilação normalmente é realizada pelo processo de hidrólise alcalina, pois apresenta melhor rendimento e menor formação de subprodutos. O grau de desacetilação exerce

influência nas propriedades da quitosana, afetando sua hidrofobicidade, capacidade de reticulação na presença de determinados agentes de entrecruzamento, solubilidade e viscosidade de suas soluções (CAMPANA-FILHO; SIGNINI, 2001; GONSALVES et al., 2011; KIMURA et al., 1999; LARANJEIRA; FÁVERE, 2009).

Diferentemente da quitina, a quitosana é solúvel em meio ácido diluído, preferencialmente em ácidos orgânicos. A solubilização ocorre pela protonação das aminas da glucosamina, mostrado na Figura 9 em vermelho, convertendo o polissacarídeo em um polieletrólito, tornando-se solúvel, dando assim a possibilidade de ser usado de várias formas como soluções, géis, fibras e filmes.

Figura 9: Glucosamina sendo protonada em meio ácido.



Fonte: Autor, 2018.

O equilíbrio de protonação das aminas da quitosana ocorrem com pKa entre 6,3 e 7,2, sendo que esse valor tende a diminuir com o aumento do grau de desacetilação (GONSALVES et al., 2011). A fácil protonação da amina faz com que a quitosana seja o único polímero catiônico pseudonatural, fazendo com que ela possua alta afinidade por compostos aniônicos e por isso ela é aplicada com várias funções como: flocculantes, adsorventes, entre outros (KIMURA et al., 1999, 2000; ROSA, 2009).

A quitosana é biocompatível, hidrofílica, biodegradável, bioativa, atóxica, bactericida e relativamente fácil de modificar quimicamente, isso a torna um biopolímero muito versátil e com potencial aplicação biotecnológica, biomédica e farmacêutica (CARVALHO; FUNGARO; IZIDORO, 2010; GONSALVES et al., 2011; KIMURA et al., 2000; LARANJEIRA; FÁVERE, 2009; VASQUES et al., 2011). Devido à grande quantidade de grupos amino reativos na matriz polimérica da quitosana é possível torná-la mais seletiva

através de modificações químicas como carboxilação, acilação, sulfonação, amidação (LARANJEIRA; FÁVERE, 2009; ROSA, 2009)

3.10. Algodão

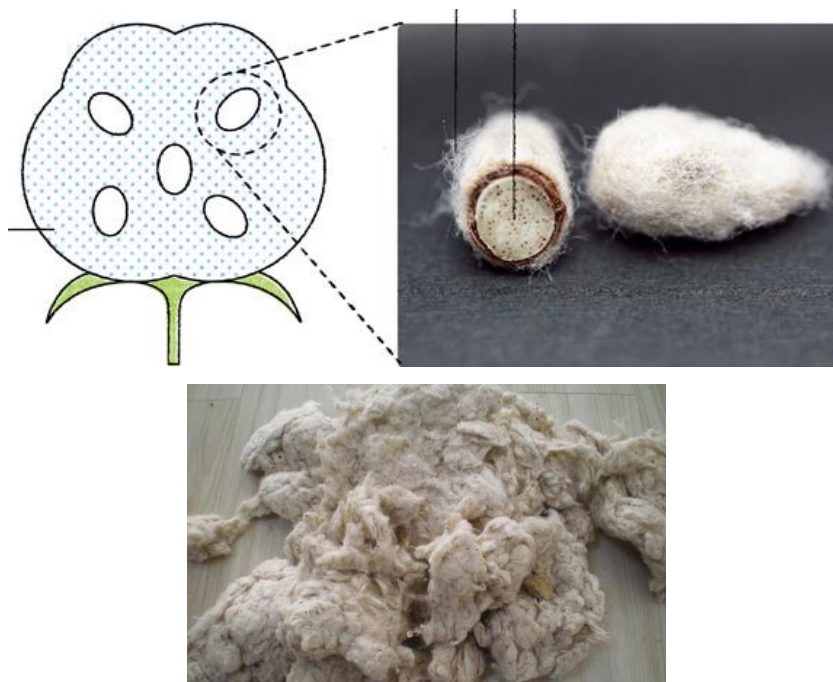
O algodão (*Gossypium* sp.) é uma espécie bastante cultivada no Brasil (QUEIROZ; BÜLL, 2001; VASCONCELOS et al., 2017). A fibra de algodão é o seu produto principal, que é o maior responsável pela fabricação de tecidos na indústria têxtil, sendo aplicados em diferentes composições de tecidos. Ele possui um alto aproveitamento, sendo todo utilizado em processos industriais, a fibra na fabricação de tecido, a semente na fabricação de óleos e polpa na indústria de papel e celulose (BEZERRA et al., 2017). Durante o beneficiamento do algodão sua fibra (pluma) é separada da semente (caroço), sendo este um subproduto de pouco valor agregado.

Anualmente são produzidos cerca de 50,4 milhões de toneladas de sementes de algodão, desse montante 666.200 toneladas são replantadas e todo o resto, cerca de 49,7 milhões de toneladas são processados na indústria onde os principais produtos são o óleo e o linter (BELTRÃO).

3.11. Linter

Os linters são as fibras de algodão que ficam presas ao caroço após seu beneficiamento, ele é retirado do caroço através de serras circulares, podendo ser removido em processo único ou duplo, quando o processo é feito em operação única, o linter apresenta uma mistura de fibras longas e curtas, quando a operação é feita em etapas a primeira remove as fibras mais longas e a segunda remove as fibras mais curtas, obtendo-se dois materiais (HEIJ BROEK, A. M. A.; HUSKEN, H. P, 1996; McGOVERN, 1987). Abaixo na Figura 10 é mostrado de forma esquemática o beneficiamento do algodão que dá origem ao linter utilizado no trabalho. No primeiro quadro tem-se um corte ilustrativo de uma planta de algodão onde é possível ver as sementes (circuladas) que é o subproduto da indústria do algodão, estas estão ampliadas no segundo quadro onde é possível ver que ficam pequenas fibras presas as sementes, o Linter. No terceiro quadro é mostrado o Linter depois de ser extraído da semente.

Figura 10: Esquema simplificado do beneficiamento do algodão que tem subproduto de baixo valor o Linter.



Fonte: (BHAGIRATH).

Ao analisar a composição química do linter e compará-la com as propriedades da matéria-prima utilizada na indústria de papel e celulose notasse que ele é um bom material para essa indústria, o alto teor de holocelulose garante a qualidade e o rendimento de polpa (SCZOSTAK, 2009), porém o teor consideravelmente maior de lignina faz com que o seu tratamento de purificação pré-industrial seja mais cuidadoso. Na Tabela 2 é mostrada a composição química do linter.

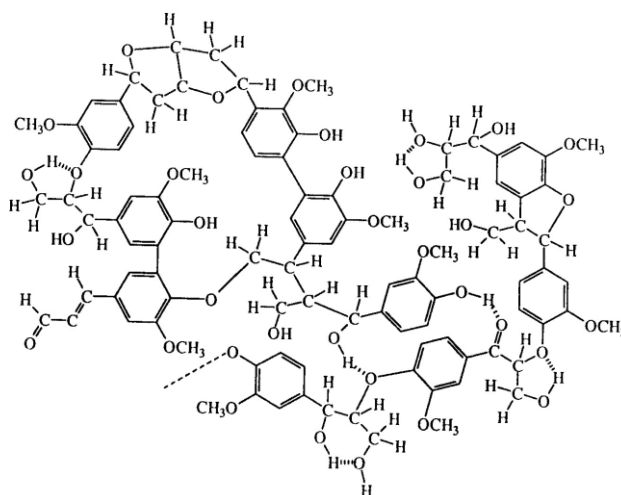
Tabela 2: Composição do linter

Componente	(%)
Umidade	6,33 ± 0,06
Cinzas	2,32 ± 0,04
Extrativos	5,59 ± 1,91
Lignina	0,68 ± 0,35
Holocelulose	81,51 ± 4,12
Hemicelulose	4,60 ± 0,60
α – celulose	76,91 ± 7,19

Fonte: Adaptado de (MORAIS et al., 2013).

Por ser um material composto basicamente por celulose o linter possui boas propriedades adsorventes e a lignina, cuja a estrutura é mostrada na Figura 11, presente no linter não tratado faz com que sua afinidade por compostos apolares e de baixa polaridade cresça de forma significativa dado que esses materiais interagem principalmente por forças de London.

Figura 11: Estrutura química da Lignina, molécula responsável pelo aumento da afinidade do linter por compostos de alta densidade eletrônica.



Fonte: (LIGNEWORKS).

Quando o linter é processado a lignina é retirada de sua composição, sua afinidade por compostos apolares com alta densidade eletrônica diminui, deixando-o menos atraente para a aplicação como liberador de algumas classes de feromônios.

3.12. Caracterização de materiais liberadores

A caracterização dos materiais é de fundamental importância para se entender o seu comportamento em um sistema e poder realizar previsões sobre sua eficiência. A caracterização abrange as mais diversas propriedades dos materiais, entre elas podem ser citadas as propriedades térmicas, químicas, mecânicas, elétricas, eletrônicas, magnéticas, ópticas, e combinações de duas ou mais destas.

Para entender o perfil comportamental do material liberador é preciso conhecer suas propriedades físico-químicas, tais como: área superficial e distribuição de poro; estabilidade térmica; grupos funcionais ativos que determinam os sítios de adsorção seletivas; verificação da topologia do material. Após a definição e preparo do sistema liberador (material adsorvente e feromônio) é importante conhecer as formas e quão fortes são as interações entre os compostos envolvidos (NASCIMENTO et al., 2014).

Os materiais desenvolvidos neste trabalho foram caracterizados via espectroscopia na região do infravermelho FTIR; análise de área superficial por adsorção gasosa por isotermas de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Lagmuire; e análise termogravimétrica (TGA, DTG e DTA), técnicas estas que serão sucintamente descritas abaixo.

Conhecer os grupos funcionais presentes nos materiais usados como liberadores de compostos voláteis é de grande importância para ter uma previsão de como o liberador e o volátil irão interagir, entender os diferentes comportamentos do liberador quanto a diferentes voláteis e assim ter informações para escolher melhor o sistema de trabalho. A **análise espectroscópica na região do infravermelho** é capaz de identificar os grupos funcionais em compostos covalentes, sejam eles inorgânicos ou orgânicos. O espectro eletromagnético de infravermelho está localizado entre o visível e o micro-ondas, sendo uma radiação de baixa frequência que não possui energia para romper ligações. A identificação dos grupos funcionais é baseada no seu comportamento vibracional e rotacional que gera um espectro característico. A região mais utilizada na identificação de grupos funcionais é o infravermelho médio que está localizado no intervalo de número de onda de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ (NASCIMENTO, 2014).

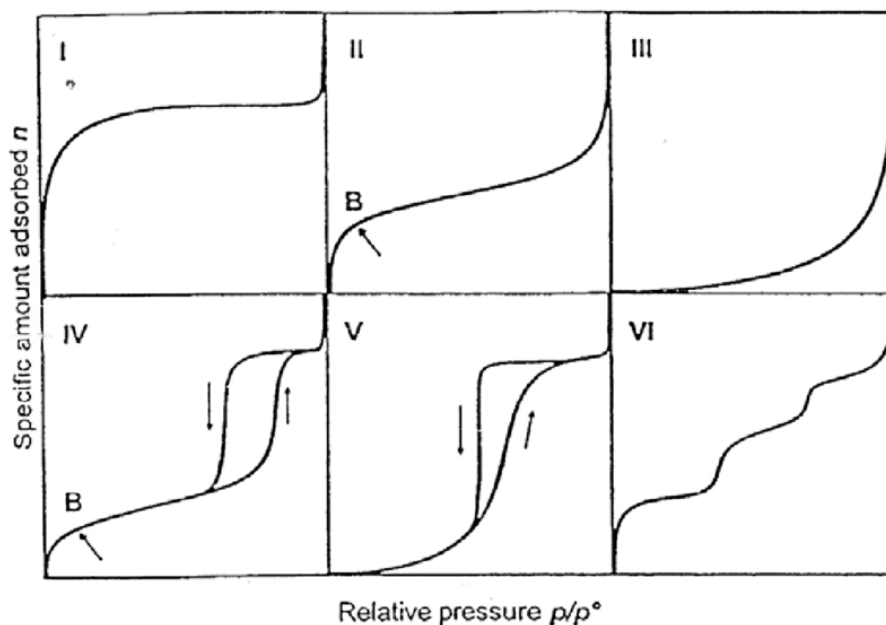
A **análise textural** de materiais ajuda a compreender comportamento frente as suas condições de aplicação. Conhecer características como área superficial específica (área

superficial por unidade de volume), volume, tamanho e distribuição dos poros ajudam a prever a eficiência do material. As técnicas utilizadas para este fim consistem na adsorção-dessorção controlada de gás em condições especiais e é conhecida como **BET**.

O BET é um método matemático desenvolvido por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller (**BET**), que descreve a adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida, é a base para medição de área superficial específica de um material. Ele é baseado nas isotermas de adsorção-dessorção, que são curvas que indicam a forma como o adsorvente efetivamente adsorverá o adsorvato, onde a quantidade de gás adsorvido por um sólido é proporcional ao volume de seus poros.

As isotermas são divididas em seis tipos, onde I a V foram propostas por Brunauer, Emmett e Teller e o tipo VI por PIERCE. Cada isoterma é característica de um tipo de poro. A figura 12 mostra o perfil destas isotermas.

Figura 12: Modelos de isotermas padrão de adsorção de BET.



Fonte: (LACERDA; GUIMARAES; MARTÍN, 2015)

As técnicas **termoanalíticas** tem como objetivo estudar o comportamento térmico dos materiais, bem como seu perfil de degradação quando submetido a aquecimento controlado.

Além disso essas análises fornecem parâmetros termodinâmicos como transição de fases e estabilidade estrutural, essas informações são fundamentais para garantir que as condições de uso não alterarem as características morfológicas do material, tornando-o menos ativo.

Para serem utilizados como liberadores de feromônios o material não necessita de resistência à altas temperaturas, já que serão utilizados em condições ambiente, diferentemente dos catalizadores que são usados em condições extremas e requerem alta estabilidade térmica. A **análise termogravimétrica** (TGA) mede a variação de massa da amostra em função da temperatura. A **termogravimetria derivada** (DTG) é um recurso matemático onde é aplicada a primeira derivada na curva de variação de massa em função da temperatura, mostrando a temperatura onde os eventos acontecem, nela os degraus da TGA são transformados em picos facilitando a visualização das temperaturas dos eventos. A **análise térmica diferencial** (DTA) mostra a diferença entre a temperatura da amostra e de um material de referência termicamente inerte em função da temperatura, através dela é possível verificar os efeitos de calor associados a alterações químicas e físicas como, mudanças de fase ou reações químicas que ocorrem na amostra (NASCIEMENTO, 2014).

3.13. Métodos para avaliação da eficiência de dispositivos de liberação em laboratório

Os testes em laboratório para avaliar a velocidade e a eficiência do processo de dessorção dos feromônios adsorvidos em dispositivos liberadores não determina sua eficiência em campo, mas dá indícios do seu comportamento nas condições de uso. Existem três técnicas que avaliam a velocidade de liberação de semioquímicos em laboratório: o método gravimétrico convencional, gravimétrico de alta precisão e o de extração da matriz, esses serão apresentados adiante (HEUSKIN et al., 2011; TOMASZEWSKA et al., 2005).

No método gravimétrico convencional o sistema liberador-semioquímico é pesado, colocado em ambiente aberto para que ocorra a dessorção dos feromônios e em intervalos de tempo definidos, todo o sistema é pesado novamente para que seja possível a verificação da perda de massa em função do tempo, porém como a variação da massa é pequena e o sistema deve ficar em ambiente aberto essa técnica não oferece exatidão e nem precisão nos resultados, sendo que as vezes a massa pode até subir por culpa de adição de sujeira ao material (HEUSKIN et al., 2011; TOMASZEWSKA et al., 2005).

O método gravimétrico de alta precisão segue o mesmo princípio do anterior, porém a balança convencional é substituída por uma balança termogravimétrica em modo de operação isotérmico, com temperaturas de 40, 50 e 60 °C, onde através de regressão linear baseada na curva de Arrhenius [$\ln(\text{velocidade de liberação})$ versus $1/T$ (K)] os resultados são extrapolados para temperaturas inferiores .

O método de extração da matriz, consiste em colocar várias amostras do sistema liberador-semioquímico em condições de liberação, e em determinados intervalos de tempo o sistema é retirado, lacrado e feita a extração total do feromônio com um solvente orgânico apropriado, em seguida, os semioquímicos extraídos são quantificados, geralmente via cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas - CG-MS, e então é feita uma curva de liberação em função do tempo. Essa metodologia é a mais precisa, já que a cromatografia gasosa possui ótimos limites de detecção e quantificação, além de permitir verificar a formação de possíveis produtos de degradação. Para que se tenham resultados confiáveis se faz necessário o uso de extrações validadas para garantir a extração completa do feromônio (TOMASZEWSKA et al., 2005).

Neste trabalho será utilizada o método gravimétrico de alta precisão por trazer resultados mais repetitivos e confiáveis a nível laboratorial.

4. METODOLOGIA

4.1. Preparação dos liberadores

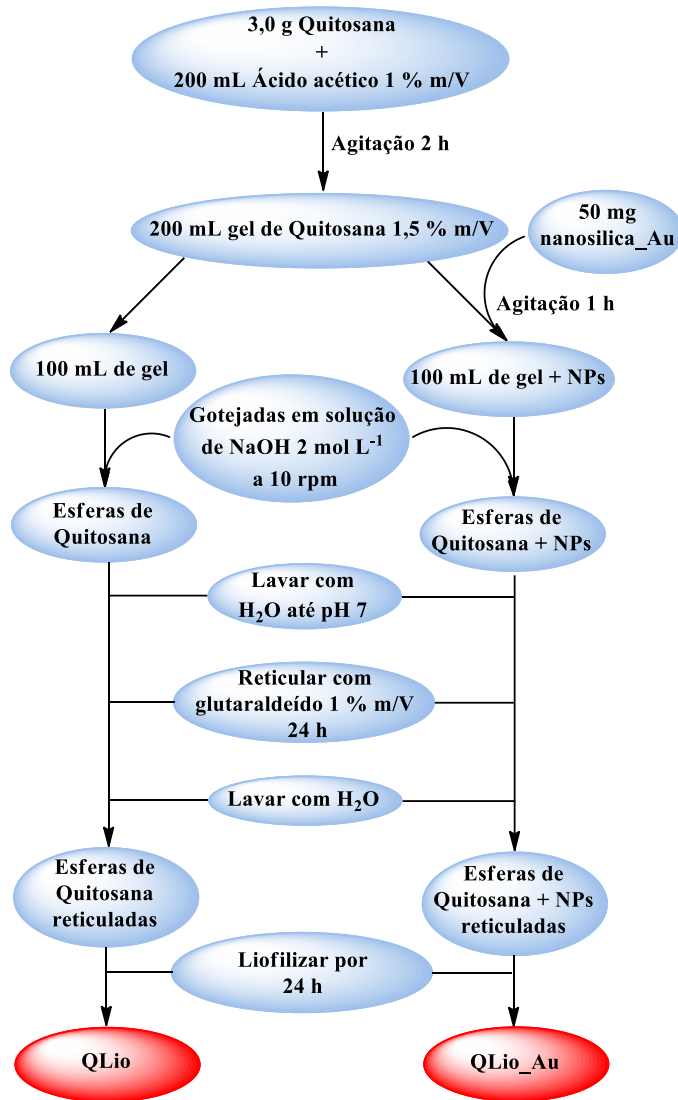
Para a realização deste trabalho foram sintetizados e testados quatro liberadores, onde todos possuem como base a quitosana, o primeiro foi a quitosana (**Q**), usada da forma que foi comprada, sem tratamento, sendo nosso material de partida. Então essa quitosana foi passou por algumas transformações químicas e físicas para originar os liberadores: Quitosana Liofilizada (**QLio**) e Quitosana + nanosílica impregnada de nanoesferas de ouro e Liofilizada (**QLio_Au**) foram preparados segundo a metodologia descrita por (SILVA, 2017) e o biocompósito de Linter + Quitosana reticulado com Glutaraldeído (**LQG**).

4.1.1. Preparação dos liberadores **QLio** e **QLio_Au**.

Para sintetizar o **QLio** foi preparado 100 mL de gel de quitosana 1,5 % em ácido acético 1 % m/V, a mistura foi agitada por 2 horas para uma dissolução completa e formação de um gel homogêneo. Essa solução foi gotejada em NaOH 2,0 mol L⁻¹ agitada a 150 rpm. As esferas obtidas foram lavadas com água destilada até pH 7. Em seguida as esferas úmidas foram imersas em uma solução de glutaraldeído 1 % (m/v) por 24 horas à temperatura ambiente para reticulação. O material foi lavado com água destilada e seco via liofilização durante 24 horas.

A síntese do liberador **QLio_Au** difere da anterior apenas pela adição de 50 mg de nanosílica impregnada com nanopartículas de ouro ao gel de quitosana que foi agitada por 1 hora para garantir a distribuição homogênea das nanopartículas no gel, todos os passos seguintes são idênticos a síntese anterior. A síntese destes liberadores é mostrada de forma esquemática na Figura 13 abaixo.

Figura 13: Síntese resumida e esquematizada dos liberadores QLio e QLio_Au.



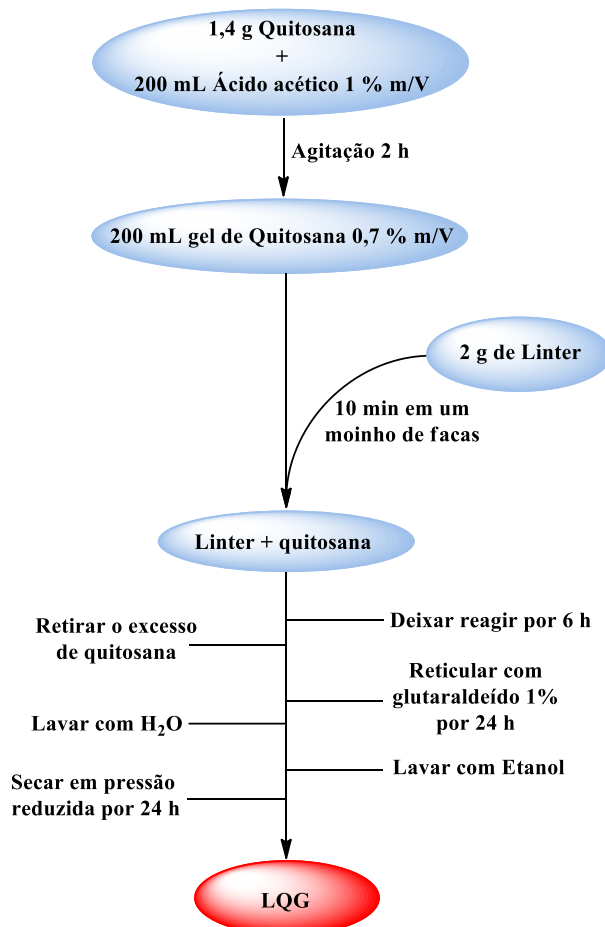
Fonte: Autor, 2018.

4.3.3. Preparação do biocompósito LQG

As fibras curtas do linter foram retidas do caroço de algodão manualmente. Em seguida 2 g desse material foi adicionado em 200 mL de gel de quitosana 0,7 % m/V e a mistura foi homogeneizada em moinho de facas por aproximadamente 10 minutos. Logo após o material foi vertido em uma peneira e deixado secar por 6 h. Passado essa etapa o sólido foi cuidadosamente lavado com água destilada para retirar o excesso de ácido acético e colocado em uma solução 1 % de glutaraldeído até submersão por 24 horas. O material foi retirado,

lavado com água destilada e seco sob pressão reduzida por 24 horas. A Figura 14 abaixo mostra de forma esquemática a síntese do biocompósito LQG.

Figura 14: Síntese resumida e esquematizada do liberador LQG.



Fonte: Autor, 2018.

4.2. Caracterização dos liberadores

Os liberadores foram caracterizados via Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para identificar grupamentos funcionais orgânicos que podem atuar como sítios de adsorção, Termogravimetria (TGA) para verificar seu comportamento térmico e adsorção controlada (BET) para avaliar a área superficial, volume e tamanho dos poros dos materiais.

Os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho por Transformada de Fourier, IRPrestige (SHIMADZU, 02239), com o uso do acessório para sólidos, ATR. O software utilizado no tratamento dos dados foi o Shimadzu IR Solution 1.50.

A análise termogravimétrica foi realizada em uma termobalança shimadzu DTG-60H sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 20 mL/min, na faixa de temperatura de 25 – 500 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A amostra foi depositada em um cadinho de alumina, com massa de amostra oscilando entre 5 e 10 mg.

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ foram obtidas na temperatura do nitrogênio líquido em um instrumento automático de fisissorção (Nova 2200e, Quantachrome Instruments). Antes da análise, os liberadores foram desgaseificados a vácuo a 40 °C durante 2 horas. Os valores de áreas superficiais específicas foram calculados a partir do ramo de adsorção conforme o método descrito por Brunauer-Emmett-Teller (BET), as distribuições do diâmetro médio dos poros foram obtidas conforme o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

4.3. Ensaios de liberação

Os ensaios de liberação foram realizados em uma termobalança shimadzu DTG-60H sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 20 mL/min, a temperatura de 40 °C, por 8500 segundos (aproximadamente 2:30 horas).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização dos liberadores

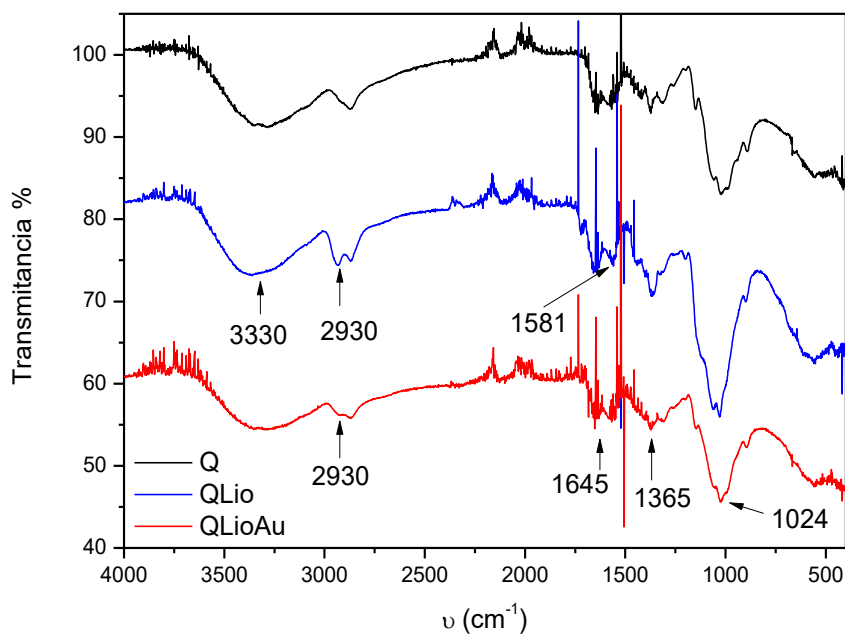
Os liberadores Q, QLio e QLio_Au foram sintetizados de acordo com (SILVA, 2017) de modo que as caracterizações foram realizadas para confirmar a reprodutividade das características dos materiais, porém, no trabalho original não há isotermas de adsorção destes materiais, as quais serão apresentadas neste trabalho.

5.1.1. Espectroscopia na região do infravermelho – FTIR.

Q, QLio e QLio_Au

Os três liberadores Q, QLio e QLio_Au possuem a mesma base comum, a quitosana, assim seus espectros de FTIR são muito semelhantes. A Figura 15 abaixo os espectros referentes as análises de FTIR dos liberadores supracitados, neles é possível perceber as mudanças sutis relacionadas a incorporação dos materiais a quitosana.

Figura 15: FTIR dos liberadores. Em preto, em Q azul QLio e em vermelho QLio_Au.



Fonte: Autor, 2018.

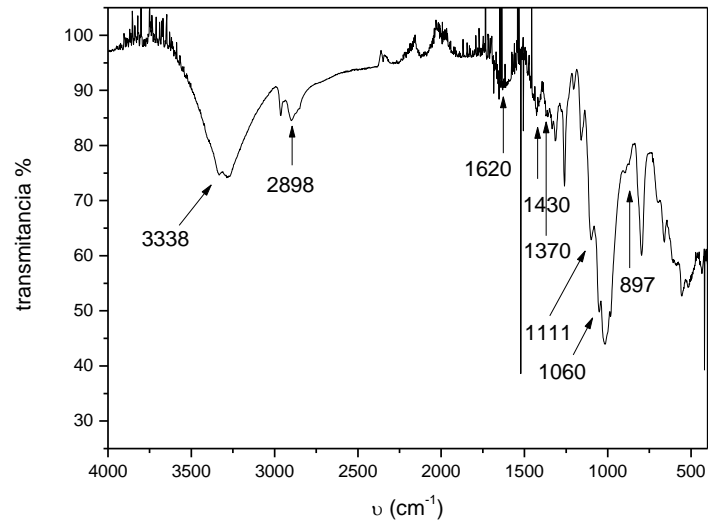
Nos espectros é observada a presença de bandas de absorção intensas em 3330 cm^{-1} formadas pelas vibrações de estiramento OH, NH₂ e de vestígios de água presentes nos materiais, estando estas sobrepostas. Em todos os materiais também é notada uma banda em 2930 cm^{-1} correspondente a vibração de estiramento C–H em –CH e –CH₂ da quitosana. Em 1645 e 1581 cm^{-1} são vistas as bandas referentes ao estiramento C=O da amida secundária, mostrando que a quitosana não está 100 % desacetilada e às vibrações de deformação N–H da amina primária, a não desacetilação completa da quitosana é confirmada pela banda em 1365 cm^{-1} referente de vibração C–H do grupo CH₃ referente ao grupo acetamido ainda presente na cadeia polimérica em pequena proporção. A banda em 1024 cm^{-1} é referente ao estiramento vibracional C-O de álcool primário.

Os espectros dos liberadores mostram praticamente as mesmas bandas que a quitosana com algumas variações nas intensidades o que indica modificação. Uma banda que merece destaque é que ocorre em 2930 cm^{-1} que corresponde ao de estiramento C–H, possivelmente relacionada ao glutaraldeído adicionado na molécula ao polímero.

LQG

O biocompósito LQG tem em sua constituição quitosana, glutaraldeído e linter. O espectro de FTIR do linter é mostrado na Figura 16 abaixo, que se mostrou muito semelhante aos descritos na literatura (OUN; RHIM, 2017), nele é visto uma banda intensa em 3338 cm^{-1} referente as vibrações de estiramento O–H. A banda em 2898 cm^{-1} é referente ao estiramento C–H e a banda em 1430 cm^{-1} é referente as deformações C–H e H–C–H. Observa-se também uma banda em 1645 cm^{-1} bandas referentes ao estiramento C=O da carbonila da hemicelulose. A banda em 1430 cm^{-1} é referente as deformações de estiramento das ligações C=C aromáticas da lignina. Em 1370 cm^{-1} são apresentadas as bandas referentes as deformações simétricas das ligações C–H da celulose. A banda em 1111 cm^{-1} é referente ao estiramento C–H da lignina presente no linter. A banda em 1060 cm^{-1} é referente ao estiramento C–O do álcool secundário da celulose e a banda em 897 cm^{-1} está associada as ligações β-glicosídicas entre a glicose e a celulose.

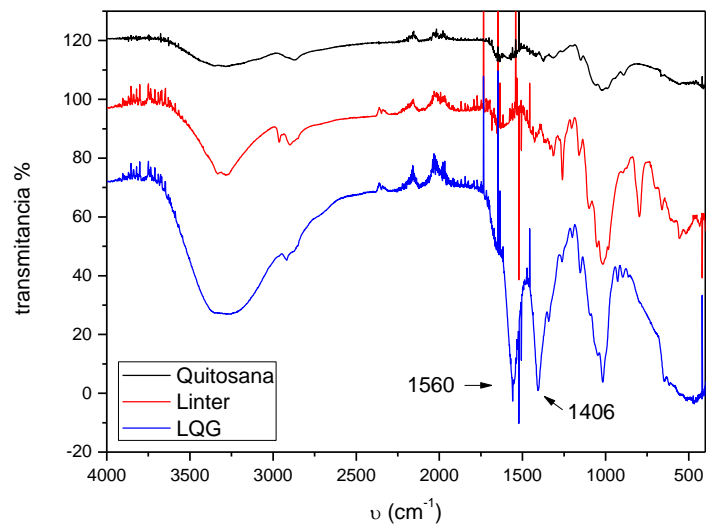
Figura 16: Espectro de FTIR do linter.



Fonte: Autor, 2018.

A Figura 17 abaixo mostra o espectro de FTIR da quitosana, do linter e do biocompósito respectivamente, nela pode-se observar que o biocompósito apresenta duas bandas bem intensas em 1406 e 1560 cm^{-1} que não estão presentes nos materiais de partida, um forte indicativo de que houve a formação de novos grupos funcionais, logo indica que os materiais de origem interagiram quimicamente.

Figura 17: Espectros de FTIR da quitosana (preto), do linter (vermelho) e do LQG (azul).



Fonte: Autor, 2018.

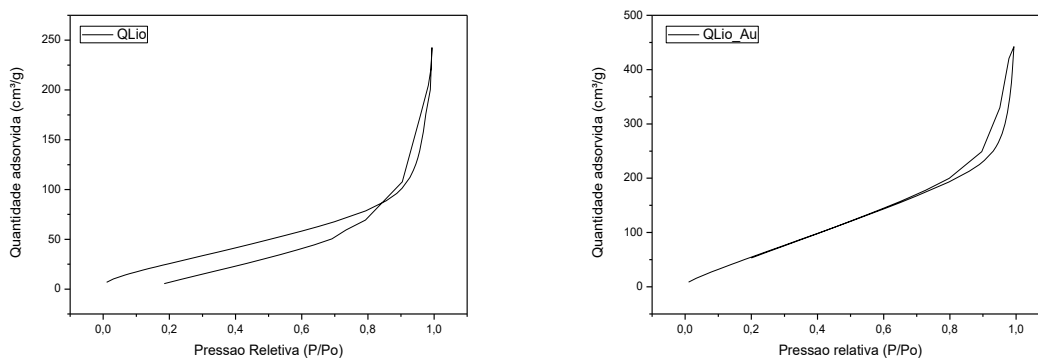
5.1.2. Análise Textural

Para que as análises texturais sejam efetuadas com êxito é necessário que a amostra esteja completamente seca e em forma de pó, esse fato fez com que as análises de dois liberadores (Q e LQG) fossem inconclusiva, pois por terem sua composição quase que total formada por biopolímeros sem grandes tratamentos acabam mantendo propriedades como alta umidade e difícil maceração.

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para os liberadores QLio e QLio_Au estão apresentadas na Figura 18. A superfície específica BET (S_{BET}), o volume total de poros (V_p) em função do volume total de nitrogênio adsorvido num ponto próximo à pressão de saturação, o tamanho médio de poros (D_p) e a distribuição de poros (PSD) foram determinados pela equação de Kelvin e o modelo de Harkins & Jura para poros cilíndricos.

$$D_p = \frac{4V_p}{S_{BET}} \quad \text{Equação 1}$$

Figura 18: Isotermas de adsorção de BET dos liberadores QLio e QLio_Au



Fonte: Autor, 2018.

As isotermas de adsorção/dessorção dos liberadores QLio e QLio_Au exibiram histereses típicas para sólidos macroporosos (isoterma do tipo III), de acordo com a classificação geral da IUPAC (LEOFANTI, 1998).

O liberador QLio_Au apresentou uma área superficial maior que o QLio, isso se dá pela presença de sílica mesoporosa no material. O QLio_Au apresentou também um volume de poro

maior e um diâmetro de poro menor, o que em tese aumenta sua capacidade de adsorção. As características reveladas pela análise textural são resumidas na tabela 5.

Tabela 3: Parâmetros estruturais dos liberadores QLio e QLio_Au determinados por BET.

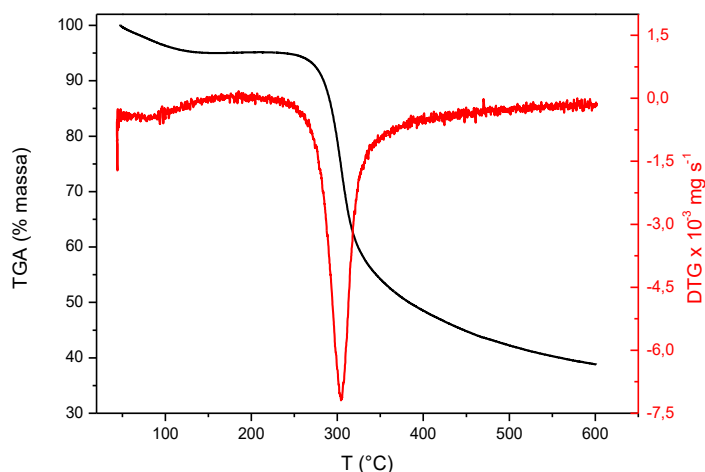
Liberador	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _{poro} (nm)
QLio	113,7	0,332365	10,18
QLio_Au	303,2	0,600794	7,25

Fonte: Autor, 2018.

5.1.3. Análises termogravimétricas

Conhecer o perfil de decomposição e a estabilidade térmica do material é fundamental para saber ele irá suportar as condições a que será submetido durante o uso. O comportamento térmico dos liberadores **Q**, **QLio**, **QLio_Au** e **LQG** serão mostrados abaixo. A Figura 19 mostra os gráficos referentes as análises termogravimétricas de **Q**.

Figura 19: Análises termogravimétricas da quitosana. TGA em preto e DTG em vermelho.



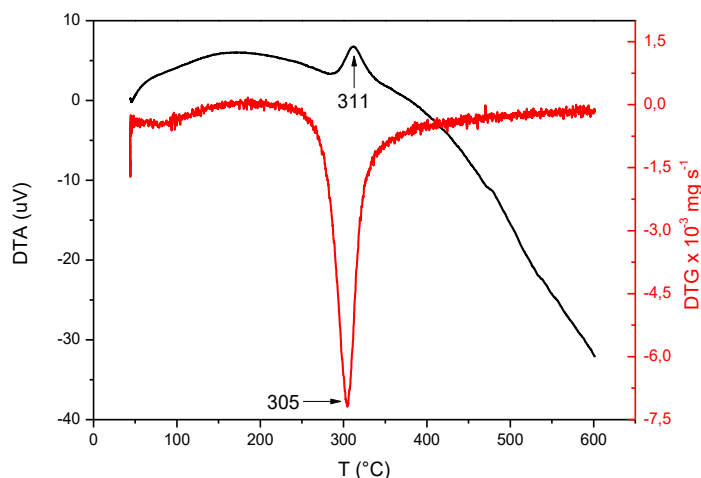
Fonte: Autor, 2018.

No TGA de **Q** acima é possível observar a presença de três momentos de perda de massa, o primeiro se estende do início da análise até a temperatura de 132 °C, sendo responsável por uma perda 5,2 % de massa, essa é referente a saída de possíveis compostos voláteis adsorvidos e a desidratação do material. A curva de DTG do processo não aponta claramente a temperatura no qual esse evento acontece. O segundo evento se estende de 243 a 375 °C, e é responsável pelo decaimento de 49 % da massa do material, a DTG aponta que a temperatura

do evento foi de 305 ° C. Essa perda de massa é atribuída a degradação da quitosana, pois por ser um biopolímero natural não apresenta estabilidade térmica a temperaturas elevadas. Após esse evento acontece uma perda de massa contínua até o fim da análise que pode ser atribuída a saída gradual dos resíduos de carbono do recipiente de análise, pois a atmosfera de N₂ não permite a saída mais rápida deste material na forma de CO₂.

Na Figura 20 abaixo são mostradas as curvas de DTA e a DTG do processo de degradação térmica da **Q**. A DTA, linha preta, mostra apenas um evento com características exotérmicas em 311 °C que indica a degradação térmica do material corroborando com o evento visto no DTG, linha vermelha, que está na mesma região.

Figura 20: Análises termogravimétricas da quitosana. DTA em preto e DTG em vermelho.

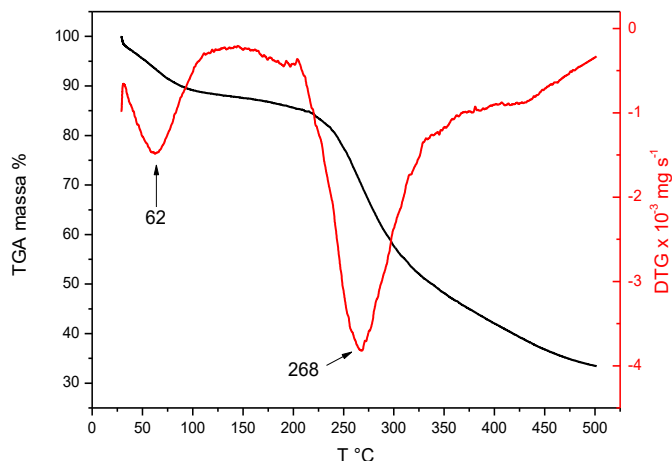


Fonte: Autor, 2018.

QLio

Para a síntese deste material foram utilizados solventes e glutaraldeído que possuem pontos de ebulição relativamente baixos, vestígios destes compostos podem ter ficado adsorvidos nos poros do material final, já que ele possui vários sítios de adsorção de características químicas distintas em sua superfície. A Figura 21 mostra os gráficos referentes as análises térmicas, TGA e DTG, do liberador **QLio**.

Figura 21: Análises termogravimétricas do liberador QLio. Em preto TGA e em vermelho DTG.

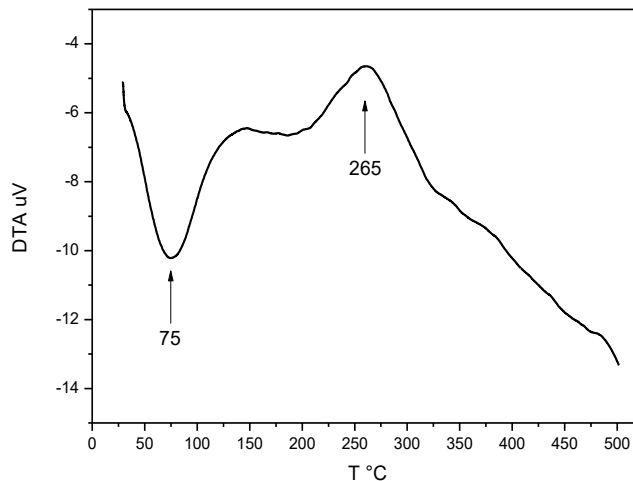


Fonte: Autor, 2018.

No gráfico de TGA verificasse três regiões de perda de massa, a primeira ocorre desde as temperaturas iniciais de análise e se estende até 110 °C, onde a curva de DTG mostra que a temperatura do evento foi de 62 °C, este, por sua vez, foi responsável pela perda de aproximadamente 11,5 % da massa do material. O decréscimo de massa pode ser atribuído a evaporação de água e dos compostos voláteis residuais adsorvidos na matriz durante a síntese. A segunda perda de massa acontece na faixa entre 215 – 375 °C sendo responsável pela redução de 40,7 % da massa do material, ela é referente a decomposição sua térmica, a DTG aponta que o processo acontece a 268 °C o que mostra que esse material tem uma menor estabilidade térmica que Q, provavelmente devido ao aumento de sua porosidade. Após o segundo evento, notasse uma queda contínua na massa causada pela degradação térmica do material.

A análise de DTA desse processo é mostrada na Figura 22 abaixo, nela verifica-se que houveram dois processos de natureza distinta durante a análise, que coincidem com os dois eventos mostrados na DTG. O primeiro acontece em 75 °C e possui sinal característico de eventos endotérmicos confirmando a evaporação dos compostos voláteis que ficaram adsorvidos no material. O segundo evento apresenta um perfil exotérmico, com máximo em 265 °C referente a degradação do biocompósito.

Figura 22: Análise de DTA do liberador QLio.

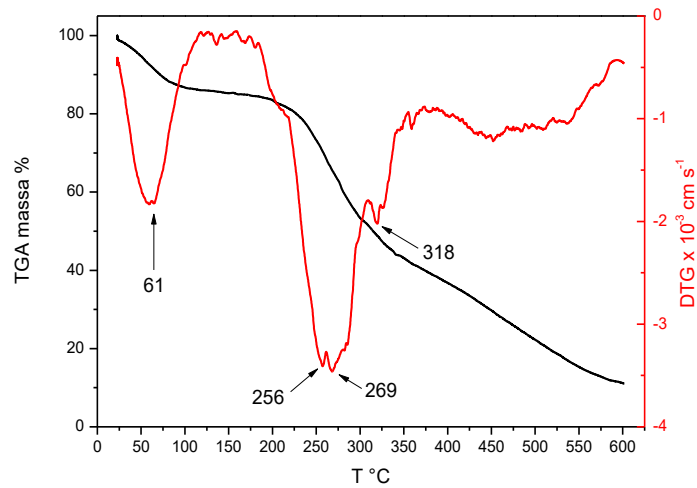


Fonte: Autor, 2018.

QLio_Au

Na Figura 23 abaixo são apresentados os gráficos de TGA, DTG referente ao liberador QLio_Au. No TGA, linha preta, notasse um perfil de perda de massa muito semelhante à dos materiais anteriores, apresentando três áreas de perda de massa, a primeira se estende até 105 °C responsável pela perda de 14 % da massa do material, a segunda de 195 – 356 °C, nessa faixa houve a perda de 43 % da massa do material e após essa temperatura houve uma perda de massa gradual como nos liberadores anteriores. A curva de DTG, por sua vez, apresentou um perfil diferenciado, onde são verificados quatro eventos, o primeiro em 61 °C referente a evaporação de água e dos voláteis adsorvidos no material durante a síntese, as próximas em 256 – 269 e 318 °C referentes decomposição do biocompósito de quisosana e a quebra das interações entre o biopolímero e os nanomaterial incorporados. Não se notou diferença significativa entre as temperaturas dos processos apresentadas nas análises de DTG de QLio e QLio_Au.

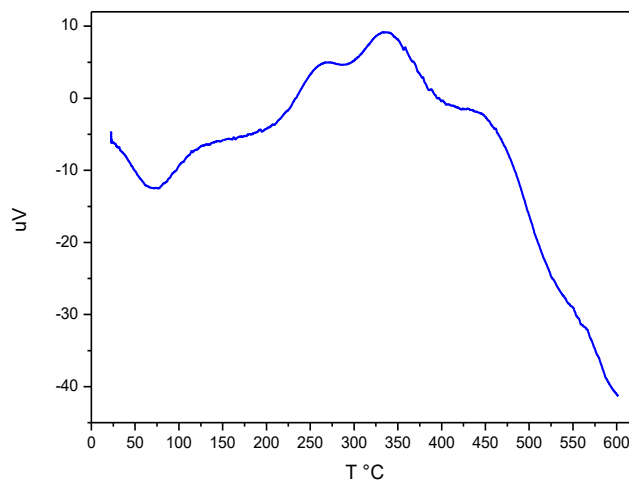
Figura 23: Análises termogravimétricas do liberador QLio_Au. Em preto TGA e em vermelho DTG.



Fonte: Autor, 2018.

Na Figura 24 é mostrada a curva referente a análise de DTA do processo de degradação térmica do QLio_Au, nela confirmasse que a perda de massa do material acontece em quatro eventos distintos, onde o primeiro é endotérmico (evaporação) e os outros três exotérmicos (degradações térmicas).

Figura 24: Análise de DTA referente ao liberador QLio_Au.



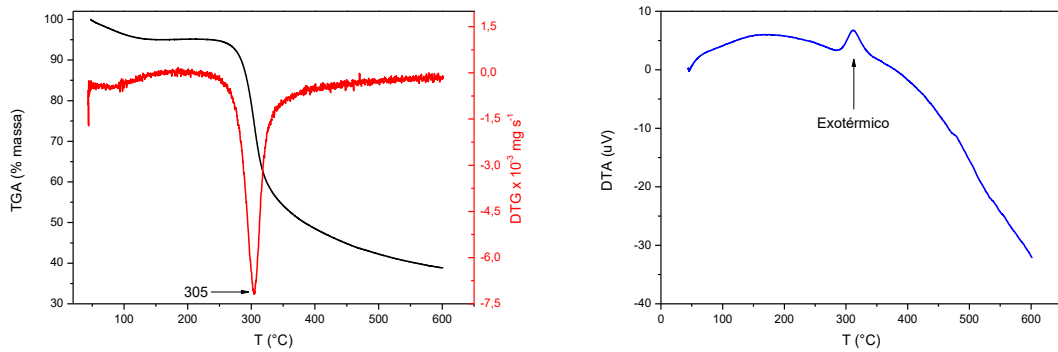
Fonte: Autor, 2018.

LQG.

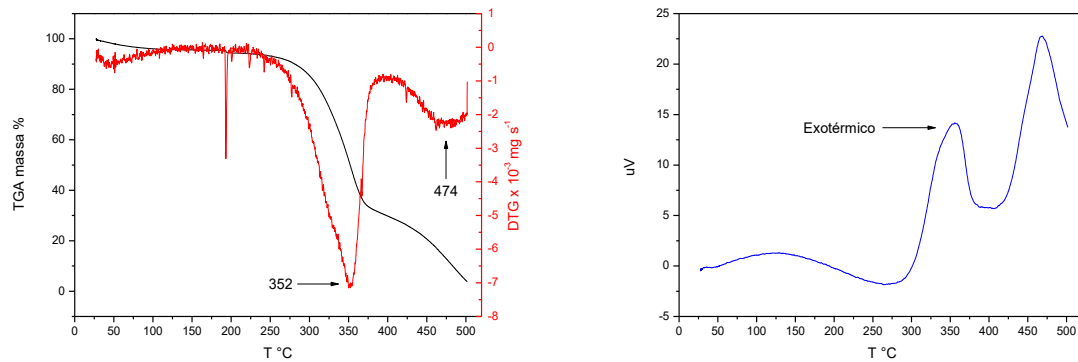
Na Figura 25 abaixo é mostrado o comportamento do térmico do biocompósito LQG, para o melhor entendimento do sistema será mostrado os gráficos referentes aos materiais base (linter e quitosana) e ao compósito.

Figura 25: Análises termogravimétricas dos precursores (quitosana e linter) e do biopolímero LQG. A esquerda são mostrados os gráficos de TGA e DTG e a direita os gráficos de DTA.

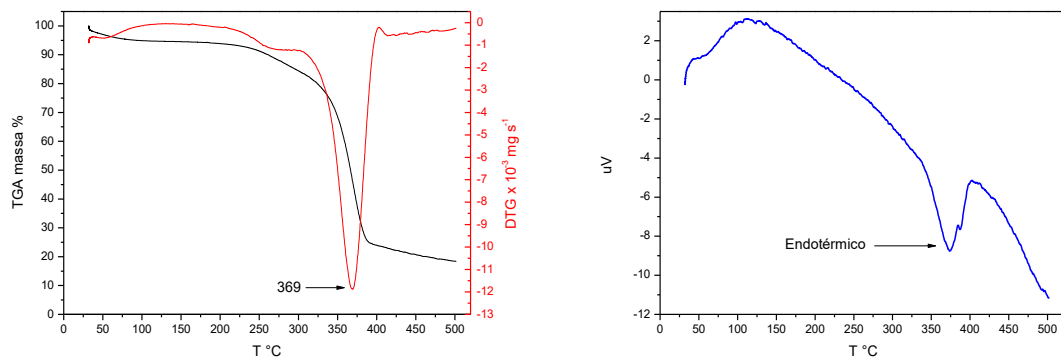
QUITOSANA



LINTER



LQG



Fonte: Autor, 2018.

Ao analisar os gráficos de DTG da quitosana e do linter ver-se a presença de apenas um pico para a quitosana (305 °C) e dois para o linter (352 e 474 °C), mostrando que os materiais possuem perfil de degradação térmica distintos, sendo o linter mais estável. Ao comparar as curvas de TGA, DTG e DTA dos materiais precursores e do biocompósito notasse que o comportamento do material final é completamente diferente. Comparando os gráficos de DTG observa-se que a temperatura associada ao processo de degradação da matéria orgânica no biocompósito (369 °C) é superior à dos seus precursores (305 e 352 °C) indicando que houve uma interação entre os componentes que acarretou em uma melhor estabilidade térmica, essa interação é confirmada pelas curvas de DTA, onde é visto que no biocompósito o evento associado a maior perda de massa tem características endotérmicas enquanto nos precursores essa perda está associada a um evento exotérmico.

Assim as análises termogravimétricas corroboram com as análises de FTIR confirmando a interação de natureza química entre os materiais de origem no biocompósito. Como o processo de liberação de feromônios é realizado em temperatura ambiente, é de grande valia conhecer a perda de massa percentual do liberador em baixas temperaturas, no biocompósito essa perda foi de 5 %.

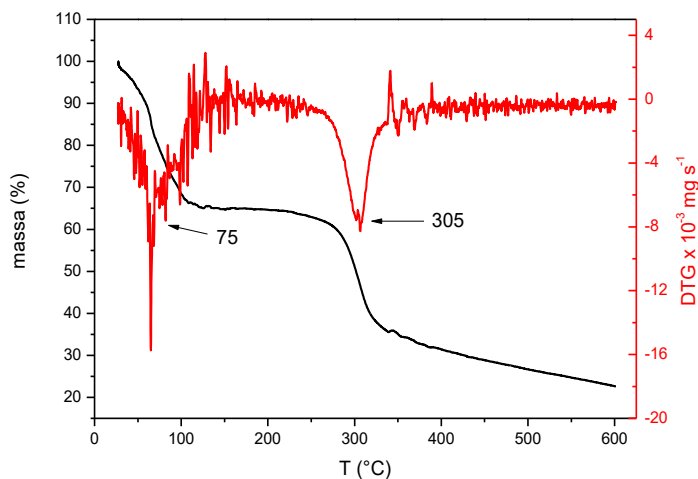
5.2. Testes de liberação de octanoato de etila

Neste tópico serão apresentados os resultados referentes ao estudo de liberação controlada em laboratório. As análises foram realizadas de forma isotérmica em termobalança, onde a variação da massa do sistema foi medida constantemente. Nesses ensaios os sistemas utilizados foram preparados pela adição de octanoato de etila (Oc) aos 4 liberadores descritos no decorrer desse trabalho (Q, QLio, QLio_Au e LQG). Aqui serão comparados os perfis de liberação/dessorção do Oc de cada material frente as modificações feitas em sua estrutura. Para um melhor entendimento os resultados serão divididos em duas partes, na primeira serão mostrados os resultados das análises termogravimétricas do sistema liberador/Oc para a verificação de interações entre os componentes, por fim serão apresentados os gráficos referentes as liberações isotérmicas individuais.

5.2.1. Análise termogravimétrica do sistema Q + Oc.

O primeiro liberador testado foi Q, que é o polímero base dos liberadores desenvolvidos nesse trabalho. O sistema Q-Oc foi caracterizado via análises termogravimétricas (TGA, DTG e DTA) e os resultados são mostrados na Figura 26 abaixo.

Figura 26: Análises termogravimétricas (TGA e DTG) do sistema liberador volátil Q+Oc.



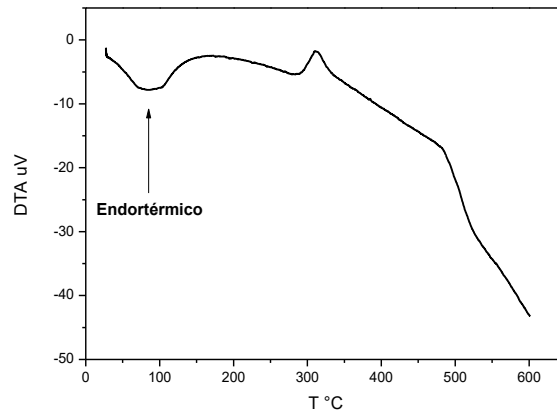
Fonte: Autor, 2018.

Analisando o TGA (linha preta) nota-se que em temperaturas próximas a 30 °C o sistema Q-Oc já apresenta perda massa proveniente evaporação/liberação do princípio ativo dos poros do liberador. O Oc apresenta um ponto de ebulição alto (208 °C), porém é um éster volátil com ponto de fulgor de 70,1 °C. Nesse primeiro evento, que se estendeu de 30 a 111 °C, o sistema perdeu 35 % de sua massa. A DTG aponta que esse processo ocorre a temperatura de aproximadamente 75 °C que indica interação do volátil com o liberador, pois houve um aumento de cerca de 5 °C no ponto de fulgor do volátil. A segunda perda de massa acontece na faixa de 270 a 344 °C e possui perfil idêntico ao do liberador puro, confirmadas pelas temperaturas dos processos apontadas nas DTG (Q e Q+Oc) que são idênticas, logo fica claro que todo o Oc é liberado no primeiro evento, sendo o único levado em consideração na avaliação das interações liberador – feromônio.

O gráfico de DTA, Figura 27, sugere que apenas dois processos estão envolvidos na perda de massa da amostra. O primeiro evento apresenta um perfil endotérmico, o que confirma

a evaporação do Oc dos poros do material. O segundo evento tem características exotérmicas e está associado a degradação de Q.

Figura 27: Análise termogravimétrica (DTA) do sistema liberador volátil Q + Oc.



Fonte: Autor, 2018.

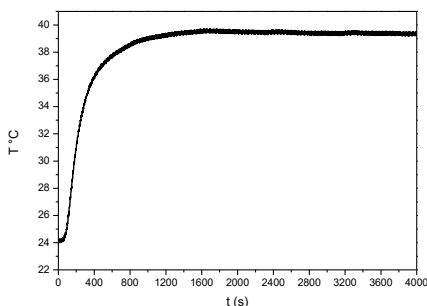
5.2.2. Avaliação da liberação do Oc em Q à 40 °C.

5.2.2.1. Estabilidade térmica do processo.

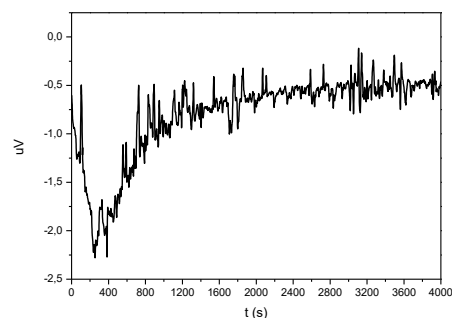
Os testes de liberação controlada de Oc foram realizados via análise gravimétrica isotérmica com temperatura de 40 °C. Na Figura 28 são mostrados os gráficos referentes a taxa de aquecimento e estabilidade da temperatura durante o processo, além da curva de DTA que evidencia a ocorrência de processos dependentes da temperatura.

Figura 28: No primeiro gráfico é mostrado o gráfico do comportamento da temperatura durante o do processo de aquecimento da liberação isotérmica de Oc em Q. No segundo gráfico é mostrado o DTA do processo para monitoramento eventos térmicos.

Temperatura



DTA



Fonte: Autor, 2018.

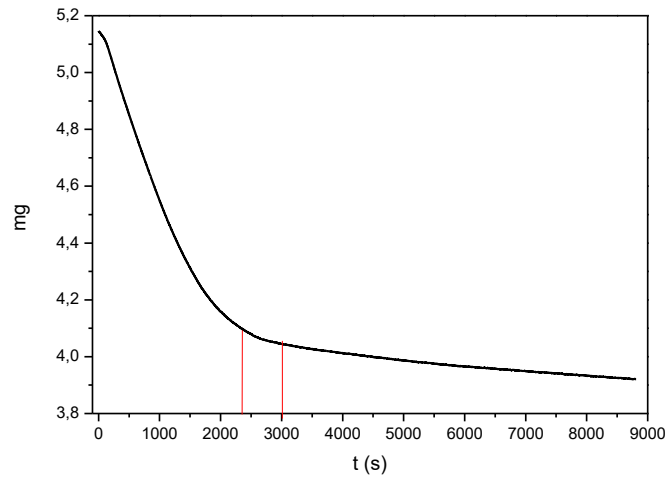
Avaliando a Figura 28 – Temperatura, notasse que o processo de aquecimento foi bem linear e que a temperatura do processo ficou estável a partir de, aproximadamente, 1200 segundos e permaneceu em média 39,3 °C durante todo o processo. Ao lado é mostrado o gráfico de DTA referente a esse processo de aquecimento, nele pode-se observar um evento com características endotérmicas que termina próximo ao momento onde a temperatura fica estável, este indica a evaporação de Oc que está **absorvido** no interior do poro do material e não o que está **adsorvido** que é nosso objeto de interesse, sendo assim esse primeiro evento será considerado como excesso de Oc, sendo assim irá ser desconsiderado.

5.2.2.2. Liberação controlada

Para facilitar a interpretação dos testes de liberação padronizou-se o preparo das amostras da seguinte forma: foi utilizado 2 µL do volátil (neste caso o Oc) e 5 mg do liberador. O Oc possui densidade de 0,86215 gcm⁻³ a 25 °C, logo sua massa nos ensaios é de aproximadamente 1,72 mg, que equivale a 25,6 % da massa total da amostra. Para garantir uma reprodução das condições das análises todas as amostras foram preparadas no momento da análise.

No primeiro experimento a termobalança registrou a massa inicial da amostra como 5,15 mg, logo aproximadamente 1,31 mg é de Oc. Como o TGA de Q mostrou que 5,2 % de sua massa evapora em temperaturas baixas, compatíveis com a temperatura de saída do Oc, esse valor foi somado a massa do volátil, assim o sistema deve perder até 1,51 mg que equivalem a 29,3 % da massa da amostra, dos quais 86,75 % é de Oc. O gráfico da Figura 29 abaixo mostra todo o processo de liberação de Oc no sistema Q-Oc, ao analisá-lo notasse que nos 2400 segundos iniciais tem-se uma queda de massa bastante acentuada, essa equivalente a 1,05 mg. Por ser uma saída muito rápida provavelmente está associada a evaporação do Oc que está **absorvido** nos poros do liberador. Como a massa total de voláteis no sistema inicial é de 1,51 mg, restaram apenas 0,46 mg deles onde 0,40 mg é Oc. Diante disso pode-se concluir que a massa de Oc efetivamente adsorvida em Q foi de 0,40 mg, logo a capacidade de adsorção de Q frente à Oc é de 104,8 mg g⁻¹.

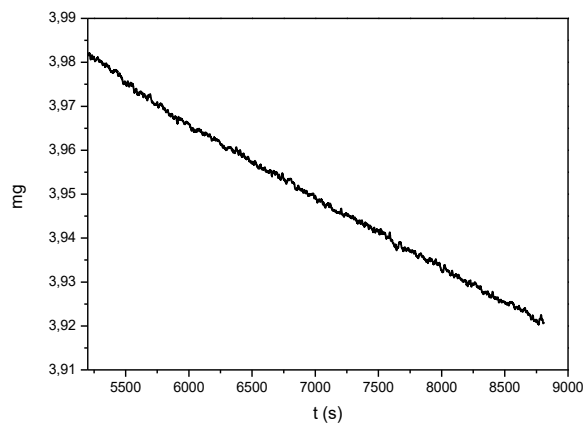
Figura 29: Isoterma do processo de liberação de Oc no liberador Q à 40 °C.



Fonte: Autor, 2018.

Continuando a análise do gráfico da figura 29 notasse que o processo de liberação se estabiliza em torno de 3000 segundos, pois a partir deste ponto o decréscimo de massa fica homogêneo. Passado esse tempo a massa de Oc presente no sistema é de 0,35 mg. Tomando esses como parâmetros iniciais tem-se que até o fim da análise, 8800 segundos, a massa foi reduzida em 0,12 mg, restando 0,23 mg adsorvidos em Q. Com esses dados é calculada uma taxa de liberação de $2,07 \times 10^{-5}$ mg por segundo. Focando na última hora de análise, Figura 30, é notado que nesse intervalo de tempo apenas 0,052 mg Oc foram liberados.

Figura 30: Análise da última hora do processo de liberação controlada do sistema Q + Oc.



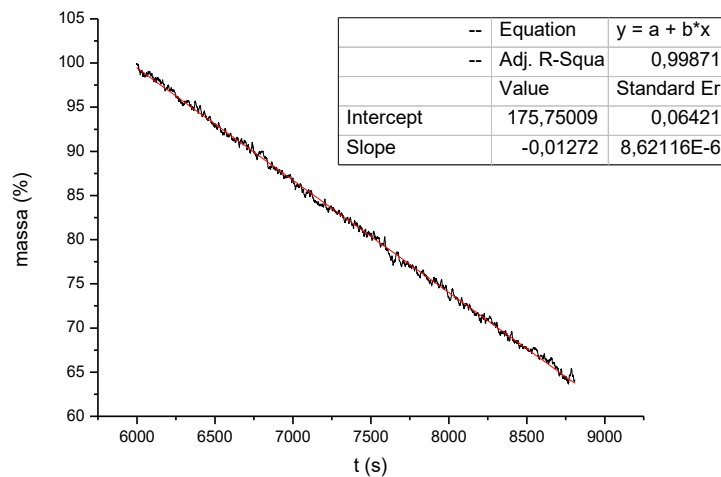
Fonte: Autor, 2018.

Na curva de TGA, Figura 29, é possível notar que em aproximadamente 3000 segundos o processo de dessorção de Oc se torna linear, este comportamento é característico de processos de ordem zero. Assumindo esse ponto como o início do processo de dessorção pode-se estimar a constante de liberação através do método gráfico, figura 31, onde:

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

assim a constante k é igual a inclinação da reta.

Figura 31: Determinação da constante de liberação através do método gráfico.



Fonte: Autor, 2018.

Assim, na faixa onde o processo é linear (que é a maioria do tempo) tem-se uma constante de $k = 1,27 \times 10^{-2} \% s^{-1}$. De acordo com essa constante pode-se afirmar que o processo ocorrerá de forma efetiva em um grande intervalo de tempo.

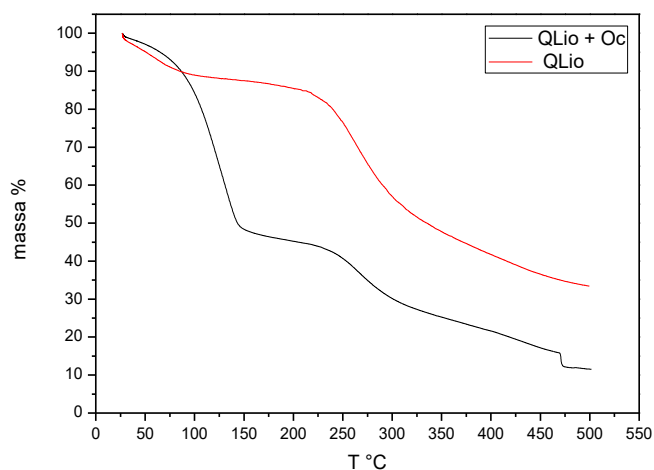
QLio

O próximo material avaliado foi QLio. Em um primeiro momento foi avaliado seu comportamento térmico individual, agora será avaliado com o Oc adsorvido em sua superfície em seguida avaliado o processo de liberação isotérmica de Oc à 40 °C.

5.2.3. Comportamento térmico do QLio + Oc.

A Figura 32 mostra uma comparação dos TGA do QLio e do sistema QLio – Oc, onde nota-se que a única diferença considerável é o grande aumento da primeira perda de massa do sistema QLio – Oc (ocorrida até 141 °C), esta é referente a saída do volátil da superfície do material.

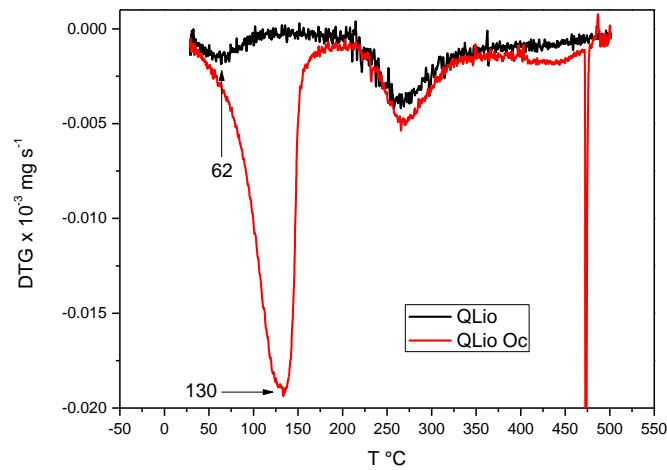
Figura 32: Comparação das análises termogravimétricas (TGA) do liberador QLio com o sistema QLio–Oc.



Fonte: Autor, 2018.

Ao analisar as curvas de DTG referentes aos 2 sistemas, figura 33, notasse claramente que a temperatura referente a esse processo se elevou, no material livre de Oc (linha preta) ver-se que a temperatura associada ao primeiro processo foi de 62 °C enquanto no sistema QLio–Oc observa-se a temperatura de 130 °C, como o ponto de fulgor de Oc é de 70,1 °C tem-se um grande aumento em sua temperatura de saída que prova boas interação entre o material liberador QLio e o ativo volátil (Oc). Ao comparar as temperaturas associadas a evaporação do volátil dos poros dos liberadores Q (75 °C) e QLio (130 °C) fica claro que a interação do Oc com QLio é muito superior à com Q.

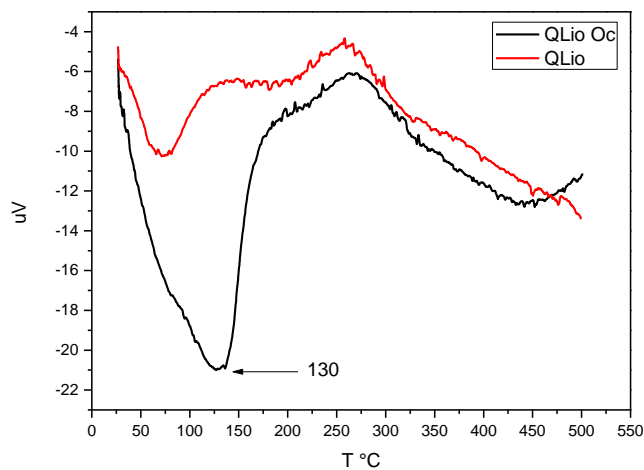
Figura 33: Comparação das análises termogravimétricas (DTG) do liberador QLio com o sistema QLio–Oc.



Fonte: Autor, 2018.

A Figura 34 mostra a comparação entre os DTA do QLio e do sistema QLio – Oc, nele é confirmado o evento endotérmico que está associado com a evaporação dos voláteis e notasse uma maior intensidade do primeiro sinal devido à adição de Oc e um aumento da temperatura associada ao processo que confirma a boa interação do volátil com o material liberador.

Figura 34: Comparação das análises termogravimétricas (DTA) do liberador QLio com o sistema QLio–Oc.



Fonte: Autor, 2018.

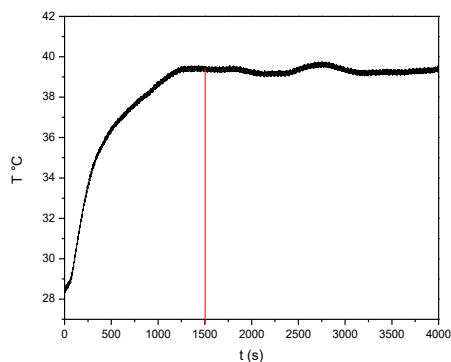
5.2.4. Avaliação da liberação do Oc em QLio à 40 °C

5.2.4.1. Estabilidade do processo

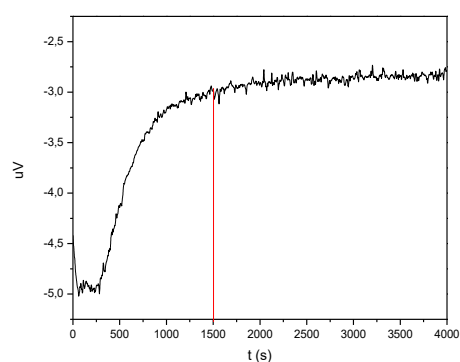
O teste de liberação se procedeu como o anterior, na Figura 35 abaixo são mostrados os gráficos referentes a taxa de aquecimento e estabilidade da temperatura durante o processo além da curva de DTA que evidencia a ocorrência de processos dependentes da temperatura. No gráfico de temperatura nota-se um processo crescente até 1500 segundos que se estabilizou em torno de 39,4 °C. A curva de DTA indica um evento endotérmico no início do processo, esse associado a evaporação do Oc absorvido nos poros do liberador.

Figura 35: No primeiro gráfico é mostrado o gráfico do comportamento da temperatura durante o do processo de aquecimento da liberação isotérmica de Oc em QLio. No segundo gráfico é mostrado o DTA do processo para monitoramento eventos térmicos.

Temperatura



DTA



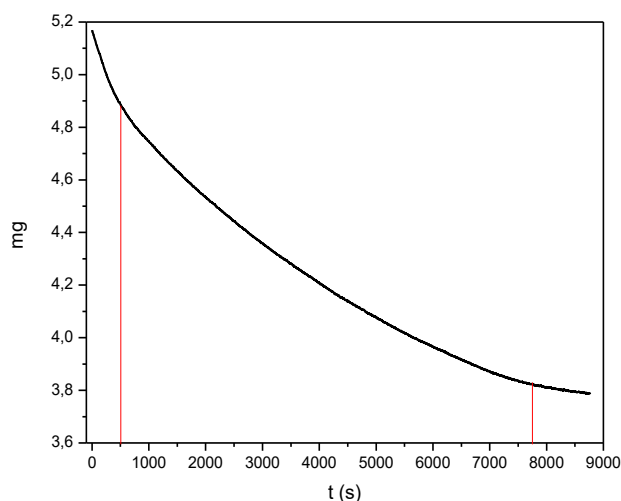
Fonte: Autor, 2018.

5.2.4.2. Liberação controlada do Oc

Nesse ensaio foi usado 5 mg de material adsorvente e 2 µL de Oc, como o TGA de QLio mostrou que 11,5 % de sua massa é perdida em temperatura semelhante a de saída do Oc, essa massa deve ser somada, assim tem-se como resultado que 34,15 % da massa da amostra é de compostos voláteis, dos quais 74,96 % é de Oc. Iniciada a análise percebe-se que a massa medida inicialmente foi de 5,17 mg, logo tem-se que 1,77 mg são de compostos passíveis de volatilização, dos quais 1,32 mg são de Oc.

No termograma referente ao processo, Figura 36, é possível observar três regiões onde a inclinação da reta é distinta, a primeira que vai do início da análise até aproximadamente 500 segundos, onde a inclinação da reta é maior, pode ser relacionada a evaporação dos voláteis absorvidos nos poros do liberador, nesta etapa a amostra teve decréscimo de 0,28 mg, dos quais 68,9 % é Oc que equivale a 0,19 mg, como inicialmente havia 1,32 mg, a quantidade de Oc adsorvido no liberador foi de 1,13 mg. Assim tem-se que a capacidade de adsorção do material é de 294 mg g^{-1} , logo o tratamento físico-químico pelo qual a quitosana passou resultou em um aumento de 2,8 vezes na sua capacidade de adsorção que é atribuído ao aumento da porosidade e da área superficial de material.

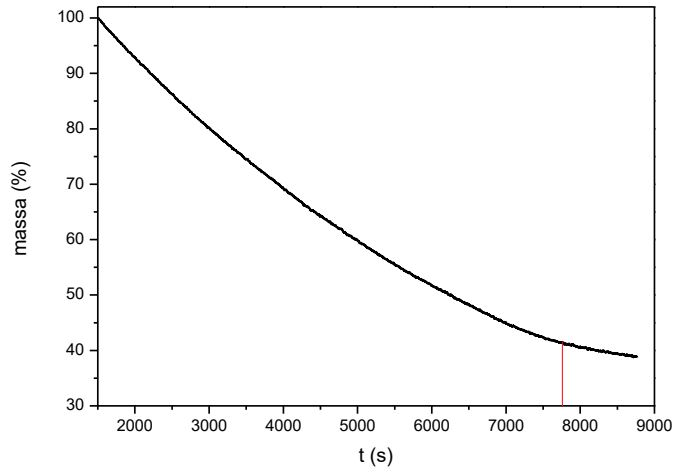
Figura 36: Ensaio completo de liberação isotérmica controlada de Oc no liberador QLio



Fonte: Autor, 2018.

A curva de DTA do processo, Figura 35, indica um processo endotérmico (a evaporação dos voláteis absorvidos) que se estende até aproximadamente 1500 segundos, para uma análise mais coerente do processo a curva de liberação foi estudada após esse tempo, assim um gráfico com o decaimento percentual de Oc foi montado partindo desse momento, Figura 37, nele ver-se que o processo de liberação de Oc no sistema QLio-Oc acontece de forma bastante homogênea, indicando um processo estável e capaz de manter as quantidades de volátil no meio em ótimos níveis por um bom período de tempo.

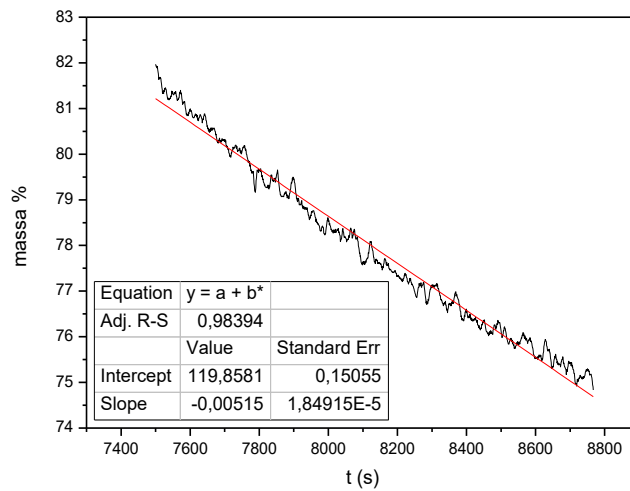
Figura 37: Curva de liberação isotérmica de Oc no liberador QLio subtraído o tempo de equilíbrio.



Fonte: Autor, 2018.

Avaliando a etapa final do processo de liberação, Figura 38, observa-se que a inclinação da curva muda a partir de 7750 segundos e fica com tendência bastante linear, como a liberação de feromônios deve ser um processo de ordem zero, sua variação pelo tempo deve ser uma reta onde a inclinação dessa é igual a constante de liberação, assim foi traçado um gráfico referente à etapa final do processo e através dele foi calculada sua constante que é de $5,15 \times 10^{-3} \% s^{-1}$.

Figura 38: Determinação da constante de liberação isotérmica de Oc no liberador QLio.

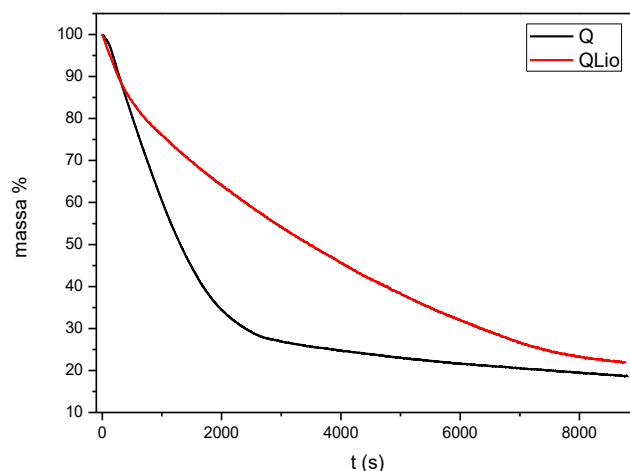


Fonte: Autor, 2018.

Ao comparar os liberadores Q e QLio, observasse que o segundo possui uma constante de liberação ligeiramente menor aliado a uma capacidade de adsorção superior, essas

características juntas contribuem para uma liberação mais efetiva por mais tempo, logo mais eficiente. Ao comparar as curvas de liberação desses materiais, Figura 39, é notável que no fim do processo de liberação Q possui uma taxa de liberação mais baixa, porém sua capacidade de adsorção muito inferior faz com que seja necessário utilizar muito mais massa para obter o mesmo tempo de permanência do feromônio no ambiente.

Figura 39: Comparação da liberação isotérmica de Oc nos liberadores Q e QLio.



Fonte: Autor, 2018.

QLio_Au.

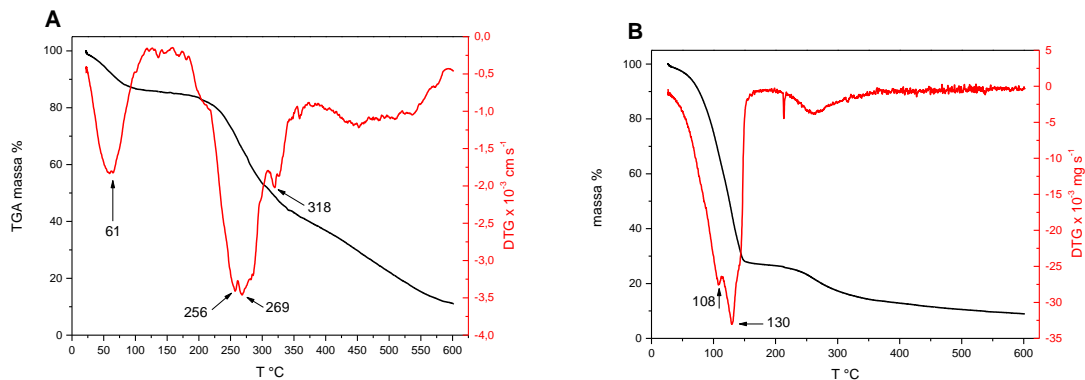
Neste tópico será discutido o comportamento do sistema QLio_Au + Oc. Esse liberador é derivado de QLio, porém durante sua síntese foi adicionado ao gel de quitosana um percentual de nanopartículas de sílica mesoporosa impregnadas com nanopartículas de ouro. Esse procedimento tem como objetivo aumentar área superficial, gerar novos sítios ativos e tornar o material capaz de interagir com uma gama maior de funções químicas.

5.2.5. Comportamento térmico do sistema QLio_Au + Oc.

Na Figura 40 abaixo são mostrados os gráficos de TGA e DTG referentes ao liberador QLio_Au seco e ao sistema QLio_Au + Oc, respectivamente. Ao comparar os perfis das duas curvas de DTG é observado que na figura 40 B, houve um grande aumento na temperatura referente ao primeiro processo de perda de massa (subiu de 61 para 130 °C), cabe salientar que esta temperatura é muito superior ponto de fulgor do volátil (70,1 °C), assim é confirmada uma

boa interação entre o Oc e o liberador. Ver-se ainda que há interação entre o Oc e os vestígios de voláteis provenientes da síntese do material, pois a primeira perda de massa do material seco foi de 61 °C (figura 40 A) subiu para 108 °C (figura 40 B).

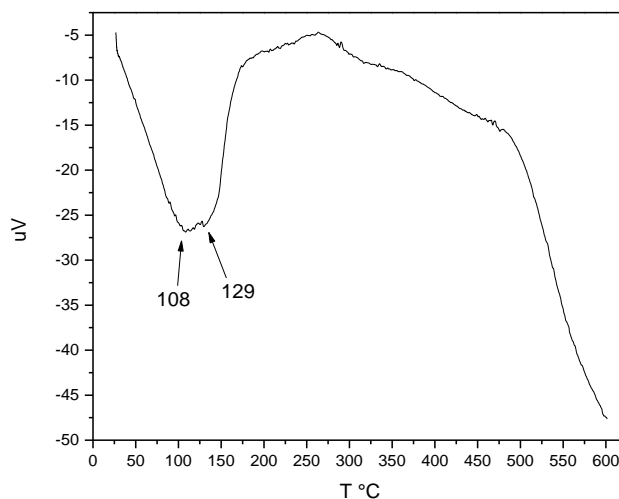
Figura 40: Em A tem-se as análises termogravimétricas (TGA e DTG) do liberador QLio e em B as análises termogravimétricas referente ao sistema QLio_Au + Oc.



Fonte: Autor, 2018.

Apesar da boa interação entre os compostos voláteis do material com o Oc, ver-se que os sinais não se uniram, tendo assim o indicativo de dois processos, esses são confirmados pelos gráficos de DTA (figura 41) onde são vistos dois sinais, 108 e 129 °C, confirmando à presença de dois processos distintos.

Figura 41: Análise de DTA do sistema QLio_Au + Oc



Fonte: Autor, 2018.

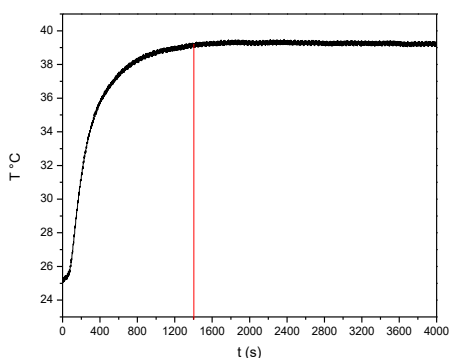
5.2.6. Avaliação da liberação do Oc em QLio_Au à 40 °C.

5.2.6.1. Estabilidade térmica do processo.

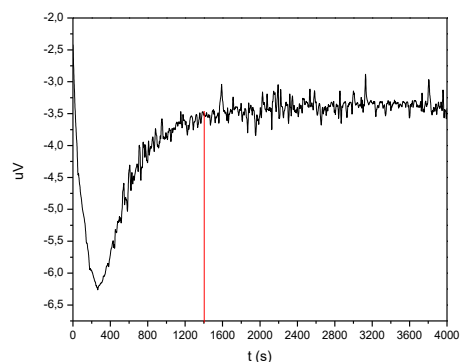
Na figura 42 são mostradas as curvas referentes ao processo de aquecimento referente ao teste de liberação controlada. No gráfico de temperatura nota-se que o processo fica estável por volta de 1400 segundos de análise, tendo a temperatura fixada em 39,3 °C. A curva de DTA indica um evento endotérmico até aproximadamente 1400 segundos, este associado a evaporação do Oc e dos vestígios de voláteis proveniente da síntese absorvidos no liberador, após esse período é observado que o gráfico de DTA não indica a presença de novos eventos, assim pode-se afirmar que a partir deste ponto tem-se uma liberação bastante homogênea.

Figura 42: No primeiro gráfico é mostrado o gráfico do comportamento da temperatura durante o do processo de aquecimento da liberação isotérmica de Oc em QLio_Au. No segundo gráfico é mostrado o DTA do processo para monitoramento eventos térmicos.

Temperatura



DTA



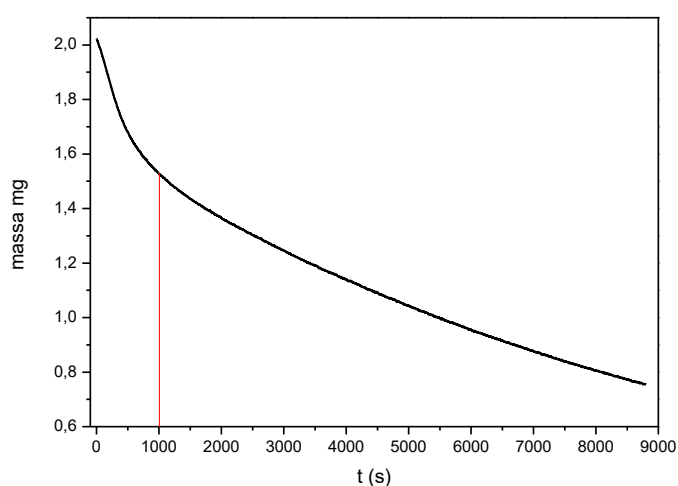
Fonte: Autor, 2018.

5.2.6.2. Liberação controlada do Oc no sistema QLio_Au+Oc.

Esse ensaio foi realizado seguindo os padrões já definidos, logo a quantidade de Oc presente na amostra equivale à 25,6 % da massa total. Como o TGA do liberador mostrou uma perda de 13,5 % de sua massa em temperaturas baixas e o TGA do sistema QLio_Au+Oc mostrou que à uma interação entre os voláteis do material liberador e o Oc essas massas devem ser somadas. Tem-se então que 35,6 % da massa do sistema pertence a compostos voláteis dos quais 71,8 % é de Oc.

A massa inicial de amostra medida na termobalança foi de 5,69 mg, logo 2,02 mg são compostos voláteis, dos quais 1,45 mg é Oc. A Figura 43 mostra o termograma referente ao processo de liberação do Oc, nele são observados dois perfis de liberação, o primeiro até aproximadamente 1000 segundos, relacionado à saída dos compostos absorvidos no liberador confirmado pelo perfil endotérmico da curva de DTA (figura 42). Nessa etapa houve uma redução na massa de 0,5 mg, assim 1,52 mg de voláteis ficaram adsorvidos no material dos quais 1,09 mg é Oc, tem-se então que a capacidade de adsorção do material é de 257,7 mg g⁻¹.

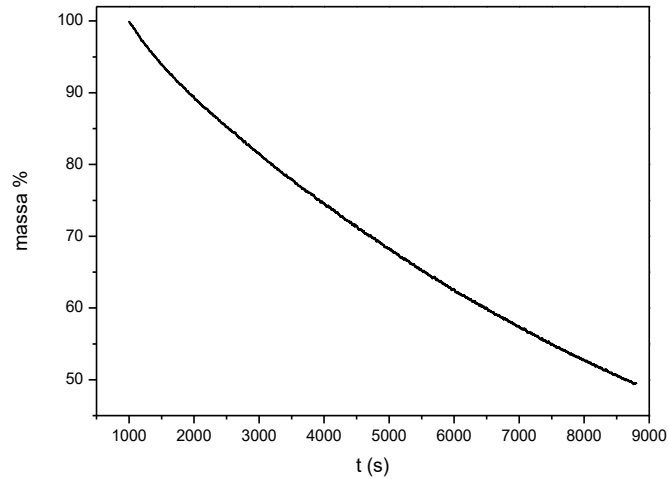
Figura 43: Ensaio completo de liberação isotérmica controlada de Oc no liberador QLio_Au.



Fonte: Autor, 2018.

Este material teve um comportamento de liberação bastante linear aliado a uma boa capacidade de adsorção, estas capacidades somadas tornam o material promissor para ser usado como liberador de feromônios com características químicas semelhante ao Oc. A Figura 44 abaixo mostra a liberação isotérmica de Oc a partir de 1000 segundos de análise, onde foi visto que se tem a capacidade máxima de adsorção, nela pode-se observar que processo de liberação é bastante homogêneo e linear.

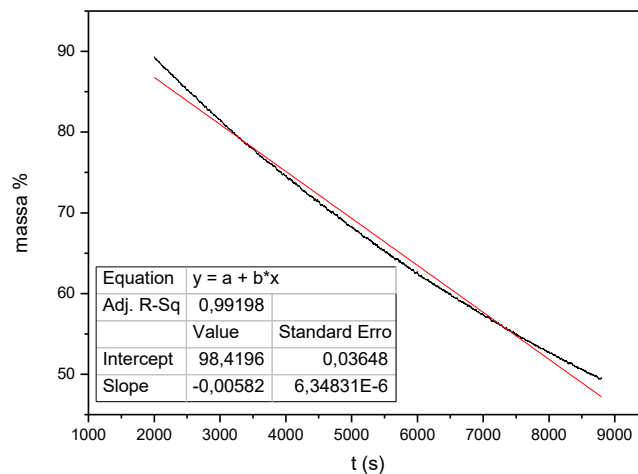
Figura 44: Curva de liberação isotérmica de Oc no liberador QLio_Au subtraído o tempo de equilíbrio



Fonte: Autor, 2018.

A constante do processo de liberação isotérmica de Oc no sistema em estudo foi determinada por via gráfica, Figura 45, considerando que a liberação controlada (dessorção) é um processo de ordem zero temos que a constante de liberação, k , é $5,82 \times 10^{-3} \% s^{-1}$, assim pode-se afirmar que o liberador apresenta boa capacidade de adsorção, libera o volátil de forma homogênea durante todo o período e se mantém ativo por um longo espaço de tempo, sendo assim o melhor liberador testado até o momento.

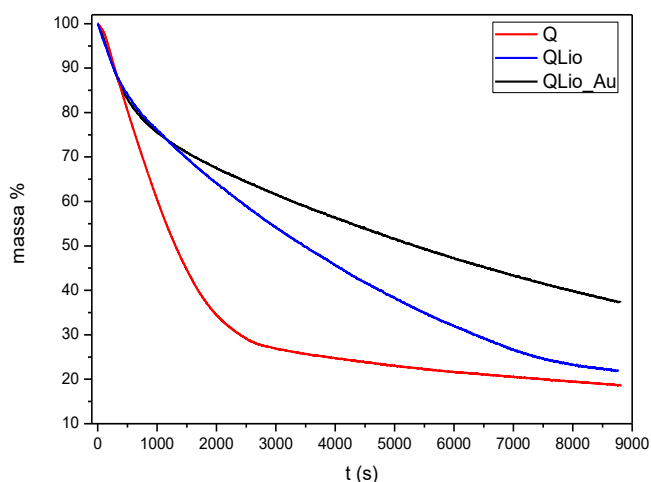
Figura 45: Determinação por via gráfica da constante de liberação controlada de Oc no liberador QLio_Au.



Fonte: Autor, 2018.

Na Figura 46 abaixo é mostrada uma comparação entre as curvas de liberação normalizadas dos materiais testados até aqui, ao confrontar as curvas ver-se claramente que o liberador QLio_Au apresenta um perfil mais linear e homogêneo que os outros durante todo o processo de liberação, esse fato está relacionado a maior área superficial somada a maior variedade de grupos químicos deste material, características que facilitam a interação com diferentes partes do volátil.

Figura 46: Comparação dos perfis de liberação isotérmica de Oc nos liberadores Q, QLio e QLio_Au.



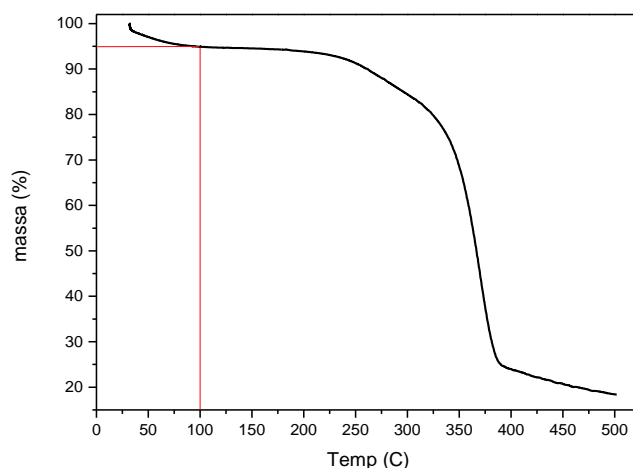
Fonte: Autor, 2018.

Linter quitosana glutaraldeído – LQG

5.2.7. Comportamento térmico do biocompósito LQG

Na Figura 47 abaixo é mostrado o gráfico referente ao TGA do biocompósito LQG, nele é possível observar o que o material apresenta uma primeira perda de massa de aproximadamente 5 % que ocorre do início da análise até aproximadamente 100 °C. Essa queda na massa está associada a evaporação de compostos que possam ter ficado adsorvidos durante a síntese e a uma possível absorção de umidade do ambiente. Ao comparar essa perda de massa inicial em todos os liberadores ver-se que o LQG é o possui a menor, logo deve ter menor afinidade por grupos polares que os outros liberadores.

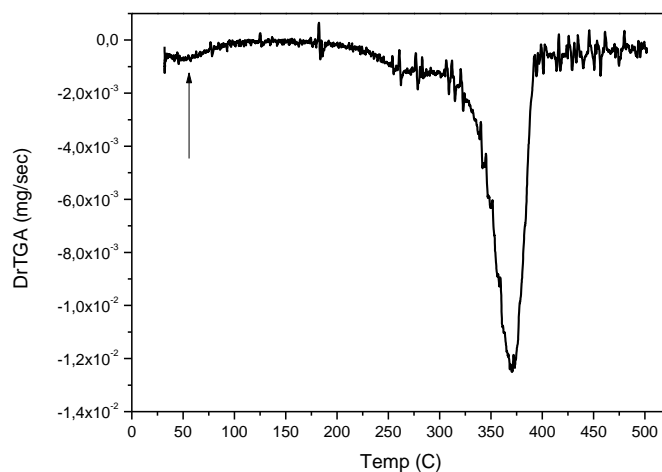
Figura 47: Análise termogravimétrica (TGA) do liberador LQG. A linha vermelha do gráfico destaca a primeira perda de massa do material.



Fonte: Autor, 2018.

O DTG, Figura 48, mostra que a primeira perda de massa não é acompanhada de um sinal claro, assim não é um processo bem definido.

Figura 48: Análise termogravimétrica de DTG do processo de degradação térmica do liberador LQG.



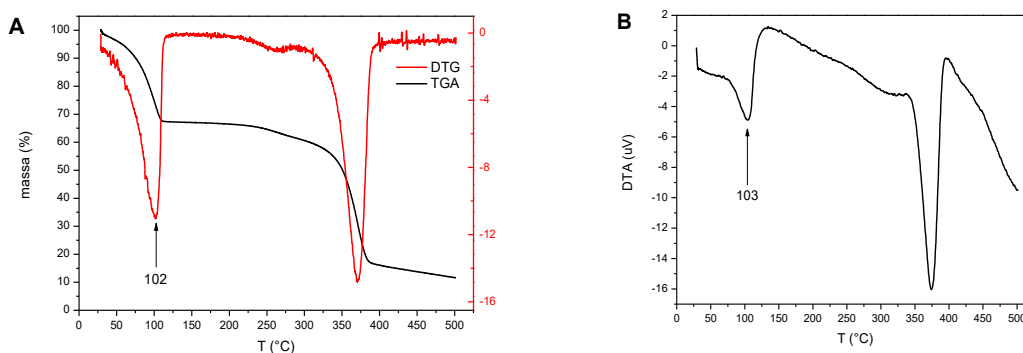
Fonte: Autor, 2018.

5.2.8. Comportamento térmico do sistema LQG + Oc

As análises termogravimétricas do sistema LQG+Oc foram realizadas a fim de verificar mudanças na faixa de temperatura onde a liberação ocorre, assim podendo verificar possíveis interações entre o liberador e o volátil. Na Figura 49 A são mostrados os gráficos de TGA e

DTG referente a esse processo, no gráfico de TGA (linha preta) verifica-se que a adição do Oc causou um aumento da primeira perda de massa do sistema que é referente a saída do volátil da superfície de LQG. O DTG (linha vermelha) aponta que a temperatura associada a este processo é de 102 °C, temperatura essa bem superior ao ponto de fulgor do Oc (70,1 °C) indicando que há sim uma interação entre os componentes do sistema liberador volátil. Na Figura 49 B é mostrado o gráfico de DTA que revela que a primeira queda de massa é um processo com características endotérmicas, condizente com a evaporação do Oc, com temperatura de aproximadamente 103 °C.

Figura 49: No gráfico A são mostradas as análises termogravimétricas (TGA e DTG) e em B a análise de DTA do sistema LQG + Oc.



Fonte: Autor, 2018.

5.2.9. Avaliação da liberação do Oc em LQG à 40 °C.

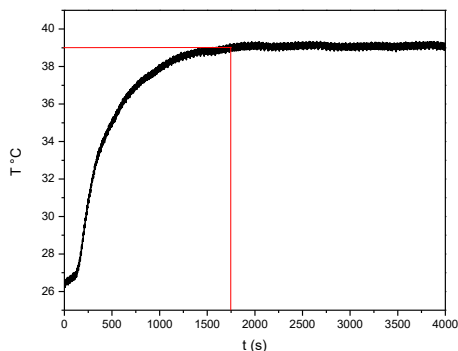
5.2.9.1. Estabilidade do processo

Na Figura 50 são mostradas as curvas de variação da temperatura do processo e a curva de DTA correspondente. Na curva de temperatura é possível observar a taxa de aquecimento e a estabilidade térmica durante análise e a curva de DTA mostra os eventos envolvidos. No gráfico de temperatura nota-se que a análise ficou estável em aproximadamente 1750 segundos e se manteve em torno de 39,0 °C durante todo o processo. A curva de DTA mostra um evento endotérmico que vai até aproximadamente 1500 segundos referente a evaporação do Oc absorvido no liberador. Na faixa de 1500 – 5900 segundos a temperatura estava estável, porém a curva de DTA ficou levemente inclinada, diferentemente dos processos anteriores, indicando que a evaporação dos voláteis absorvidos ainda não havia cessado e que estava se misturando a liberação dos adsorvidos. Como esse material tem uma maior capacidade de **absorção**,

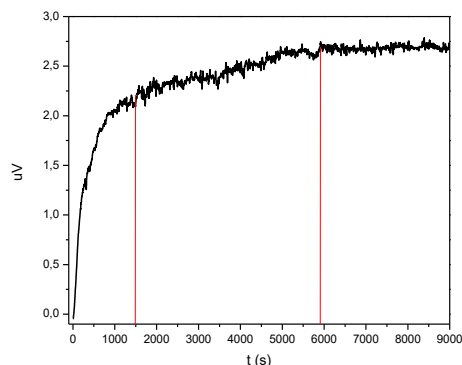
característica dada pelo linter, pode-se inferir que nesse momento tem-se a evaporação dos compostos absorvidos e adsorvidos no liberador.

Figura 500: No primeiro gráfico é mostrado o gráfico do comportamento da temperatura durante o do processo de aquecimento da liberação isotérmica de Oc em LQG. No segundo gráfico é mostrado o DTA do processo para monitoramento eventos térmicos.

Temperatura



DTA



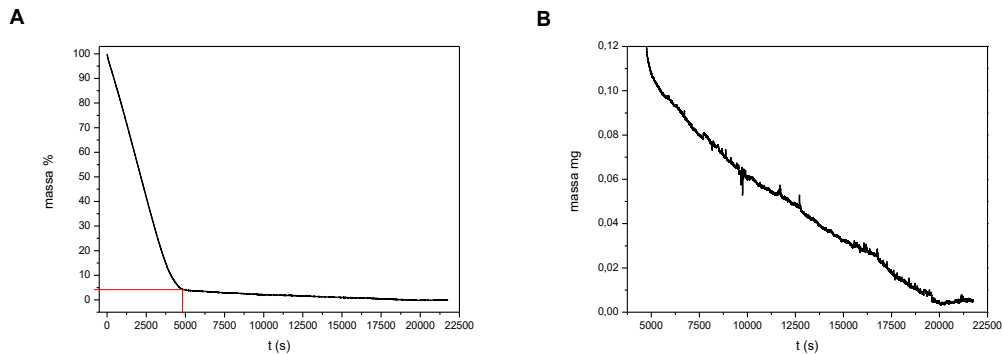
Fonte: Autor, 2018.

Durante o preparo da amostra para este ensaio foi constatado que o material LQG possui uma capacidade de absorção muito maior que a dos outros, devido a isso foi decidido adicionar um volume maior do Oc, assim foram adicionados 3 μL de Oc, o que representa 34,1 % da massa amostra, como a massa inicial foi de 6,70 mg estimasse que 2,28 mg seja de Oc, como o TGA do liberador mostra que ele perde 5 % de sua massa (0,22 mg), e o DTG e DTA mostraram que a evaporação dos voláteis ocorre na mesma faixa de evaporação do Oc, a massa total de voláteis é de 2,50 mg.

5.2.9.2. Liberação controlada do Oc.

A Figura 51 mostra o gráfico de liberação isotérmica do Oc no biocompósito LQG a 40 °C, nele é observado que o material possui grande capacidade de absorção, porem uma baixa capacidade de adsorção. Mesmo o TGA tendo mostrado uma boa interação com o volátil o sistema perde muita massa no início da análise, sendo assim, a quantidade de Oc que fica realmente adsorvida no LQG é baixa. Na Figura 51 A é visto que apenas 4 % do volátil adicionado ficou adsorvido.

Figura 511: No gráfico A é mostrado o ensaio completo de liberação isotérmica controlada de Oc no liberador LQG. Em B é mostrada a curva de liberação isotérmica de Oc no liberador LQG subtraído o tempo de equilíbrio

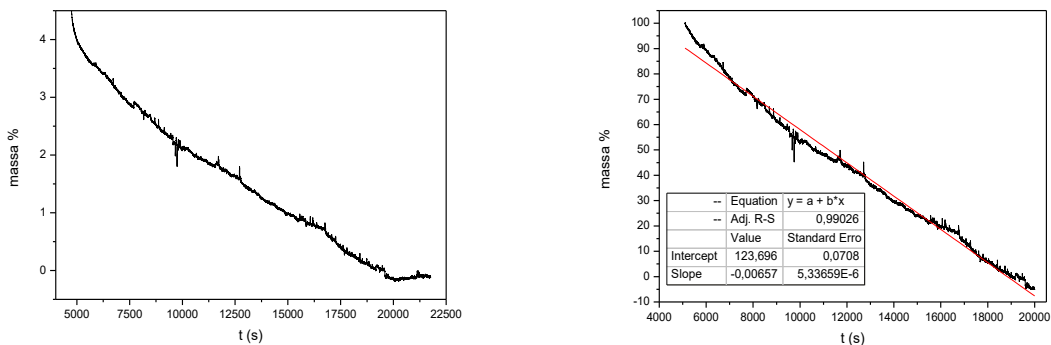


Fonte: Autor, 2018.

A partir desses dados tem-se que o bio-compósito adsorve de forma efetiva apenas 22,6 mg g⁻¹ de Oc, tendo uma baixa adsorção. Vale salientar que em condições de uso as quantidades de feromônios impregnadas nos liberadores são pequenas, assim o material pode ser um bom liberador mesmo tendo uma capacidade de adsorção relativamente baixa desde que tenha uma boa taxa de liberação. O teste de liberação foi levado até o momento onde a massa ficou praticamente constante, que seu deu por volta de 20.000 segundos, Figura 51 B, a análise do gráfico mostra que a liberação do volátil que ficou adsorvido ocorre de forma lenta e linear.

A partir do gráfico referente a liberação do volátil adsorvido foi calculado a constante do processo por via gráfica.

Figura 522: No primeiro gráfico é mostrada a curva de liberação isotérmica de Oc no liberador LQG subtraído o tempo de equilíbrio. No segundo gráfico é mostrado a determinação por via gráfica da constante de liberação controlada de Oc em LQG

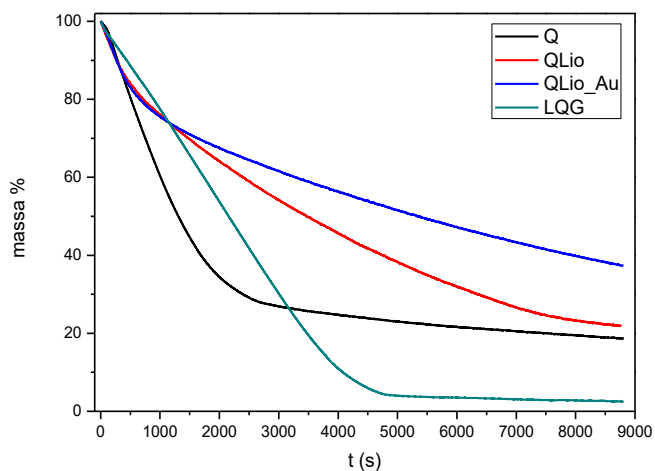


Fonte: Autor, 2018.

Considerando como um processo de ordem zero temos que a inclinação da reta é igual a constante do processo que é $6,57 \times 10^{-3} \% s^{-1}$. Quando comparadas as constantes de todos os liberadores, Tabela 6, tem-se que o biocómposito é o que apresenta a menor (melhor) taxa de liberação.

Comparando o perfil de todas as curvas de liberação, Figura 53, as capacidades de adsorção e as constantes de liberação do processo em equilíbrio, Tabela 6, é observado que a quitosana e o bio-compósito são os que tem uma menor capacidade de adsorção, mas que liberam os voláteis adsorvidos de uma forma mais lenta, já os liberadores QLio e QLio_Au possuem uma capacidade de adsorção muito superior e uma boa taxa de liberação. O QLio_Au se destacou, pois uniu uma boa capacidade de adsorção à uma taxa de liberação baixa durante todo o processo.

Figura 533: Comparação dos perfis de liberação isotérmica de Oc nos liberadores Q, QLio, QLio_Au e LQG.



Fonte: Autor, 2018.

Tabela 4: Capacidade de adsorção e constantes de liberação de Oc nos quatro liberadores testados nesse trabalho.

Liberador	Capacidade de adsorção ($mg g^{-1}$)	k ($\% s^{-1}$)
Q	104,8	$1,13 \times 10^{-2}$
QLio	294	$5,15 \times 10^{-3}$
QLio_Au	257	$5,82 \times 10^{-3}$
LQG	22,6	$6,57 \times 10^{-3}$

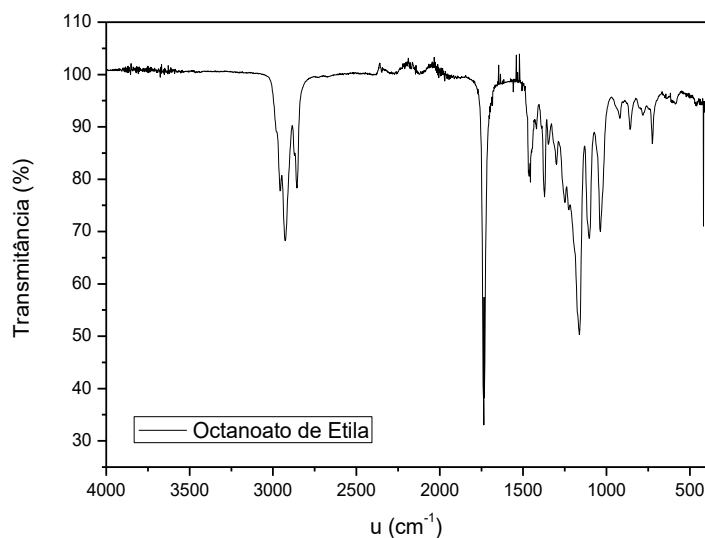
Fonte: Autor, 2018.

5.2.10. Testes de permanência

Com o intuito de provar a permanência do Oc nos liberadores foi realizada uma análise de FTIR do sistema liberador – Oc depois do conjunto passar 48 horas liberando em condições ambientes. É importante salientar que passado o período citado todos os sistemas tinham um odor forte e característico do Oc.

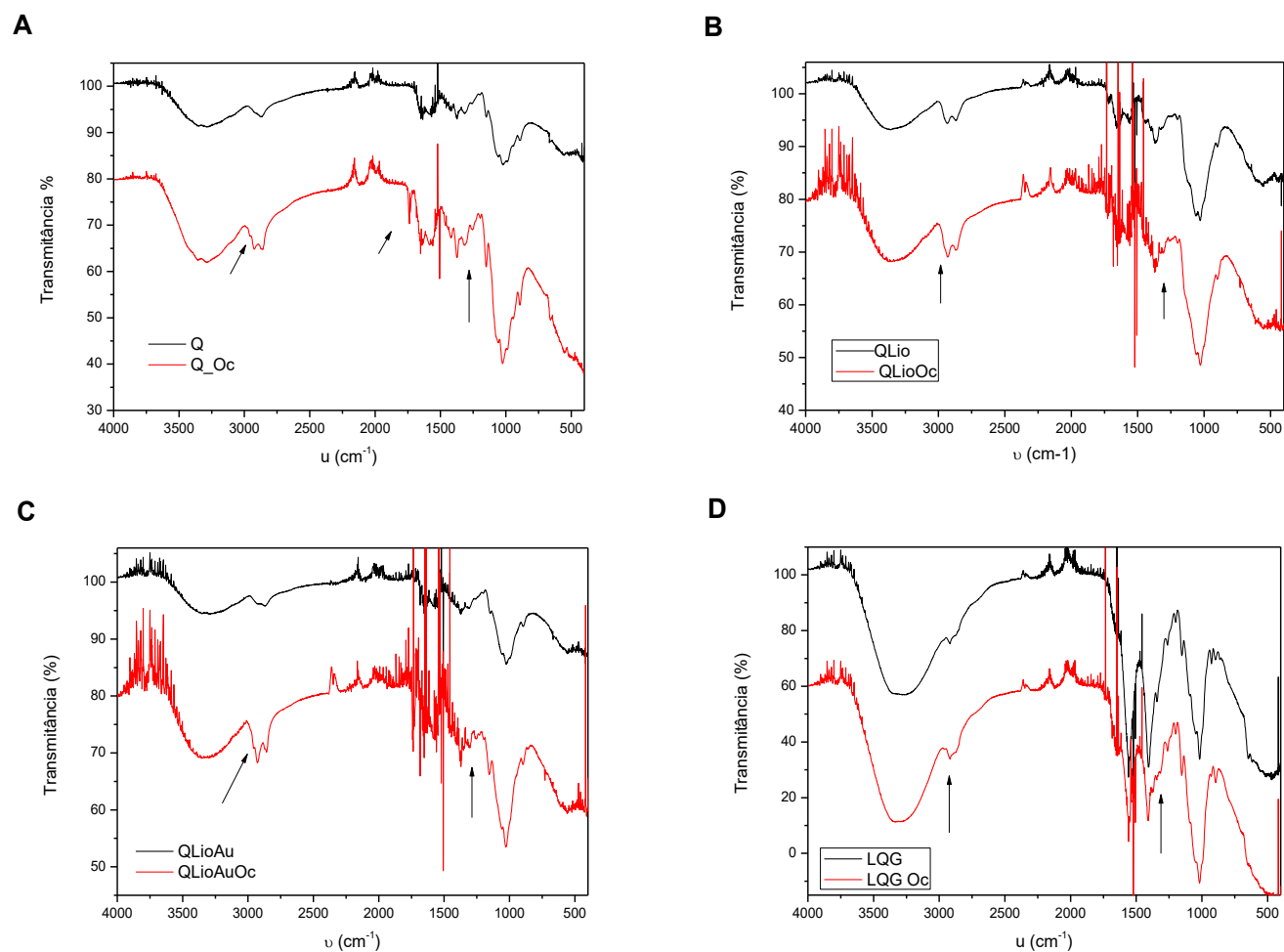
A Figura 54 abaixo mostra o FTIR do Oc e em seguida na Figura 55 são mostrados os espectros de FTIR de todos os materiais testados isolados e associados ao Oc após 48 horas. O espectro em vermelho mostra o sistema e em todos é possível verificar que algumas bandas do liberador tiveram suas afeições alteradas pela adição do Oc mesmo após 48 horas em condições ambientes. Esse fato prova que o composto fica adsorvido mesmo após 48 horas, com a quantidade de feromônio necessária para realizar bem a função é muito pequena pode-se concluir que os sistemas ainda estão desempenhando sua função, pois a técnica de FTIR que é pouco sensível foi capaz de determinar a presença de Oc. Nos gráficos setas indicam as bandas que sofreram alterações consideráveis com a adição do Oc.

Figura 544: Espectro de FTIR do Oc



Fonte: Autor, 2018.

Figura 555: Testes de permanência do Oc nos liberadores. Abaixo é comparado o espectro do liberador seco e depois de 48 h de impregnado com Oc e deixado em condições ambientais. Em todos os sistemas foi observado a presença de bandas relacionadas ao Oc depois de passado 48 h. Tais bandas são marcadas com setas nos espectros. Em A é observado o sistema Q_Oc, em B QLio_Oc, em C QLio_Au_Oc e em D LQG_Oc.



Fonte: Autor, 2018.

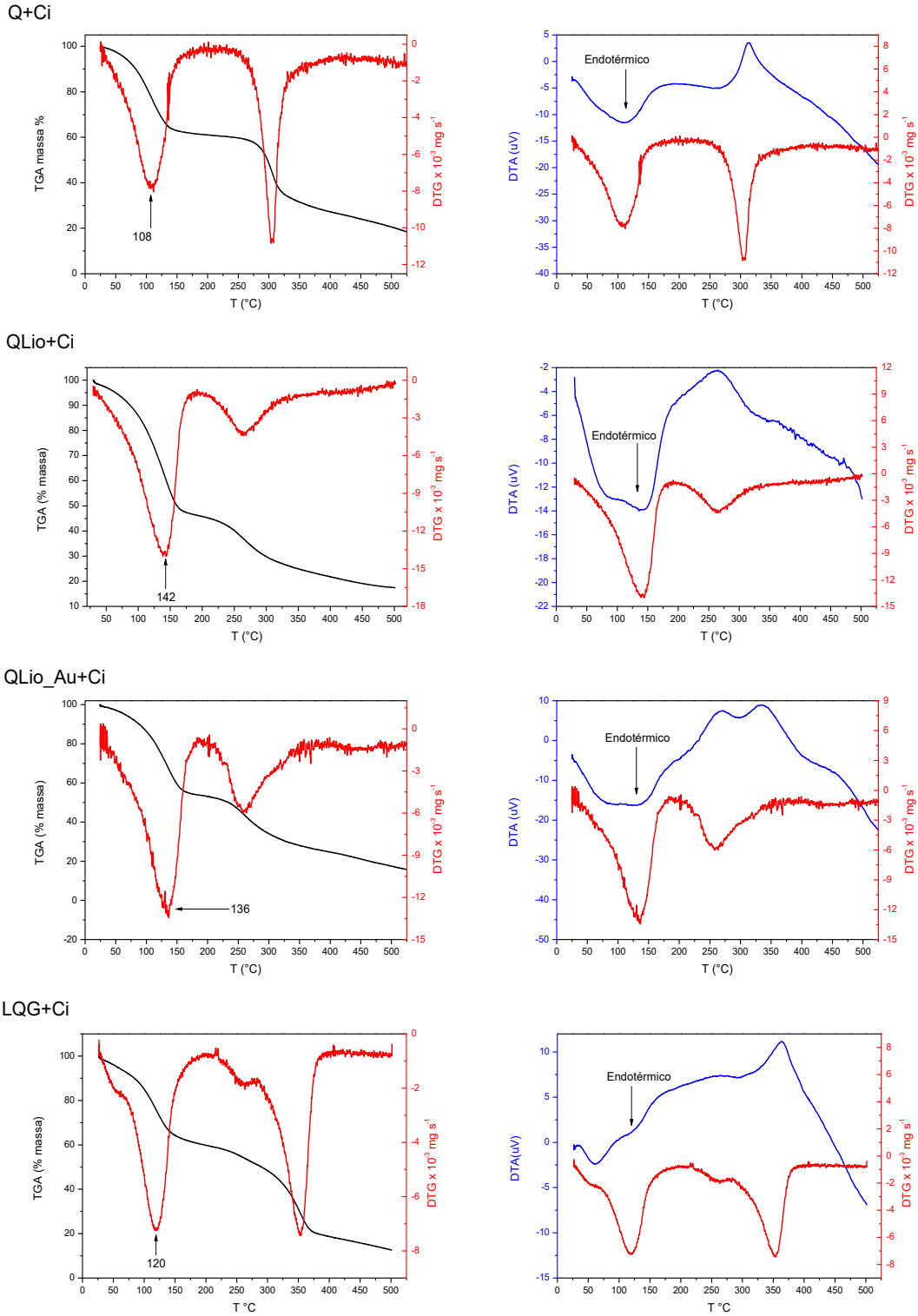
5.3. Testes de liberação de Citronela

Neste tópico serão apresentados os resultados referentes ao estudo de liberação controlada da citronela empregando como liberadores os quatro materiais discutidos nesse trabalho. Como a discussão segue o mesmo padrão, para que a leitura seja mais fluida este tópico abordará o conteúdo de forma mais sucinta.

5.3.1. Análise termogravimétrica dos sistemas Liberador + Ci.

A Figura 56 mostra os gráficos de TGA, DTG e DTA dos sistemas Liberador + Ci, nas curvas de TGA observa-se que em todos os sistemas ocorre uma perda de massa desde o início da análise até aproximadamente 150 °C, esta é referente a evaporação da citronela da superfície do liberador. Os DTG mostram que em todos os sistemas a temperatura o processo de dessorção da citronela da superfície do liberador é maior que o seu ponto de fulgor (52 °C), o que aponta para uma boa interação entre o volátil e os liberadores. A ordem crescente de interação foi $Q < LQG < QLio_Au < QLio$. As curvas de DTA de todos os sistemas confirmam o evento endotérmico referente a saída da citronela da superfície do liberador.

Figura 566: Abaixo são apresentadas as análises termogravimétricas de TGA, DTG e DTA dos sistemas Liberador + Ci, onde são observados que os eventos de evaporação do volátil ocorrem sempre em temperatura maior que a de seu ponto de fulgor evidenciando boa interação liberador volátil, com destaque para QLio e QLio_Au que apresentaram as maiores temperaturas.

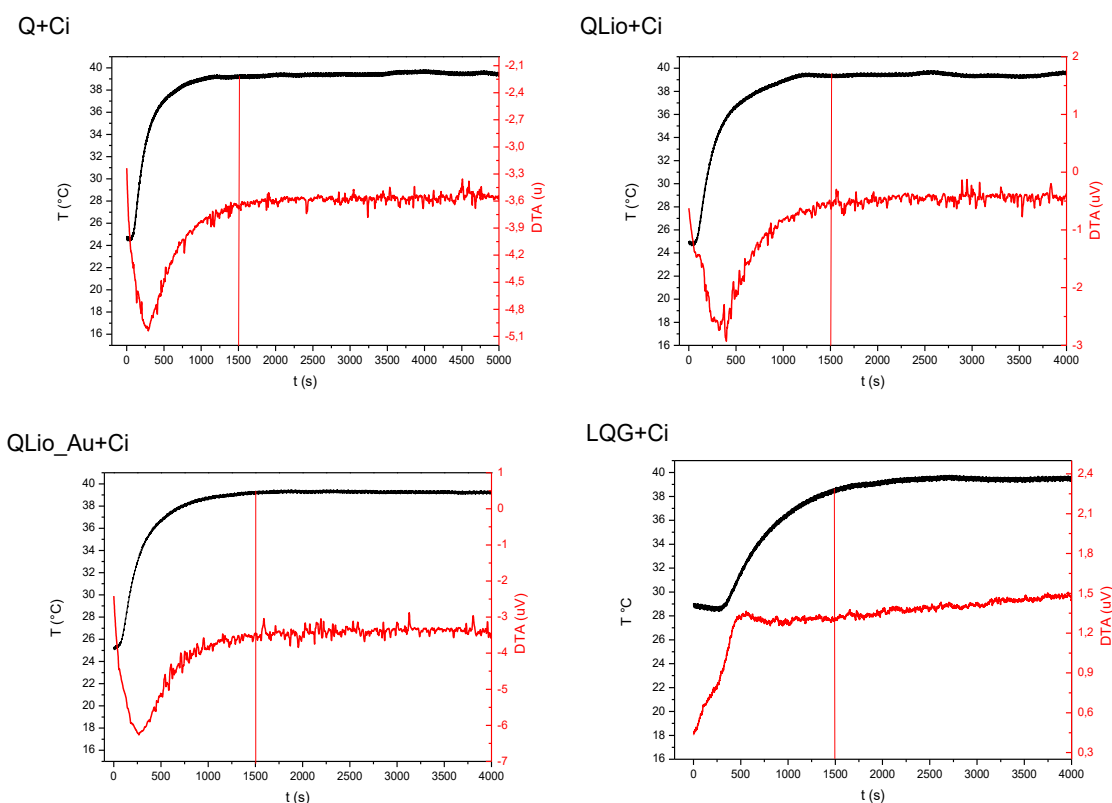


Fonte: Autor, 2018.

5.3.2. Avaliação da liberação dos sistemas Liberador + Ci a 40 °C.

A Figura 57 mostra as curvas referente a taxa de aquecimento e a DTA dos processos de liberação controlada isotérmicos. Nas curvas de aquecimento (linha preta) é visto que em todas as análises a temperatura ficou estável por volta dos 1500 segundos e os DTA (linha vermelha) mostram que após esse tempo não ocorre nenhum evento, sendo assim a partir deste momento o processo de desorção está estável em todos os sistemas, assim esse tempo será tomado como início do processo de liberação controlada.

Figura 577: Nos gráficos é mostrado o comportamento da temperatura durante o do processo de aquecimento da liberação isotérmica de Ci (linha preta) e a DTA do processo para monitoramento eventos térmicos nos quatro liberadores Q, QLio, QLio_Au e LQG.

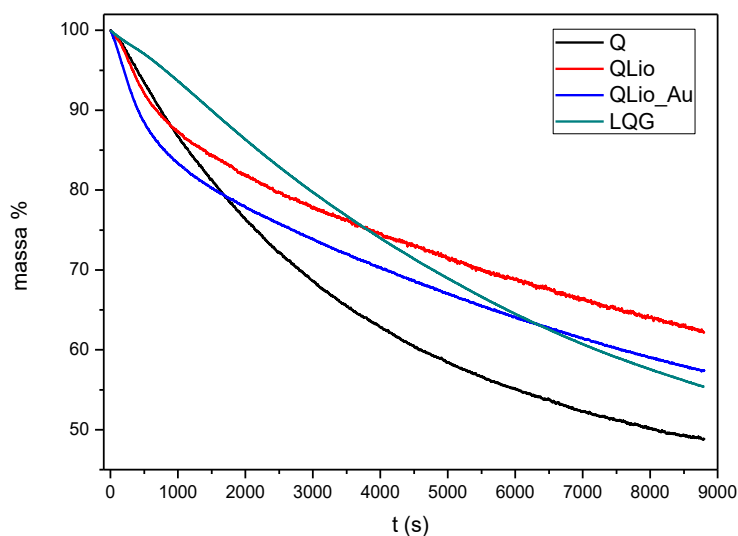


Fonte: Autor, 2018.

Para padronizar as análises e facilitar a discussão dos resultados, os ensaios foram realizados seguindo o padrão dos anteriores. Foi utilizado óleo de citronela comercial (uma mistura de compostos), assim para evitar erros foi decidido pesar a massa referente aos 2 μL , volume utilizado para a realização dos ensaios, que apresentou massa de 4,0 mg.

A Figura 58 abaixo mostra a liberação em porcentagem de citronela em todos os sistemas testados. A ausência de quedas acentuadas no início da análise indica que todos os liberadores tiveram boa capacidade de adsorção, com destaque para o LQG. Analisando o perfil das isotermas dos sistemas notasse que os materiais Q e LQG apresentaram uma liberação homogênea durante todo o processo, porém ao fim da análise ambos foram os que tinham menos material em sua superfície, assim que suas taxas de liberação são mais altas, tendo Q a maior. Os materiais QLio e QLio_Au apresentaram uma queda mais expressiva no início do experimento, mas a partir do tempo determinado como início da dessorção isotérmica estável (1500 segundos) eles apresentam um perfil bastante linear, mesmo com uma perda de massa inicial consideravelmente maior que a do LQG, ao fim da análise estes materiais (QLio e QLio_Au) possuem maior quantidade de citronela em sua superfície, indicando que suas taxas de liberações são as menores (mais lentas) com destaque para o QLio que apresentou menor perda de massa do volátil. Assim temos que se o sistema necessitar de uma taxa de liberação maior o LQG é ideal, pois tem uma ótima capacidade de adsorção aliada a uma taxa de liberação mais alta, contudo se o sistema for ativo com baixas concentrações de feromônio o liberador ideal será o QLio.

Figura 588: Comparação dos perfis de liberação isotérmica de Ci nos liberadores Q, QLio, QLio_Au e LQG.



Fonte: Autor, 2018.

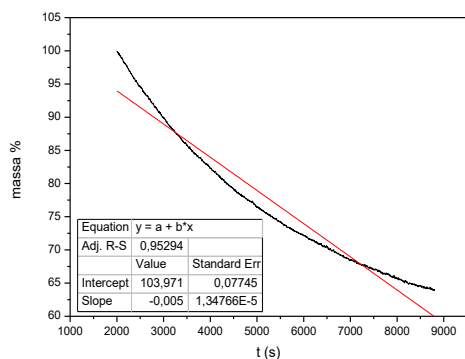
5.3.3. Determinação das constantes de liberação

Os sistemas liberador + Ci de todos os materiais apresentaram perfil de liberação bastante homogêneos, isso fez com que a constante do processo pudesse ser determinada utilizando a curva praticamente inteira, sendo excluído apenas o período onde a temperatura do processo não estava estável, em torno de 2000 segundos.

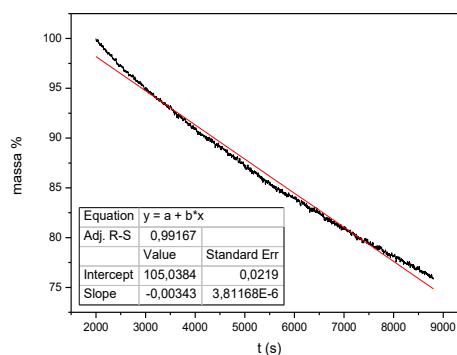
A Figura 59 abaixo mostra os gráficos utilizados para determinação das constantes de liberação e logo abaixo a Tabela 5 mostra as constantes obtidas pelo tratamento das curvas considerando que o processo de liberação é um processo de ordem zero.

Figura 5959: Determinação por via gráfica das constantes de liberação controlada de Ci nos liberadores Q, QLio, QLio_Au e LQG.

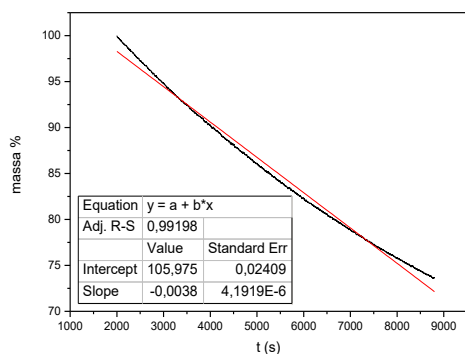
Q



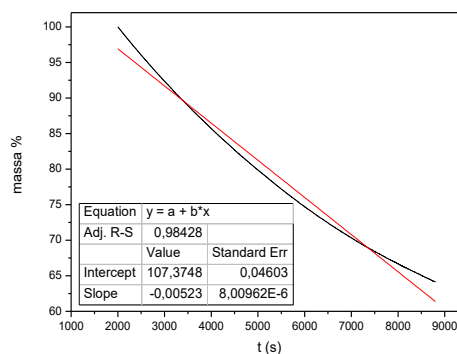
QLio



QLio_Au



LQG



Fonte: Autor, 2018.

Tabela 5: Capacidade de adsorção e constantes de liberação de Ci nos quatro liberadores testados nesse trabalho.

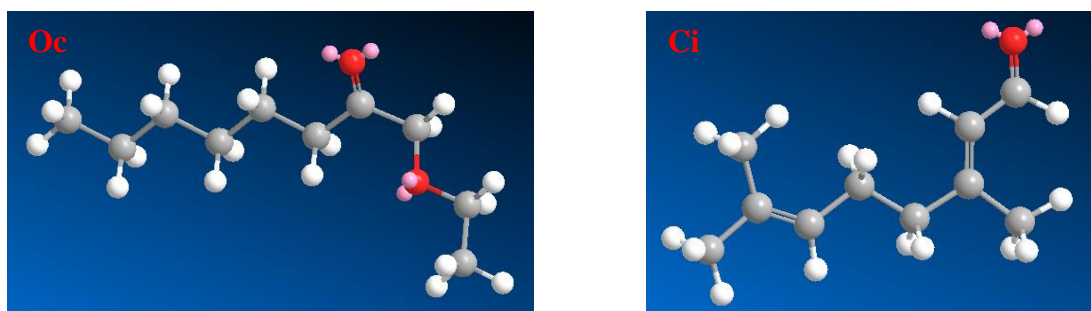
Liberador	Capacidade de adsorção mg g ⁻¹	k (% s ⁻¹)
Q	800	5,00 x 10 ⁻³
QLio	672	3,43 x 10 ⁻³
QLio_Au	696	3,80 x 10 ⁻³
LQG	800	5,23 x 10 ⁻³

Fonte: Autor, 2018.

A análise dos gráficos mostra que os liberadores com ação mais homogênea foram QLio e QLio_Au, somasse a isso as menores constantes de liberação com boa capacidade de adsorção, apresentadas na Tabela 5, fazendo deles os melhores liberadores desse sistema, com destaque para o QLio que apresentou perda de massa consideravelmente menor. O biocompósito LQG também mostrou perfil bem linear, porém sua constante de liberação foi maior, o que causa uma perda de massa acelerada, como visto nas Figuras 58 e 59, porém como o mesmo não teve sua superfície saturada do volátil pode-se inferir que sua capacidade de adsorção é a maior entre os sistemas testados podendo está característica ser de grande valia para sistemas que necessitem de uma concentração maior do volátil no ambiente.

Analisando as curvas de liberação dos sistemas Liberador + Oc e Liberador + Ci fica evidente que os liberadores tiveram mais afinidade pela citronela, lembrando que a citronela possui um ponto de fulgor menor que o Oc. Observando as estruturas dos voláteis, figura 60, pode-se inferir que os liberadores possuem maior afinidade por compostos que possuam mais elétrons π que possam formar interações de London mais efetivas.

Figura 600: Estrutura química tridimensional do Octanoato de Etila (Oc) e da Citronela (Ci).



Fonte: Autor, 2018.

6. CONCLUSÃO

Foram sintetizados 3 liberadores, **QLio**, **QLio_Au** e **LQG**.

Os liberadores foram caracterizados via FTIR, TGA, DTG, DTA e BET.

As interações dos sistemas liberador–volátil foram mostradas via Análises Termogravimétricas.

Foram realizados os testes de liberação usando como compostos bioativos voláteis o Octanoato de Etila e a Citronela, como padrão de liberador foi usada a quitosana, e as constantes de liberação foram determinadas via graficamente.

Análises de FTIR mostraram que o volátil permaneceu no liberador mesmo após 48 horas de sua aplicação.

Foi visto que todos os liberadores têm maior afinidade por compostos com maior densidade eletrônica, ou seja, maior capacidade de realizar interações de London.

Foi verificado que os liberadores que possuem uma liberação mais lenta e uniforme com ambos os voláteis foram **QLio** e **QLio_Au**.

Viu-se que o liberador **LQG** possui uma melhor capacidade de adsorção e uma liberação mais rápida em compostos com maior densidade eletrônica, favorecendo seu uso em sistemas que necessitem de maior concentração de volátil no ambiente.

7. REFERÊNCIAS

ALMEIDA, Renata Maria Rosas Garcia. **Estudo da purificação do ácido clavulânico utilizando processo contínuo de adsorção**. 2003. 170 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003

AMO, L.; BONADONNA, F. Editorial : The Importance of Olfaction in Intra- and Interspecific Communication. v. 6, n. May, p. 1–2, 2018.

BELTRÃO, N. E. DE M. **O que fazer com a semente de algodão? | Grupo Cultivar**. Disponível em: <<https://www.grupocultivar.com.br/artigos/o-que-fazer-com-a-semente-de-algodao>>. Acesso em: 17 jun. 2018.

BEZERRA, E. B. et al. Processing and Properties of PCL/Cotton Linter Compounds. v. 20, n. 2, p. 317–325, 2017.

BHAGIRATH. **The raw material of Bemberg - Bhagirath Fibre Pvt. Ltd**. Disponível em: <<http://www.bhagirath.co.in/pages/the-raw-material-of-bemberg/>>. Acesso em: 17 jun. 2018.

BIZZO, H. R. et al. Quim. Nova., v. 32, n. 3, p. 588–594, 2009.

CAMPANA-FILHO, S. P.; SIGNINI, R. Efeito de Aditivos na Desacetilação de Quitina. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 4, p. 169–173, 2001.

CARVALHO, T. E. M. DE; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. DE C. ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO LARANJA 16 DE SOLUÇÕES AQUOSAS POR ZEÓLITA SINTÉTICA. **Quim. Nova**, v. 33, n. 2, p. 358–363, 2010.

CATÃO, J. A. L. TCC - Estudo de Adsorção de íons cobre(II) em Esferas de Quitosana e Esferas de Quitosana Reticulada. 2012.

CHAVES, J. A. P. et al. Caracterização e aplicação do biopolímero quitosana como removedor de corante têxtil presente em meio aquoso. **Cadernos de Pesquisa**, v. 16, n. 2, p. 36–43, 2009.

CHEN, Z.; FANG, Y.; ZHANG, Z. Synthesis and assessment of attractiveness and mating

disruption efficacy of sex pheromone microcapsules for the diamondback moth, *Plutella xylostella* (L.). **Chinese Science Bulletin**, v. 52, n. 10, p. 1365–1371, maio 2007.

Composite polymer devices for controlled release of semiochemicals. , 25 jul. 2000. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US5750129A/en>>. Acesso em: 16 jun. 2018

COX, P. D. Potential for using semiochemicals to protect stored products from insect infestation. **Journal of Stored Products Research**, v. 40, n. 1, p. 1–25, 1 jan. 2004.

Dispenser for the controlled release of pheromones. 29 out. 1992.

EVENDEN, M. L.; SILK, P. J. The influence of Canadian research on semiochemical-based management of forest insect pests in Canada. **Canadian Entomologist**, v. 148, n. S1, p. S170–S209, 2016.

FLINT, H. M.; DOANE, C. C. **Understanding Semiochemicals with Emphasis on Insect Sex Pheromones in Integrated Pest Management Programs.** Disponível em: <<https://ipmworld.umn.edu/flint>>. Acesso em: 16 jun. 2018.

GONSALVES, A. DE A. et al. Diferentes estratégias para a reticulação de quitosana. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1215–1223, 2011.

GOULART, H. F. et al. Feromônios: Uma Alternativa Verde para o Manejo Integrado de Pragas. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1205–1224, 2015.

GPQUIM. **Química de Interfaces – GPQuim.** Disponível em: <<http://gpquim.com.br/fisico-quimica-de-interfaces/>>. Acesso em: 16 jun. 2018.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd Ed. Academic Press, 1982.

HEIJBROEK, A. M. A.; HUSKEN, H. P. The international cotton complex – Changing competitiveness between seed and consumer. Amsterdam: Rabobank International, 104 p. 1996

HEUSKIN, S. et al. The use of semiochemical slow-release devices in integrated pest management strategies. **Biotechnologie, Agronomie, Société, Environnement**, v. 15, n. 3, p.

459–470, 2011.

J. MUÑOZ-PALLARES et al. Zeolites as Pheromone Dispensers. 2001.

JYOTHI, N. V. N. et al. Microencapsulation techniques, factors influencing encapsulation efficiency. **Journal of Microencapsulation**, v. 27, n. 3, p. 187–197, 12 maio 2010.

KIMURA, I. Y. et al. Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. **Polímeros**, v. 9, n. 3, p. 51–57, 1999.

KIMURA, I. Y. et al. Avaliação da capacidade de adsorção do corante reativo laranja 16 pela quitosana. **Acta Scientiarum**, v. 22, n. 5, p. 1161–1166, 2000.

LACERDA, V. DA S.; GUIMARAES, A. C.; MARTÍN, G. J. **Aprovechamiento de residuos lignocelulosicos para produccion de biocombustibles y bioproductos**, 2015.

LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. DE. Quitosana: biopolímero funcional com potencial industrial biomédico. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 672–678, 2009.

LIGNEWORKS. **What is Lignin? | Lignoworks**. Disponível em: <<http://www.icfar.ca/lignoworks/content/what-lignin.html>>. Acesso em: 17 jun. 2018.

McGOVERN, J. N. et al. Other fibers. In: HAMILTON, F.; LEOPOLD, B. (Ed.). *Pulp and paper manufacture*. 3. ed. Atlanta: The Joint Textbook Committee of the Paper Industry, 1987. v. 3, chap. IX, p. 110-121.

MAFRA-NETO, A. et al. **Development of specialized pheromone and lure application technologies (SPLAT®) for management of coleopteran pests in agricultural and forest systems**. ACS Symposium Series. **Anais...**jan. 2014Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bk-2014-1172.ch015>>. Acesso em: 16 jun. 2018

MORAIS, J. P. S. et al. Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, n. 1, p. 229–235, 2013.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2014.

OLIVEIRA, Cynara Conceição Neves de. **Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção de corante têxtil “remazol black B” sobre bagaço de cana *in natura* e carvão ativado.** 2003. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003

OUN, A. A.; RHIM, J. W. Characterization of carboxymethyl cellulose-based nanocomposite films reinforced with oxidized nanocellulose isolated using ammonium persulfate method. **Carbohydrate Polymers**, v. 174, p. 484–492, 2017.

PEREIRA, L. G. B. Feromonios: Uma alternativa no controle de insetos-praga. 2007.

PERI, E. et al. Applied Chemical Ecology to Enhance Insect Parasitoid Efficacy in the Biological Control of Crop Pests. **Chemical Ecology of Insects**, 2018.

QUEIROZ, S. O. PINTO DE; BÜLL, L. T. ABSORÇÃO DE CÁTIOS E PRODUÇÃO DE MATÉRIA SECA POR GENÓTIPOS DE ALGODÃO SOB CONDIÇÕES SALINAS. **BRAZILIAN JOURNAL OF IRRIGATION AND DRAINAGE**, v. 06, n. 3, p. 104–110, 2001.

RAYAN, M. F. CHAPTER 9 PHEROMONES IN PLANT PROTECTION. **Insect Chemoreception: Fundamental and Applied.**, p. 256–279, 2002.

RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 31, n. 7, p. 603–632, 1 jul. 2006.

ROSA, Sirlei da. **Adsorção de corantes reativos utilizando sal quaternário de quitosana como adsorvente.** 2009. 131 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009

SCHNELE, J. K. B.; BROWN, C. A. **Air Pollution Control Technology Handbook.** [s.l.] Elsevier Science Pub. Co. Inc., New York, NY, 2000.

SCZOSTAK, A. Cotton linters: An alternative cellulosic raw material. **Macromolecular Symposia**, v. 280, n. 1, p. 45–53, 2009.

SHANI, A. Chemical communication agents (pheromones) in integrated pest management. **Drug Development Research**, v. 50, n. 3–4, p. 400–405, 2000.

SILVA, A. C. O. **Estudo De Adsorção Do Corante Natural**. 2017.

SOUZA, C. P. R. DE et al. Uso de feromônio no controle de percevejos: uma alternativa sustentável para agricultura do mato grosso. **Revista de Estudos Sociais**, v. 17, n. 34, p. 195–202, 2015.

STÖKL, J.; STEIGER, S. Evolutionary origin of insect pheromones. **Current Opinion in Insect Science**, v. 24, p. 36–42, 2017.

SUCKLING, D. . Issues affecting the use of pheromones and other semiochemicals in orchards. **Crop Protection**, v. 19, n. 8–10, p. 677–683, 12 set. 2000.

TOMASZEWSKA, E. et al. Evaluation of pheromone release from commercial mating disruption dispensers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 7, p. 2399–2405, abr. 2005.

TREMATERRA, P. Integrated pest management of stored-product insects: Practical utilization of pheromones. **Anzeiger fur Schadlingskunde Pflanzenschutz Umweltschutz**, v. 70, n. 3, p. 41–44, 1997.

VASCONCELOS, C. DA C. et al. Efeito do extrato foliar de *Gossypium arboreum* L. (algodão) sob o crescimento micelial. **Biota Amazônia**, v. 7, n. 1, p. 38–44, 2017.

VASQUES, A. R. et al. Adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 16, n. 3, p. 245–252, 2011.

VICKERS, N. J. Animal Communication: When I’m Calling You, Will You Answer Too? **Current Biology**, v. 27, n. 14, p. R713–R715, 2017.

VICKERS, N. J. Pheromone communication in moths: evolution, behavior, and application. **Animal Behaviour**, v. 135, p. 237–238, 2018.

WELTER, S. C. et al. Pheromone mating disruption offers selective management options for

key pests. **California Agriculture**, v. 59, n. 1, p. 16–22, jan. 2005.

WILBURN, D. B. et al. Pheromone isoform composition differentially affects female behaviour in the red-legged salamander, *Plethodon shermani*. **Animal Behaviour**, v. 100, p. 1–7, 2015.

YAMAMOTO, A.; SAGUCHI, R.; NAGURA, S. **Sustained-release pheromone dispenser**, 12 maio 1990. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US4923119A/en>>. Acesso em: 16 jun. 2018

ZARBIN, P. H. G. et al. Male-specific volatiles released by the Brazilian papaya weevil, *Pseudopiazurus obesus*: Partial identification and evidence of an aggregation pheromone. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 5, p. 1048–1053, 2007.